

# Methoden der Leitfähigkeitsuntersuchung mittels Rasterkraftmikroskop und deren Anwendung auf Barium Titanat Systeme

Bernd Reichenberg

Schlüsseltechnologien / Key Technologies

Band / Volume 179

ISBN 978-3-95806-350-1





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Peter Grünberg Institut (PGI)  
Elektronische Materialien (PGI-7)

# **Methoden der Leitfähigkeitsuntersuchung mittels Rasterkraftmikroskop und deren Anwendung auf Barium Titanat Systeme**

Bernd Reichenberg

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies

Band / Volume 179

---

ISSN 1866-1807

ISBN 978-3-95806-350-1

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
[zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies, Band / Volume 179

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2018)

ISSN 1866-1807  
ISBN 978-3-95806-350-1

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## Kurzfassung

Elektrokeramische Werkstoffe sind aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von hohem Interesse für Forschung und Entwicklung. Besonders Titanate mit Perowskitstruktur werden verstärkt in Form dünner Schichten in modernste elektronische und elektromechanische Bauelemente wie Aktoren, Sensoren und Speicher integriert. Als Folge des immer größeren Drucks zur Miniaturisierung reichen die Strukturgrößen bis auf wenige Nanometer hinab. Hierbei spielen die elektrischen Leitungsmechanismen eine besonders wichtige Rolle.

Das Rasterkraftmikroskop ist seit langem ein wichtiges Werkzeug bei der Erforschung von elektrischen Eigenschaften auf der Nanometer-Skala. Allerdings bildet die Charakterisierung von Perowskiten eine besondere Herausforderung, da diese eine außerordentlich kleine elektrischen Leitfähigkeit besitzen und zu den Nichtleitern zählen. Daher sind sie durch die üblichen Charakterisierungsmethoden nicht zu messen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher verschiedene, neue Erweiterungen des Rasterkraftmikroskops entwickelt. Besonders hervorzuheben sind hier das Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskop (LC-AFM), das Oberflächenpotentialkraftmikroskop (SPM) und die Kombination aus LC-AFM und Piezoelektrizitäts Rasterkraftmikroskop (PFM).

Die eigens dafür entwickelten Elektrometer- und Strom-Spannungswandler zeichnen sich durch extrem niedrige Eingangskapazitäten, hohe Eingangswiderstände und große Bandbreite, gerade bei hochohmigen Quellen, aus. Da diese auch für andere Bereiche der Wissenschaft von großem Interesse sind, werden die Verstärker bereits interdisziplinär kommerziell vermarktet.

Bisherige Modelle für Perowskite erklären die elektrische Leitfähigkeit als ein Phänomen, das sich homogen im Material ausbildet. Durch die neuen Messmethoden konnte nachgewiesen werden, dass die Leitfähigkeit im Gegensatz dazu auf wenige, sehr gut leitende Pfade zurückzuführen ist. Ferner konnte gezeigt werden, dass diese Pfade durch Titanseggregationen entlang von ausgedehnten Defekten entstehen. Oberflächenpotentialmessungen an Bariumtitanat Dünnschichten zeigten, dass die Leitfähigkeit von Körnern deutlich größer ist, als die der Korngrenzen. Auf diese Weise konnten die auftretenden elektrischen Felder zum ersten Mal experimentell bestimmt werden.

Die Untersuchung des Temperaturverhaltens von polykristallinen Bariumtitanat Dünnschichten hat gezeigt, dass lokale piezoelektrische Aktivität durch Verspannungen mit dem Substrat blockiert werden, ein in der Literatur berichtetes Ausbleiben von Ferroelektrizität konnte auf einen Substrateffekt zurückgeführt werden.

Diese Arbeit zeigt erstmals eine systematische Studie der lokalen, elektrischen Leitfähigkeit von Bariumtitanat und weist neue Wege der elektrischen Charakterisierung auf der Nanometer-Skala auf.



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Festkörperforschung am Forschungszentrum in Jülich und bei der Firma *aixACCT Systems GmbH* in Aachen. Für die Möglichkeit dieses interessante Thema zu bearbeiten, seine Begleitung, Anregung und das mehr als angenehme Arbeitsklima möchte ich mich bei Herrn Professor Dr.-Ing. Rainer Waser bedanken. Dafür, dass ich dies neben meiner Arbeit für die Firma *aixACCT Systems GmbH* machen konnte und für zahllose anregende Diskussionen, sowie der Durchsicht dieses Manuskripts möchte ich Herrn Dr.-Ing. Stephan Tiedke ganz besonders danken.

Herrn Professor Dr. ir. Dr. h. c. (RTU) Rik W. De Doncker danke ich für die Übernahme des Koreferates und das Interesse an meiner Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank geht an Herrn Professor Dr. rer. nat. Krzysztof Szot, der mir die faszinierende Nanowelt eröffnet hat. Ich bin zutiefst dankbar, dass er meine Arbeit angeleitet und begleitet hat. Er hat maßgeblich durch seine Anregungen, durch fruchtbare Diskussionen und nicht zuletzt durch seine Begeisterung für die Forschung zu dieser Arbeit beigetragen und mich nachhaltig beeindruckt.

Herrn Dr.-Ing. Klaus Prume und Herrn Dipl.-Ing. Thorsten Schmitz-Kempen danke ich besonders für die gute Zusammenarbeit, die Vielen guten Anregungen und ihre Freundschaft. Herrn Dr.-Ing. Klaus Prume danke ich weiterhin für die FEM-Simulationen und die genaue Durchsicht meines Manuskripts.

Besonders bedanken möchte ich mich bei den Kollegen des Instituts für Festkörperforschung in Jülich und dem Institut für Werkstoffkunde II in Aachen, sowie den Kollegen bei der Firma *aixACCT Systems GmbH* für eine äußerst angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre sowie der Unterstützung in allen Belangen. Besonders zu nennen sind hier Herr Dr.-Ing. Frank Peter für die enge und fruchtbare Zusammenarbeit, sowie der Durchführung der PFM Messungen, Herr Manfred Gebauer, der mir in Belangen der technischen Realisation geholfen hat, Herr Dr. rer. nat. Peter Ehrhart der mich bei der Durchführung der Röntgenbeugungsanalyse (XRD) Untersuchungen unterstützt hat, Herr Professor Dr.-Ing. Hermann Kohlstedt und Herr Dr.-Ing. Stephan Tappe für die Bereitstellung von Proben und Herr Dr.-Ing. Uwe Breuer für die Unterstützung bei den Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS) Messungen.

Ein herzliches Dankeschön möchte ich meinen Kommilitonen Dr.-Ing. Thomas Boosmann und Dr.-Ing. Guido Hiertz für eine gute Studienzeit und eine fundierte Freundschaft, die weit über die Studienzeit hinaus trägt, sagen.

Abschließend gilt mein ganz besonderer Dank meiner Familie: Meinen Eltern, die mich schon sehr früh in meinen Interessen bestärkt und mir so diesen Weg ermöglicht haben. Sehr tiefer Dank geht an meine Frau und meine Tochter, die so oft auf mich haben verzichten müssen. Ohne meine Frau im Rücken hätte ich nie die Zeit und Ruhe gefunden, diese Arbeit zum Ende zu bringen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhalt</b>	<b>x</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	2
1.2 Ziele . . . . .	3
1.3 Übersicht . . . . .	5
<b>2 Materialeigenschaften von Bariumtitanat</b>	<b>7</b>
2.1 Kristallographische Struktur . . . . .	9
2.1.1 Kristallfehler und Defekte . . . . .	10
2.2 Elektronische Struktur . . . . .	13
2.2.1 Allgemein . . . . .	13
2.2.2 Bariumtitanat . . . . .	15
2.3 Gitterdynamik für die ferro- und paraelektrische Phase . . . . .	15
2.3.1 Thermische Vibrationen, die Phononen . . . . .	17
2.4 Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	19
2.4.1 Volumenbegrenzter Ladungstransport . . . . .	19
2.4.2 Leitfähigkeit bei Temperaturen $< 500^{\circ}\text{C}$ . . . . .	22
2.4.3 Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen $500^{\circ}\text{C}$ und $1000^{\circ}\text{C}$ . . . . .	22

<b>3</b>	<b>Grundlagen der Charakterisierung</b>	<b>23</b>
3.1	Das Rasterkraftmikroskop . . . . .	24
3.1.1	Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops . . . . .	25
3.1.2	Eigenschaften der Spitze . . . . .	28
3.1.3	Anwendungen des Rasterkraftmikroskops . . . . .	30
3.2	Die Sekundärionen Massenspektrometrie . . . . .	34
3.3	Die Röntgenbeugungsanalyse . . . . .	36
3.4	Die Photoelektronenspektroskopie . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Weiterentwicklung des Rasterkraftmikroskops</b>	<b>41</b>
4.1	Messen der elektrischen Leitfähigkeit mit einem Rasterkraftmikroskop . . . . .	42
4.1.1	Die AFM- Spitze als Nanosonde . . . . .	42
4.1.2	Hochempfindliche Strom-Spannungswandler für Signale mit hochohmigen Quellwiderständen . . . . .	47
4.1.3	Erweiterung eines kommerziellen AFMs zur elektrischen Untersuchung von Perowskiten . . . . .	53
4.2	Messen des Oberflächenpotentials mit dem Rasterkraftmikroskop . . . . .	56
4.2.1	Anforderungen bei der Messung von Perowskiten . . . . .	56
4.2.2	Die parasitäre Kapazität des Cantilevers . . . . .	57
4.2.3	Hochempfindliche Elektrometerverstärker für Signale mit hochohmigen Quellwiderständen . . . . .	61
4.2.4	Erweiterung des Rasterkraftmikroskops . . . . .	69
4.3	Gleichzeitiges Messen der lokalen Leitfähigkeit und der Piezoantwort . . . . .	73
4.3.1	Erweiterung der Messhardware . . . . .	74
4.3.2	Software zur Datenerfassung und Bearbeitung . . . . .	76
4.4	Zusammenfassende Betrachtung der Weiterentwicklungen . . . . .	77

<b>5</b>	<b>Anwendung auf Bariumtitanat</b>	<b>79</b>
5.1	Kristallographische Untersuchungen an Bariumtitanat Dünnschichten mittels Röntgenbeugungsanalyse . . . . .	80
5.2	Die Elektronische Struktur von Bariumtitanat Dünnschichten	81
5.3	Die laterale Verteilung der chemischen Elemente von BaTiO <sub>3</sub>	86
5.3.1	Lateralverteilung der Elemente gemessen an stöchiometrischen Bariumtitanat Dünnschichten . . . . .	86
5.3.2	Lateralverteilung der Elemente nach thermischer Reduktion von Bariumtitanat Dünnschichten . . . . .	87
5.3.3	Lateralverteilung der Elemente nach Re-Oxidation von thermisch reduzierten Bariumtitanat Dünnschichten . . . . .	88
5.4	Morphologie und Topographie von Bariumtitanat Dünnschichten . . . . .	88
5.5	Untersuchungen der elektromechanischen und ferroelektrischen Struktur von Bariumtitanat Dünnschichten . . . . .	90
5.6	Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit . . . . .	93
5.6.1	Leitfähigkeitsuntersuchungen an Makro-Elektroden . . . . .	94
5.6.2	Heterogenität der Leitfähigkeit von Bariumtitanat . . . . .	95
5.6.3	Lokale Leitfähigkeit von Bariumtitanat nach thermischer Reduktion . . . . .	99
5.6.4	Korrelation zwischen Topographie und Leitfähigkeit . . . . .	100
5.6.5	Statistische Auswertung des Auftretens von leitenden Pfaden . . . . .	101
5.6.6	Korrelation zwischen den Defekten und der lokalen Leitfähigkeit . . . . .	102
5.6.7	Limit der Skalierbarkeit aufgrund von lokal leitenden Pfaden . . . . .	103
5.7	Oberflächenpotentialmessungen . . . . .	106
5.7.1	Potentialmessungen an Bariumtitanat Dünnschichten . . . . .	106

5.7.2	Korrelation der Potentialmessungen mit der Topographie	109
5.8	Temperaturabhängige Messungen . . . . .	110
5.8.1	Dielektrische Messungen an Bariumtitanat Dünnschichten . . . . .	111
5.8.2	Röntgenbeugungsanalyse an Bariumtitanat Dünnschichten (RT-300°C) . . . . .	112
5.8.3	Piezoantwortmessungen an Bariumtitanat Dünnschichten . . . . .	114
5.8.4	Messungen der lokalen Leitfähigkeit an Bariumtitanat Dünnschichten . . . . .	115
5.8.5	Einfluss der thermisch bedingten Verspannungen . . . . .	116
5.9	Lokale Leitfähigkeit korreliert mit Piezoresponse . . . . .	119
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>123</b>
6.1	Zusammenfassung . . . . .	123
6.2	Ausblick . . . . .	125
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>127</b>
	Index . . . . .	127
	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	129
	Literatur . . . . .	131
	Publikationsliste . . . . .	143

# Kapitel 1

## Einleitung

Bariumtitanat (BTO) ist aufgrund seiner herausragenden physikalischen Eigenschaften seit seiner Entdeckung als erste Keramik mit ferroelektrischen Eigenschaften von ungebrochenem Interesse und findet vielfältige Anwendungen [49, 90, 127, 156]. Seine sehr hohe Dielektrizitätskonstante lässt es vor allem als Dielektrikum für high- $\epsilon$  Multilayer Ceramic Chip Capacitors (MLCCs) Verwendung finden. Aber auch die permanente Polarisierbarkeit, die anisotrope Brechung, die piezo- und pyroelektrischen Eigenschaften und die elektrooptische Aktivität sind für die technologische Anwendung von hohem Interesse. So werden BTO Funktionskeramiken aufgrund ihres nichtlinearen, positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, dem Positive Temperature Coefficient (PTC)-Effekt, für elektrische Schutzbeschaltungen, Kaltleiter und Thermistoren verwendet. Dieser Effekt entsteht durch das Zusammenspiel von Merkmalen wie n-Leitfähigkeit, Gefügestruktur und ferro-paraelektrischer Phasenumwandlung [33, 56]. Beim Bau von optischen Schaltern, Filtern und Anzeigen werden die elektrooptischen Eigenschaften und die anisotrope Brechung von BTO ausgenutzt. Die piezoelektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften finden Einsatz in Mikroaktuatoren und Infrarotsensoren. Das Feld der Anwendungen für die Gruppe der Perowskite ist somit umfänglich und wird noch ständig erweitert [153]. Hierdurch zeigt sich das große Potenzial, das in diesem Material steckt.

BTO ist neben dem technologischen Interesse vor allem als Mustermaterial für die Klasse der Perowskite von Bedeutung und wird auch noch heute, Jahrzehnte nach seiner Entdeckung als Ferroelektrikum, intensiv erforscht. Das gute Verständnis der makroskopischen Materialzusammenhänge von BTO machen es zu einem bevorzugten Kandidaten für die Erforschung der Eigen-

schaften von Perowskiten auf der Nanometerskala.

## 1.1 Motivation

Dem Moor'schen Gesetz folgend ist die Halbleiterindustrie bemüht, die Größe einer logischen Funktionseinheit immer weiter zu reduzieren. Dabei werden Materialien wie BTO aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstante, gern als Dielektrikum für Kondensatoren verwendet. Auch wenn die Erfolge der Integration beachtlich sind, so scheinen doch zunehmend Grenzen der Skalierbarkeit erreicht zu werden.

Während man in der Halbleitertechnik immer von homogenen Verteilungen der Defekte ausgeht, zeigen erstmals Untersuchungen von Alexei Gruverman [51] und Hironory Fujisawa [47] an Blei Titanat Zirkonat (PZT) Dünnschichten, dass die lokal gemessenen Ströme stark inhomogen verteilt sein können. Dies wird anhand der in Bild 1.1 dargestellten Strommessungen deutlich. Für den technischen Einsatz dieser Materialien ist aber eine Ho-

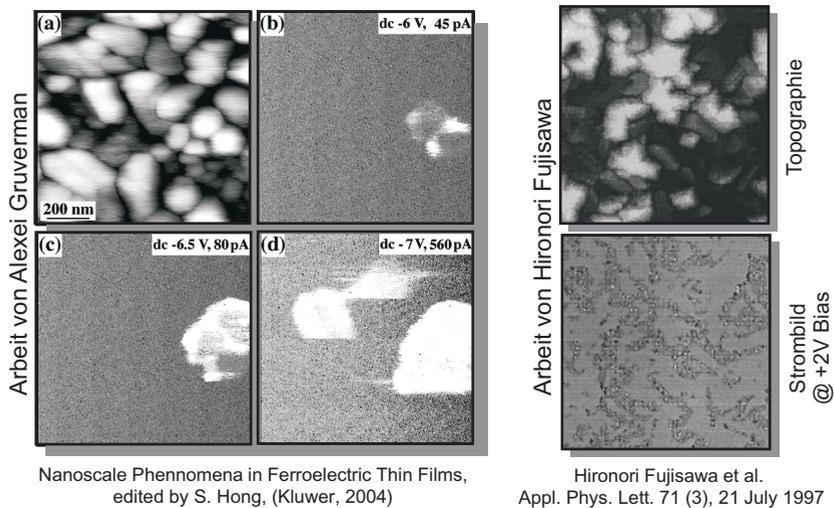


Bild 1.1: Arbeiten von Alexei Gruverman und Hironori Fujisawa. Anomalien der elektrischen Leitfähigkeit von PZT.

mogenität dringend notwendig. Mit dem Verständnis für die Ursachen dieses

Verhaltens hält man also den Schlüssel zu einer höheren Integration [54] in Händen. Daher soll die Frage nach der Skalierbarkeit und damit verbunden die Frage nach den elektrischen Leitungsmechanismen von Perowskiten anhand von BTO als Mustermaterial auf der Nanometerskala im Fokus dieser Arbeit stehen.

Eine hinreichend genaue Betrachtung aller wichtigen Eigenschaften von BTO erfordert aber eine Vielzahl von Werkzeugen, die an die besonderen Herausforderungen beim Messen von Perowskiten auf der Nanometerskala angepasst sind [10]. Während die Untersuchung von kristallographischen, topographischen und elektromechanischen Eigenschaften [9] sowie der elektrischen Strukturen durch spezialisierte Messmethoden wie der Röntgenbeugungsanalyse (XRD), das Rasterkraftmikroskop (AFM) und die Photoelektronenspektroskopie (XPS) abgedeckt sind, zeigen Untersuchungen der lokalen Leitfähigkeit, dass der extrem hohe Widerstand von BTO eine besondere Herausforderung für die elektrische Charakterisierung bildet [62].

## 1.2 Ziele

Eine umfassende Untersuchung von BTO erfordert die Bestimmung einer Vielzahl von Materialparametern. Bild 1.2 zeigt schematisch diese Parameter und die Methoden, welche bei der Bestimmung dieser Werte eingesetzt werden können. Während für die Untersuchung von kristallographischen, elektronischen und elektrischen Eigenschaften (grün hinterlegter Bereich) bereits Messmethoden und entsprechende Aufbauten zur Verfügung stehen, gibt es für die Bestimmung der lokalen Leitfähigkeit, der piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften sowie der Korrelation beider Parameter noch keine adäquaten Methoden, die auf der Nanometerskala eingesetzt werden könnten. Ziel dieser Arbeit wird es sein, die noch fehlenden Methoden zu entwickeln und an BTO als Mustermaterial zu erproben.

Die einfache Übertragung der elektrischen Untersuchung lokaler Ströme mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) als Nano-Sonde mit einem z.B. integrierten Strom-Spannungswandler stößt aber aufgrund des hohen Widerstandes von  $\text{BaTiO}_3$ , wie noch in Kapitel 4 beschrieben werden wird, an seine Grenzen. Damit aber dennoch Aussagen über die lokale Leitfähigkeit von  $\text{BaTiO}_3$  gemacht werden können, soll im Rahmen dieser Arbeit eine neue Messapparatur

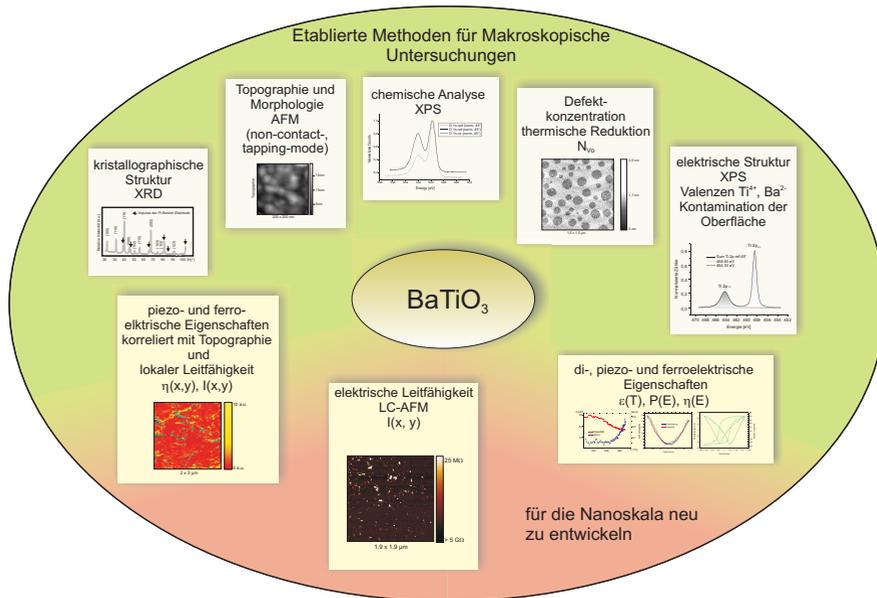


Bild 1.2: Übersicht der verschiedenen Materialeigenschaften und der diese charakterisierenden Messmethoden. Grün hinterlegt sind die Methoden, die bereits eingesetzt werden. Der rot hinterlegte Bereich ist bisher noch nicht realisiert und wird während dieser Arbeit entwickelt.

geschaffen werden, die diesen Ansprüchen genügen soll. Dazu werden neuartige Verstärker (Strom-Spannungswandler und Elektrometer) entwickelt werden müssen, welche auf Signalquellen mit sehr großem inneren Widerstand, wie es das BTO als Probe ist, angepasst sind.

In der Theorie wird diskutiert, dass lokal leitende Stellen die dielektrische Polarisation kurzschließen und so das makroskopische Verhalten beeinflussen können. Die neu zu entwickelnden Aufbauten sollen dabei Helfen hierauf Antworten zu finden.

Da der Ausgangspunkt dieser Arbeit die Charakterisierung von BTO Dünnschichten ist, wird die Funktionsweise der Aufbauten anhand von Messungen an BTO Dünnschichten gezeigt werden. Die Existenz von leitenden Pfaden soll für BTO nachgewiesen und systematisch ausgewertet werden. Hierbei stehen vor allem die elektrischen Eigenschaften der Pfade im Vordergrund, aber auch die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften von BTO

auf der Nanometerskala sollen hier berücksichtigt werden.

## 1.3 Übersicht

Das Kapitel 2 zeigt die Grundlagen der Materialeigenschaften von BTO auf. Die für diese Arbeit wichtigen Begriffe werden hier kurz umrissen. Weitergehende Informationen sind z.B. in [66, 141, 160] zu finden. Da die Umgestaltung und Neuentwicklung von Messaufbauten einen wesentlichen Teil dieser Arbeit ausmachen, werden die dafür notwendigen Grundlagen der Messmethoden im sich daran anschließenden Kapitel 3 kurz beleuchtet. Dieses Kapitel dient dem Verständnis der Messungen und der Erweiterungen des AFMs wie sie im Kapitel 4 und Kapitel 5 dargestellt werden.

Die Voraussetzung für diese Messungen sind die Messmethoden, die hier, wie vorher beschrieben zum Teil neu entwickelt wurden. Daher widmet sich Kapitel 4 der Darlegung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Erweiterungen und Modifikationen des AFMs. Hier soll gezeigt werden welchen Herausforderungen man sich bei der Untersuchung von Perowskiten auf der Nano-Skala stellen muss und welche Lösungsansätze bei dieser Arbeit gewählt wurden.

Kapitel 5 gibt eine strukturierte Übersicht der durchgeführten Messungen und der daraus gewonnenen Ergebnisse. Ausgehend von Analysen der kristallographischen und der elektronischen Struktur von  $\text{BaTiO}_3$  werden dann Morphologie und Topographie und natürlich die Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit dargestellt. Hierbei wird auch auf das Temperaturverhalten der elektrischen, dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften eingegangen. Anschließend gibt Kapitel 6 eine kurze Zusammenfassung mit einem Ausblick.



# Kapitel 2

## Materialeigenschaften von Bariumtitanat Dünnschichten, Einkristallen und Keramiken

Kristalle unterscheiden sich von den flüssigen, den gasförmigen und den amorphen festen Stoffen vor allem durch ihren regelmäßigen inneren Aufbau. Er zeigt sich in der Symmetrie und der periodischen Anordnung der Strukturelemente wie Atomen, Ionen und Ionengruppen. Abhängig von der Kristall-

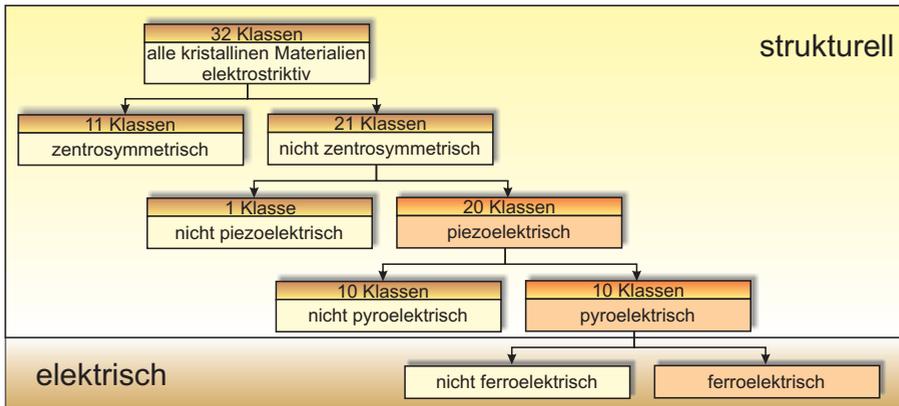


Bild 2.1: Klassifikation der 32 Kristallklassen. 20 dieser Klassen sind piezoelektrisch, davon sind weitere 10 pyroelektrisch. Nur wenn die Polarisation abhängig von einem angelegten Feld umkehrbar ist, so spricht man von einem Ferroelektrikum (vgl. [110]).

symmetrie können die Kristalle in 32 Kristallklassen unterteilt werden. Eine

Übersicht dieser Kristallklassen ist in Bild 2.1 gegeben. Der Abbildung kann entnommen werden, dass Piezoelektrizität und Pyroelektrizität von der Kristallstruktur bedingte Eigenschaften sind. Dem hingegen ist die Ferroelektrizität nur durch das Vorhandensein einer spontanen Polarisation, die unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes umgeschaltet werden kann, bestimmt.

Die Keramik Bariumtitanat gehört zur Gruppe der Ferroelektrika und hat eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante. Es kommt unterhalb von ca. 390 K als

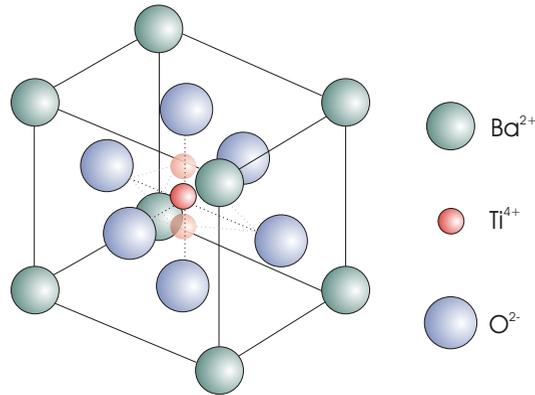


Bild 2.2: Kubische Perowskit Elementarzelle von BaTiO<sub>3</sub>. Die Ionen-Radien sind nicht maßstäblich gezeichnet.

tetragonal verzerrte Variante der Perowskitstruktur vor, welche sich dadurch auszeichnet, dass das Titanion gegenüber den Sauerstoffionen in z-Richtung verschoben ist. Hieraus resultiert ein Dipolmoment und weiter die spontane Polarisation. Bild 2.2 zeigt die Elementarzelle eines solchen Bariumtitanat (BTO) Kristalls. Bei Temperaturen oberhalb der Phasenumwandlung bei ca. 400 K liegt Bariumtitanat in kubischer Struktur vor, wobei jetzt das Titanion im Symmetriezentrum der Elementarzelle liegt und kein Dipolmoment ausgebildet wird.

Dieses Kapitel soll einen kurzen Einblick in die Materialeigenschaften von Bariumtitanat geben. Die Kristallstruktur, die elektronische Struktur, die ferroelektrischen und dielektrischen Eigenschaften, wie auch die elektrischen Eigenschaften sollen hier näher beleuchtet werden.

## 2.1 Kristallographische Struktur

Bariumtitanat hat bei Raumtemperatur ein tetragonales Kristallgitter. Die Einheitszelle ist entlang der z-Achse gedehnt (s. Bild 2.3) und bildet somit eine Asymmetrie. Diese Asymmetrie ist Grundlage für viele elektrische und

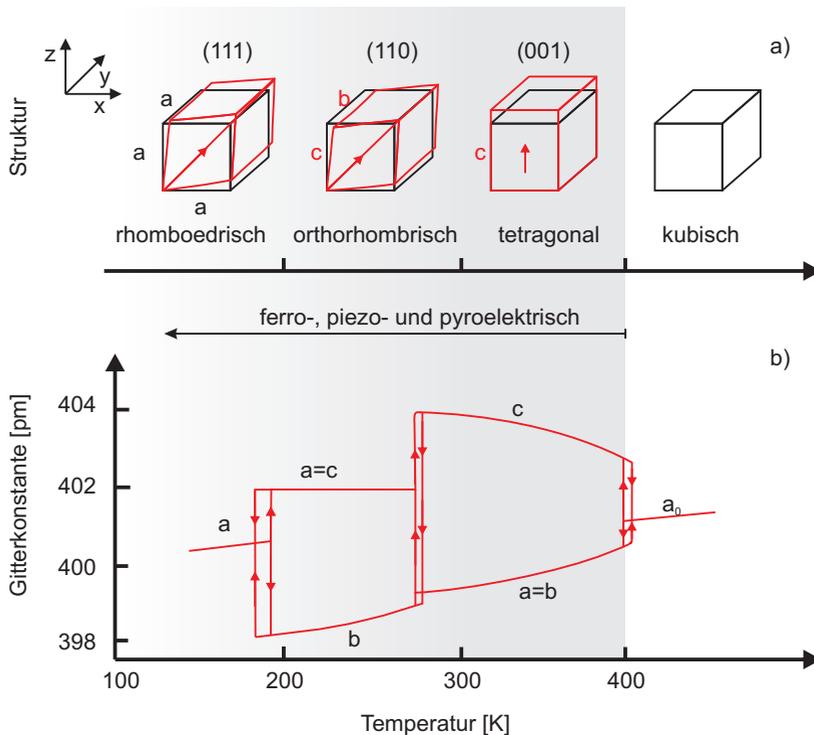


Bild 2.3: a) Struktur und b) Gitterkonstante von Bariumtitanat als Funktion der Temperatur (entnommen aus [160]).

mechanische Eigenschaften dieses Materials [66, 109, 126, 160]. Die verschiedenen Formen des Kristallgitters in Abhängigkeit der Temperatur werden anhand des Phasendiagramms dargestellt. Das Phasendiagramm für einen  $\text{BaTiO}_3$  Einkristall ist in Bild 2.3 angegeben. Der grau hinterlegte Bereich dieser Abbildung zeigt den Temperaturbereich der nicht kubischen Struktur.

In diesem Bereich hat  $\text{BaTiO}_3$  die ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften [135].

### 2.1.1 Kristallfehler und Defekte

Perfekte Kristalle, aufgebaut entsprechend dem Bravais-Gitter, sind eine Abstraktion [109], welche aber die Studie bestimmter Eigenschaften wie Härte, elastischen Verhaltens usw. ermöglicht. Reale Kristalle allerdings weichen häufig stark von dieser Perfektion ab, woraus sich ihre besonderen elektrischen Eigenschaften ableiten lassen. Dieses Abweichen von der Perfektion sind Kristallfehler und Defekte, die auch bewusst in den Kristall eingebaut werden, um die Eigenschaften des Materials zu beeinflussen. Allgemein können vier Arten von Kristallfehlern ausgemacht werden, die in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben werden.

#### 2.1.1.1 Punktdefekte im Kristallgitter

Punktdefekte sind isolierte Defekte, die an einzelnen Punkten im Gitter auftreten. Die verschiedenen Typen dieser Defekte sind in Bild 2.4 dargestellt. Stellen, die entsprechend der Regelmäßigkeit des Kristallgitters ein Ion ent-

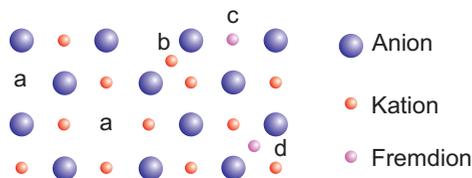


Bild 2.4: Punktdefekte: a) Leerstelle oder Schottky-Defekt, b) Zwischengitterionen oder Frenkel-Defekt, c) Substitution durch ein Fremdion und d) Fremdion auf einem Zwischengitterplatz (nach [109])

halten sollten, aber leer sind werden Leerstellen genannt. Im Gegensatz zu höherdimensionalen Defekten, kommen Punktdefekte im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Sämtliche Kristalle enthalten solche Leerstellen, die aufgrund der thermischen Bewegung kontinuierlich erzeugt und dann wieder

gefüllt werden. Die absolute Anzahl  $n$  dieser Defekte ist von der Temperatur abhängig und läßt sich über

$$n = N \exp\left(-\frac{W_l}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

angeben. Hierbei ist  $N$  die absolute Anzahl der Stellen, die Atome enthalten sollten,  $W_l$  die sogenannte Leerstellenaktivierungsenergie,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Diese Defekte, die Schottky-Defekte, kommen im chemischen Gleichgewicht vor.

Falls ein Ion eines Kristalls einen Platz beansprucht, der normalerweise leer ist, so bilden sich Gitterfehler, so genannte Substitutionsdefekte oder Frenkel-Defekte. Das Auftreten solcher Defekte ist deutlich seltener als das von Leerstellen. In Kristallen mit sehr hoher Packungsdichte sind diese Defekte zu vernachlässigen. Auch Frenkel-Defekte treten im chemischen Gleichgewicht auf.

Der Einbau von Fremdatomen an Gitter- oder Zwischengitterplätzen bildet Defekte, die einen großen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben. Sie liegen nicht im chemischen Gleichgewicht vor und liefern so zusätzliche freie Ladungsträger, die gezielt zur Manipulation der elektrischen Eigenschaften genutzt werden können. Diese so genannte Dotierung wird häufig in der Halbleiterindustrie verwendet.

### 2.1.1.2 Versetzungsfehler in Kristallen

Versetzungen sind Liniendefekte entlang der Atomreihen. Sie bestimmen maßgeblich die mechanischen Eigenschaften des Kristalls. Grundsätzlich gibt es zwei Arten von Versetzungen: Kantenversetzungen und Schraubenversetzungen.

Versetzungen treten in einem Kristall auf, wenn dieser unter mechanischer Spannung steht, die eine plastische Deformation hervorruft. Bild 2.5.I zeigt schematisch einen spannungsfreien Kristall, auf den in II die Scherkraft  $\tau$  einwirkt und ihn elastisch verformt. Werden die Scherkräfte weiter erhöht, so wird der Kristall eine permanente Verformung IV erfahren, was in einem Verrutschen der Atome innerhalb einer Ebene resultiert.

Es ist vorstellbar, dass die Atomlagen ruckartig gegeneinander verrutschen.

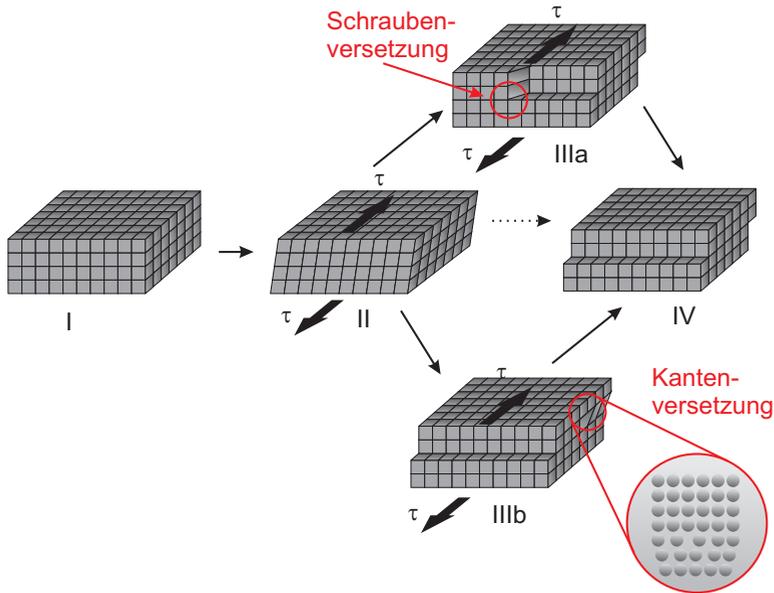


Bild 2.5: Symbolische Darstellung der Gitterversetzungen (nach [109]). Schrauben- und Kantenversetzungen sind durch rote Kreise markiert.

Dies würde bedeuten, dass alle Bindungen gleichzeitig reißen und dann simultan wieder eine Ebene weiter aufgebaut werden. In der Realität jedoch zeigt sich, dass die hierfür notwendige Spannung in Experimenten nicht nachzuweisen ist. So zeigt sich, dass IV über die Zwischenzustände IIIa oder IIIb erreicht wird. Die hier auftretenden Versetzungen werden Schraubenversetzungen (IIIa) und Kantenversetzungen (IIIb) genannt.

### 2.1.1.3 Korngrenzen

Besondere technische Relevanz besitzen so genannte Polykristalle. Dies sind Dünnschichten, die mittels Chemical Solution Deposition (CSD) oder Pulsierte LASER Deposition (PLD) auf Substraten aufgewachsen werden. Polykristalle bestehen, wie der Name sagt, aus vielen kleinen Kristallen, den Körnern. Zwischen diesen Körnern, existiert eine dünne Zone von Atomen, die sich durch eine geringere Bindungsenergie im Vergleich zu denen in den Körnern auszeichnen. Diese Zone wird als Korngrenze bezeichnet. Viele Phänomene

haben ihren Ursprung in den Korngrenzen und bestimmen die Eigenschaften der polykristallinen Materialien. So sammeln sich Verunreinigungen besonders im Bereich der Korngrenzen an. Diese Segregation findet allerdings in einem schmalen Temperaturband statt. Ist die Temperatur zu hoch, so bleiben die Fremdatome in fester Lösung. Falls die Temperatur zu niedrig ist, ist die Mobilität derart eingeschränkt, dass sie die Korngrenzen nicht erreichen können. Ebenso sind Korngrenzen Zentren für Nukleation und bilden leichte Diffusionspfade für Atome von der Oberfläche. Diese Diffusion kann Ursache für Brüchigkeit sein, aber auch zur elektrischen Leitung beitragende Ionen in das Material bringen. Weiterhin blockieren Korngrenzen die Versetzungen, welche sich nicht über Korngrenzen hinweg ausbreiten können, da eine Korngrenze eine Art von 2D Versetzung ist.

Im allgemeinen werden die Korngrenzen anhand ihrer Ausrichtung zueinander unterschieden und in Kleinwinkel-Korngrenzen Low Angle Grain Boundaries (LAGBs) und in Großwinkel-Korngrenzen High Angle Grain Boundaries (HAGBs) unterteilt. LAGBs bilden einen Winkel von unter  $10^\circ$  zueinander und ihre Eigenschaften sind stark von diesem Winkel abhängig. Korngrenzen können anhand von chemischem Ätzen sichtbar gemacht werden.

## 2.2 Elektronische Struktur

### 2.2.1 Allgemein

Betrachtet man ein Atom isoliert, so kann dieses nur Elektronen diskreter Energien enthalten [17]. Erst durch den regelmäßigen und periodischen Aufbau von Kristallen kommen sich die Atome so nah, dass diese wechselwirken und die diskreten Energieniveaus zu Energiebändern aufweiten [109]. Bild 2.6 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen den diskreten Energieniveaus eines Atoms und den Energiebändern eines Kristalls. Dabei sind die verschiedenen Energiebänder nicht gleich, sondern hängen von der Bindung der Elektronen an den Atomkern ab. So sind niedrige Bänder deutlich schmaler als Bänder höherer Energieniveaus. Die Valenzelektronen sind leichter gebunden und können so die Potentialbarriere zwischen den Atomen leichter überwinden. Sie wechselwirken mit denen der Nachbaratome und können so nicht eindeutig einem Atom zugeordnet werden.

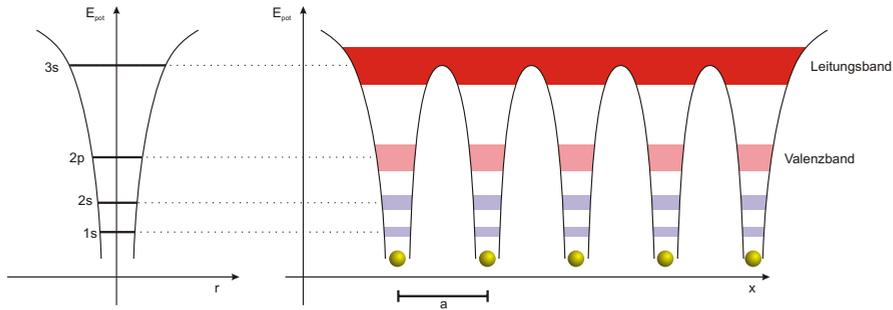


Bild 2.6: Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen den diskreten Energieniveaus eines Einzelatoms und dem Bändermodell eines regelmäßigen Kristalls.

Die elektronischen Eigenschaften eines Kristalls sind vor allem vom Valenz- und Leitungsband geprägt. Das Valenzband ist das am absoluten Nullpunkt der Temperatur vollständig besetzte Energieband, wobei das darüber liegende Band Leitungsband genannt wird. Es ist im allgemeinen nicht oder nur teilweise besetzt. Als Fermienergie bezeichnet man das Energieniveau, welches im absoluten Nullpunkt energetisch besetzt ist. Der Energiebereich zwischen Valenzband und Leitungsband, der nicht von Elektronen besetzt werden kann, wird als Bandlücke bezeichnet. Die Ausprägung der Bandlücke und die Lage der Fermienergie geben Aufschluss darüber, ob ein Material zu den Isolatoren, Halbleitern oder Metallen gezählt werden kann. Isolatoren haben ein Fermienergie, welches weit oberhalb des Valenzbandes aber gleichzeitig weit unterhalb des Leitungsbandes liegt. Das Valenzband ist somit voll besetzt, das Leitungsband ist jedoch leer, daher ist kein Stromfluss möglich. Bei Halbleitern liegen die Verhältnisse zwar ähnlich, jedoch ist die Bandlücke so klein (zwischen 1 eV und 3 eV), dass diese von Elektronen durch thermische Anregungsenergie überwunden werden kann. Ein Valenzelektron kann so in das Leitungsband angehoben werden und hinterlässt so eine Lücke im Valenzband. Sowohl die Lücke, auch Defektelektron genannt, wie auch das neue Leitungselektron, sind beweglich und können so zum Ladungstransport beitragen. Bei Metallen hingegen unterscheidet man meist nicht zwischen Valenz- und Leitungsband, da das oberste Band zur Hälfte aufgefüllt ist und so zur Leitung beitragen kann.

### 2.2.2 Bariumtitanat

Die elektronische Struktur von Bariumtitanat wird im Ionenmodell in erster Näherung mit lokalen Ladungen betrachtet. Die Einheitszelle setzt sich aus Sauerstoff- ( $O^{2-}$ ), Titan- ( $Ti^{4+}$ ) und Bariumionen ( $Ba^{2+}$ ) zusammen. Dabei ist der Sauerstoff 2p der höchste besetzte Zustand und Titan 3d der niedrigste besetzte Zustand. Berechnungen der partiellen Zustandsdichten von  $BaTiO_3$  bestätigen, dass das Valenzband im Wesentlichen aus den Sauerstoff 2p Zuständen gebildet wird. Dies kann den Zustandsdichtediagrammen in Bild 2.7 und [79] entnommen werden. Die Bandlücke kann mittels optischer Absorptionskante zu 3,3 eV bestimmt werden [165].

Im unteren Teil des Valenzbandes sind Titan- und Sauerstoff-Zustände teilweise hybridisiert, woraus auf kovalente Anteile der Ti-O Bindung geschlossen werden kann. Die obersten Zustände von Barium liegen unterhalb des Valenzbandes, daher sind keine Hybridisierungen mit Valenzbandzuständen möglich. Die Ionenladung von Barium kann zu 2+ und aufgrund der Hybridisierung der Ti-O Bindung für Titan zu 2,9+ und von Sauerstoff zu 1,6- bestimmt werden.

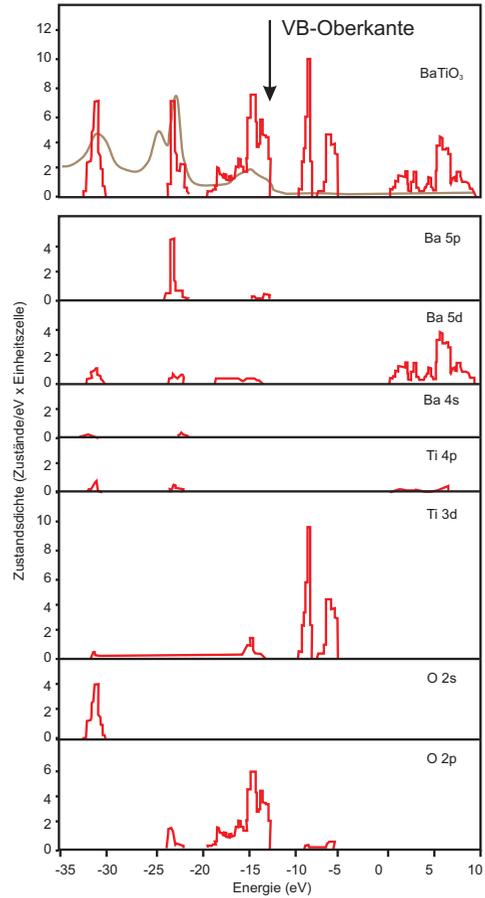
## 2.3 Gitterdynamik für die ferro- und paraelektrische Phase

Das dielektrische Verhalten kann durch die Materialgleichung

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j \quad (2.2)$$

angegeben werden. Hierbei ist  $D_i$  die dielektrische Verschiebungsdichte in  $i$ -Richtung,  $E_j$  das elektrische Feld in  $j$ -Richtung und  $\epsilon_{ij}$  die dielektrische Konstante in Tensornotation. Bei der Formel wurde die verkürzte *Einstein-Notation* verwendet, die auf die Angabe der Summation über alle  $j$  verzichtet. Von den 21 nicht zentrosymmetrischen Klassen ist nur eine nicht piezoelektrisch, die verbleibenden 20 Klassen zeichnen sich durch ein piezoelektrisches Verhalten der Form

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j + d_{ik} T_k \quad (2.3)$$

Bild 2.7: Totale und partielle Zustandsdichte von BaTiO<sub>3</sub> nach [79]

aus. Das bedeutet, dass das Kristallgitter aufgrund einer äußeren mechanischen Spannung eine elektrische Verschiebung ausbilden kann. Dieser Effekt ist ebenso umgekehrt möglich. Man spricht hier vom *direkten* und *indirekten Piezoeffekt*.

Besitzt der Kristall nun eine eindeutige polare Achse, so verhält sich das Material entsprechend

$$D_i = \epsilon_{ij}E_j + d_{ik}T_k + p_i\delta T \quad (2.4)$$

pyroelektrisch. Dieser Effekt ist vom Temperaturunterschied  $\delta T$  abhängig, wobei  $p_i$  als Pyrokoeffizient bezeichnet wird und eine Materialkonstante ist. Bilden diese Pyroelektrika nun zwei stabile Zustände aus, die durch Anlegen eines elektrischen Feldes von dem einen in den anderen überführt werden können, so spricht man von einem Ferroelektrikum. Sein Verhalten kann durch

$$D_i = \epsilon_{ij}E_j + d_{ik}T_k + p_i\delta T + P_s \quad (2.5)$$

beschrieben werden, wobei  $P_s$  die spontane Polarisation ist. Diese Materialien sind besonders für die Halbleiterindustrie von Interesse, da sie ähnlich den Ferromagnetika Informationen speichern können [160].

Zu beachten bleibt, dass zwar ein Ferroelektrikum immer piezoelektrisch ist, ein Material, das piezoelektrische Eigenschaften zeigt, aber nicht zwangsläufig auch ferroelektrisch sein muss. Dies ist bei der Interpretation von Piezoelektrizitäts Rasterkraftmikroskop (PFM) Messungen zu beachten. Der Nachweis von Ferroelektrizität kann damit nur durch ein Umschalten der zwei Polarisationszustände erfolgen.

Eine typische ferroelektrische Hystereseschleife ist in Bild 2.8 dargestellt. Die charakteristischen Werte wie die remanente Polarisation  $P_{r+}$  und  $P_{r-}$ , das Koezitivfeld  $E_{c+}$  und  $E_{c-}$  sowie die spontane Polarisation  $P_S$  sind in der Kurve eingetragen.

### 2.3.1 Thermische Vibrationen, die Phononen

Die thermische Energie, die von jedem Festkörper aufgenommen wird, zeigt sich üblicherweise in den folgenden Formen: Oszillation der Atome, Rotation von Molekülen und Auslenkung sowie Anregung von Elektronen. Es bleibt also festzuhalten, dass die Atome nicht immer den Platz im Gitter einnehmen,

der für sie vorgesehen ist. Bei Raumtemperatur kann die Amplitude dieser Vibrationen durchaus einige 5 bis 10% des interatomaren Abstands ausmachen. Eine allgemeine Herleitung basiert auf der Bindungsenergie [109].

Die abstoßende Kraft  $F_r$ , die an einem Atom des Abstands  $\Delta r$  von dessen Ruheposition  $r_0$  angreift bestimmt sich zu

$$F_r = -\frac{dW_s(r)}{dr} - \left. \frac{\delta^2 W}{\delta r^2} \right|_{r_0} \Delta r. \quad (2.6)$$

Mit  $\alpha$  als Rückführungskonstante der Form

$$\alpha = \left. \frac{\delta^2 W}{\delta r^2} \right|_{r_0} \quad (2.7)$$

kann die Gleichung der Atombewegung als

$$m \frac{d^2 \Delta r}{dt^2} = -\alpha \Delta r \quad (2.8)$$

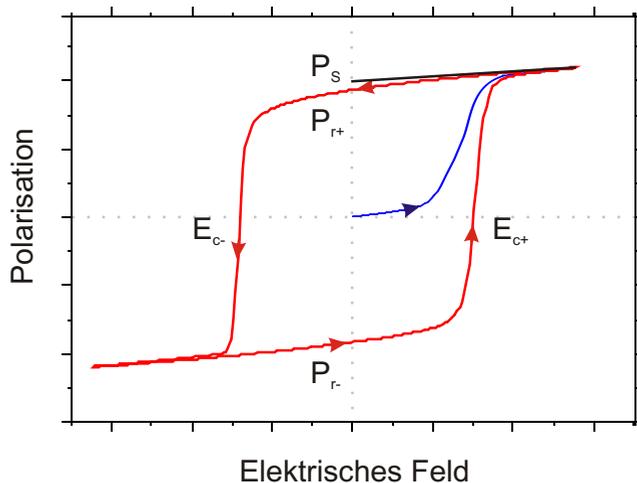


Bild 2.8: Ferroelektrische Hystereseschleife mit der Angabe der charakteristischen Parameter.

geschrieben werden, wobei  $m$  die Masse des Atoms ist. Eine gültige Lösung dieser Gleichung ist

$$\Delta r = A \cos \sqrt{\frac{\alpha}{m}} t. \quad (2.9)$$

Die Frequenz  $f$  der Bewegung kann somit zu

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (2.10)$$

bestimmt werden. Die Konstante  $\alpha$  ist verwandt mit der Komprimierbarkeit und kann experimentell bestimmt werden [17].

Bei der Betrachtung eines Verbundes von Atomen anstelle von nur einem Atom muss von einer Quantisierung der Gitterzustände ausgegangen werden [109]. Diese Zustände können durch eine Summe von akustischen Wellen verschiedener Frequenzen dargestellt werden. Das Energiequantum, welches mit diesen Wellen verbunden ist wird, angelehnt an das Energiequantum der elektromagnetischen Wellen, das Photon, Phonon genannt.

## 2.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit bestimmt in großem Maße die Nutzbarkeit der Perowskite für den Einsatz als Dielektrikum. So führen Relaxation und Leckstrom in Dynamic Random Access Memorys (DRAMs) zu Ladungsverlusten und bestimmen damit die Refreshzeiten.

Die Leckströme sind in dielektrischen Materialien von vielen Faktoren abhängig. Hierbei unterscheidet man zwei Gruppen von Leitungsmechanismen. Bei der Einen wird die Leitfähigkeit durch das Volumen bzw. die Schicht bei der Anderen durch die Grenzfläche zwischen Elektrode und Keramik begrenzt. Nähere Beschreibungen finden sich in [95, 137, 164].

### 2.4.1 Volumenbegrenzter Ladungstransport

Man spricht von einem volumenbegrenzten Ladungstransport, wenn die Leitfähigkeit überwiegend durch die Eigenschaften des Dielektrikums also des Volumens bestimmt wird. Hierbei können in Oxiden neben der elektronischen

Leitfähigkeit durch Elektronen oder Löcher auch die vorhandenen elektrisch geladenen Ionen bzw. Defekte zur Gesamtleitfähigkeit beitragen.

#### 2.4.1.1 Ionische Leitfähigkeit

Die ionische Leitfähigkeit wird durch den Migrationsprozess von Ionen, die Leerstellen hinterlassen, getragen. Das Schottky-Gleichgewicht bestimmt in undotierten Perowskiten im wesentlichen die Konzentration dieser ionischen Defekte. Eine Veränderung dieses Gleichgewichts lässt sich durch ein gezieltes Dotieren oder durch den Sauerstoffpartialdruck während der Herstellung erreichen. Die Einstein-Relation beschreibt die Beweglichkeit der ionischen Ladungsträger:

$$\mu(T) = \frac{ze_0}{kT} D_0 \exp\left(\frac{-W_A}{kT}\right) \quad (2.11)$$

Hierbei bezeichnet  $\mu$  die Beweglichkeit des Ions,  $z$  die Wertigkeit,  $e_0$  die Elementarladung,  $D_0$  die Diffusionskonstante,  $W_A$  die Aktivierungsenergie für die Diffusion,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Die Sauerstoff Leerstellen tragen bei Temperaturen von über 500°C von allen ionischen Defekten als einzige zur Gesamtleitfähigkeit bei. Andere Ionen können aufgrund ihrer geringeren Beweglichkeit vernachlässigt werden [36]. Die Aktivierungsenergie ist in der Literatur mit Werten zwischen 0,86 eV und 1,1 eV [37, 73, 91, 158, 159] und die Beweglichkeit der Sauerstoff Leerstellen mit Werten zwischen  $3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  und  $5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  für eine Temperatur von 510 K angegeben [37, 91, 159].

Der sich einstellende Strom berechnet sich für einfach geladene Ionen zu

$$J = e_0 [N] \mu E + e_0 \frac{d[N]}{dx} D_0 \quad (2.12)$$

Wobei  $[N]$  die Konzentration der Leerstellen,  $\mu$  die Beweglichkeit,  $D_0$  die Diffusionskonstante und  $E$  das elektrische Feld ist. Bei Elektroden aus z.B. Pt, wo kein Sauerstoffaustausch möglich ist, ist der ionische Ladungstransport transient. Er klingt mit der Zeit ab.

### 2.4.1.2 Bandleitung

Unter gewissen Voraussetzungen kann die elektronische Leitfähigkeit in Isolatoren durch das für Halbleiter entwickelte Bändermodell beschrieben werden [164]. Bei einer Temperatur von 0 K sind die Zustände des Valenzbandes besetzt und das Leitungsband ist leer. Steigt nun die Temperatur, so gelangen Elektronen aufgrund ihrer thermischen Anregung, aus dem Valenzband in das Leitungsband. Hierbei entstehen im Valenzband unbesetzte Energiezustände, die Löcher oder Defektelektronen. Da sowohl Elektronen wie auch die Löcher beweglich sind, können diese durch ein äußeres elektrisches Feld zu einem Strom führen. In idealen Isolatoren können die Zustände in der Bandlücke nicht besetzt werden. Durch Verunreinigungen können jedoch in realen Isolatoren auch Zustände der Bandlücke besetzt werden. Diese Verunreinigungen werden durch Defekte, die auch absichtlich eingebracht werden können, gebildet. Sie werden abhängig von ihrer Ladung als Donator oder Akzeptor bezeichnet. Die so notwendige Energie, um Elektronen aus dem Donator-Niveau oder Löcher aus dem Akzeptor-Niveau in das Leitungsband zu bringen ist um ein Vielfaches niedriger als die eines direkten Übergangs aus dem Valenzband in das Leitungsband. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Halbleiters oder Isolators hängt also von den vorhandenen Defekten ab. Sie berechnet sich zu

$$\sigma = e_0 (n\mu_n + p\mu_p). \quad (2.13)$$

Dabei ist  $n$  die Konzentration der Elektronen im Leitungsband,  $p$  die Anzahl der Löcher im Valenzband und  $\mu_n$  sowie  $\mu_p$  sind die Beweglichkeiten der Elektronen bzw. der Löcher.

### 2.4.1.3 Hopping- und Polaronen-Leitung

Bei kleinen Beweglichkeiten der Ladungsträger von Werten unterhalb von  $0,1 \frac{cm^2}{Vs}$ , wie sie in Perowskiten üblich sind, ist die Leitfähigkeit nicht mehr hinreichend durch das Bändermodell zu beschreiben, da die Wechselwirkung zwischen Phononen und Elektronen bzw. Löchern nicht mehr als kleine Störung angesehen werden kann [164]. Diese Wechselwirkung hat zur Folge, dass die Ladungsträger für eine längere Zeit an einem Gitterplatz lokalisiert sind.

Energetisch ist zwischen zwei solchen Gitterplätzen eine Potentialbarriere, die durch thermische Anregung überwunden werden kann. Es kommt so zu einem Hopping-Prozess. Stark polarisierte Gitter wie das der Perowskite wechselwirken mit den langsamen Elektronen derart, dass die Elektronen eine Polarisation des Gitters verursachen. Diese wirkt dann auf das Elektron zurück und verringert so dessen Energie. Diese Kombination aus Elektron und Polarisation wird Polaron genannt.

#### **2.4.2 Leitfähigkeit bei Temperaturen $< 500^{\circ}\text{C}$**

In diesem Temperaturbereich treten hauptsächlich elektronische Ionisationsreaktionen auf, die die Leitfähigkeit dominieren. Diffusionsprozesse können bei diesen Temperaturen als eingefroren betrachtet werden und tragen nicht oder nur zu sehr geringen Teilen zur Leitfähigkeit bei. Allerdings können ausgedehnte Defekte als leichte Diffusions- oder elektromigrationsbahnen dienen und so die Leitfähigkeit bestimmen [160].

#### **2.4.3 Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen $500^{\circ}\text{C}$ und $1000^{\circ}\text{C}$**

Die Leitfähigkeit bei diesen Temperaturen wird aufgrund der starken Beweglichkeit von Sauerstoffleerstellen durch diese dominiert. Die Defektchemie beschreibt diese Leitungsmechanismen [8, 88, 123].

# Kapitel 3

## Grundlagen der Charakterisierung

Als zentrale Messeinrichtung wird für diese Arbeit ein Rasterkraftmikroskop (AFM) verwendet. Es erlaubt durch seine hervorragende Erweiterbarkeit eine Vielzahl an elektrischen Untersuchungen in nanoskopischem Maßstab. Bei der Erklärung elektrischer Phänomene ist es dabei unabdingbar, die Zusammensetzung der Probe zu kennen. Oberflächensensible Analysemethoden wie die Photoelektronenspektroskopie (XPS) liefern Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Materie. Die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) gibt Aufschluss über die Kristallstruktur. Aufgrund von XRD-Messungen lassen sich die Kristallparameter bestimmen. Neben der makroskopischen Zusammensetzung ist auch die laterale Verteilung der Materie von Interesse. Durch Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS) sind gerade diese Informationen zu erlangen

Dieser Abschnitt beschreibt die genannten und bei dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden näher.

### 3.1 Das Rasterkraftmikroskop

Die Entwicklung des ersten AFMs ist eng verbunden mit der des ersten Rastertunnelmikroskops (STMs). Dieses geht auf die Forscher Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel an den IBM Rüschtikon Laboratorien zurück. Im Jahr 1981 bauten sie das erste STM. Die Idee war, einen spitzen, elektrisch leitfähigen Draht so nah an eine leitende Probenoberfläche zu bringen, dass ein Tunnelstrom fließt. Die Größe des Stroms ist dann ein Maß für den Abstand zur Oberfläche, so dass es durch eine einfache Regelung möglich ist, den Abstand zwischen Probenoberfläche und Messspitze, auch während sich die Probe unter der Sonde bewegt, konstant zu halten [16]. Durch den Einsatz von piezoelektrischen Aktoren zur X- und Y- Verstellung ist es möglich, die Topographie in einzelnen Rasterschritten zu scannen. Es gelang ein Bild der Probenoberfläche zu erstellen. Die Forscher um Binnig entwickelten diese Methode weiter und konnten 1982 mit ihrem STM erstmals eine Si(111)  $7 \times 7$  Oberfläche mit atomarer Auflösung präsentieren [166]. Aufgrund der noch beschränkten technischen Möglichkeiten zur Auswertung wurde die Visualisierung der Topographie mittels eines 3D Modells aus Pappstreifen realisiert

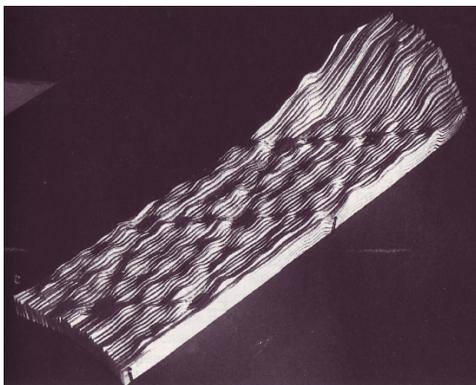


Bild 3.1: Abbildung eines Modells einer Si(111)  $7 \times 7$  Oberfläche gemessen mit dem ersten STM. Deutlich sind zwei komplette rhomboedrische Einheitszellen zu erkennen [166].

(Bild 3.1).

Ein gravierender Nachteil dieser Tunnelstrom-Methode für die elektrische Charakterisierung ist, dass das zu untersuchende Material leiten muß. Die

Lösung, die die Forscher um Binnig fanden, ist so einfach wie genial: Eine sehr feine Messsonde wird mit der Topographie der Probenoberfläche in Kontakt gebracht und so durch die abstoßenden Kräfte gebogen. Wird diese Biegung nun gemessen, so ist sie ein Maß für die Höhe der Probe unter der Messspitze, welche auch engl. *Cantilever* genannt wird. Anfangs wurde diese Biegung durch eine auf der Rückseite des *Cantilevers* aufgebrachte Tunnelstrecke ähnlich dem STM gemessen. Heutige AFMs bedienen sich hingegen optischer Methoden wie der des optischen Hebelarms. Hierbei wird der *Cantilever* auf der Rückseite mit einem LASER bestrahlt und die Reflexion mittels einer Zwei- bzw. Vier-Sektorendiode detektiert (s. Bild 3.2). Diese Methode ermöglicht eine optische Verstärkung mit einem Faktor von ca. 1000 [155].

Durch dieses einfache Messprinzip kann das AFM in Regionen vorstoßen, die mit dem STM nicht erreichbar waren. So sind Isolatoren, organische Materialien, Polymere, Keramiken und Gläser nur ein Auszug der Materialien, die mit dem AFM untersucht werden können. Hinzu kommt, dass diese Messungen unter verschiedensten atmosphärischen Bedingungen vorgenommen werden können. So sind Messungen unter Hoch Vakuum (HV), Ultra Hoch Vakuum (UHV), für extrem niedrige, wie auch hohe Temperaturen und sogar in flüssiger Umgebung möglich [160].

### 3.1.1 Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Betriebsmodi: zum einen den *Contact-Mode* und zum anderen den *Non-Contact-Mode*. Beim *Contact-Mode* wird der *Cantilever* in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche im Bereich der ionischen Abstoßung (vgl. Bild 3.3) betrieben. Beim *Non-Contact-Mode* wird dem hingegen *Cantilever* in einem Abstand zur Oberfläche von ca. 1 nm gehalten. Die hier auf ihn einwirkenden Kräfte sind vielfältig: van der Waals Kräfte, elektrostatische und magnetische Kräfte. Aus der Kraftkurve Bild 3.3, welche die auf den *Cantilever* wirkende Kraft in Abhängigkeit des Abstands zur Probenoberfläche zeigt, können beide nutzbaren Bereiche gut abgelesen werden. Sie sind in den rot hinterlegten Kurvenabschnitten zu finden.

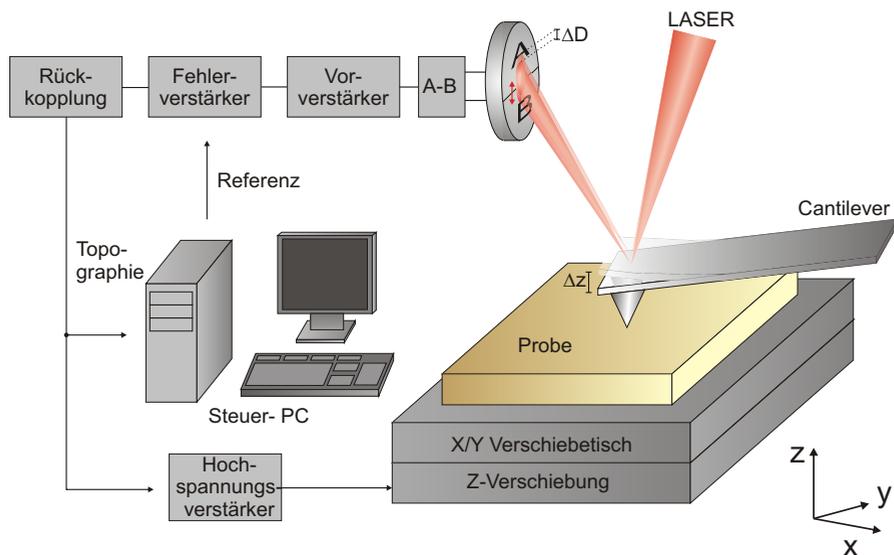


Bild 3.2: Schematischer Aufbau eines AFMs mit *Cantilever* und Zwei-Sektor-Diode zur Aufnahme der Topographie sowie der Rückkopplung mit der Z-Verstelleinheit.

### 3.1.1.1 Non-Contact-Mode

Beim *Non-Contact-Mode* wird der *Cantilever* durch einen in der Halterung unter dem *Cantilever* angebrachten Piezo mit seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Diese Schwingung kann dann über die Optik gemessen werden. Nähert sich nun der *Cantilever* der Probenoberfläche, so verschiebt sich die Schwingungsfrequenz abhängig von der auf den *Cantilever* dämpfend einwirkenden, anziehenden Kraft. Die Frequenzverschiebung ist also ein Maß für den Abstand zur Probe. Damit die Schwingung möglichst ideale Kurvenform hat, wird der *Cantilever* maximal mit einer Amplitude von ca. 1 nm betrieben.

Dieser Modus zeichnet sich durch eine sehr hohe Auflösung aus. So sind Messungen mit atomarer Auflösung möglich, wenn die Messung wie auch die Probenpräparation unter UHV vorgenommen wurden [145].

Eine Variation des *Non-Contact-Mode* ist der *Tapping-Mode*. Auch hier wird der *Cantilever* zu Schwingungen angeregt, stößt dabei allerdings auf die Probenoberfläche, so dass nicht die Frequenzverschiebung, sondern die Ampli-

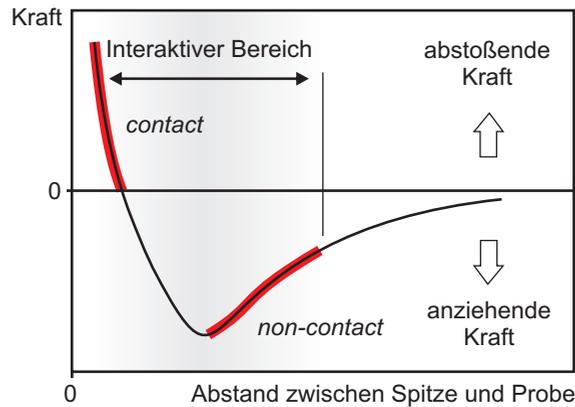


Bild 3.3: Schematische Darstellung der beeinflussenden Kraft auf den *Cantilever* in Abhängigkeit des Abstands zur Probenoberfläche.

tude ein Maß für den Abstand ist. Diese Methode ist durch die simplere Messbarkeit der Amplitude einfach zu realisieren, bedeutet aber eine erhöhte mechanische Beanspruchung des *Cantilevers*.

### 3.1.1.2 Contact-Mode

Wie bereits oben beschrieben wird der *Contact-Mode* im Bereich ionischer Abstoßung betrieben. Diese verbiegt den *Cantilever* abhängig von der topographischen Höhe. Das Signal der Photodiode ist somit ein Maß für die Höhe an dieser Stelle. Diese Verbiegung führt nun zu zwei Dingen: zum einen erhöht sich die Andruckkraft mit zunehmender Biegung, zum anderen ist die Reflexion am gebogenen *Cantilever* nur in einem kleinen Bereich linear zur Bewegung der *Cantilever*-Spitze. Eine Möglichkeit diesen Effekte entgegen zu wirken ist es, die Biegung des *Cantilevers* durch eine einfache Regelung konstant zu halten. Dieser wird ein Stellwert vorgegeben, der der Andruckkraft entspricht. Die Regelung hält dann mittels Z-Verschiebung den Abstand zwischen *Cantilever* und Probe damit die Kraft konstant. Daher wird dieser Modus entgegen dem *constant-height-mode constant-force-mode* genannt, er findet in heutigen AFMs überwiegenden Einsatz, wenn es um die elektrische Charakterisierung geht.

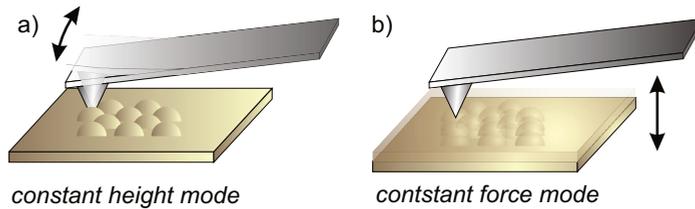


Bild 3.4: Schematische Darstellung des Scan-Vorgangs im *Contact-Mode*. a) Messung mit konstanter Höhe; b) Messung mit konstanter Kraft

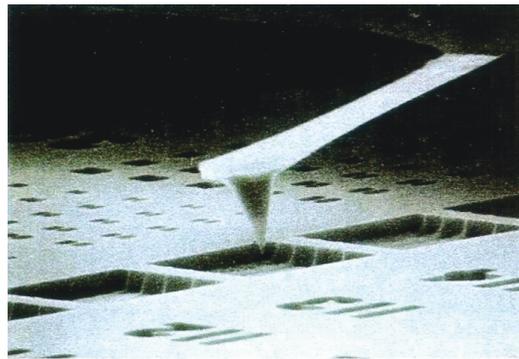


Bild 3.5: Rasterelektronenmikroskop (SEM) Aufnahme eines Si *Cantilevers* [94]

### 3.1.2 Eigenschaften der Spitze

Die zentrale Rolle für die Nanocharakterisierung mit dem AFM spielt der *Cantilever*. Er ist mechanischer Sensor und, im Fall eines leitenden *Cantilevers*, elektrische Sonde zugleich. Er besteht aus einer relativ großen Halterung von ca. 3 mm Länge und dem eigentlichen Arm, der in Bild 3.5 als SEM Aufnahme dargestellt ist. Der Arm hat noch eine Länge von ca. 500  $\mu\text{m}$ . Diese Länge variiert mit dem Einsatzbereich des *Cantilevers*. *Non-Contact-Mode Cantilever* haben meist kürzere Arme, dafür eine höhere Resonanzfrequenz von mehreren hundert kHz. Am vorderen Ende dieses Arms befindet sich, wie in der Bild 3.5 zu sehen, die eigentliche Messspitze. Diese kann Spitzendurchmesser von minimal bis zu 2 nm erreichen.

Eine Besonderheit des Abtastens der Topographie mittels einer endlich kleinen Sonde ist, dass Erhebungen anders als Vertiefungen erkannt werden. Bild 3.6 a) veranschaulicht dies. Werden Erhebungen mit einer bestimm-

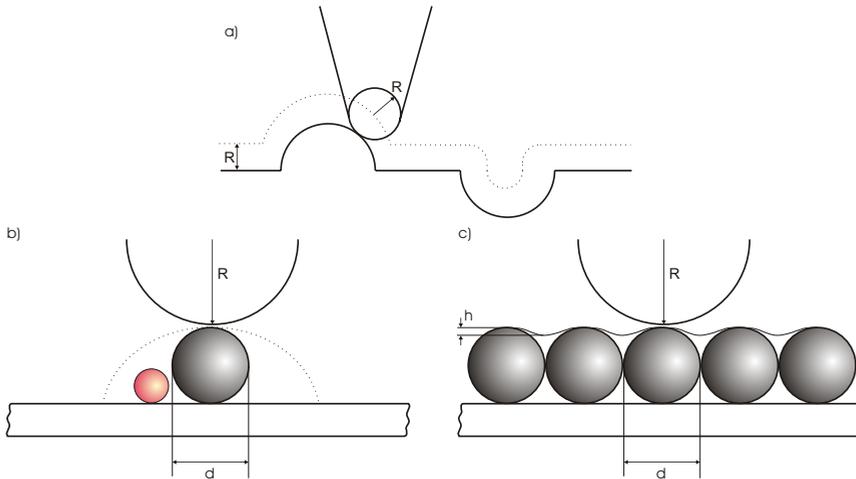


Bild 3.6: Einfluss des *Cantilever*-Radius auf die Laterale Auflösung: a) hohe Bereiche werden verstärkt, Täler abgeschwächt b) kleine Objekte neben großen Erhebungen können in den Schatten geraten c) Höhenkontrast wird durch den Spitzenradius bestimmt

ten Ausdehnung immer mit einem um ca.  $2 R$  zu großen Wert gemessen, so werden die Ausdehnungen von Vertiefungen um den gleichen Wert zu klein gemessen. Durch die Reduktion des Spitzenradius  $R$  kann dieser Effekt verringert werden. Er ist aber nicht vollständig eliminierbar und muss bei der Bestimmung von lateralen Erhebungen ähnlicher Größe wie die des *Cantilevers* berücksichtigt werden.

Ein weiterer Effekt ist die Verdeckung kleiner Strukturen durch größere. Dies ist in Bild 3.6 b) zu sehen. Der relativ große *Cantilever* kann die kleine, dunkle Struktur aufgrund der Verdeckung durch die größere Struktur nicht erkennen.

Für diese Arbeit besonders wichtig sind die leitenden *Cantilever*, da nur mit diesen eine elektrische Charakterisierung der Probe möglich ist. Leitende *Cantilever* werden zum einen durch Dotierung des Basismaterials zum anderen durch Beschichtung mit leitendem Material hergestellt. Bei dieser Arbeit fanden überwiegend PtIr beschichtete *Cantilever* ihren Einsatz. Sie haben einen Spitzenradius von ca. 100 nm. Dieser relativ große Radius ist notwendig, da die Beschichtung die auftretenden Ströme ohne Delamination leiten soll. Aus Bild 3.6 c) ist zu sehen, dass trotz dieses verhältnismäßig großen Radius deutlich kleinere Strukturen in der Topographie noch aufgelöst wer-

den können, auch wenn diese nicht in vollem Detail gescannt werden können.

### 3.1.3 Anwendungen des Rasterkraftmikroskops

#### 3.1.3.1 Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskop

Eine für diese Arbeit sehr wichtige Anwendung des AFMs ist das Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskop (LC-AFM). Der leitende *Cantilever* wird hierbei als mobile Sonde im *Contact-Mode* über die Probe bewegt, an der von unten eine Bias-Spannung angelegt ist. Der *Cantilever* selbst ist über einen Strom-Spannungswandler mit der Masse verbunden, so dass sich ein, vom Widerstand der Schicht abhängiger, Strom einstellt. Der notwendige Aufbau ist in Bild 3.7 zu sehen.

Da es sich bei den Perowskiten um Isolatoren handelt, ist der sich einstellende Strom sehr gering und das systemimmanente Rauschen ein großes Problem. Daher wird als Bias-Spannung eine besonders rauscharme Spannungsquelle mit niedrigem Innenwiderstand, meist eine Batterie, verwendet. Aber nicht nur die Spannungsquelle, auch der Strom-Spannungswandler bedarf einer näheren Betrachtung. Viele Virtual-Ground-Verstärker sind nicht geeignet, da sie einen zu geringen Eingangswiderstand und zu geringe Bandbreite haben. Daher wurde für diese Arbeit ein spezieller Verstärker entwickelt. Näheres hierzu in Kapitel 4.1.2.

#### 3.1.3.2 Oberflächenpotentialmessungen

Eine Möglichkeit die Domänenstruktur einer ferroelektrischen Probe zu untersuchen ist die Oberflächenpotentialmessung. Oberflächenladungen hervorgerufen durch die Polarisierung der Probe können so nachgewiesen werden und Rückschlüsse auf die Domänenstruktur liefern. Eine andere Anwendung ist die Untersuchung der lokalen, elektrischen Leitfähigkeit. Leitende Pfade im Material können durch Äquipotentiallinien im Potentialbild erkannt werden.

**3.1.3.2.1 Das Kelvin Probe Force Microscope (KFM)** Bei einer KFM Messung wird das AFM im *non-contact-mode* betrieben, wobei der *Cantilever* in



**3.1.3.2.2 Das elektrometrische Verfahren** Aus den Berechnungen des Oberflächenpotentials mittels KFM sieht man, dass die Austrittsarbeiten Spitze-Vakuum und Probe-Vakuum von großer Bedeutung sind. Bei Proben mit homogener Verteilung der Austrittsarbeiten kann diese Abhängigkeit vernachlässigt werden. Außerdem ist diese Methode besonders empfindlich gegenüber einer Kontamination der Oberfläche durch z. B. Wasser [136]. Darüber hinaus sind Spitzenform und der Abstand von Spitze zur Oberfläche Einflussfaktoren, die eine präzise Bestimmung des Potentials erschweren [26, 29, 31, 76]. Gerade bei Perowskiten mit einer inhomogenen Oberflächenstruktur kann auch ein anderer Weg zielführend sein: Ein direkter galvanischer Kontakt durch den *Cantilever* mit angeschlossenem Elektrometer kann ebenso die Untersuchung der Oberflächenpotentiale ermöglichen. Hierbei wird allerdings die Scangeschwindigkeit erheblich von der parasitären Kapazität zwischen Probe und *Cantilever*, wie auch der des Elektrometers beeinflusst, da diese von der Probe geladen werden muss. Die Zeitkonstante für handelsübliche Elektrometer liegt bei hochohmigen Proben wie Bariumtitanat bei über einer Sekunde pro Messpunkt. Daher kann ohne moderne Elektrometer diese Methode nicht verwendet werden. Spätere Ausführungen werden zeigen, dass durch die Entwicklung eines Elektrometers mit elektronisch kompensierter Eingangskapazität und einer modifizierten *Cantilever* Halterung genau dies möglich ist (Kapitel 4.2.3).

### 3.1.3.3 Piezoantwortasterkraftmikroskop

Durch die zunehmende Bedeutung der Ferroelektrika für die Halbleiterindustrie, z. B. für den Einsatz in nichtflüchtigen Speicherzellen, besteht ein vermehrtes Interesse an dielektrischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften gemessen im Nanometerbereich [1, 40, 89, 125]. Das PFM ermöglicht die Untersuchung der lokalen piezoelektrischen Eigenschaften einer Probe [55, 111, 112]. Hierzu nutzt es den inversen piezoelektrischen Effekt. Die Probe wird über eine zwischen *Cantilever* und unterer Elektrode angelegten ac-Spannung  $V = V_0 \cdot \sin(\omega t)$  zu einer Piezoantwort angeregt (vgl. Bild 3.8). Dazu wird ein leitender *Cantilever* verwendet und das AFM im *Contact-Mode* betrieben. Dies gewährleistet, dass die gemittelte Kraft zwischen *Cantilever* und Probe konstant bleibt und das Anregungssignal sicher

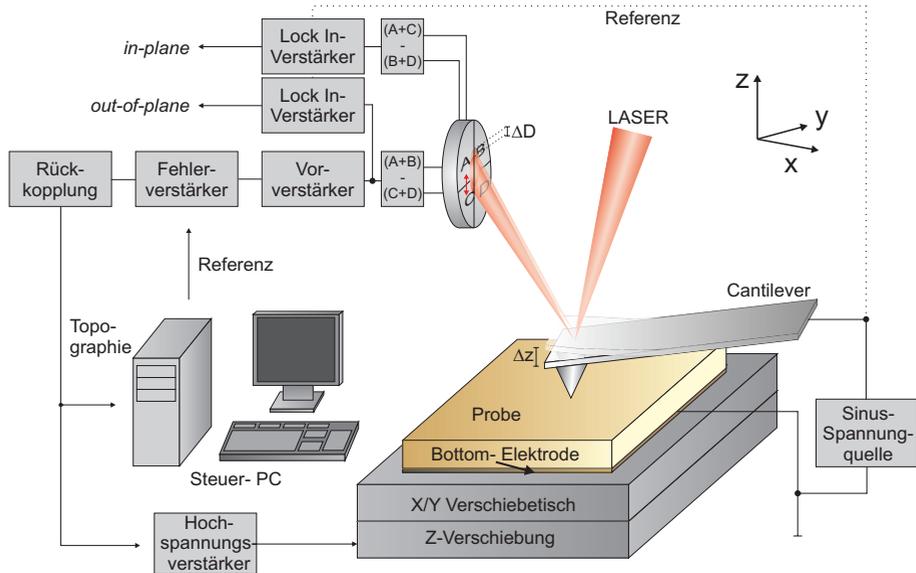


Bild 3.8: Schematischer Aufbau eines PFMs. Eingezeichnet sind zwei Lock-In Verstärker zur Detektion von Piezoantworten in *in-plane* und *out-of-plane* Richtung.

an der Probe anliegt. Die sich einstellende Oszillation des *Cantilevers* kann nun zwei Ursachen haben. Zum einen die piezoelektrische Ausdehnung der Probe, zum anderen die Maxwell Kraft. Letztere resultiert aus der elektrostatischen Interaktion zwischen *Cantilever* und Probe. Die oszillierende Spannung führt zu einer Ladung  $q = C \cdot V_0 \sin(\omega t)$  auf dem *Cantilever*, wobei  $C$  die Kapazität zwischen Probe und *Cantilever* bezeichnet. Auf diese Ladung wirkt nun das Feld  $\vec{E}$  ein, was zu einer Kraft  $\vec{F} = q \cdot \vec{E} = CV_0 \vec{E} \sin(\omega t)$  führt.

Sowohl die Maxwell Kraft wie auch der inverse piezoelektrische Effekt treten gleichzeitig auf, können aber anhand der Phase unterschieden werden, da sie für das *out-of-plane* Signal einer Phasenbeziehung von  $180^\circ$  unterliegen [1, 40]. Die Amplitude der piezoelektrischen Antwort hängt nun von der relativen Orientierung des extern angelegten Feldes  $\vec{E}$  und der internen Polarisation  $\vec{P}$  zueinander ab. Dies lässt sich durch

$$\vec{E} \cdot \vec{P} = |\vec{E}| \cdot |\vec{P}| \cos(\theta) \quad (3.2)$$

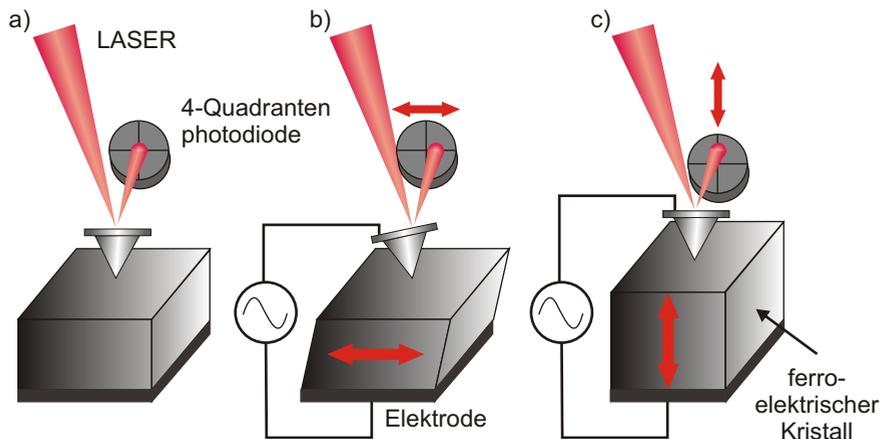


Bild 3.9: Schematische Darstellung einer ferroelektrischen Probe im PFM. a) ohne Anregungsspannung b) piezoelektrische Reaktion *in-plane* und c) piezoelektrische Reaktion *out-of-plane*.

darstellen. Hierbei ist  $\theta$  der Winkel zwischen  $\vec{E}$  und  $\vec{P}$ . Da meistens  $\vec{E}$  zwischen *Cantilever* und Probenunterseite angelegt wird, kann man vereinfachend von einem senkrechten Feldverlauf ausgehen. In diesem Fall würde dann im A-B Signal die *out-of-plane* Antwort parallel zur Anregung und im C-D Signal die *in-plane* Antwort senkrecht zur Anregung erscheinen (vgl. Bild 3.9). Das *in-plane* Signal entsteht, wie in der Abbildung zu sehen, durch Scherung.

## 3.2 Die Sekundärionen Massenspektrometrie

Bei SIMS handelt es sich um eine oberflächenempfindliche analytische Methode. Mittels Ionen-Beschuss, meistens  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{Ar}^+$  oder  $\text{Ga}^+$ , mit Energien von 1 keV bis hin zu 30 keV werden Partikel aus der oberflächennahen Probe herausgelöst. Aufgrund der Energien kann von einer Eindringtiefe von bis zu 10 nm ausgegangen werden. Dies gewährleistet, dass die Ionen nicht mit in das Material eingebaut werden, sondern die Energie die Oberfläche zerstäubt. Die ausgelösten Partikel können sowohl neutral

als auch positiv oder negativ geladen sein und tragen eine Energie von einigen hundert eV. Sie gelangen durch einen Energie-Filter mit anschließendem Massenspektrometer bevor sie zu einem Detektor gelangen (s. Bild 3.10). Mit Hilfe der so gemessenen Energie und Masse der Partikel lässt sich dann auf die Materialkomposition schließen.

Ähnlich eines Rastersondenmikroskops (SPMs), kann eine SIMS Messung auch im Rastermodus durchgeführt werden. Damit kann die Materialkomposition als Bild dargestellt werden und es können lokale Unterschiede in der

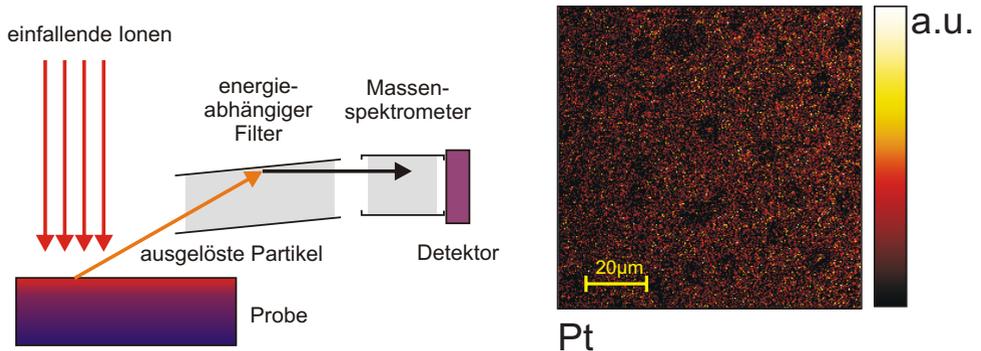


Bild 3.10: Prinzip einer SIMS Messung. Einfallende Ionen lösen aus der Oberfläche der Probe Ionen aus, deren Energie und Masse gemessen werden, bevor sie auf den Detektor treffen.

Bild 3.11: Beispielhafte SIMS Messung an einer BTO Dünnschicht mit einer Schichtdicke von 5 nm. An einigen Stellen ist zu erkennen, dass die Schicht nicht vollständig dicht ist.

Komposition gefunden werden. In Bild 3.11 ist beispielhaft eine SIMS Messung dargestellt.

Da es sich bei SIMS um eine zerstörende Analysemethode handelt, wird bei jedem Scan ein Teil der Oberfläche abgetragen. Durch Wiederholungen mehrerer Scans kann so ein Tiefenprofil generiert werden. Aus den Parametern der Ionen-Quelle können dazu die Atomlagen abgeschätzt werden [160].

### 3.3 Die Röntgenbeugungsanalyse

Röntgenbeugungs- und Reflektionsmessungen liefern Informationen über die strukturellen Eigenschaften von Kristallen, amorphen Materialien und Schichtsystemen. Die Bedeutung dieser Charakterisierungsmethode liegt in der hohen Zahl der aus den Messdaten zu gewinnenden Informationen. Abhängig von den Prozessparametern kann eine XRD Messung sowohl Oberflächen sensitiv sein wie auch den gesamten Festkörper erfassen [17,30,160]. Außerdem lässt diese Methode eine Abschätzung der chemischen Zusammensetzung zu. Nachteilig ist, dass die gemessenen Rohdaten interpretiert werden müssen.

Die Probe wird bei der Messung mit elektromagnetischen Wellen beleuchtet. Die Wellenlänge liegt hierbei unter 10 nm ( $=100 \text{ \AA}$ ), was bedeutet, dass die Energie der Welle  $W_{h\nu}$  mehr als 100 eV beträgt. Von weicher Röntgenstrahlung spricht man, wenn die Energie im Bereich von 100 eV bis 5 keV, von harter, wenn die Energie über 30 keV liegt. Typische XRD Geräte verwenden eine Röntgenstrahlung der Energie  $W_{h\nu} = 10 \text{ keV}$  mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1 \text{ \AA}$ . Die Generierung der Röntgenstrahlung erledigen üblicherweise Röntgenröhren. In diesen werden Elektronen auf ein Ziel, häufig Kupfer oder Molybdän, geschossen, was zur Folge hat, dass die Elektronen abgebremst werden und das Ziel, die Anode, nun zur Emission von Photonen einer Energie von bis zu 50 eV anregt. Die entstehende Röntgenstrahlung hat abhängig vom Anodenmaterial charakteristische Maxima in der Intensität. Die für diese Arbeit notwendigen XRD Analysen wurden mit einem *Philips X'pert MRD* Diffraktometer mit einer Kupfer Röntgenröhre, welche eine charakteristische Wellenlänge von  $\text{Cu} - K_{\alpha 1} \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  hat, durchgeführt.

Wird eine Probe von einem Röntgenstrahl getroffen, so werden die Photonen an den geladenen Teilchen im bestrahlten Volumen gebeugt. Dies können sowohl Elektronen wie auch die Zellkerne der Atome sein. Da aber die Intensität der Streuung proportional zu  $1/m^2$  ist, wobei  $m$  für die Masse der Partikel steht, braucht nur die Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  berücksichtigt werden. Nimmt man vereinfachend an, dass die Photonen elastisch gestreut werden, wovon für Photonen der Energie über 10 eV ausgegangen werden kann, ist die Wellenlänge für den mit dem Winkel  $\theta$  einfallenden und den gestreuten Strahl gleich. Für eine periodische Struktur resultiert die konstruktive Interferenz der gestreuten Wellen in einem Beugungsbild mit Maxima unter den

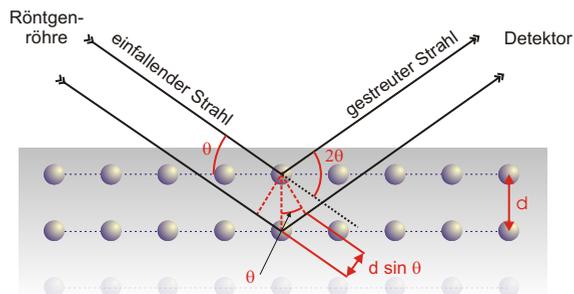


Bild 3.12: XRD in einer symmetrischen Reflektionsgeometrie.

Winkeln  $2\theta$ , abgeleitet aus den Bragg-Bedingungen [80]:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.3)$$

hierbei ist  $d$  der Abstand zwischen den Atomlagen in einem Kristall und  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Strahls (Bild 3.12).

### 3.4 Die Photoelektronenspektroskopie

Bei der XPS handelt es sich um eine derzeit häufig eingesetzte Methode der Oberflächenanalyse. Im Gegensatz zur SIMS verfügt die XPS über keine Orts-Selektivität. Sie wird eingesetzt, um Informationen über die Elementzusammensetzung der Oberfläche und über den chemischen Bindungszustand dieser Elemente zu erhalten. Es können somit die elektronischen Eigenschaften des Materials, wie Bandstruktur und Bindungsenergien, untersucht werden. Damit diese Methode verwendet werden kann, muss die Probe einige Bedingungen erfüllen. Sie sollte im UHV stabil bleiben und auch nicht durch die Röntgenstrahlung zerstört werden. Trotz dieser Einschränkungen lassen sich eine Vielzahl von Proben aus ganz unterschiedlichen Bereichen untersuchen: Metalle, Oxide, Keramiken, organische Festkörper, Polymere und sogar biologische Proben.

Grundlage dieser Messmethode ist der Photoeffekt. Durch die Anregung mit Photonen werden aus Atomen, Molekülen oder Festkörpern Elektronen herausgelöst, die Photoelektronen, deren kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  bestimmt wird.

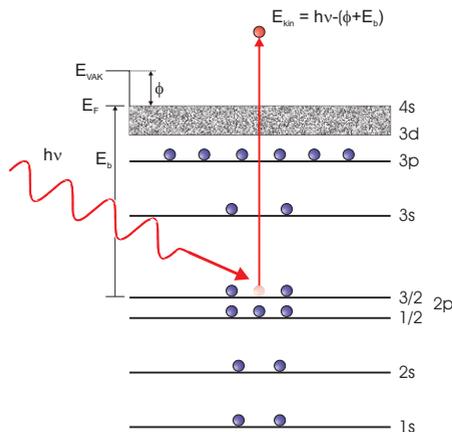


Bild 3.13: Darstellung der Emission eines Photoelektrons aus der  $2p_{3/2}$  Schale eines Kupferatoms. Hierbei ist  $E_{\text{VAK}}$  die Energie des Vakuum Niveaus,  $E_{\text{F}}$  das Fermi-Niveau,  $E_{\text{b}}$  die Bindungsenergie des Niveaus, aus dem das Elektron der Energie  $E_{\text{kin}}$  gelöst wurde, nachdem das Röntgenphoton der Energie  $h\nu$  absorbiert wurde (nach [130]).

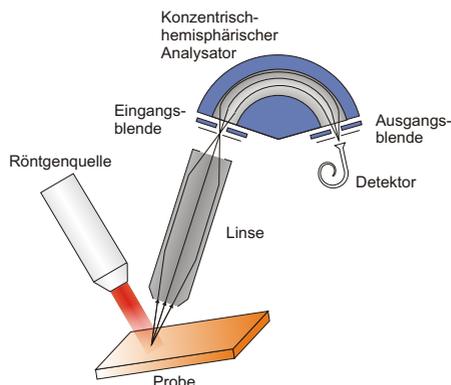


Bild 3.14: Schematischer Aufbau für eine XPS Messung.

Einstein stellte den Zusammenhang zwischen der eingestrahlichten Photonenenergie  $E_{\text{Photon}}$  und der kinetischen Energie der Elektronen her:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Photon}} - E_{\text{B}} - \phi \quad (3.4)$$

Zur Analyse der kinetischen Energie der Photoelektronen wird in der Regel ein Halbkugelanalysator verwendet, der durch elektrostatische Linsen und Gegenspannungen Elektronen einer kinetischen Energie selektieren kann. Diese Elektronen werden dann durch Sekundärelektronenvervielfacher detektiert. Anhand dieser Einrichtung kann das Spektrum der Photoelektronenenergien aufgenommen werden. Dieses wird in der Regel in einem Graphen mit Intensität bzw. Zählrate über der Energie dargestellt.

In Bild 3.14 ist der Aufbau einer solchen Anlage schematisch dargestellt. Zu sehen ist die monochromatische Röntgenquelle, welche die Oberfläche der Probe mit Photonen bombardiert, worauf Photoelektronen aus dem Material

gelöst werden und, nachdem sie durch eine elektrostatische Linse fokussiert wurden, in den konzentrisch hemisphärischen Analysator gelangen, an dessen Ende der Detektor die Elektronen zählt [130, 160].

In Bild 3.13 ist schematisch die Emission eines Photoelektrons aus der  $2p_{3/2}$  Schale eines Kupferatoms dargestellt. Da alle Bindungsenergien im Festkörper auf das Fermi-niveau  $E_F$  bezogen sind, ist dessen genaue experimentelle Bestimmung Voraussetzung für jede Spektrenauswertung. Für Metalle lässt sich die Fermienergie leicht bestimmen. Sie erscheint an der Stelle höchster kinetischer Energie im Spektrum. Bei Halbleitern stammen die Elektronen höchster kinetischer Energie jedoch nicht vom Fermi-niveau, sondern von der Valenzbandkante, deren Lage durch Oberflächenzustände oder Adsorbate beeinflusst sein kann. Daher wird zur Festlegung von  $E_F$  bei der Messung von Halbleitern oder von Isolatoren zusätzlich ein Metall vermessen, welches auch auf die Probe aufgedampft sein kann.

Der Anteil eines Elements in einer untersuchten Probe ist proportional zur integrierten Peakintensität. Da diese Messwerte von der Empfindlichkeit des Detektors, dem Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation und der Transmissionsfunktion des Analysators abhängen, müssen diese entsprechend korrigiert werden [27, 115, 122]. Zur Bestimmung der Peakintensität muss man seine Fläche bestimmen, da die Höhe nur in den seltensten Fällen proportional zur Intensität ist. Überlagert werden die Peaks von einem Untergrundrauschen, welches durch mehrfach inelastische gestreute Photoelektronen mit ursprünglich höherer kinetischer Energie oder durch Photoelektronen entsteht, die durch die Bremsstrahlung der Röntgenquelle angeregt wurden. Die Bestimmung dieses Untergrundrauschens und der Peakfläche kann anhand von kommerziellen Softwarepaketen erfolgen [21].

Die Zahl der bei der XPS gemessenen Rumpfniveaus, das sind die Energieniveaus der Rumpfelektronen, sind mit ihren Bindungsenergien charakteristisch für ein bestimmtes chemisches Element. Daher kann anhand dieser Parameter eine qualitative Elementanalyse des untersuchten Materials durchgeführt werden. Für die genaue Zuordnung der Rumpflinien existieren Tabellen der Bindungsenergien und Spektrenkataloge [83]. Zur Veranschaulichung ist in Bild 3.15 eine typische XPS Kurve für die Sauerstoff Grundlinien einer BTO Dünnschicht gegeben.

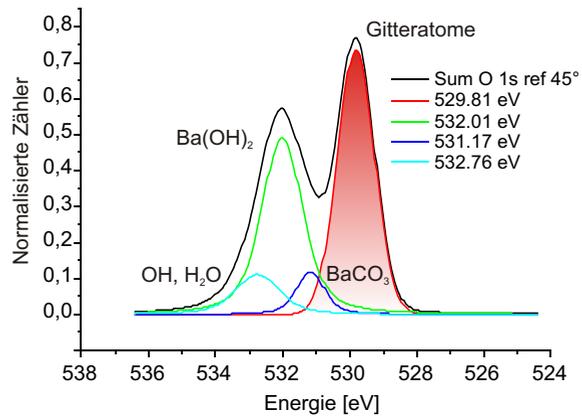


Bild 3.15: Typische XPS Messung der Sauerstoff Grundlinien an BTO Dünnschicht.

# Kapitel 4

## Weiterentwicklung des Rasterkraftmikroskops zur elektrischen Untersuchung hochohmiger Proben

Eine zentrale Rolle für diese Arbeit spielt das Rasterkraftmikroskop (AFM). Es wird zur lokalen elektrischen Charakterisierung der Bariumtitanat Proben eingesetzt. Aus den elektrischen Eigenschaften dieser Materialklasse ergeben sich jedoch einige Schwierigkeiten: Die Perowskite gehören zu den nichtleitenden Materialien. Daher ist, wie es in diesem Kapitel noch ausgeführt wird, eine elektrische Charakterisierung mit handelsüblichen Messsystemen nur eingeschränkt möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher erhebliche Modifikationen an einem AFM vorgenommen, so dass das AFM durch Verbesserungen und neue Messmethoden besser auf die Untersuchungen von Perowskite angepasst ist. Dieses Kapitel wird auf die Neuentwicklungen und Erweiterungen eingehen und einen Blick auf die Schwierigkeiten richten, die mit der Charakterisierung von elektrischen Eigenschaften auf der Nanometer- Skala einhergehen. Parasitäre Effekte und Messartefakte werden näher beleuchtet, denn nur wenn das Messsystem bekannt ist, kann eine qualifizierte Charakterisierung erfolgen.

## 4.1 Messen der elektrischen Leitfähigkeit mit einem Rasterkraftmikroskop

Wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, besitzt das AFM den Vorteil, dass nur die mechanischen Eigenschaften des *Cantilevers* zum Scannen der Oberfläche benötigt werden. Ob der *Cantilever* jedoch leitfähig ist, spielt dabei zunächst keine Rolle. Daher ist es möglich, gleichzeitig zur Topographie, auch die lokalen elektrischen Eigenschaften der Probe aufzunehmen, wenn der *Cantilever* elektrisch leitend ist. Hierzu stehen eine Vielzahl an leitenden *Cantilevern* zur Verfügung. Für diese Arbeit wurden hauptsächlich Pt- bedampfte *Cantilever* eingesetzt. Es gibt aber auch andere leitende *Cantilever* wie z. B. Diamant- *Cantilever*, Rh- bedampfte *Cantilever* und viele mehr. Näheres zu den elektrischen Eigenschaften des *Cantilevers* findet sich im folgenden Abschnitt.

### 4.1.1 Die AFM- Spitze als Nanosonde

Es ist leicht ersichtlich, dass die Qualität und Aussagekraft von Leitfähigkeitsmessungen mit dem Wissen um die Eigenschaften des Messsystems einhergehen. Eine belastbare Aussage über die nanoskopischen Eigenschaften ist nur durch genaues Wissen um das Messwerkzeug möglich. Gerade die elektrische Charakterisierung mit einem *Cantilever* als Messsonde wirft da besondere Fragen auf. Es ist zu klären, wie ortsselektiv eine Messung sein kann. Außerdem treten durch die reduzierten Abmessungen und die kleinen Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche neue Fehlerquellen auf. So kann nicht immer davon ausgegangen werden, dass der elektrische Kontakt von der Probenverschmutzung unabhängig ist.

#### 4.1.1.1 Feldverteilung unter der polarisierten AFM- Spitze

Die elektrische Charakterisierung von Nanostrukturen macht es notwendig, die Probe mit einer entsprechend kleinen Elektrode zu kontaktieren. Dabei hat allerdings die Größe der Elektrode einen negativen Einfluss [44]. Wie leicht nachzuvollziehen ist, nehmen die Streufelder am Rand der Elektrode

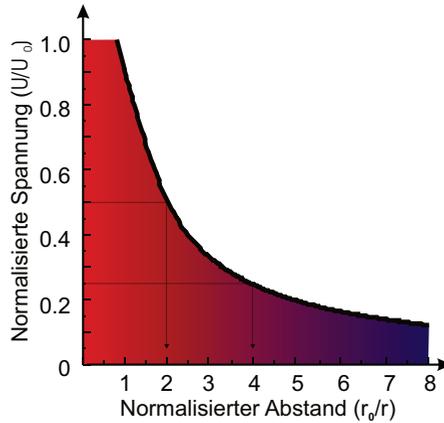


Bild 4.1: Potentialverlauf unter einer Elektrode als Funktion des Elektrodenradius.

mit abnehmender Elektrodengröße zu. Je näher sich der Elektrodenradius einem Punktkontakt nähert, desto stärker kann man von einem Radialfeld sprechen. Für ein isotropes Material kann die Potentialdifferenz  $\Delta U$  zwischen einem sphärischen Kontakt des Radius  $r_0$  mit einem Potential  $U_0$  und einem Punkt P im Abstand  $r$  durch

$$\Delta U = U_0 \left(1 - \frac{r_0}{r}\right) \quad (4.1)$$

bestimmt werden [81] und führt zu einem Potential von

$$\frac{U}{U_0} = \frac{r_0}{r} \quad (4.2)$$

am Punkt P. Dieser Verlauf ist in Bild 4.1 dargestellt. Der Bereich, in dem 50 % des Potentials abfällt ist eingetragen und entspricht dem Durchmesser des Kontakts. 75 % des Potentials fallen hiernach in einem Bereich von  $4 \cdot r_0$  ab. Der Einsatz von runden Kontakten beeinflusst diese Abhängigkeit hierbei nicht [43]. Dies ermöglicht die Messung lokaler Größen wie  $\sigma$ ,  $\epsilon$  und  $d_{ij}$ . Der einzig limitierende Faktor ist also die Größe der Elektrode. Die Spitze eines *Cantilevers* ist aber genau eine solche Nano-Sonde, mit der folglich die Messungen durchgeführt werden können.

## 4.1.1.2 Einfluss von Physi- und Chemisorbaten auf die Messung

Aktuelle Arbeiten und eigene Untersuchungen zeigen, dass bei elektrischer Charakterisierung im AFM die Oberflächen durch Physisorbate und Chemisorbate verunreinigt sind [45,104]. Diese Verunreinigung kann als parasitäre Kapazität bzw. parasitärer Widerstand zwischen der Probe und dem Cantilever angesehen werden (vgl. Bild 4.2) und hat zur Folge, dass die angelegten oder anliegenden Spannungen zum Teil an dieser Impedanz abfallen. Es stellt sich somit die Frage, wie es möglich ist, eine Probe im AFM möglichst präzise zu vermessen. Dazu ist eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung der Schmutzschicht notwendig.

Photoelektronenspektroskopie (XPS) Messungen mit  $Al_{K\alpha}$ -mono Anregung haben gezeigt, dass die Bariumtitanat (BTO) Proben, hergestellt mit der Chemical Solution Deposition (CSD) Methode, global stöchiometrisch sind. Allerdings können außerdem verschiedene Valenzen von Titan (+4 und +3),

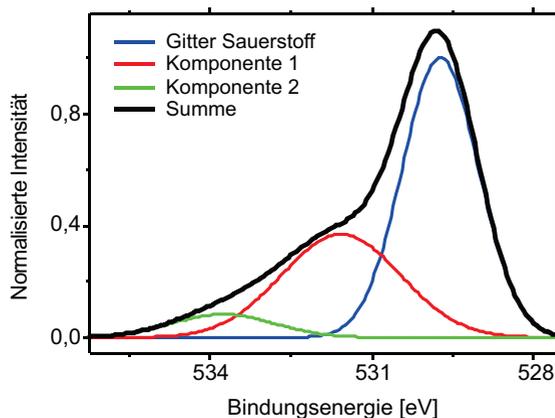
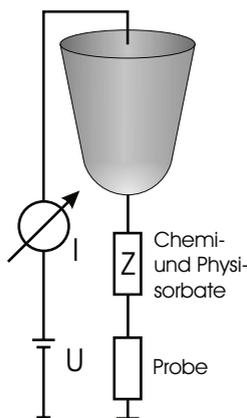


Bild 4.2: Schematische Darstellung der parasitären Impedanz zwischen dem *Cantilever* und der Probe.

Bild 4.3: XPS Messungen von Sauerstoff 1s Linien mit zusätzlichen Komponenten. Komponente 1 wurde als Referenz zur Berechnung der Bindungsenergien genutzt (vgl. [104]).

wie auch Teile mit 2p Charakter beobachtet werden [139]. Auf der anderen Seite, zeigt ein  $BaTiO_3$  Einkristall eine perfekte elektronische Struktur. Damit möglichst definierte Ausgangsbedingungen herrschen, werden im Fol-

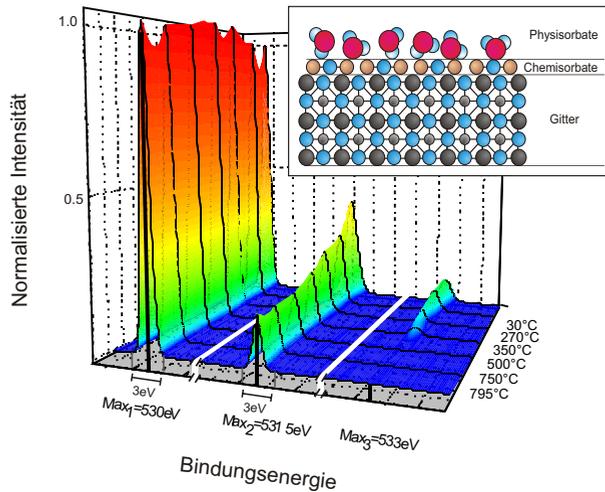


Bild 4.4: Reduktion von Physi- und Chemisorbaten durch thermische Behandlung der Probe unter Vakuum. Beobachtet durch XPS Messungen an  $\text{BaTiO}_3$  [104]. Das Bild rechts oben zeigt das  $\text{BaTiO}_3$  Kristallgitter mit an der Oberfläche liegenden Chemi- und Physisorbaten.

genden die Verunreinigungen auf einem  $\text{BaTiO}_3$  (100)<sub>pc</sub> beidseitig epipolierten (rms  $\approx$  2 nm) Einkristall der Größe 5 mm  $\times$  5 mm  $\times$  1 mm durchgeführt. XPS Messungen an dieser Probe zeigen zwei zusätzliche Komponenten. Bild 4.3 zeigt die Messung der Sauerstoff 1s Linie wobei drei verschiedene Linien unterschieden werden können: Zum einen der Gittersauerstoff von  $\text{BaTiO}_3$  mit einer Bindungsenergie von 529,8 eV und zwei zusätzlichen Linien bei 531,5 eV (Komponente 1) und 533,8 eV (Komponente 2). Dabei kann entsprechend [58] die Komponente 1 als chemisorbiertes  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}_2$  und die Komponente 2 als physisorbiertes  $\text{OH}$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  identifiziert werden. Untersuchungen unter verschiedenen Winkeln konnten bei Raumtemperatur nachweisen, dass sich die Komponente 2 auf der Oberfläche des Kristalls befindet. Ein einfacher Querschnitt dieses Aufbaus ist aus Bild 4.4 (rechts oben) ersichtlich. *In situ* XPS Messungen zeigen, dass bei Temperaturen von über 350 °C  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{OH}$  komplett verschwunden sind. Die Kohlenstoff 1s Linien zeigen bei Raumtemperatur drei verschiedene Kompo-

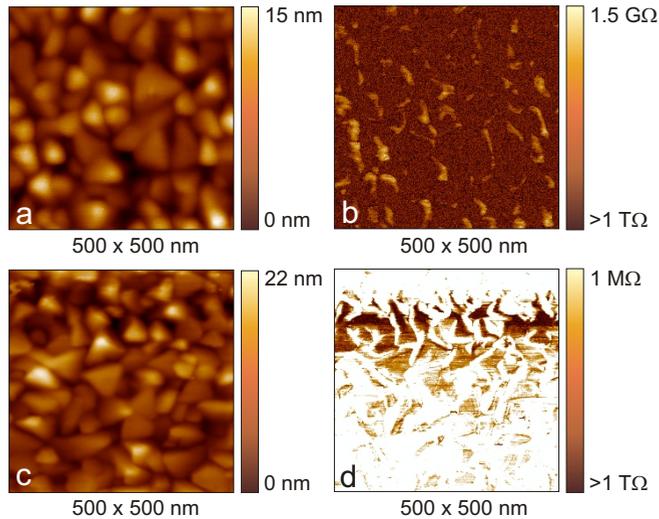


Bild 4.5: Leitfähigkeitsuntersuchungen an platinieren Silizium Wafern: a) Topographie und b) Strom an Luft, c) Topographie und d) Strom nach dem Ausheizen unter Hochvakuum.

nenten ( $E_1 = 290,1 \text{ eV}$ ,  $E_2 = 288,8 \text{ eV}$ ,  $E_3 = 286,6 \text{ eV}$ ). Nach thermischer Desorption bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  verschwanden die zwei Komponenten mit den höheren Energien, so dass nur  $E_3$ , wenn auch stark reduziert, übrig bleibt. Das Erhitzen unter Ultra Hoch Vakuum (UHV) bis hin zu  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  und anschließendes Kühlen bewirkt keine Änderungen, ein kurzes Aussetzen der Probe an Atmosphäre jedoch sorgt für eine erneute Physisorbat-Schicht [99, 100, 104]. Eindrucksvoll wird in Bild 4.5 klar, wie gravierend der Einfluss des Schmutzfilms ist. Die Messungen zeigen Topographie und Leitfähigkeitsuntersuchungen an platinieren Silizium Wafern. Es war zu erwarten, dass aufgrund der gut leitenden Platinoberfläche eine hervorragende Leitfähigkeit zu beobachten ist. Statt dessen ist die Leitfähigkeit mäßig. Erst nach der Desorption der Verschmutzungsschicht kann eine um den Faktor 1000 bessere Leitfähigkeit nachgewiesen werden.

Auch wenn die Kohlenstoff 1s Linien darauf hinweisen dass selbst nach der thermischen Behandlung noch immer Chemisorbate vorhanden sind, zeigt sich dennoch, dass die Untersuchung im AFM unter UHV Bedingungen nach

thermischer Desorption die bestmögliche Voraussetzung für die elektrische Charakterisierung schafft.

#### 4.1.2 Hochempfindliche Strom-Spannungswandler für Signale mit hochohmigen Quellwiderständen

Eine der wichtigsten Komponenten bei der Messung der Leitfähigkeit von Perovskiten ist der verwendete Strom-Spannungswandler. Dadurch, dass diese Materialien zu den Nichtleitern [118] zählen, bilden sie eine echte Herausforderung für die Strom-Spannungswandler. Aufgrund ihrer Geschwindigkeit, der guten Rauscheigenschaften und ihrer Flexibilität werden als Strom-Spannungswandler vor allem die sog. *Virtual Ground* Verstärker verwendet [150, 151]. Eine Prinzipschaltung ist in Bild 4.6 dargestellt. Zentrales

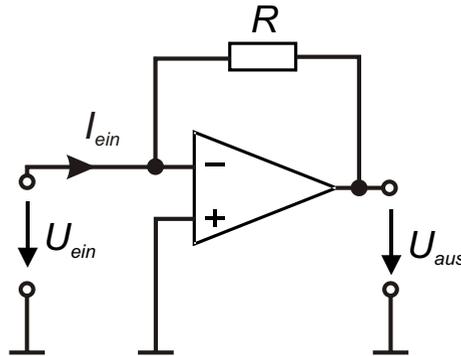


Bild 4.6: Prinzipschaltbild eines *Virtual Ground* Verstärkers. Der Widerstand  $R$  bestimmt die Verstärkung, der Operationsverstärker in großen Teilen die Bandbreite des Systems.

Glied ist ein Operationsverstärker, welcher über den Widerstand  $R$  zurück gekoppelt ist. Der in den Eingang fließende Strom fällt, da er nur zu geringen Teilen in den Operationsverstärker fließen kann, über den Widerstand ab. Die sich dadurch ergebende Stromverstärkung ist durch

$$U_{aus} = -RI_{ein} \quad (4.3)$$

gegeben [151]. Aufgrund der extrem niedrigen Ströme, die bei der Messung von Perowskiten zu erwarten sind, muss der Rückkoppelwiderstand  $R$  recht hoch gewählt werden. Bei Strömen von unter einigen  $\mu\text{A}$  sind Widerstände von  $100\text{ G}\Omega$  keine Seltenheit. Diese hohen Widerstände bedeuten aber immer auch eine Reduktion der Bandbreite, da durch sie ein schneller Ladungsaustausch nicht möglich ist. Das AFM unterliegt immer einer thermischen Drift, so dass der *Cantilever* nur für kurze Zeit genau auf einer Stelle ruht. Damit aber die Messzeit für einen Scan der Leitfähigkeit nicht zu groß wird und damit die thermische Drift des AFMs zunehmend an Einfluss gewinnt, werden Strom-Spannungswandler benötigt, die sowohl bei kleinsten Strömen eine hohe Bandbreite wie auch eine hohe Genauigkeit aufweisen.

#### 4.1.2.1 Bekannte Verstärker

Für den Aufbau des Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskop (LC-AFM) wurden verschiedene handelsübliche Strom-Spannungswandler evaluiert. Einer der besseren in Bezug auf Bandbreite bei kleinen Strömen ist z. B. der Verstärker 1211 der Firma Ithako. Er ist seit langem am Markt und findet weiten Einsatz. Zur Bestimmung der Bandbreite wurde eine Spannungsquelle verwendet, die über einen  $100\text{ G}\Omega$  Widerstand einen sinusförmigen Strom ausgibt. Dieser Strom wird an den Eingang des Strom-Spannungswandlers gelegt und dessen Ausgang mit dem Eingangssignal als Lissajous-Figur dargestellt. Die Messungen für  $1\text{ Hz}$ ,  $10\text{ Hz}$  und  $20\text{ Hz}$  sind in Bild 4.7 dargestellt. Bildet die Kurve im Fall von  $1\text{ Hz}$  noch eine nahezu gerade Linie, so zeigt die Kurve ab der Messung bei  $10\text{ Hz}$  eine deutliche Aufweitung.

Dieser Verstärker würde also für eine Messung ca.  $1\text{ s}$  pro Messpunkt, bei  $256 \times 256$  Punkten also  $65536\text{ s}$  bzw. ca.  $18\text{ h}$  benötigen. Damit aber eine sinnvolle Messung möglich ist, muss diese nach  $10\text{ min}$ , spätestens  $30\text{ min}$  abgeschlossen sein. Dies entspricht dann einer Bandbreite von mindestens  $200\text{ Hz}$ . Dabei bleibt noch zu berücksichtigen, dass eine Perowskitprobe leicht einen Widerstand von mehr als  $100\text{ G}\Omega$  hat. Damit also das LC-AFM für Perowskite eingesetzt werden kann, muss ein deutlich schnellerer Strom-Spannungswandler gefunden werden.

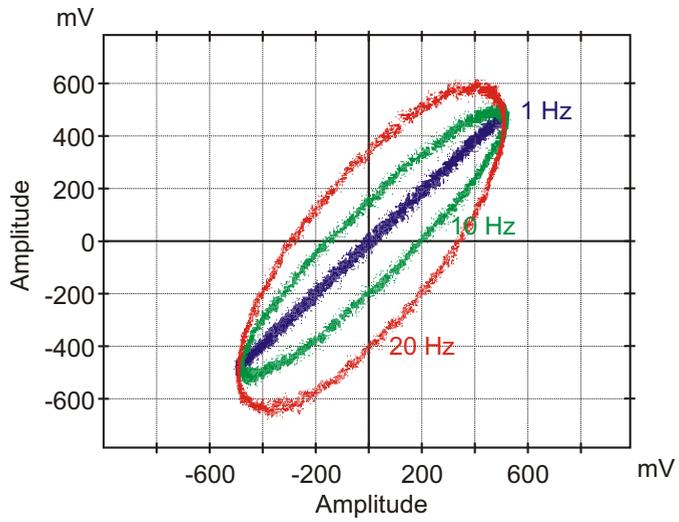


Bild 4.7: Lissajous- Figuren eines Ithaco 1211, aufgenommen an einer ac-Quelle mit 100 GΩ Quellwiderstand.

## 4.1.2.2 Schneller Strom-Spannungswandler für hochohmige Quellen

Da am Markt keine geeigneten Verstärker gefunden werden konnten, die sowohl kleinste Ströme verstärken können, als auch eine hohe Bandbreite bei

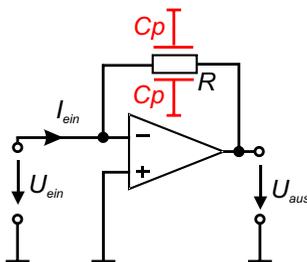


Bild 4.8: Prinzipschaltbild eines *Virtual Ground* Verstärkers mit parasitärer Kapazität ( $C_p$ ) des Rückkoppelwiderstandes  $R$ .

hochohmigen Proben haben, wurde ein neuartiger Strom-Spannungswandler entwickelt, der durch geschickten elektronischen Aufbau diese Fähigkeiten bereitstellt.

Wie schon erwähnt begrenzt der Rückkoppelwiderstand die Bandbreite, da er in der Schaltung des Elektrometers nicht rein resistiv, sondern auch kapazitiv wirkt. Er wirkt so, als läge noch eine parasitäre Kapazität parallel zum eigentlichen Widerstand. In Bild 4.8 ist die parasitäre Kapazität schematisch dargestellt.

Die Rückkoppelimpedanz, welche aus Rückkoppelwiderstand und seiner parasitären Kapazität gebildet wird, reduziert sich mit steigender Frequenz des Stromsignals. Dieser Zusammenhang ist in Bild 4.9 dargestellt. Durch die Reduktion des Rückkoppelwiderstandes reduziert sich die Bandbreite. Messungen mit niedrigen Strömen und hoher Frequenz sind somit nicht möglich. Lösung bildet hier das Triaxial-Prinzip. Durch geschicktes Einbringen eines zusätzlichen Widerstandsmaterials entlang des eigentlichen Widerstands kann parallel ein gleicher Potentialverlauf erzielt werden (s. Bild 4.10). Dieser Widerstand sollte eine höhere Leitfähigkeit haben, damit der Potentialausgleich möglichst schnell erfolgen kann. Da die parasitäre Kapazität aber nur wirksam werden kann, wenn es eine Potentialdifferenz gibt, ist diese - im

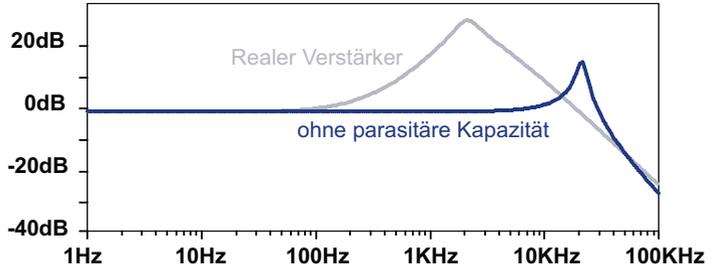


Bild 4.9: Frequenzverhalten eines realen Strom-Spannungswandlers aufgrund einer parasitären Kapazität.

Idealfall - somit unwirksam. Resultat ist dann ein Strom-Spannungswandler, der ohne Probleme eine hohe Bandbreite auch an sehr hochohmigen Quellen erzielen kann. Zur Verdeutlichung ist in Bild 4.11 das Vorgehen schematisch dargestellt. Dabei ist wichtig, dass sowohl der Rückkoppelwiderstand, als auch der Kompensationswiderstand durch einen Treiber auf gleichem Potential gehalten werden.

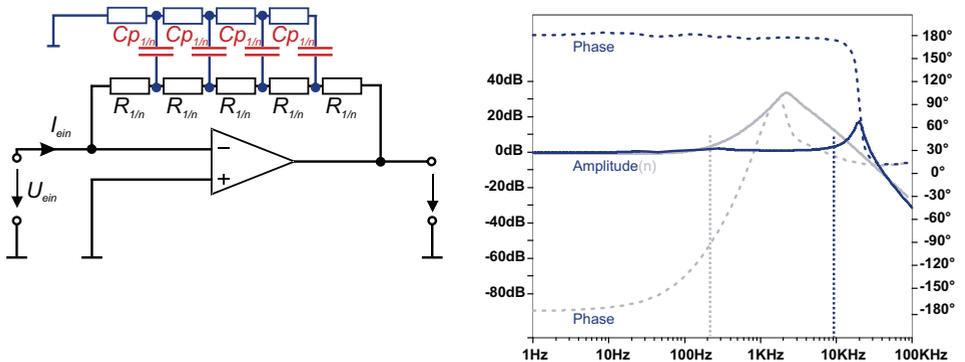


Bild 4.10: Prinzipschaltbild des kompensierten Strom-Spannungswandlers mit Simulation des Amplituden- und Phasenganges.

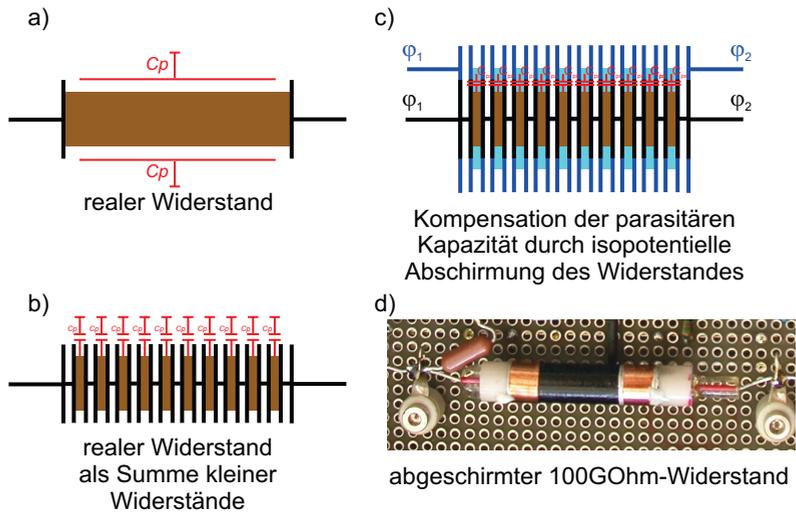


Bild 4.11: Schematische Darstellung der isopotentiellen Abschirmung.

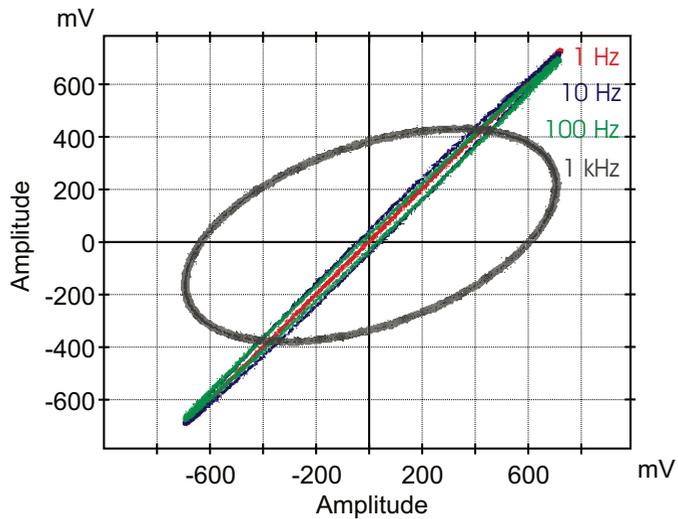


Bild 4.12: Lissajous- Figuren des neu entwickelten Strom-Spannungswandlers, aufgenommen an einer ac-Quelle mit 100 G $\Omega$  Quellwiderstand.

In Bild 4.12 sind Messungen der Bandbreite anhand von von Lissajous- Figuren am neu entwickelten Strom-Spannungswandler dargestellt. Die ac-Quelle hatte einen  $100\text{ G}\Omega$  Quellwiderstand und dennoch konnte noch bei  $100\text{ Hz}$  eine gerade Linie aufgenommen werden. Eine sinnvolle LC-AFM Messung ist somit bei einer Scangröße von  $256 \times 256$  Punkten noch in ca. einer viertel Stunde möglich.

### 4.1.3 Erweiterung eines kommerziellen AFMs zur elektrischen Untersuchung von Perowskiten

#### 4.1.3.1 Einschränkungen bei herkömmlichen AFMs

Kommerzielle AFMs werden vorrangig für die Untersuchung der Topographie verwendet. Allerdings bieten sie häufig einige Schnittstellen, durch die eine Erweiterung möglich ist. Untersuchungen bei Hochspannung oder hohen Temperaturen sind meist nicht vorgesehen. Dies sind aber Betriebsmodi, die bei der Untersuchung von Perowskiten die Einsatzmöglichkeit erweitern. So ermöglicht die Verwendung von höheren Anregungsspannungen die Charakterisierung der Leitfähigkeit von Einkristallen, da die Ströme angehoben werden. Eine Charakterisierung bei verschiedenen Temperaturen kann weiterhin die Eigenschaften über Phasengrenzen hinweg bestimmen.

#### 4.1.3.2 Erweiterung der Cantileverhalterung

Handelsübliche AFMs verfügen über interne Verstärker zur Strommessung. Diese bedienen meist einen Bereich bis herunter zu einigen nano Ampere. Proben, die damit vermessen werden können, haben einen Widerstand von maximal einigen zehn  $\text{G}\Omega$ . Hierbei werden an das Material des Cantileverhalters bzgl. der elektrischen Isolation keine besonderen Ansprüche gestellt. Die Untersuchung von Perowskiten jedoch verlangt aufgrund der hohen inneren Widerstände einen Isolator, der einen deutlich höheren Widerstand hat als die Probe, da ansonsten der Strom zu nicht unerheblichen Anteilen über die Cantilever-Halterung abfließen kann und damit die Messung empfindlich verfälscht würde. Weiterhin ist es, wie oben ausgeführt, notwendig einen speziellen Strom-Spannungswandler einzusetzen. Dies erfordert allerdings den

exklusiven Zugang zum *Cantilever* als Messspitze.

Damit der Messaufbau diesen Ansprüchen genügt, wurde eine spezielle *Cantilever*- Halterung entworfen, die einen externen elektrischen Zugang zum *Cantilever* gewährt und außerdem die notwendig hochohmige Isolation gewährleistet. Da die Halterung auch unter Hoch Vakuum (HV) genutzt werden soll, wurde ein spezieller Zwischenring entworfen, der die elektrische Kontaktierung der Halterung unter Vakuum gewährleistet. Zur Isolation der Halterung wurde aufgrund seiner thermischen Eigenschaften  $\text{AlO}_2$  verwendet.  $\text{AlO}_2$  ist thermisch in einem weiten Temperaturbereich stabil. Damit ist die Halterung auch für Temperaturmessungen zu verwenden.

#### 4.1.3.3 Erweiterung der Probenhalterung

Die Probenhalterung des Jeol JSPM-4210, welches für die meisten Messungen dieser Arbeit verwendet wurde, ist weder auf Temperaturmessungen noch auf Messungen mit hohen Spannungen ausgelegt. Die angebotene Halterung mit eingebauter Heizung zeigt leider starke Schwächen durch die Einkopplung externen Rauschens von der Spannungsquelle für die Heizung. Dies liegt daran, dass aufgrund mangelnder elektrischer Verbindungen die Masse sowohl

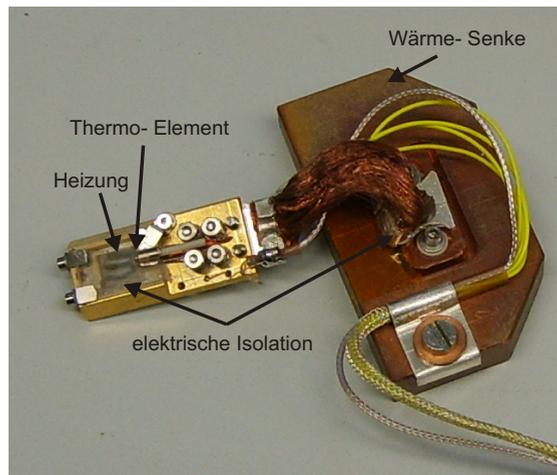


Bild 4.13: Ansicht der Probenheizung mit Temperatur-Senke und elektrischer Isolation.

für die Heizung wie auch die elektrische Anregung verwendet wird. Auch

der Temperaturbereich ist mit max. 200 °C geringer, als für die anstehenden Messungen notwendig.

Aus diesen Gründen wurde eine neue Halterung konzipiert, mit der ein Heizen der Probe auf über 300 °C unter HV möglich sein soll. Da die Mechanik des AFMs nicht geändert werden sollte, damit das Gerät zum bestehenden AFM kompatibel bleibt, wurde eine Heizung in die Standard- Probenhalterung integriert. Die Herausforderung war hierbei, dass die Abmessungen für die Heizung mit 6 mm x 6 mm x 2 mm (BxLxH) sehr gering sind und der Steuer-Piezo unter der Probenhalterung nicht heißer als 100 °C werden darf. Die Heizung wurde durch einen dünnen Heizdraht realisiert, der auf externe Anschlüsse geführt wird. Dazu wurde die Probenhalterung ein wenig verlängert. Damit der Aktor keinen Schaden nimmt, wurde eine Wärme-Senke so angeschlossen, dass die Halterung nach unten hin auf maximale 100 °C gehalten werden kann. Bild 4.13 gibt einen Eindruck des Aufbaus.

Messungen unter HV bei Temperaturen von Raumtemperatur bis hin zu 300 °C sind somit auch für hochohmige Proben möglich.

## 4.2 Messen des Oberflächenpotentials mit dem Rasterkraftmikroskop

Die elektrische Leitfähigkeit kann nicht nur, wie im vorigen Kapitel, durch die direkte Messung des Stroms bestimmt werden. Eine mögliche, weitere Methode ist die Vermessung des sich zwischen zwei Planarelektroden einstellenden Potentials über dem Zwischenraum zwischen den Elektroden. Hierdurch kann eine Art laterale Auflösung der elektrisch leitenden Bereichen erzielt werden. Die hierzu notwendigen Elektroden werden planar (s. Bild 4.14, in einem geringen Abstand zueinander auf der zu untersuchenden Dünnschicht aufgebracht. Diese Dünnschicht kann günstigerweise auf ein nichtleitendes Substrat aufgebracht sein.

### 4.2.1 Anforderungen bei der Messung von Perowskiten

Kapitel 3.1.3.2.2 führt aus, dass die bedeutende und bisher vorrangig verwendete Methode der Oberflächenpotentialmessung, die Kelvin Probe Force Microscope (KFM), bei der Charakterisierung von Perowskiten aufgrund der Abhängigkeit von der Austrittsarbeit nicht sinnvoll verwendet werden kann. Es liegt daher nahe, die Verwendung eines Elektrometers für diesen Einsatzzweck zu prüfen. Bild 4.14 zeigt schematisch, wie der *Cantilever* eine Probe, an der über zwei Elektroden ein elektrisches Feld angelegt wird, scannt. Der hierbei wirksame Quellwiderstand bildet sich aus der Summe der zwischen Elektrode und *Cantilever* liegenden Körnern. Er kann zu einigen  $T\Omega$  bestimmt werden und bildet mit der Eingangskapazität des Elektrometers einen Tiefpass [71]. Handelsübliche Elektrometer besitzen Eingangskapazitäten von einigen Piko-Farat, was eine minimale Messzeit pro Punkt von einigen Sekunden bedeuten würde. Da aber bei einem AFM-Scan typisch  $256 \times 256 = 65536$  Punkte gerastert werden, wird die Messzeit extrem lang, was aufgrund der thermischen Drift der Geräte nicht akzeptabel ist. Die Entwicklung eines optimierten Elektrometers mit extrem niedriger Eingangskapazität ist also notwendig.

Neben der Eingangskapazität des Elektrometers wirkt auch die Kapazität des Aufbaus negativ auf die Bandbreite der Messung ein. Dies kann durch die Verwendung einer triaxialen Abschirmung der Messleitungen reduziert

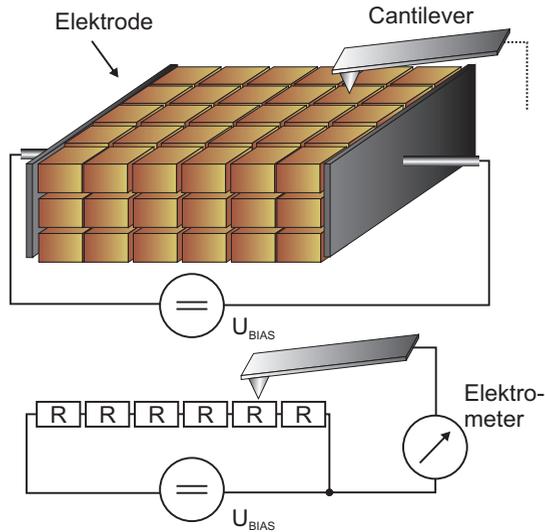


Bild 4.14: Modell eines Oberflächenpotential-Scans.

werden, es bleibt aber zu prüfen, ob nicht auch die Kapazität des *Cantilevers* durch eine solche Abschirmung kompensiert werden muss.

### 4.2.2 Die parasitäre Kapazität des Cantilevers

Die Geschwindigkeit, mit der eine elektrometrische Messung durchgeführt werden kann, hängt, wie oben erwähnt, vor allem von der parasitären Kapazität ab, die ab der Elektrode geladen werden muss. Eine Ursache für diese Kapazität ist die Messleitung zum Verstärker. Diese kann durch ein Triaxialkonzept unwirksam gemacht werden. Eine weitere Quelle ist hierbei jedoch der *Cantilever* und dessen Halterung. Es stellt sich die Frage nach der Größe dieser Kapazität und deren Einfluss auf die Messung.

Eine erste grobe Abschätzung der Kapazität des zur Probe geeigneten *Cantilevers* kann durch eine analytische Formel unter Vernachlässigung des Streufeldes bestimmt werden. Diese Kapazität kann mit der Gleichung 4.4 berechnet werden. Hierbei ist  $\alpha$  der Winkel zwischen dem *Cantilever* und der Probeno-

berfläche.

$$C(x) = \frac{\int_A \vec{D} dA}{\int_0^{d_a} \vec{E} dy} = \frac{\varepsilon_0 W_a}{\tan \alpha} \ln \left( \frac{\tan \alpha \cdot L_a + d_a}{d_a} \right) \quad (4.4)$$

$\vec{D}$  ist hierbei der Vektor der dielektrischen Verschiebungsdichte,  $\vec{E}$  der Feldvektor des elektrischen Feldes  $W_a$  die Breite des *Cantilever* - Arms,  $L_a$  deren Länge und  $d_a$  der Abstand des *Cantilever* Endes zur Probenoberfläche. Bild 4.15 zeigt diese Anordnung.

Der *Cantilever* kann in zwei Teile aufgeteilt werden: zum einen der verhältnismäßig große Halter mit der Länge  $L_h$  (s. Bild 4.15, anhand dessen der

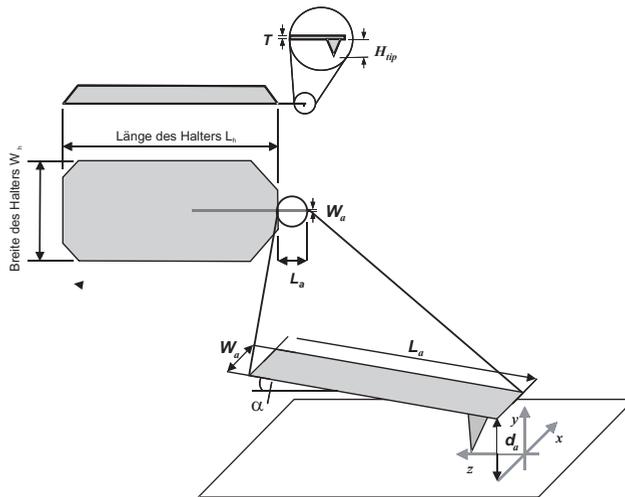


Bild 4.15: Geometrie eines AFM *Cantilevers* über der Probenoberfläche [106].

*Cantilever* im Aufbau des AFM fixiert wird, und der kleine Arm mit der Länge  $L_a$ , der die eigentliche Spitze an dessen Ende trägt. Die Gleichung kann für beide Teile getrennt verwendet werden, indem verschiedene Werte für die Längen- und Breitenparameter wie auch den Abstand  $d_a$  zur Oberfläche verwendet werden.

Zur genaueren Berechnung eines planaren Kondensators kann die Methode

der konformen Abbildung herangezogen werden. Die Lösung mit dieser Technik berücksichtigt zusätzlich auch das Streufeld. Diese Vorgehensweise geht auf die Bestimmung des Streufeldes eines Plattenkondensators durch Maxwell (1831-1879) zurück.

$$z = x + jy = \frac{d}{\pi} (w + 1 + \exp(w)) \quad (4.5)$$

Bei Verwendung dieser Gleichung kann das absolute elektrische Feld in der  $w$ -Ebene zu

$$|\vec{E}| = \frac{U}{d} \frac{1}{\sqrt{1 + \exp(2u) + 2 \exp(u) \cos(v)}} \quad (4.6)$$

bestimmt werden. Für einen konstanten Abstand  $v = \pi/2$  zwischen den Elektroden kann die Kapazität anhand eines Doppelintegrals bestimmt werden. Dieses Integral kann dann mit mathematischen Programmen für verschiedene Abstände  $d_a$  zwischen Probe und Ende des *Cantilever*- Arms gelöst werden.

$$C = 2 \cdot \varepsilon_0 \int_0^{L_a} \int_{-W_a/2}^{\infty} \frac{1}{\tan(\alpha)z + d_a} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \exp\left(\frac{2\pi x}{\tan(\alpha)z + d_a} - 2\right)}} dx dz \quad (4.7)$$

Der Vergleich der Ergebnisse der analytischen Lösung und der Lösung durch konforme Abbildungen wie auch als weitere Lösung die einer Finite Elemente Methode (FEM) Simulation ergeben, dass es signifikante Unterschiede zwischen der analytischen Gleichung, die das Streufeld vernachlässigt und den beiden anderen Methoden gibt (vgl. Bild 4.16). Für einen Abstand  $d_a = 10 \mu\text{m}$  beträgt die Abweichung schon 43 % und steigt mit zunehmendem Abstand. Vergleichbare Ergebnisse wurden für die beiden anderen Lösungen gefunden. Hierbei wurde für alle Methoden die eigentliche Spitze des *Cantilever* nicht berücksichtigt.

Die Bestimmung des Beitrags der Spitze im Verhältnis zum Rest des *Cantilevers* wurde anhand einer FEM Simulation durchgeführt, da eine analytische Lösung aufgrund der komplizierten geometrischen Gegebenheiten nicht einfach zu erreichen ist. Diese Untersuchungen wurden anhand des kommerziellen Finite- Elemente- Programms ANSYS durchgeführt [106]. Ein dreidimensionales Halbmodell des *Cantilever* Arms mit einer Armlänge von

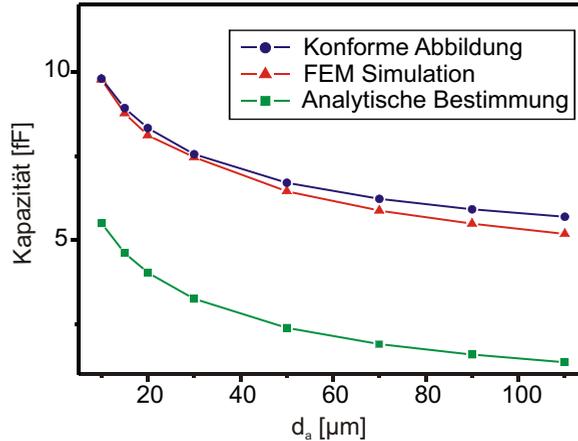


Bild 4.16: Verschiedene Ansätze der Simulation der parasitären *Cantilever* Kapazität [106].

Abstand von der Unterseite		Parasitäre Kapazität	
$d_a/[\mu\text{m}]$	$d_{tip}/[\mu\text{m}]$	$C_{mitSpitze}/[\text{fF}]$	$C_{ohneSpitze}/[\text{fF}]$
10.0	1.9	2.3	2.3
9.0	0.9	2.41	2.36
8.5	0.4	2.49	2.44
8.2	0.1	2.55	2.49

Tabelle 4.1: Simulierter Einfluss der *Cantilever* - Spitze auf die parasitäre Kapazität [106].

$L_a = 50 \mu\text{m}$ , einer Spitzenhöhe von  $H_t = 10,05 \mu\text{m}$  einem Spitzenradius von  $50 \text{ nm}$  und einem Abstand des Endes des *Cantilever* Arms zur Oberfläche von  $d_a = 10 \mu\text{m}$  diente hierfür als Grundlage. Darauf basierend wurden die Kapazitäten für verschiedene Abstände der Spitze von der Oberfläche im Bereich von  $100 \text{ nm}$  bis zu  $1,9 \mu\text{m}$  berechnet. Die Verteilung des elektrischen Potentials und die der Ladung auf den Elektroden wurde bestimmt, woraus die Kapazität berechnen lässt. Es ist aus Tabelle 4.1 ersichtlich, dass der Beitrag der Spitze zur gesamten Kapazität vernachlässigt werden kann. Selbst für sehr kleine Abstände zur Probe bleibt der Einfluss der Spitze unbedeutend.

Bild 4.17 zeigt die Ergebnisse der Gesamtkapazität. Diese wird vom Winkel zwischen Probe und *Cantilever* wie auch dem Abstand zur Probe beeinflusst. Diese Berechnungen zeigen, dass die Kapazität des Arms und der Spitze mit

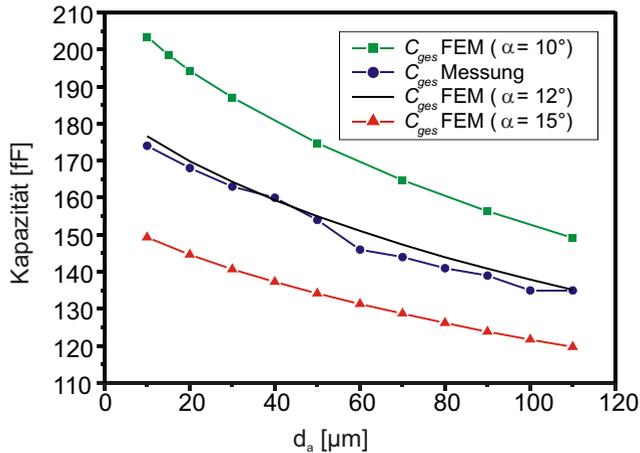


Bild 4.17: Simulation und Messung der Kapazitätsabhängigkeit vom Verkippungswinkel des *Cantilever* [106].

Werten von 2,3 fF bis 2,55 fF sehr klein sind. Sie führen für eine Quellwiderstand von  $1 \text{ T}\Omega$  zu einer Zeitkonstante von wenigen Millisekunden. Somit reicht es für das Abschirmungskonzept völlig aus nur den Halter des *Cantilever* zu berücksichtigen. Eine etwaige Modifikation des *Cantilever* selbst, wodurch eine Triaxialabschirmung bis zur Spitze ermöglicht würde ist nicht nötig. Dies bedeutet, dass es ausreicht die Halterung für den *Cantilever* zu modifizieren. Diese sollte mit einer doppelten Abschirmung versehen werden, so dass das Triaxalkonzept für die Abschirmung bis zum Halter des *Cantilever* Anwendung findet.

### 4.2.3 Hochempfindliche Elektrometerverstärker für Signale mit hochohmigen Quellwiderständen

Wie bereits ausgeführt, hängt die Machbarkeit elektrometrisch zu messender Oberflächenpotentiale erheblich von den Eigenschaften des verwendeten Elektrometers ab. Hierbei spielen Bandbreite, Genauigkeit und Rauschverhalten eine besondere Rolle. Die Bandbreite ist allerdings von vorrangigem Interesse, da diese die maximal erreichbare Messzeit beschränkt. Messungen im AFM unterliegen nämlich immer einer thermischen Drift und dürfen daher nicht beliebig lang sein, um die Messung nicht zu beeinflussen. Bei der Su-

che nach einem geeigneten Elektrometer sollte also besonderer Wert auf die Bandbreite des Verstärkers in Bezug auf hochohmige Proben gelegt werden.

#### 4.2.3.1 Bekannte Elektrometer

Elektrometer sind mit die ersten Messgeräte zum Nachweis von Elektrizität [149]. Frühe Instrumente wie das Fadenelektrometer (1786) nach Abraham Bennet (1750-1799) oder das Braun'sche Elektrometer (1887) nach Karl Ferdinand Braun (1850-1918) sind Vertreter dieser Art. Sie basieren auf der elektrostatischen Abstoßung und sind für dynamische Messungen ungeeignet.

Moderne Elektrometer sind mit Halbleitern aufgebaut und sind in Bezug auf Bandbreite den traditionellen Elektrometern weit überlegen. Hier sind der endliche Eingangswiderstand und die nicht zu vernachlässigende Eingangskapazität die limitierenden Faktoren, gerade in Bezug auf die bei dieser Arbeit zu vermessenden hochohmigen Proben. Handelsübliche Elektrometer besitzen Eingangskapazitäten von einigen Picofarad und Eingangswiderstände von bis zu  $10^{16} \Omega$  [71].

Widerstände, die zwischen Messsignal und Masse eingefügt sind, erzeugen einen Offsetstrom, der - gerade an hochohmigen Proben - einen Spannungsabfall hervorruft. Anhand der Spannungsteiler- Regel kann die messbare Spannung  $V_m$  für eine Probe mit  $R_q = 1T \Omega$  und einem Elektrometer mit einem Eingangswiderstand von  $R_E = 10^{16} \Omega$  zu

$$V_m = V_s \cdot \left( \frac{R_E}{R_E + R_q} \right) = 1 V \cdot \left( \frac{10^{16} \Omega}{10^{16} \Omega + 10^{12} \Omega} \right) = 999,9 mV \quad (4.8)$$

bestimmt werden. Hierbei ist  $V_s$  die Sollspannung, die an dem Elektrometer angelegt wird. Es zeigt sich also, dass dieser Fehler durchaus zu vernachlässigen ist.

Anders sieht es mit der Eingangskapazität aus. Da die Scans im AFM üblicherweise nicht länger als eine halben Stunde benötigen sollten, muss das Elektrometer auch so ausgelegt werden, dass die Bandbreite hierzu ausreichend ist. Während eines Scans werden z.B. 256 x 256 Punkte gemessen, was einer Frequenz von 36,4 Hz entspricht. Damit eine Genauigkeit von 99,3 % erreicht wird, muss mit der fünffachen Frequenz also 182 Hz abgetastet werden

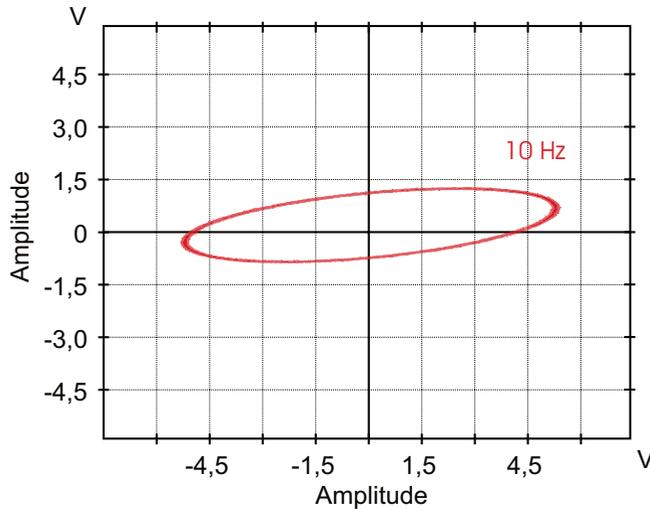


Bild 4.18: Lissajous Figuren eines handelsüblichen Elektrometerverstärkers, aufgenommen an einer ac-Quelle mit  $100 \text{ G}\Omega$  Quellwiderstand.

können [96]. Anhand der Formel für einen Tiefpass kann aus dem Quellwiderstand  $R_q = 1 \text{ T}\Omega$  und der Eingangskapazität  $C_E$  die Grenzfrequenz  $f_g$  bzw. die maximale Eingangskapazität zu

$$f_g = \frac{1}{2\pi R_q C_E} \Leftrightarrow C_E = \frac{1}{2\pi f_g R_q} = \frac{1}{2\pi \cdot 10 \text{ Hz} \cdot 1 \text{ T}\Omega} = 874 \text{ aF} \quad (4.9)$$

bestimmt werden. Wird die Grenzfrequenz mittels Nyquist-Kriterium auf  $2f_g$  gesetzt und ein Quellwiderstand von  $100 \text{ G}\Omega$  angenommen, bestimmt sich die maximale Eingangskapazität zu  $44 \text{ fF}$ . Kommerzielle Elektrometer scheiden hier also aus, da deren Eingangskapazität deutlich unter der Anforderung liegt [96]. Dies verdeutlicht auch Bild 4.18, welches die Lissajous-Figur eines handelsüblichen Elektrometers zeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Bandbreite schon bei einem Quellwiderstand von  $100 \text{ G}\Omega$  und einer Frequenz von  $10 \text{ Hz}$  überschritten ist. Ein Elektrometer mit ausreichender Bandbreite würde hier eine im  $45^\circ$ -Winkel verlaufende gerade Linie zeigen.

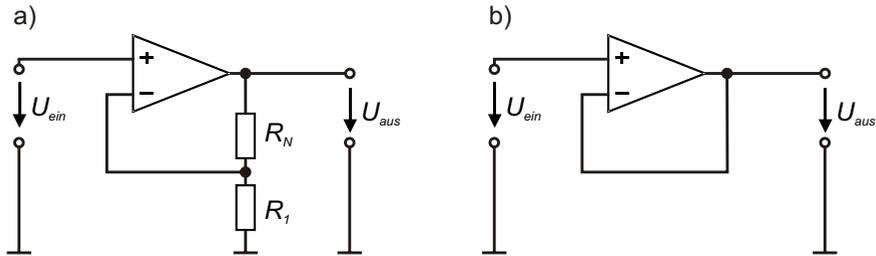


Bild 4.19: a) Prinzip eines nichtinvertierenden Verstärkers. b) Impedanzwandler

#### 4.2.3.2 Elektrometer mit elektronisch kompensierter Eingangskapazität

Wie bereits in Kapitel 4.2.3.1 ausgeführt, ist es für die Oberflächenpotentialmessung notwendig ein Elektrometer zu entwickeln, welches sich durch eine deutlich reduzierte Eingangskapazität auszeichnet. Dazu ist es hilfreich erst einmal die Grundschaltung und die Einflussfaktoren näher zu betrachten.

**4.2.3.2.1 Der nichtinvertierende Verstärker** Bild 4.19 a) zeigt die Prinzipschaltung eines nichtinvertierenden Verstärkers. Das Rückkoppelnetzwerk  $R_N, R_1$  stellt die Verstärkung  $A$  ein. Sie bestimmt sich zu

$$A = \frac{U_{aus}}{U_{ein}} = \frac{1}{k} = 1 + \frac{R_N}{R_1}. \quad (4.10)$$

Wählt man  $R_N = 0$  und  $R_1 = \infty$ , so erhält man die Verstärkung  $A = 1$ , den so genannten Spannungsfolger oder Impedanzwandler [151].

**4.2.3.2.2 Eingangswiderstand des nichtinvertierenden Verstärkers** Zur Berechnung des resultierenden Eingangswiderstands des nichtinvertierenden Verstärkers dient das Ersatzschaltbild Bild 4.20. Aufgrund der Gegenkopplung fällt am Widerstand  $R_D$  nur die sehr geringe Spannung

$$U_D = \frac{U_{aus}}{A_D} = \frac{U_{ein}}{g} \quad (4.11)$$

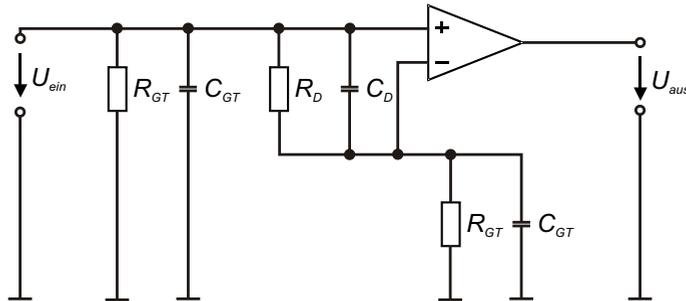


Bild 4.20: Realer Operationsverstärker mit Gleichaktwiderstanden  $R_{GT}$ / Kapazitäten  $C_{GT}$  sowie Differenzeingangswiderstand  $R_D$ / Kondensator  $C_D$ .

ab. Wobei  $g$  die Schleifenverstärkung ist und sich zu

$$g = kA_D \quad (4.12)$$

berechnet. Damit beträgt der Strom durch den Widerstand nur  $\frac{U_{ein}}{gR_D}$ . Also wird der resultierende Differenzeingangswiderstand aufgrund der Gegenkopplung um den Faktor  $g$  heraufgesetzt. Entsprechend lässt sich der Eingangswiderstand zu

$$R_{ein} = \frac{\Delta U_{ein}}{\Delta I_{ein}} = gR_D \parallel R_{GT} \approx R_{GT} \quad , \text{ da } gR_D \gg R_{GT} \text{ ist,} \quad (4.13)$$

bestimmen. Damit ist der Eingangswiderstand maßgeblich vom Gleichspannungswiderstand des Operationsverstärkers bestimmt, der meist einen um einige Dekaden größeren Widerstandswert besitzt als der Differenzwiderstand. Da somit der resultierende Eingangswiderstand sehr groß ist, wird diese Art der Gegenkopplung auch als *Elektrometergegenkopplung* bezeichnet.

**4.2.3.2.3 Eingangskapazität des nichtinvertierenden Verstärkers** Die Eingangskapazitäten eines realen Operationsverstärkers sind von seinem inneren Aufbau abhängig und können nicht direkt verändert werden. Bei Elektrometerschaltungen sind allerdings nur die zwei Gleichaktkapazitaten  $C_{GT}$  schaltungsbestimmend, da die Differenzeingangskapazitat  $C_d$  ähnlich wie der Differenzeingangswiderstand durch die Gegenkopplung kompensiert wird.

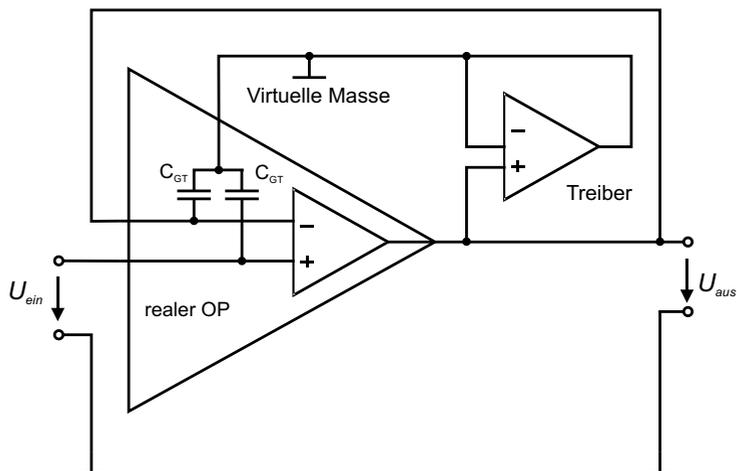


Bild 4.21: Prinzip-Schaltung eines Elektrometers mit elektronisch kompensierter Eingangskapazität.

Handelsübliche Elektrometeroperationsverstärker haben wenige pF Eingangskapazität. So besitzt der AD549 von Analog Devices oder auch der OPA128 von Burr Brown eine Differenzeingangskapazität von 1 pF und eine Gleichtakt-Eingangskapazität von 800 fF für den AD549 bzw. 2 pF für den OPA128.

**4.2.3.2.4 Aufbau eines Elektrometers mit reduzierter Eingangskapazität** Bei näherer Betrachtung des realen Operationsverstärkers zeigt sich, dass die wirksame Eingangskapazität von den Gleichtaktkapazitäten bestimmt wird (vgl. Kapitel 4.2.3.2.3). Eine Möglichkeit, diese Kapazitäten unwirksam werden zu lassen, ist die Verwendung des Triaxialkonzepts [71]. Nun wird dieses Konzept eigentlich beim Einsatz von Messleitungen und Ähnlichem verwendet, kann aber auch in abgewandelter Form zur Reduktion der Gleichtaktkapazität verwendet werden. Hierzu muss die virtuelle Masse des Elektrometerverstärkers immer entsprechend dem Eingangssignal angepasst werden. Dies kann dadurch geschehen, dass die gesamte Versorgungsspannung des als Impedanzwandler geschalteten Operationsverstärkers *schwimmend* ausgeführt

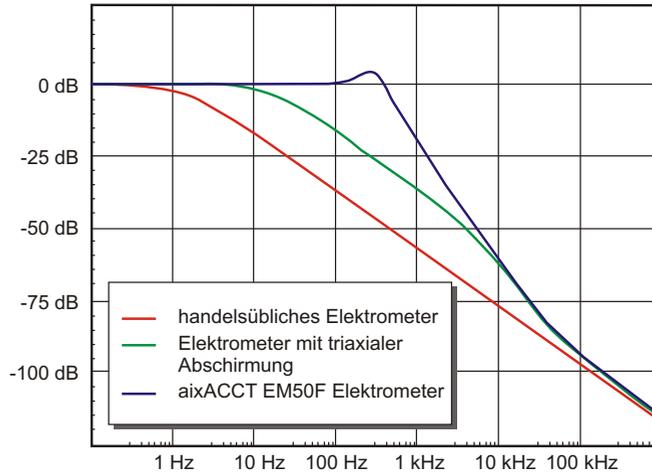


Bild 4.22: Vergleich der Simulationsergebnisse verschiedener Elektrometer. Das Messsignal wurde über einen Quellwiderstand von  $1\text{ G}\Omega$  angelegt.

wird. Hierzu wird der Ausgang des Elektrometers auf einen weiteren Verstärker, den Treiber, geschaltet, welcher wiederum die Versorgungsspannung und das Potential für die triaxiale Abschirmung generiert. In Bild 4.21 ist dieses Prinzip dargestellt. Bei einer realen Schaltung würde man die virtuelle Masse dadurch verschieben, dass die Eingangsspannungen entsprechend *schwimmend* ausgeführt sind.

Zur genaueren Analyse der Schaltung wurde diese am Computer simuliert und mit denen anderer Elektrometer verglichen. In Bild 4.22 ist dieser Vergleich zu sehen. Klar ist die Erhöhung der Bandbreite durch den Einsatz von triaxialer Abschirmung der Messleitung und letztendlich durch die elektronische Kompensation der Eingangskapazität des Elektrometers zu erkennen. Der Aufbau eines Elektrometers mit diesem Funktionsprinzip bestätigt die Simulationen. Dieser ist mittlerweile bei der Firma aixACCT Systems als aixACCT EM50F erhältlich. In Bild 4.23 ist die Lissajous Figur für den Elektrometerverstärker, der das Signal einer Quelle mit dem Quellwiderstand von  $100\text{ G}\Omega$  verstärkt, zu sehen. Die Eingangskapazität, die aus diesen Messungen bestimmt wurde, liegt bei  $50\text{ fF}$ . Anhand eines einfachen Experiments

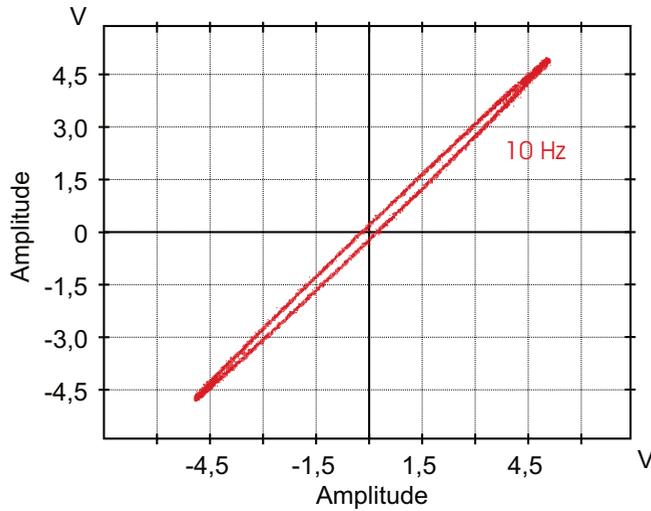


Bild 4.23: Lissajous Figuren des neu entwickelten Elektrometerverstärkers, aufgenommen an einer ac-Quelle mit  $100\text{ G}\Omega$  Quellwiderstand.

kann die Brauchbarkeit des Verstärkers für die Verwendung bei der Messung des Oberflächenpotentials von hochohmigen Proben nachgewiesen werden. Als Versuchsprobe dient eine  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschicht mit zwei parallelen Elektroden, die in einem sehr engen Abstand zueinander liegen. Wird nun nur eine der beiden Elektroden auf ein definiertes Potential gelegt, so sollte ein Elektrometer mit einem ausreichend großen Eingangswiderstand keinen Potentialabfall hervorrufen. Anhand Bild 4.24 ist zu erkennen, dass das an die obere Elektrode angelegte Potential von  $5,0\text{ V}$  genau dem Potential entspricht, das über dem Spalt und der anderen Elektrode gemessen wurde. Damit kann dieser Verstärker für die Messung des Oberflächenpotentials von Perowskiten herangezogen werden.

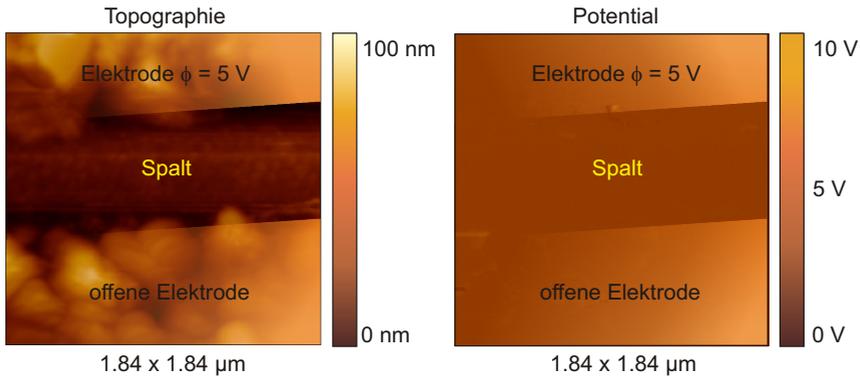


Bild 4.24: Kontroll-Messung: obere Elektrode liegt auf einem Potential von 5 V, die untere Elektrode ist offen. Das sich einstellende Potential liegt beim Scan bei 4,8 V.

## 4.2.4 Erweiterung des Rasterkraftmikroskops

### 4.2.4.1 Das Triaxialkonzept für den Einsatz im AFM

Damit die parasitär wirkende Kapazität zwischen *Cantilever* und Masse für die Messung keine Rolle spielt und die Messgeschwindigkeit nicht negativ beeinflusst, wird für alle elektrometrischen Messungen das in [71] vorgeschlagene Triaxialkonzept verwendet. Hier erhält die Signalleitung eine zusätzliche Abschirmung, die nicht auf Massepotential, sondern auf einem dem Messsignal gleichen Potential gehalten wird. Da die Messungen unter HV ausgeführt werden sollen, muss der obere Teil der Messkammer verändert werden. Der eigentliche Aufbau sah eine Glaskuppel vor, durch die kein Zugriff auf die Justier-Räder der Photo-Diode möglich ist. Da aber die Messungen unter HV über längere Zeit durchgeführt werden müssen, muss es eine Möglichkeit geben, diese Einstellungen auch unter HV vorzunehmen. Dazu wurde der gesamte obere Teil der Messkammer neu konstruiert und mechanische und elektrische Durchführungen vorgesehen. Der neue Aufbau ermöglicht jetzt einen senkrechten Blick von oben auf die Probe, wie auch den üblichen Blick schräg von der Seite. Damit kann der *Cantilever* besser an der gewünschten Stelle auf der Probe positioniert werden. Die elektrischen Durchführungen geben genug Raum, dass die triaxial geschirmten Leitungen bis zum *Cantilever* und zur Probe reichen. Eine spezielle Halterung an der Rückseite der

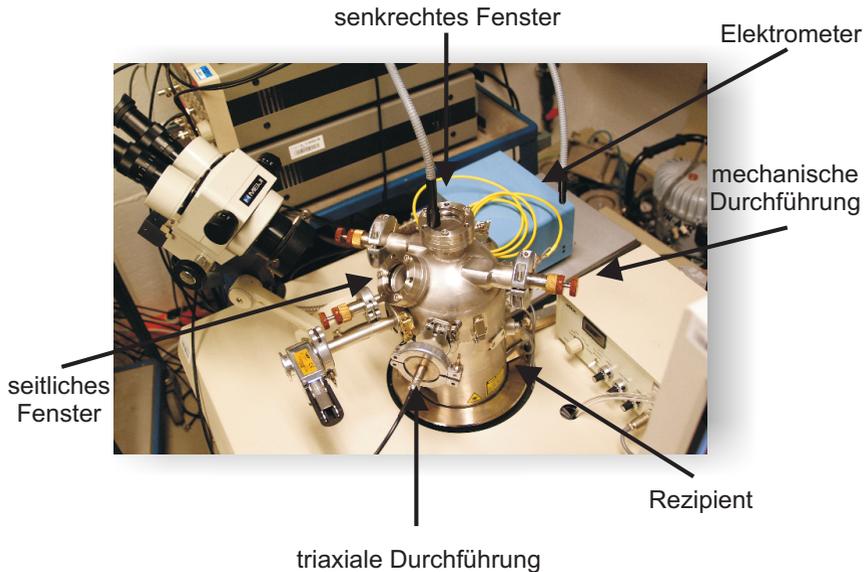


Bild 4.25: Neuer Aufsatz für den Rezipienten. Der neue Aufbau hat Anschlüsse für die triaxiale Durchführung der Messsignale, zur Bedienung der mechanischen Stelleinrichtungen des AFM und optimierte Fenster zur genauen optischen Justierung der Probe.

Konstruktion ermöglicht, dass der Elektrometerverstärker so nah wie möglich an die Probe herangebracht werden kann, was eine deutliche Reduktion des Rauschens zur Folge hat. Bild 4.25 zeigt die Neukonstruktion montiert auf dem Jeol JSPM4210. Ebenso sind die Zusatzbeleuchtung von oben, die Verkabelung und das Elektrometer im Bild zu sehen.

#### 4.2.4.2 Erweiterung der Cantileverhalterung

Die Berechnungen in Kapitel 4.2.2 haben gezeigt, dass lediglich die triaxiale Abschirmung der *Cantilever*- Halterung nicht aber die des Arms und der Spitze notwendig ist, was den Aufbau der neue zu konstruierenden *Cantilever*- Halterung erheblich erleichtert. Zur Realisation der triaxialen Abschirmung sowie der elektrischen Kontaktierung, wurde eine Isolationsebene unterhalb des *Cantilevers* eingefügt, die oberseitig elektrisch leitfähig beschichtet wurde, um das *Cantilever*- Potential abzugreifen. Der Cu-Block unterhalb dieser

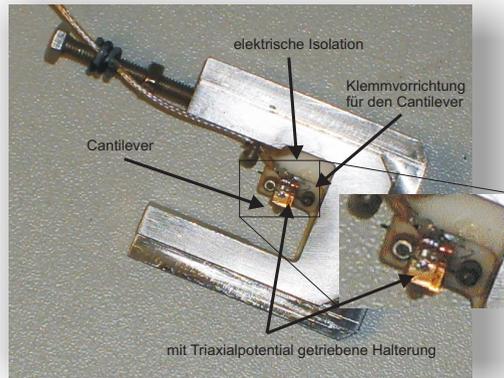


Bild 4.26: Cantilever-Halterung mit triaxialer Abschirmung.

Konstruktion wurde mit dem Triaxial-Schirm der Zuleitung verbunden und damit auf Signal-Potential gehalten. Oberhalb des *Cantilevers* wurde ein dünnes isolierendes Plättchen in die Klemmvorrichtung eingebaut, mit der der *Cantilever* gehalten wird. Die Oberseite dieses Plättchens ist wieder elektrisch leitfähig beschichtet und auf Triaxial-Potential gelegt (vgl. Bild 4.26).

#### 4.2.4.3 Erweiterung der Probenhalterung

Eine besondere Herausforderung ist die Modifikation der Probenhalterung, da sie auf sehr kleinem Raum eine elektrische Isolation vom AFM realisieren, gleichzeitig aber auch die elektrische Kontaktierung der Planar-Elektroden berücksichtigen muss. Damit kein zusätzlicher Nebenschlusswiderstand durch die Probenhalterung in den Aufbau eingebaut wird, wurde anhand von Tabelle 4.2 Saphir als Isolationswerkstoff ausgesucht. Er hat einen sehr großen Volumenwiderstand von  $10^{16} - 10^{18} \Omega\text{cm}$  und ist dabei im Vergleich zu Teflon, welches einen vergleichbaren Widerstand hat, thermisch und mechanisch stabil. Die Probenhalterung wurde somit auf einem dünnen Saphir-Plättchen aufgebaut. Die elektrischen Kontakte wurden durch mechanisch gut belastbare Metall-Streifen realisiert, die auf dem Plättchen aufgeklebt wurden. Die Elektroden auf der Probe selbst wurden dann durch kleine Gold- oder Platin-Drähte mit den Kontakten verbunden.

<i>Material</i>	<i>Volumen- widerstand</i> [ $\Omega\text{cm}$ ]	<i>Hygro- skopie</i>	<i>piezo- elektrische Effekte</i>	<i>Tribo- elek- trische Effekte</i>
Saphir	$10^{16}$ – $10^{18}$	+	+	0
Teflon © PTFE	$> 10^{18}$	+	-	-
Polyethylen	$10^{16}$	0	+	0
Polystyrol	$> 10^{16}$	0	0	-
Kel-F ©	$> 10^{18}$	+	0	-
Keramic	$10^{14}$ – $10^{15}$	-	0	+
Nylon	$10^{13}$ – $10^{14}$	-	0	-
Glas Epoxide	$10^{13}$	-	0	-
PVC	$5 \cdot 10^{13}$	+	0	0
Glas Phenole	$10^{13}$	-	+	+

Tabelle 4.2: Eigenschaften einiger Isolationswerkstoffe (+), (0) und (-) entspricht gut, normal und schlecht in Bezug auf diese Eigenschaft [71].

### 4.3 Gleichzeitiges Messen der lokalen Leitfähigkeit und der Piezoantwort

Bei der elektrischen wie auch der elektromechanischen Untersuchung von  $\text{BaTiO}_3$  zeigt sich, dass viele makroskopische Materialeigenschaften im nanoskopischen Verhalten begründet sind [3,32,154]. Polykristallines  $\text{BaTiO}_3$  gilt, abgeschieden zu einer Dünnschicht, als nicht-ferroelektrisch [46]. Piezoelektrizitäts Rasterkraftmikroskop (PFM)- Untersuchungen hingegen zeigen, dass diese Schichten dennoch eine piezoelektrische Reaktion zeigen. Eine der möglichen Ursachen könnte eine Abschirmung der Polarisationsladung durch lokale Ströme sein. Zur Untersuchung dieses Phänomens ist es nützlich gleichzeitig den lokalen Strom wie auch die lokale Piezoantwort zu messen.

Bild 4.27 zeigt eine schematische Darstellung eines Messaufbaus, mit dem es

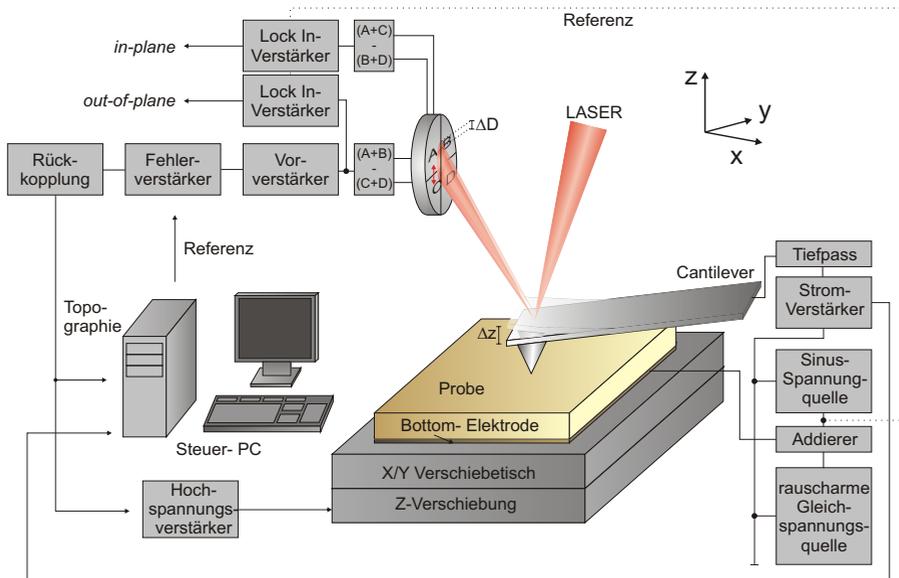


Bild 4.27: Schematischer Aufbau eines Leitfähigkeits und Piezoelektrizitäts Rasterkraftmikroskops (LC-PFM). Eingezeichnet sind zwei Lock-In Verstärker zur Detektierung von *in-plane* und *out-of-plane* piezoelectric response Werten.

möglich ist, LC-AFM- und PFM- Messungen synchron durchzuführen. Im wesentlichen wird der übliche PFM Aufbau dahingehend modifiziert, dass

die eine Elektrode der Probe, die normal auf Masse liegt, jetzt über die virtuelle Masse eines Strom-Spannungswandlers angeschlossen wird. Außerdem besteht das Anregungssignal nun aus zwei Komponenten: zum einen aus dem Sinus-Kleinsignal für die PFM Messung zum anderen aus einer Gleichspannung für die LC-AFM Messung. Damit die Strommessung nicht durch die überlagerte Sinusschwingung gestört wird, kann diese durch einen geeigneten Tiefpass herausgefiltert werden.

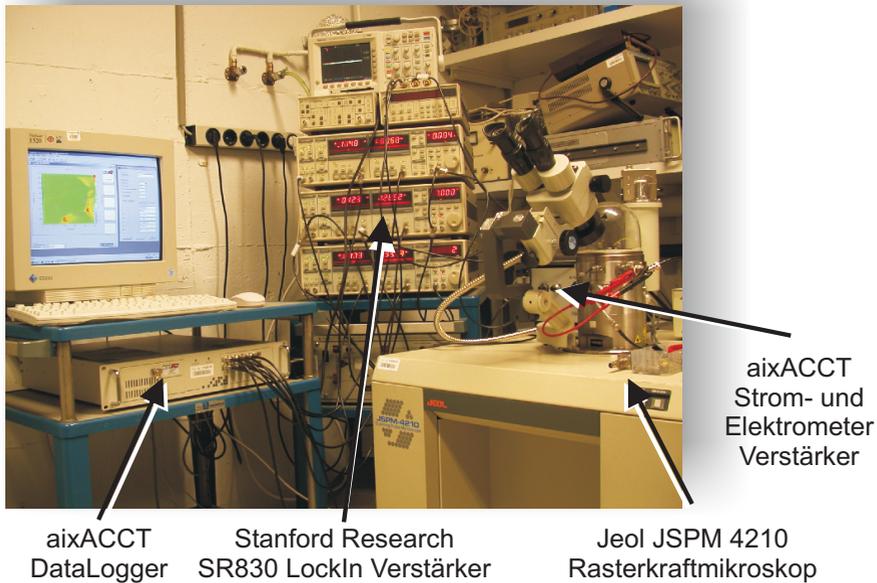


Bild 4.28: Bild des Probeaufbaus eines LC-PFM Systems mit der Möglichkeit synchron *in-plane* und *out-of-plane* piezoresponse wie auch LC-AFM und Elektrostriktion zu messen.

#### 4.3.1 Erweiterung der Messhardware

Aufgrund der zunehmenden Anzahl an Messgrößen werden die Eingangskanäle zur Aufzeichnung analoger Signale während der Messung üblicher AFMs zum Engpass. Das Jeol JSPM4210, das für die Messungen ohne Vakuum und

die Messungen unter HV zum Einsatz kam, verfügt z. B. nur über zwei unabhängige analoge Eingänge. Die Messung zur Untersuchung der Piezoantwort und des Stroms benötigt aber für die *in-plane* und *out-of-plane* Signale jeweils zwei und für den Strom einen weiteren Kanal. Wenn dann noch die erste Harmonische des *out-of-plane* Signals aufgezeichnet werden soll, welche den Reibungswerten entspricht, sind insgesamt sieben analoge Messeingänge

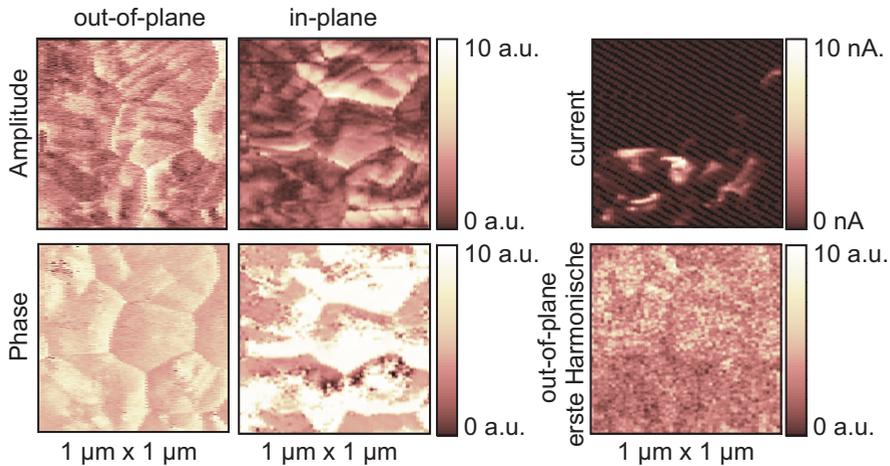


Bild 4.29: Beispielmessung an Lead Titanate (PTO) Nano-Körnern. Hergestellt durch CSD mit einer Verdünnung von 1:100.

notwendig, um die synchron gemessenen Größen auch synchron aufzuzeichnen.

Speziell hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Datenerfassungssystem entwickelt, das diese sieben Kanäle so bereitstellt, dass die Daten direkt als 2D Scan, dem AFM gleich, darstellen kann. Dazu wird neben den analogen Messgrößen ein weiterer Kanal verwendet, der die Anregungsspannung des Steueraktors im Probenhalter aufzeichnet und so die aktuelle Position des *Cantilevers* bestimmt werden kann.

Erste Messungen, welche eine Auswahl der synchron messbaren Materialparameter zeigen, sind in Bild 4.29 zu sehen. Hier sind PTO Nanokörner zu

sehen, die mittels eines CSD Verfahrens mit Verdünnten Precusoren hergestellt wurden.

### 4.3.2 Software zur Datenerfassung und Bearbeitung

Die Aufnahme und Analyse der Daten erledigt eine speziell entwickelte Software, welche die Daten der sieben analogen Eingangskanäle in einem 2D Plot darstellen kann. Durch die Vorgabe von Scangröße und Geschwindigkeit kann die Datenaufbereitung bestmöglich an die Einstellungen des AFMs angepasst werden. Bild 4.30 zeigt eine typische Ansicht des Programms. An der

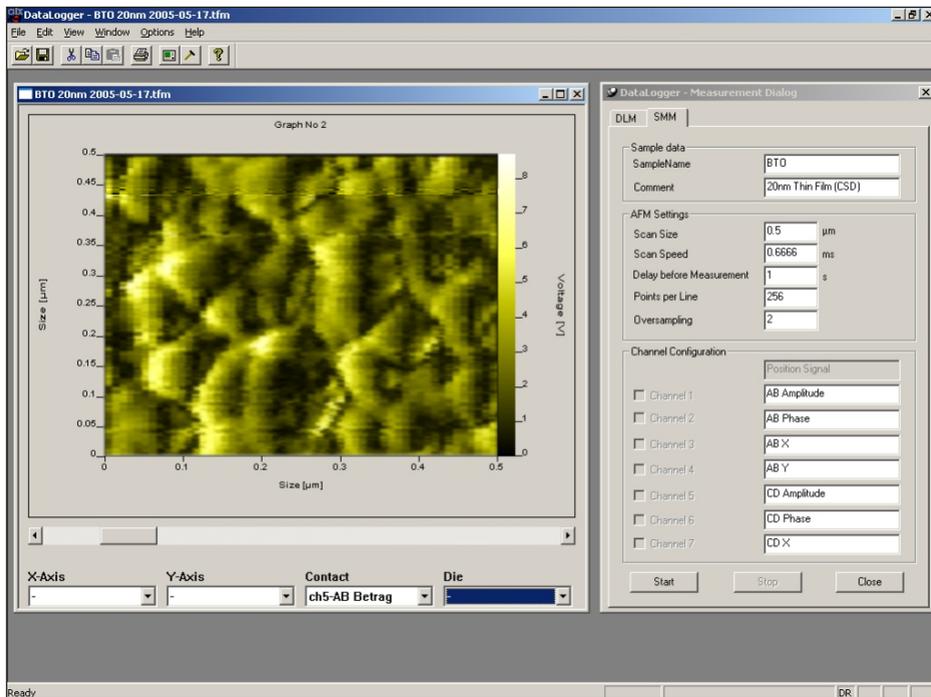


Bild 4.30: Oberfläche der aixACCT DataLogger Software zur Aufnahme von AFM Daten, die im Rahmen dieser Arbeit entstand.

rechten Seite befindet sich der Steuerialog mit den Parametern für die Messung. Hier kann die Zuordnung der Kanäle, eine Beschreibung der Messung und eine Probenbezeichnung angegeben werden. Die Vorgabe von Scangröße,

Scangeschwindigkeit und spezielle Angaben zum Timing sind hier außerdem möglich.

## 4.4 Zusammenfassende Betrachtung der Weiterentwicklungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind viele Messaufbauten entstanden oder erweitert worden. Herausragend ist hier zum einen der modifizierte Strom-Spannungswandler zu nennen, mit dem es möglich ist auch die extrem hochohmigen ternären Oxide, namentlich Bariumtitanat, zu vermessen. Dieser Verstärker erweitert die Möglichkeiten des LC-AFM um ein Vielfaches, da die Bandbreite dieses Verstärkers um ein mehrfaches größer ist, als die bisher verwendeter Verstärker.

Als zweiter Messaufbau ist die elektrometrische Oberflächenpotentialmessung zu nennen. Bisher wurden diese Messungen immer durch indirekte Verfahren im KFM eingesetzt. Erst die Entwicklung eines Elektrometerverstärkers mit einer extremal kleinen Eingangskapazität von 50 fF und einem sehr hohen Eingangswiderstand von  $> 10 \cdot 10^{16} \text{ Ohm}$  macht diese neue Anwendung eines Elektrometers möglich. Damit werden erstmalig direkte Messungen des Oberflächenpotentials mit dem AFM möglich. Handelsübliche Elektrometer haben eine Eingangskapazität von minimal einigen Picofarad oder bestenfalls einigen hundert Femtofarad.

Als letzte große Entwicklung sei hier die Kombination von PFM und LC-AFM genannt. Die Korrelation der Ordnungsparameter Leitfähigkeit und spontane Polarisation machten es notwendig, zu deren Untersuchung eine Messmethode zu entwickeln, wo die gegenseitigen Einflüsse dieser Parameter gemessen werden können. Durch die Entwicklung des LC-PFM ist es nun möglich sowohl lokale, elektrische Leitfähigkeit, wie auch die lokale, piezoelektrische Antwort zu beobachten.



# Kapitel 5

## Anwendung der neuen Charakterisierungsmöglichkeiten auf Bariumtitanat

Die Weiterentwicklung des Messwerkzeugs Rasterkraftmikroskop (AFM), wie es im vorigen Kapitel vorgestellt wurde, eröffnet eine Vielzahl von Möglichkeiten, die Materialeigenschaften von Bariumtitanat (BTO) auf der Nanoskala zu betrachten. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Anwendung der modifizierten und verbesserten Messaufbauten und den dadurch geschaffenen Charakterisierungsmöglichkeiten.

Eine generelle Untersuchung der kristallographischen und elektronischen Struktur leitet dieses Kapitel ein. Diese Messungen bilden eine Grundlage für die sich anschließenden elektrischen Messungen, indem sie Aussagen über die Komposition und den inneren Aufbau der verwendeten BTO Proben machen. Das Auftreten von leitenden Pfaden wird hier genauso berücksichtigt wie die Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaften.

## 5.1 Kristallographische Untersuchungen an Bariumtitanat Dünnschichten mittels Röntgenbeugungsanalyse

Bei der Bewertung der ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften ist es wichtig, eine genaue Kenntnis über die Gittersymmetrien zu haben. Die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) Messung gibt hierbei Aufschluss über die Gitterkonstante in den verschiedenen Raumrichtungen und damit die Ausrichtung der Elementarzellen.

In Bild 5.1 ist ein für die in dieser Arbeit verwendeten BaTiO<sub>3</sub> Dünnschichten typischer XRD Scan dargestellt. Aufgrund der geringen Schichtdicke von 100 nm BaTiO<sub>3</sub> sind die Maxima der Platin Elektrode verhältnismäßig stark ausgeprägt. Diese sind in der Abbildung durch schwarze Pfeile markiert. Die

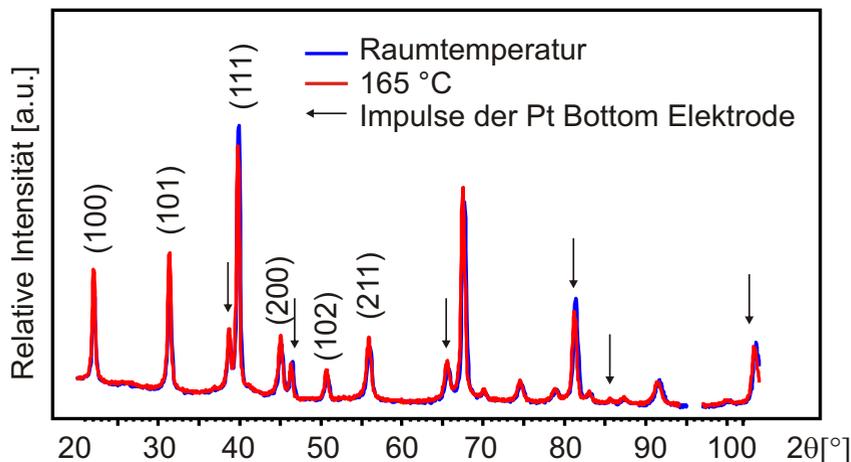


Bild 5.1: XRD-Messungen an einer BaTiO<sub>3</sub> Dünnschicht von 100 nm Dicke.

polykristalline Chemical Solution Deposition (CSD) Dünnschicht zeigt *columnar* gewachsene Strukturen mit verschiedensten Ausrichtungen im Raum. Diese sind an den entsprechenden Maxima in Bild 5.1 beschriftet. Diese Messungen belegen, dass die Schicht keine ausgeprägte Vorzugsrichtung hat. Ausgehend davon, dass die *c*-Achse aus der Schicht heraus zeigt, können *c/a* Werte von unter Eins bestimmt werden. Dies bedeutet, dass eine *in-*

*plane* Ausdehnung und eine *out-of-plane* Kompression für Raumtemperatur vorliegt.

## 5.2 Untersuchungen der elektronischen Struktur von Bariumtitanat Dünnschichten anhand von Photoelektronenspektroskopie

Die chemische Zusammensetzung und die elektronische Struktur des zu untersuchenden Materials helfen die elektrischen Messungen zu bewerten [138, 142, 147]. Treten einzelne Elemente wie z. B. das Titan stärker auf, so können sich leitende Pfade aufgrund des metallisch leitenden Titans ausbilden. Daher wurden die für diese Arbeit verwendeten Materialien sorgfältig durch Photoelektronenspektroskopie (XPS) Messungen auf Stöchiometrie untersucht. Weiterhin kann durch diese Untersuchung gezeigt werden, ob die Oberfläche der Probe *sauber* und damit der elektrische Kontakt gewährleistet ist, oder ob wie in [104] vorgeschlagen eine thermische Vorbehandlung der Probe notwendig wird.

Im folgenden werden die XPS Messungen von BaTiO<sub>3</sub> Dünnschichten einer Dicke von 100 nm gezeigt. Sie können als typisch für die am Lehrstuhl hergestellten BaTiO<sub>3</sub> Dünnschichten angesehen werden, welche weitestgehend für diese Arbeit verwendet wurden. Bei den Messungen sind die Rumpflinien von Barium, Titan und dem am Gitter beteiligten Sauerstoff von besonderem Interesse. Sämtliche Messungen wurden anhand der Wirkungsquerschnitte der K $\alpha$  Linien für Aluminium (1487 eV) entsprechend Scofield et al. [122] bestimmt. Außerdem flossen die Transmissions- Koeffizienten für das verwendete XPS Gerät PHI5700/660 von Physical Electronics bei der Bestimmung mit ein. Es wurden immer die Referenzmessung einer unbehandelten Probe mit den Messungen an thermisch reduzierten wie auch thermisch oxidierten Proben gegenübergestellt.

Die Messungen der O 1s Linien sind in Bild 5.2 dargestellt. Neben dem dominierenden Maximum bei 529,81 eV, welches dem im BaTiO<sub>3</sub> Gitter gebundenen Sauerstoff entspricht, gibt es noch weitere Maxima bei 532,76 eV, 532,01 eV und 531,17 eV. Diese Energien entsprechen den Verbindungen zu Physi- und Chemisorbaten und können vor allem den Verbindungen Ba(OH)<sub>2</sub>, OH, H<sub>2</sub>O sowie BaCO<sub>3</sub> zugeordnet werden [5, 140].

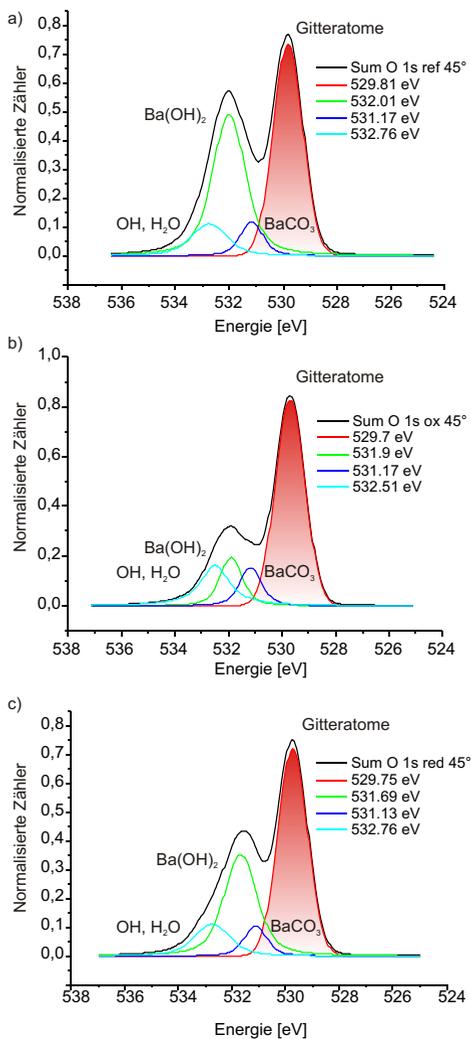


Bild 5.2: XPS-Messungen der O 1s Linien an einer a) unbehandelten, b) oxidierten und c) reduzierten polykristallinen BaTiO<sub>3</sub> Dünnschicht mit einer Dicke von 30 nm.

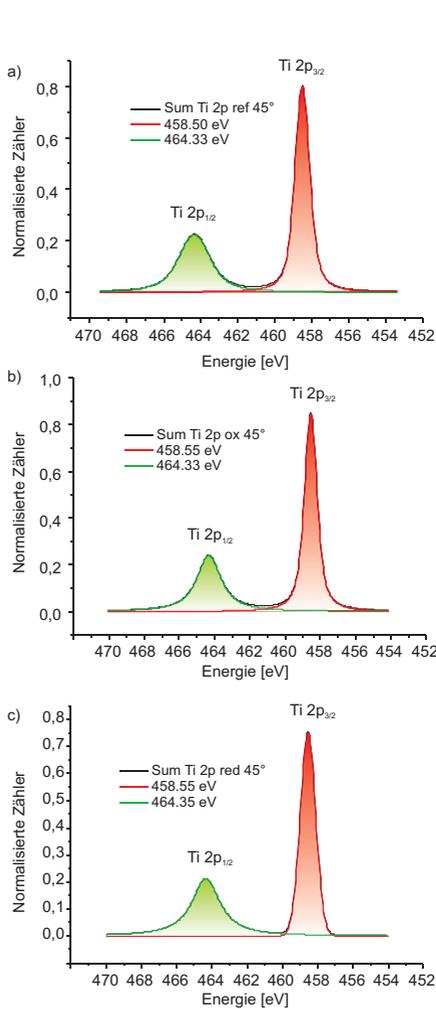


Bild 5.3: XPS-Messungen der Ti 2p Linien an einer a) unbehandelten, b) oxidierten und c) reduzierten polykristallinen BaTiO<sub>3</sub> Dünnschicht mit einer Dicke von 30 nm.

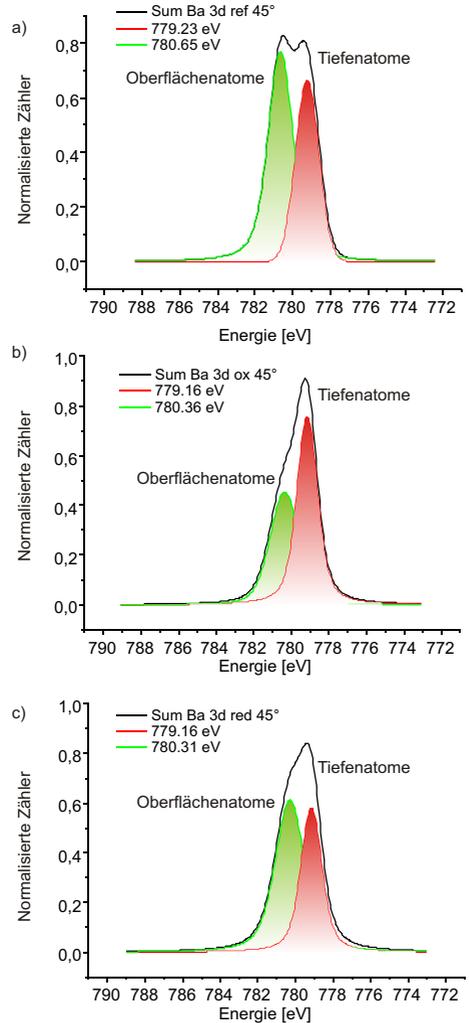


Bild 5.4: XPS-Messungen der Ba 3d Linien an einer a) unbehandelten, b) oxidierten und c) reduzierten polykristallinen BaTiO<sub>3</sub> Dünnschicht mit einer Dicke von 30 nm.

Die Messungen nach Reduktion bzw. Oxidation zeigen vergleichbare Ergebnisse jedoch mit reduzierten Werten für den nicht im Gitter gebundenen Sauerstoff. Vor allem die Verbindungen der Physisorbate sind durch die thermische Behandlung, wie sie in Kapitel 4.1.1.2 vorgeschlagen wurde, deutlich zurückgegangen. Es zeigt sich somit, dass die thermische Vorbehandlung, wie sie oben bereits vorgeschlagen wurde, grundsätzlich notwendig ist und außerdem die Messungen vorzugsweise unter Hoch Vakuum (HV), besser noch Ultra Hoch Vakuum (UHV), durchgeführt werden sollten, damit die Probe nicht durch Verbindungen der Atmosphäre wieder verunreinigt wird.

Bild 5.3 zeigt die Rumpflinien von Titan. Die Form und Ausprägung dieser ist nicht maßgeblich durch die thermische Reduktion bzw. Oxidation beeinflusst. Entsprechend [7, 12, 13, 22] kann abgeleitet werden, dass das Titan vorrangig als  $\text{Ti}^{4+}$  im Gitter gebunden ist. Anders verhält es sich für das Barium, dessen Linien in Bild 5.4 dargestellt sind. Hier nehmen die oberflächennahen Verbindungen zu Lasten der tiefer liegenden Atome ab, was sich auch mit den Beobachtungen der Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS) Messungen aus Kapitel 5.3 deckt.

Die durch die XPS Messungen gefundenen Maxima der Rumpflinien für O 1s (529,81 eV), Ti  $2p_{1/2}$  (464,33 eV), Ti  $2p_{3/2}$  (458,50 eV) und Ba 3d (799,23 eV;780,65 eV) stimmen entsprechend der Messgenauigkeit gut mit den Angaben in der Literatur überein [24, 28, 59, 60, 83, 97, 115].

	Ba/Ti 45°	Ba/Ti 20°
Referenzmessung	1,1315	1,0947
nach Reduktion	1,0022	0,9363
nach Oxidation	1,0549	1,0091

Tabelle 5.1: Verhältnisse zwischen Barium und Titan für verschiedene Probenvorbehandlung. Gemessen an  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschichten der Dicke 30 nm. Die Verhältnisse wurden aus den oben gezeigten XPS Messungen entnommen.

Aus den oben gezeigten Messungen, lässt sich das Verhältnis der beiden Hauptkomponenten Barium zu Titan bestimmen. Hierzu werden die genormten Flächen unter den Maxima integriert und miteinander verglichen. Tabelle 5.1 zeigt die entsprechenden Verhältnisse. Hierbei zeigt die Referenzmessung einen leichten Barium Überschuss, der gegenüber den Messungen nach

Reduktion bzw. Oxidation ausbleibt. Die Messungen wurden unter den Winkeln  $45^\circ$  und  $20^\circ$  durchgeführt und sind in der Tabelle entsprechend zu finden. Sie zeigen, dass grundsätzlich von einem stöchiometrisch ausgewogenem  $\text{BaTiO}_3$  gesprochen werden kann.

### 5.3 Bestimmung der lateralen Verteilung der chemischen Elemente von Bariumtitanat Dünnschichten mittels Sekundärionen Massenspektrometrie

Die elektrischen Eigenschaften von Bariumtitanat Dünnschichten hängen stark von der lokalen Materialkomposition ab. Daher ist es von hohem Interesse zu analysieren, wie sich die Probe an der Oberfläche darstellt. Gerade bei sehr dünnen Schichten ist es außerdem wichtig, ob die Schicht dicht ist, also die Rückseitelektrode überall und flächendeckend mit dem  $\text{BaTiO}_3$  Film bedeckt ist. Daher wurden SIMS Untersuchungen durchgeführt, die das Auftreten von Ba, Ti und Pt analysieren. Pt vor allem, da es als Elektrodenmaterial verwendet wurde.

#### 5.3.1 Lateralverteilung der Elemente gemessen an stöchiometrischen Bariumtitanat Dünnschichten

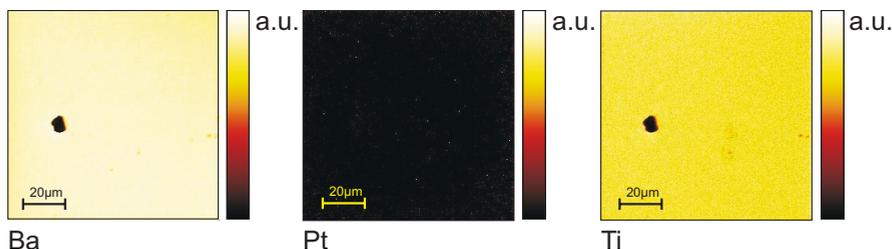


Bild 5.5: SIMS-Messungen an einer  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschicht von 30 nm Dicke ohne Vorbehandlung [20].

Durch die XRD und XPS Untersuchungen wurde sicher gestellt, dass die Proben, wie sie aus dem CSD Prozess kommen makroskopisch stöchiometrisch sind. Die Frage, die sich stellt, ist jedoch, ob dieses auch für die nanoskopischen Eigenschaften gilt. Daher wurden die Proben außerdem einer SIMS Messung unterzogen, durch die die laterale Verteilung der wichtigsten Komponenten bestimmt wurde.

In Bild 5.5 ist der Scan einer Bariumtitanat Dünnschicht der Dicke 30 nm

zu sehen. Diese Messung wurde direkt im Anschluss an den Herstellungsprozess durchgeführt. Diese Messungen belegen, dass auch diese sehr dünnen Schichten an der Oberfläche praktisch kein Pt auftritt und damit die  $\text{BaTiO}_3$  Schicht als dicht angenommen werden kann. Das Vorkommen von Ba und Ti ist homogen über die Scanfläche von  $100 \times 100 \mu\text{m}$  verteilt.

### 5.3.2 Lateralverteilung der Elemente nach thermischer Reduktion von Bariumtitanat Dünnschichten

Durch die thermische Reduktion ist zu erwarten, dass sich lokale Agglomerate von TiO- und BaO- reichen Phasen bilden [2, 108, 146]. Diese können anhand von SIMS Messungen, wie in Bild 5.6 zu sehen, nachgewiesen werden. Die Bariumtitanat Dünnschicht von 30 nm Schichtdicke wurde hierzu bei  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine Zeit von 30 min in einer 99,999 %igen  $\text{H}_2$  Atmosphäre reduziert. Anschließend wurde die Probe in kurzer Zeit auf Raumtemperatur schockgekühlt. Die Messung zeigt nach wie vor, dass kein Pt von der

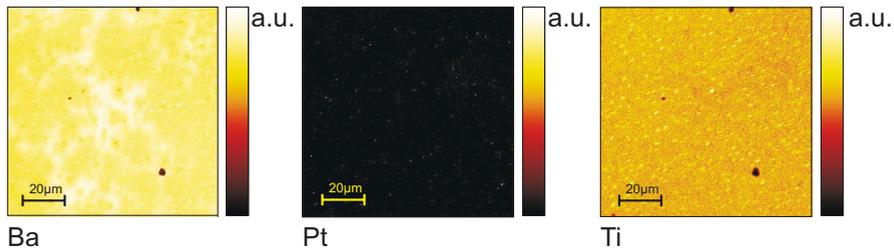


Bild 5.6: SIMS-Messungen an einer  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschicht von 30 nm Dicke nach thermischer Reduktion [20].

unteren Elektrode an die Oberfläche durchgedrungen ist. Die elektrischen Eigenschaften werden also ausschließlich durch die zu erkennenden Ti Vorkommen bestimmt. Das Auftreten von Ti korreliert nach Bild 5.6 immer mit dem Ausbleiben von Ba, wodurch angenommen werden kann, dass Ti-reiche, leitende Phasen zu erhöhter Leitfähigkeit führen können (vgl. Kapitel 5.6).

### 5.3.3 Lateralverteilung der Elemente nach Re-Oxidation von thermisch reduzierten Bariumtitanat Dünnschichten

In Bild 5.7 ist die SIMS Messung einer Bariumtitanat Dünnschicht dargestellt, die zuerst thermisch reduziert (vgl. Kapitel 5.3.2) und anschließend wieder nach-oxidiert wurde. Es ist zu erkennen, dass es durch die anschließende Oxidation beinahe kein Vorkommen von Ba an der Oberfläche mehr gibt. Es kann angenommen werden, dass das Ba mit der Atmosphäre in einem thermisch angeregten Prozess reagiert und damit leicht bewegliche, aber nicht leitende Phasen bildet [108, 144]. Zu bemerken bleibt aber, dass die Ti-reichen Phasen nach wie vor existieren, wenn auch in abgeschwächter Form. Es hat also eine Art Formierung stattgefunden, welche durch leichte Oxidation nicht wieder rückgängig zu machen ist.

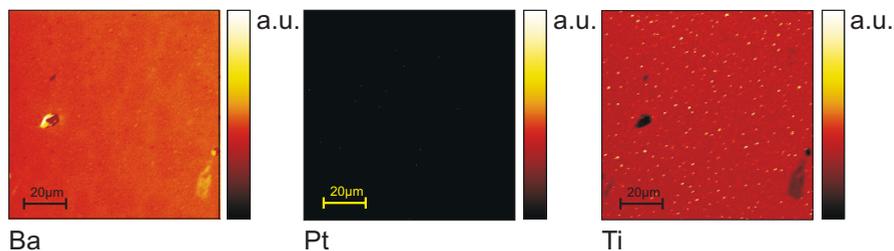


Bild 5.7: SIMS-Messungen an einer  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschicht von 30 nm Dicke nach thermischer Reduktion und anschließender Nach-Oxidation [20].

## 5.4 Morphologie und Topographie von Bariumtitanat Dünnschichten

Bei der elektrischen Charakterisierung von Dünnschichten z. B. durch das Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskop (LC-AFM) ist es besonders wichtig, zu wissen, dass die Schichten dicht sind und keine Löcher aufweisen, die Kurzschlüsse zwischen *Cantilever* und Rückseitenelektrode bilden können. Neben der SIMS Messungen wurden daher während aller Messungen am AFM die simultan aufgenommenen Topographien auf Dichtheit geprüft. Bild 5.8 zeigt

einen typischen Topographiescan von einer BaTiO<sub>3</sub> Dünnschichtprobe mit 100 nm Schichtdicke. Die Rauheit kann zu  $R_{\text{RMS}} = 2.1 \text{ nm}$  bestimmt wer-

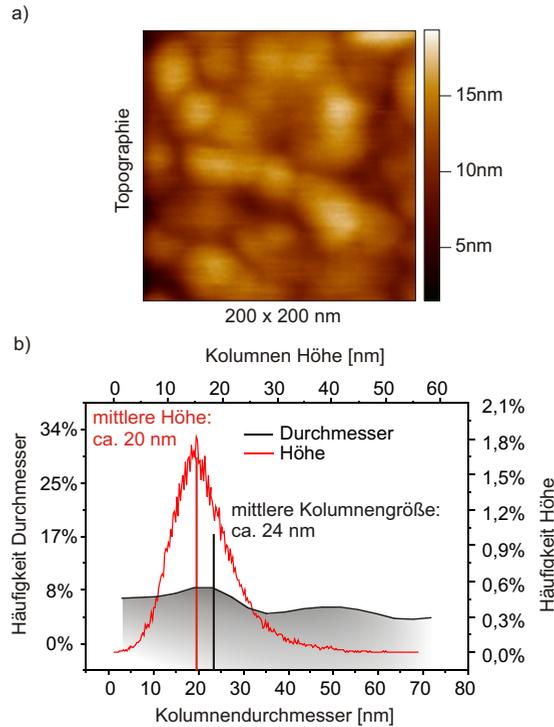


Bild 5.8: a) Topographiescan einer BaTiO<sub>3</sub> Dünnschicht von 100 nm Dicke mit einem AFM in *Contact-Mode* unter UHV; b) Histogramm der Höhe und des Kolumnendurchmessers.

den. Die mittlere Höhe liegt bei 20 nm und ist damit deutlich geringer als die eigentliche Schichtdicke von 100 nm. Der mittlere Kolumnendurchmesser kann aus den Messungen zu 24 nm bestimmt werden. Weiterhin ergaben die Untersuchungen an 10 nm, 20 nm und 30 nm dicken Schichten, dass diese ebenso dicht sind.

## 5.5 Untersuchungen der elektromechanischen und ferroelektrischen Struktur von Bariumtitanat Dünnschichten

Die Untersuchungen der Großsignal- Hysterese von  $\text{BaTiO}_3$  wurden bereits in der Literatur hinreichend diskutiert und sollen hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden, da diese Messungen später dem Vergleich mit den lokalen Eigenschaften des Materials dienen.

In Bild 5.9 sind die dielektrische und elektromechanische Hysterese eines  $\text{BaTiO}_3$  Einkristalls von 1 mm Dicke gezeigt. Diese Messung wurde mit

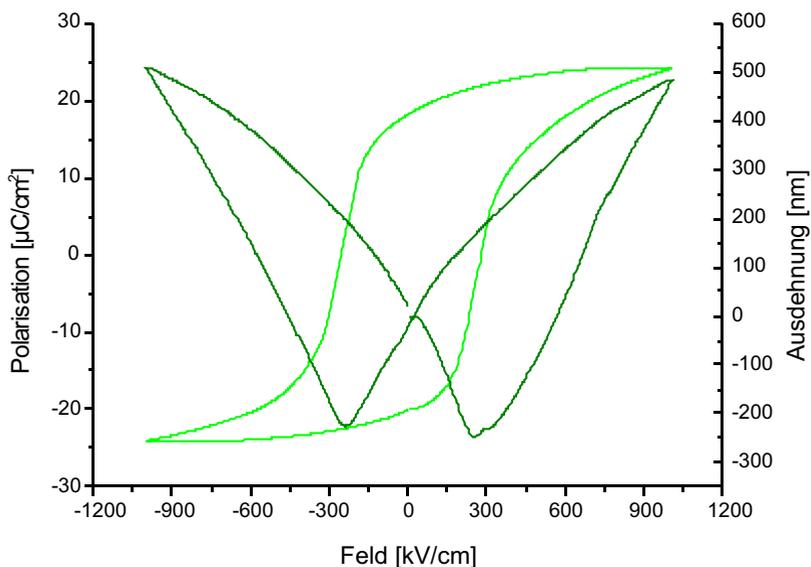


Bild 5.9: Messung der piezoelektrischen Ausdehnung an einem  $\text{BaTiO}_3$  Einkristall der Dicke 1 mm. Die Elektrodenfläche beträgt 1 mm x 2 mm. Bei dieser Messung wurde das AFM als Ausdehnungssensor verwendet. Die elektrische Anregung und Datenaufbereitung erfolgte durch den TFAlyzer 2000 von aixACCT Systems.

einem AFM als Ausdehnungssensor durchgeführt. Hierbei wurde die Rückkopplung des z-Piezos ausgestellt und die Probe durch den TFAlyzer 2000 der Firma aixACCT Systems elektrisch angeregt. Die parasitäre Eingangs-

kapazität wurde entsprechend [119] kompensiert. Da das AFM als Ausdehnungssensor nicht linear ist und von vielen Faktoren, wie Oberflächenverschmutzung, beeinflusst wird, wurde vor der Messung eine Kalibration des Systems anhand des Z-Piezos vorgenommen. Dennoch ist die Reproduzierbarkeit für AFM basierte Messungen der mechanischen Hysterese sehr gering [67]. Es zeigt sich, dass der Einkristall eine gut ausgeprägte, elektrische und mechanische Hysterese aufweist.

Im Gegensatz dazu, aber im Einklang mit der Theorie [46,77,98], zeigt die polykristalline Dünnschicht von 225 nm Schichtdicke weder eine elektrische noch eine mechanische Hysterese. Aufgrund der herausfordernd geringen Ausdehnung einer Dünnschicht wurde zur Bestimmung der Ausdehnung ein Doppelstrahl LASER Interferometer (DBLI) verwendet [72]. Der Messkurve ist zu entnehmen, dass zwischen angelegtem Feld und der Ausdehnung der Probe eine quadratische Beziehung besteht. Dieses Verhalten ist durch Elektrostriktion zu erklären.

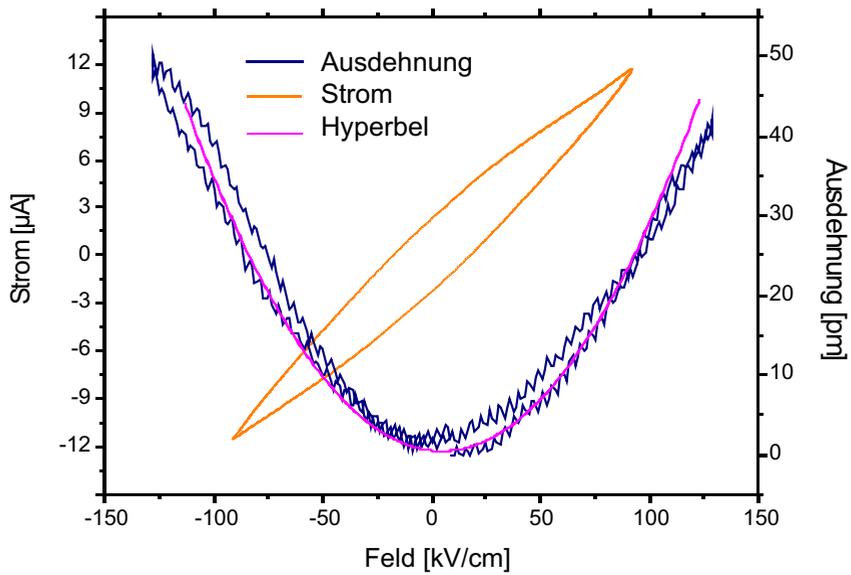


Bild 5.10: Messung der piezoelektrischen Ausdehnung an einer polykristallinen  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschicht von 225 nm Schichtdicke an Makro-Elektroden mit einem DBLI der Firma aixACCT Systems. Die Hyperbel zeigt die quadratische Abhängigkeit der Ausdehnung von dem angelegten Feld durch Elektrostriktion.

## 5.6 Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit

Die Natur der elektrischen Transportphänomene in Perowskiten ist auch heute, lange Jahre nach deren erstmaliger Erforschung, noch immer von großem Interesse und wird weiterhin diskutiert. Aktuelle Untersuchungen weisen darauf hin, dass strukturelle Defekte in diesen ternären Oxiden nicht statistisch gleich verteilt sind. High Resolution Tunneling Microscope (HRTEM) Studien haben aufgedeckt, dass Sauerstofflückenstellen in stöchiometrischem  $\text{SrTiO}_3$  akkumulieren können [63]. Gleiches wurde von Muller et al. für epitaktische  $\text{SrTiO}_3$  Filme, die unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken deponiert wurden, beobachtet [89,92]. Andere Typen von Defekten sind die ausgedehnten Defekte, die *extended defects*. Sie durchbrechen die lokale Symmetrie und beeinflussen die elektronische Struktur. Genaue Untersuchungen an Kantenversetzungen haben die Existenz neuer Phasen reich an  $\text{TiO}_3$  und  $\text{SrO}$  nachgewiesen [64]. Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) Un-

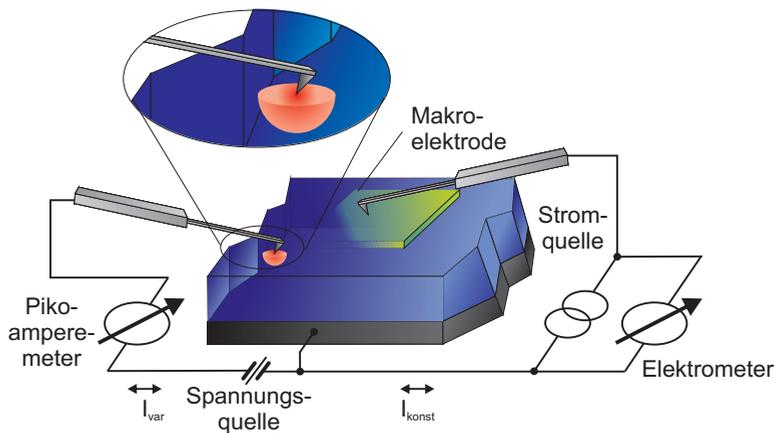


Bild 5.11: Prinzip der Messung der lokalen Leitfähigkeit auf einer Makro-Elektrode (rechte Seite) und einer mobilen Nano- Sonde (linke Seite) [141].

tersuchungen an Dislokationen zeigen einen Sauerstoffmangel und eine Reduktion der Titan-Valenzen [167]. Die hohe Dislokationsdichte in Strontium Titanat Einkristallen von  $6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  untermauert die Vorstellung, dass diese als leichte Diffusionspfade für Sauerstoff dienen [146,157]. Dies gewinnt für

Dünnschichten an Bedeutung, da diese eine um mehrere Größenordnung höhere Defektkonzentration aufweisen.

Mit der hohen lateralen Auflösung eines Rastersondenmikroskops (SPMs) und der hohen Bandbreite der modifizierten LC-AFM Aufbauten, wie sie in Kapitel 4 dargestellt sind, wurde die Untersuchung des elektrischen Transports auf der Nanometer- Skala mittels eines AFM erst möglich. Im Unterschied zu Electron Beam Induced Current (EBIC) Untersuchungen bleibt so die Stöchiometrie erhalten, da keine hochenergetischen Elektronen eingeschossen werden [2, 113, 129].

### 5.6.1 Leitfähigkeitsuntersuchungen an Makro-Elektroden

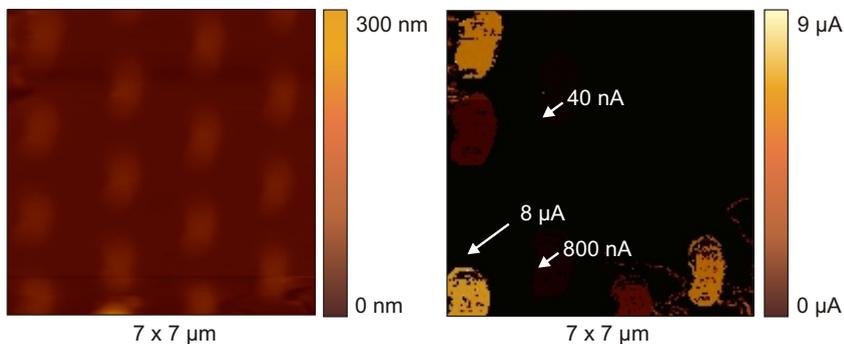


Bild 5.12: Links Topographie einer Blei Titanat Zirkonat (PZT) Dünnschicht mit Platinelektroden (ca.  $1\mu\text{m} \times 1,5\mu\text{m}$ ). Rechts zeigt die dazugehörige Leitfähigkeitsuntersuchung deutlich verschiedene Stromwerte [141].

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften durch Makro- Elektroden gibt nur ein gemittelt Bild der nanoskopischen Eigenschaften unter der Elektrode. Eine makroskopische Leitfähigkeit kann zum einen als homogene Leitfähigkeit des Materials verstanden werden oder als Summe vieler kleiner heterogener lokaler Eigenschaften. Eine Reduktion der Elektrodengröße erhöht daher die lokale Sensitivität dieser Messung. Eine besonders kleine Elektrode ist der *Cantilever* des AFMs, wie es in Bild 5.11 ersichtlich ist.

Es ist dargestellt, dass ein Großteil des Potentials direkt unterhalb des *Cantilevers* abfällt, was erst eine Verwendung des AFM *Cantilevers* als mobile Messsonde rechtfertigt (vgl. Kapitel 4.1.1.1, [51, 52, 76, 108]).

Ein Beispiel des Einflusses lokaler Eigenschaften auf die Makro-Eigenschaften ist in Bild 5.12 gegeben. Das Bild zeigt LC-AFM Messungen auf einer epitaktischen PZT Schicht mit gleichmäßig verteilten,  $0,8 \times 1,4 \mu\text{m}$  großen Elektroden unter HV Bedingungen. Die Schichtdicke liegt hier bei 200 nm. Nach der Polarisierung mit 2,1 V wurde eine Bias-Spannung von 0,9 V zwischen *Cantilever* und Rückseitenelektrode angelegt. Völlig unerwartet variiert der gemessene Strom von einer zur anderen Elektrode um mehrere Größenordnungen. Damit dieser Effekt genauer untersucht werden kann, muss die Probe ohne Elektroden untersucht werden. Nur so kann zwischen kleinsten Bereichen verschiedener Leitfähigkeit unterschieden werden. Es zeigt sich also, dass die lokalen Eigenschaften mit abnehmender Elektrodengröße deutlich an Bedeutung zunehmen.

## 5.6.2 Heterogenität der Leitfähigkeit von Bariumtitanat

### 5.6.2.1 Epitaktische Bariumtitanat Dünnschichten

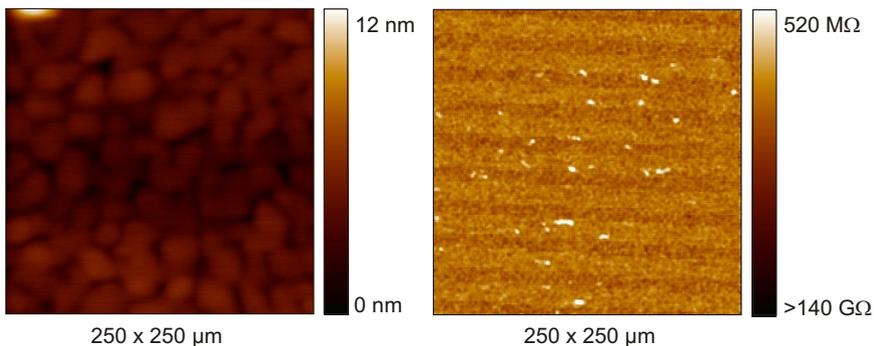


Bild 5.13: Topographie (links) und lokale Leitfähigkeit (rechts) von epitaktischen  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschichten [141].

In Analogie zu Bild 5.12 wurden LC-AFM Messungen an stöchiometrisch, epitaktisch gewachsenen Dünnschichten mit einer Schichtdicke von 200 nm

durchgeföhrt. Der linke Bereich von Bild 5.13 zeigt die Topographie einer Bariumtitanat Probe, der rechte Bereich das korrespondierende Widerstandsbild. Zur Messung wurde eine Biasspannung von 1,35 V zwischen *Cantilever* und Rückseitenelektrode angelegt. Das Strombild zeigt eine inhomogene Verteilung mit stark leitenden Filamenten für die epitaktische Dünnschicht. Ähnliche Beobachtungen wurden auch für polykristalline PZT Dünnschichten gemacht [47].

Weitere Messungen zeigen, dass die Verteilung der gut leitenden Kanäle von  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  mit der Verteilung der Dislokationen in Dünnschichten übereinstimmt [146, 157]. Lokale, kristallographische Störungen wie Kanten- oder Schraubenversetzungen führen zu einer Veränderung in der chemischen Zusammensetzung im Zentrum dieser Dislokationen und damit auch zu erhöhter Leitfähigkeit [74, 146, 148]. Wie schon in Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3 gezeigt, weisen die Proben eine perfekte, globale Stöchiometrie auf. Somit zeigt sich, dass eine inhomogene Verteilung der Leitfähigkeit für Perowskite typisch ist [117].

### 5.6.2.2 Polykristalline Bariumtitanat Dünnschichten

Gerade in der Mikro- und Nanoelektronik werden die Perowskitmaterialien häufig als polykristalline Dünnschichten eingesetzt [51, 53, 116, 154, 160, 161]. Es stellt sich die Frage, ob es einen Unterschied in der Verteilung und dem Auftreten von lokalen Strompfaden zwischen den verhältnismäßig perfekten epitaktischen Dünnschichten und den polykristallinen Dünnschichten gibt. Diese sind, aus kristallographischer Sicht, weniger perfekt. Der Einfluss der Kristallite auf die elektrischen Eigenschaften wurde schon ausgiebig diskutiert [35, 38, 78, 124]. Ähnlich wurde auch die Rolle von Korn-Korn- und Korngrenzen- Interfaces diskutiert [69].

Die folgenden Messungen bringen neue Aspekte zu dieser Diskussion. In Bild 5.14 wurde die Leitfähigkeit einer polykristallinen Bariumtitanat Dünnschicht gemessen. Hierbei wurde eine DC-Spannung von 5,5 V angelegt. Die hier verwendete Probe ist kolumnar auf eine Pt-Elektrode gewachsen und wurde durch einen CSD Prozess hergestellt. Aufgrund der Morphologie ist es möglich zwischen anteiliger Leitung durch Kolumnen oder durch Korngrenzen zu unterscheiden. Erstaunlicherweise können Beispiele sowohl für Leitung

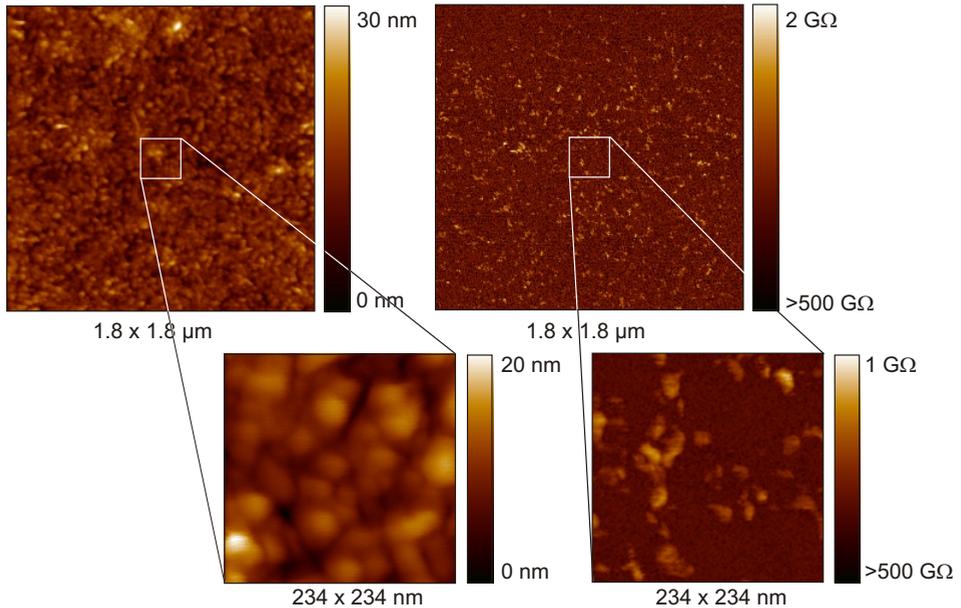


Bild 5.14: Topographie (links) und lokale Leitfähigkeit (rechts) von polykristallinen  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschichten mit einer Schichtdicke von 30 nm [141].

durch Kolumnen wie auch durch Korngrenzen gefunden werden. Hierbei können die Stromunterschiede mehrere Größenordnungen betragen.

Die bisher betrachteten Messungen waren zum einen an epitaktischen zum anderen an polykristallinen Dünnschichtproben durchgeführt worden. Die elektrischen Eigenschaften dieser Dünnschichten sollten gerade bei sehr dünnen Schichten vom Interface beeinflusst werden [86, 132, 133]. Ausgehend von dieser Dickenabhängigkeit stellt sich die Frage, ob durch Messungen von Einkristallen dieser Einfluss des Substrats auf die elektrische Leitfähigkeit näher beleuchtet werden kann. Aufgrund von Gitterfehlanspassungen, Verspannung und verschiedenen Arbeitsfunktionen für das Substrat-Schicht-Interface kann ein Einfluss auf die lokale Leitfähigkeit nicht ausgeschlossen werden.

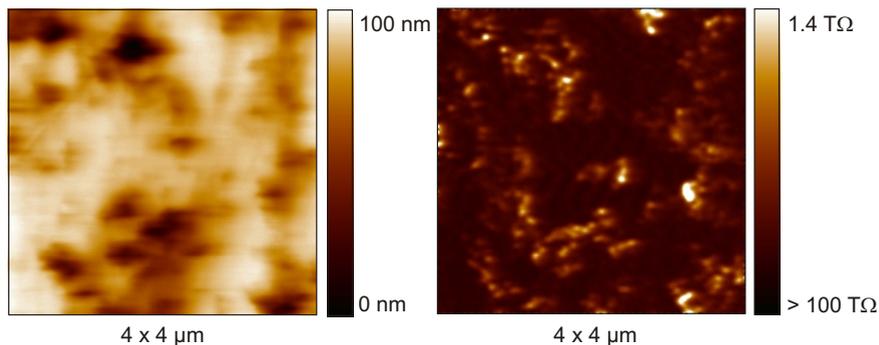


Bild 5.15: Topographie (links) und lokale Leitfähigkeit (rechts) eines  $\text{BaTiO}_3$  Einkristalls [141].

### 5.6.2.3 Bariumtitanat Einkristalle

Die Leitfähigkeit der stöchiometrischen Bariumtitanat Kristalle mit  $\text{ABO}_3$  Typ bei Raumtemperatur ist sehr gering, was eine deutlich erhöhte Anforderung an den Messaufbau stellt. Daher werden häufig Messungen an dotierten oder selbst-dotierten Kristallen veröffentlicht [143]. Diese Vorgehensweise reduziert den Widerstand und erhöht somit den zu messenden Strom. Andererseits können durch die Verwendung hochempfindlicher Strom-Spannungswandler, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, auch Messungen an stöchiometrischen Kristallen bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen, unter 500 V, durchgeführt werden. Die LC-AFM Messungen an unbehandelten Bariumtitanat Kristallen, wie sie in Bild 5.15 zu sehen sind, wurden unter HV Bedingungen durchgeführt. Der Kristall ist 0,1 mm dick, (100) orientiert und beidseitig epipoliert. Für die Strommessung wurde eine Bias-Spannung von 100 V verwendet. Diese Messungen zeigen eine vergleichbare Strom-Verteilung wie die epitaktischen und polykristallinen Dünnschichten. Es scheint also, dass der elektrischen Leitung die gleichen Mechanismen zugrundeliegen.

### 5.6.3 Lokale Leitfähigkeit von Bariumtitanat nach thermischer Reduktion

Leitfähigkeitsmessungen an Materialien mit Perowskitstruktur sind grundsätzlich aufgrund der isolierenden Eigenschaften dieser Materialien besonders herausfordernd - selbst beim Einsatz spezieller Verstärker, die für hochohmige Stromquellen geeignet sind. Die Konzentration von mobilen Ladungen in Perowskiten kann durch einen Redox-Prozess, die Selbstdotierung, deutlich erhöht werden. Dies bedeutet, dass die Konzentration von Sauerstoffleerstellen

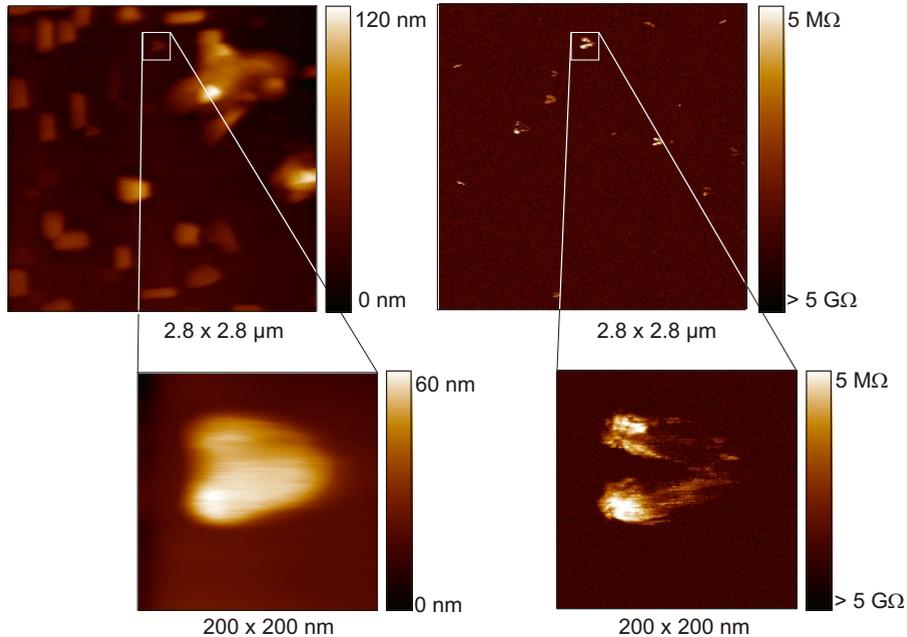


Bild 5.16: Topographie (links) und lokale Leitfähigkeit (rechts) eines  $\text{BaTiO}_3$  Einkristalls nach thermischer Reduktion [108].

durch die thermische Reduktion angehoben werden kann. Gleichzeitig erhöht sich die Zahl der Übergangsmetallionen mit reduzierten Valenzen ( $d^1, d^2, d^3$ ) [48,66]. Mit dieser Methode kann selbst ein stöchiometrischer Einkristall, der normal ein  $d^0$  Bandisolator ist, in einen metallischen Zustand überführt werden. Eine kurze Reduktionszeit führt zu semi-leitendem Verhalten.

Es stellt sich nun die Frage, ob der Reduktionsprozess gleichmäßig auf den

gesamten Kristall einwirkt und somit den Widerstand homogen reduziert. In Bild 5.16 sind Strommessungen eines thermisch reduzierten Bariumtitanat Einkristalls dargestellt. Die Reduktionszeit betrug 48 h und die Reaktions-

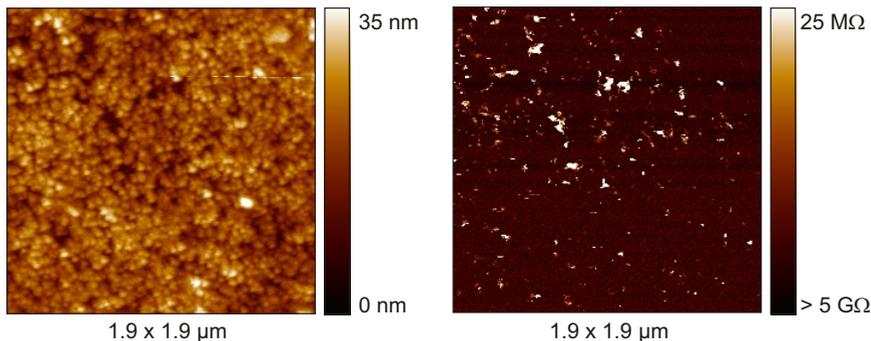


Bild 5.17: Topographie (links) und lokale Leitfähigkeit (rechts) einer  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschicht mit einer Schichtdicke von 30 nm nach thermischer Reduktion [141].

temperatur lag bei 900 °C. Die Auswertung zeigt Pfade niedrigen Widerstands von nur 5  $\text{M}\Omega$  an einige Kristalliten.

Auch Untersuchungen an Bariumtitanat Dünnschichten mit einer Schichtdicke von 30 nm, die für 30 min bei 700 °C und einem  $\text{H}_2$  Partialdruck von 1000 mBar reduziert wurden, liefern vergleichbare Ergebnisse. Die Messung ist in Bild 5.17 dargestellt.

#### 5.6.4 Korrelation zwischen Topographie und Leitfähigkeit

Anhand der Überblendung von Topographie und Leitfähigkeitsbild kann die lokale Korrelation von Körnern und leitenden Pfaden gegeben werden, da diese Daten synchron aufgenommen wurden. Bild 5.18 zeigt eine Überblendung der Topographie und des Strombildes einer Bariumtitanat Dünnschicht von 30 nm Schichtdicke. Es ist zu erkennen, dass leitende Pfade und Körner zusammenfallen. Stellen, auf die das besonders gut zutrifft, sind mit gelben Kreisen markiert. Es gibt aber genau so Stellen, an denen die Korngrenzen zu leiten scheinen. Dies kann durch die erhöhte Defektkonzentration an Korngrenzen begünstigt werden. Die Frage, ob Korngrenze oder Korn leiten,

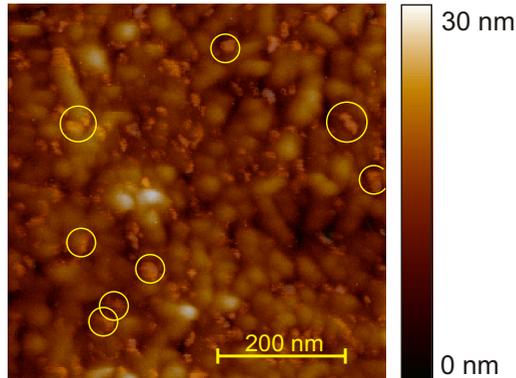


Bild 5.18: Überblendung von Topographie und einem Leitfähigkeitsscan (transparent) an Bariumtitanat Dünnschichten mit einer Schichtdicke von 30 nm. Die Scangröße ist 592 x 592 nm. Einige Stellen, an denen sich leitende Körner befinden, sind durch gelbe Kreise markiert.

kann anhand dieser Messungen leider nicht eindeutig beantwortet werden. Eine weiterführende Idee, unter Verwendung von Planarelektroden, kann hier Aufschluss geben. Kapitel 5.7 wird sich mit dieser Fragestellung beschäftigen.

### 5.6.5 Statistische Auswertung des Auftretens von leitenden Pfaden

Anhand der LC-AFM Messung an einer Bariumtitanat Dünnschicht mit einer Schichtdicke von 30 nm wird exemplarisch die Verteilung der Strompfade über der gemessenen Gesamtfläche bestimmt. Der Scan umfasst einen Bereich von 592 x 592 nm, was einer Fläche von ca.  $350 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$  entspricht. Die insgesamt leitende Fläche liegt für diese Messung bei ca.  $50 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ . Damit sind nur ca. 14 % der Gesamtfläche leitend. Die Verteilung der Stromwerte in Bild 5.19 zeigt, dass der mittlere Strompfad einen ungefähren Durchmesser von 26 nm hat. Er leitet einen Strom von durchschnittlich 200 pA wobei der Hintergrund im Durchschnitt 10 pA leitet, dies entspricht einem durchschnittlichen Widerstand von  $3 \text{ G}\Omega$  und einem Widerstand des Hintergrunds von  $60 \text{ G}\Omega$ .

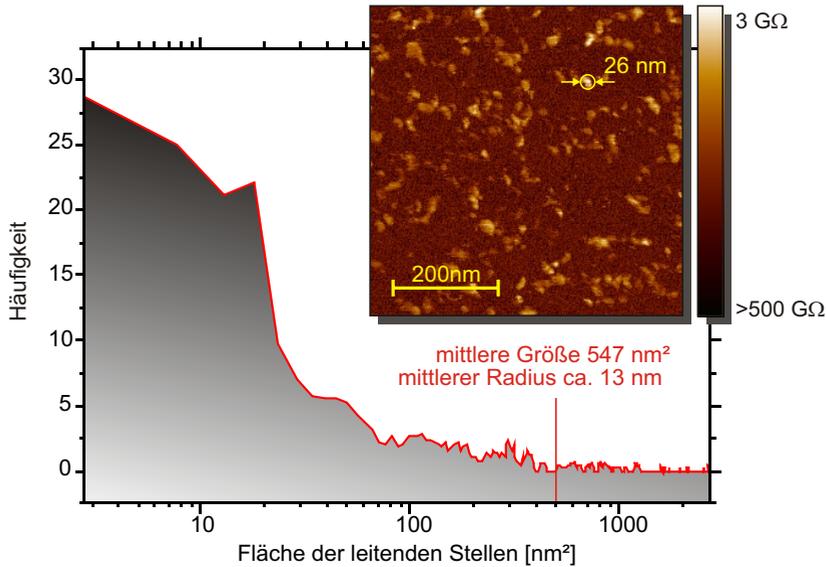


Bild 5.19: Diagramm der Häufigkeit von leitenden Pfaden und deren Größe. Die Daten sind der Messung, die rechts oben dargestellt ist, entnommen. Durch Bestimmung des Schwerpunktes wurde die mittlere Fläche der Pfade zu 547 nm<sup>2</sup> und der mittlere Radius zu 13 nm berechnet.

### 5.6.6 Korrelation zwischen den Defekten und der lokalen Leitfähigkeit

Untersuchungen von Jia et al. [64, 65] haben gezeigt, dass die Defekte in Perowskiten leichte Diffusionspfade z.B. für Sauerstoff bilden. Weiterhin konnte anhand von SIMS Messungen nachgewiesen werden, dass die makroskopisch, stöchiometrisch ausgeglichenen BaTiO<sub>3</sub> Proben lokal deutliche Inhomogenitäten zeigen. Stellen mit Bariummangel treten bei gleichzeitigem Titanüberschuss auf. Die Dichte dieser Stellen gleicht der der Dichte von den durch LC-AFM nachgewiesenen Strompfaden und auch der Defektdichte der Proben. Diese Defektdichte kann einfach durch Etched Pits sichtbar gemacht werden. Bild 5.20 zeigt eine solche Aufnahme mit der Defektkonzentration von ca. 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>.

Das Auftreten von Defekten in gleicher Größenordnung wie das Auftreten von elektrisch gut leitenden Pfaden, korreliert mit den SIMS Messungen,

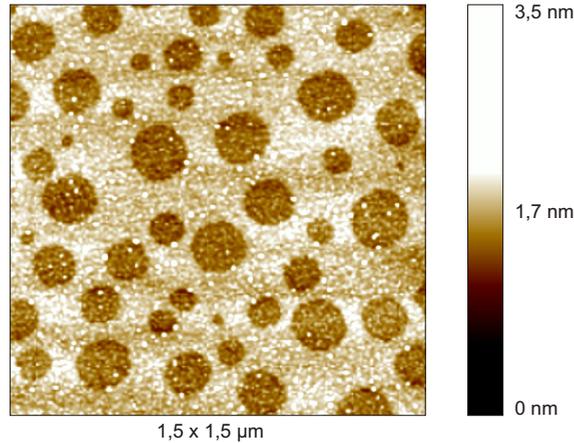


Bild 5.20: Etched Pits Aufnahme von  $\text{BaTiO}_3$ . Optisch ist die Defektkonzentration zu ca.  $10^{10}\text{cm}^{-2}$  bestimmbar.

lassen davon ausgehen, dass diese leitenden Kanäle durch eine Titansegregation entlang dieser ausgedehnten Defekte entstehen. Untersuchungen von Bursill et al. [2] haben gezeigt, dass eine Ausbildung von TiO- und BaO-Phasen beobachtet werden kann. In Bild 5.21 ist eine solche TiO-Phase als Anlagerung an ein BTO Kristall dargestellt. Denkt man in dieser Richtung weiter und berücksichtigt dabei die Ergebnisse der SIMS und XPS Messungen, so kann man sich ein leitendes Filament vorstellen, wie es in Bild 5.22 schematisch zu sehen ist. Weitergehende Untersuchungen von Schröder et al. zeigen, dass diese Filamente sogar für resistives Schalten genutzt werden können [25, 41, 120].

Alle Indizien weisen also darauf hin, dass die elektrische Leitfähigkeit der entstandenen Filamente durch eine Titansegregation hervorgerufen wird und durch die sich ausbildenden TiO-Phasen elektrisch bestimmt ist.

### 5.6.7 Limit der Skalierbarkeit aufgrund von lokal leitenden Pfaden

Anhand der recht hohen Defektkonzentration, die, wie oben gezeigt, ein erhöhtes Auftreten von elektrisch gut leitenden Pfaden nach sich zieht, kann eine minimale Fläche bestimmt werden, unter der mit Sicherheit mindestens

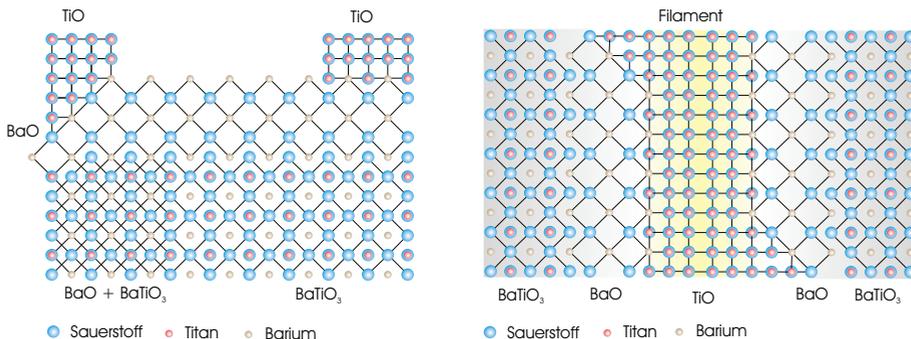


Bild 5.21: Ausbildung von TiO und BaO auf BaTiO<sub>3</sub> aus [2].

Bild 5.22: Schematische Darstellung eines leitenden Filaments.

eine leitende Stelle die Nutzung als z.B. Dielektrikum stört. Diese Fläche kann zu 100 nm x 100 nm bestimmt werden, wenn die Defektkonzentration bei  $10^{10} \text{cm}^{-2}$  liegt.

In Kapitel 5.6.5 wurde der mittlere Strom für ein Filament einer Beispielprobe zu 100 pA, der des Hintergrunds auf 10 pA bestimmt. Dies zeigt, dass, wenn die Stromdichte maximal verdoppelt werden soll, die Defektdichte  $\frac{100 \text{ pA}}{10 \text{ pA}} = 10\%$  nicht überschreiten darf. Diese Überlegungen zeigen, dass der Einsatz von Perowskiten in Nanostrukturen eine erhöhte Anforderung an Reinheit und Defektfreiheit stellt. Prozesse, welche das Auftreten von Defekten zu beherrschen vermögen, werden die Applikationen der Zukunft bestimmen.

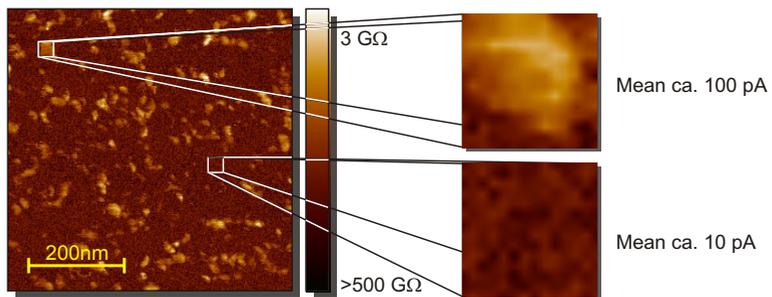


Bild 5.23: Beispiel einer Strommessung mit verschiedenen Filamenten (vgl. Kapitel 5.6.5). Die Ansichten links zeigen jeweils einen Zoom auf eine leitende und eine nichtleitende Stelle.

## 5.7 Oberflächenpotentialmessungen

Oberflächenpotentialmessungen werden eingesetzt, um Oberflächenladungen, Kontaktpotentiale oder den Stromtransport zu untersuchen [68, 152]. Die LC-AFM Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bariumtitanat Dünnschichten von inhomogen verteilten Pfaden höherer Leitfähigkeit durchzogen sind (vgl. Kapitel 5.6 und [108]). Allerdings hat auch die Korrelation zwischen leitenden Pfaden und der Topographie gezeigt, dass eine einfache Sicht durch die Schicht keine allgemeingültige Aussage darüber erlaubt, ob nun die Körner selbst oder die Korngrenzen diese leitenden Pfade bilden. Zur weiteren Untersuchung dieser Frage kann man im Gegensatz zu der direkten Messung der lokalen Ströme statt dessen die Potentialverteilung auf der Probe zwischen zwei Planarelektroden bestimmen. Diese ist ein direktes Maß für die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche.

### 5.7.1 Potentialmessungen an Bariumtitanat Dünnschichten

Seit vielen Jahren wird das Kelvin Probe Force Microscope (KFM) zur Potentialmessung mittels AFM eingesetzt [93,94]. Wie in Kapitel 3.1.3.2.1 schon erwähnt, ist diese Methode allerdings abhängig von der Arbeitsfunktion der Oberflächenschicht. XPS Untersuchungen wie auch SIMS Untersuchungen an thermisch reduzierten Bariumtitanat Dünnschichten haben gezeigt, dass die Oberfläche nicht homogen ist, sondern sich Phasen von BaO und  $Ti_nO_{2n-1}$  gebildet haben (vgl. Kapitel 5.2, Kapitel 5.3, [108]). Aufgrund der Modifikation des AFMs zur Untersuchung des Oberflächenpotentials hochohmiger Proben in galvanischem Kontakt (vgl. Kapitel 3.1.3.2) können die thermisch reduzierten Bariumtitanat Dünnschichten direkt gemessen werden.

Bariumtitanat Dünnschichten der Schichtdicke 30 nm wurden mittels CSD Prozess auf Saphir abgeschieden [57,163]. Die Proben haben keine Rückseitelektrode, jedoch zwei planare Elektroden mit einem Spalt zwischen diesen von 1  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  Breite. Da die Elektrodenlänge im Vergleich zur Spaltbreite groß ist, kann von einem homogenen Feldverlauf ausgegangen werden. Dieses Feld kommt in diesem Experiment zustande, indem zwischen diesen Elektroden eine Spannung angelegt wird. Die Proben wurden thermisch reduziert, um eine direkten Messung des Oberflächenpotentials zu ermöglichen. Damit der Widerstand zwischen den beiden Elektroden unter 1 T $\Omega$  liegt,

wurden die Proben bei 750 °C für 30 min reduziert. Die Probenkammer war

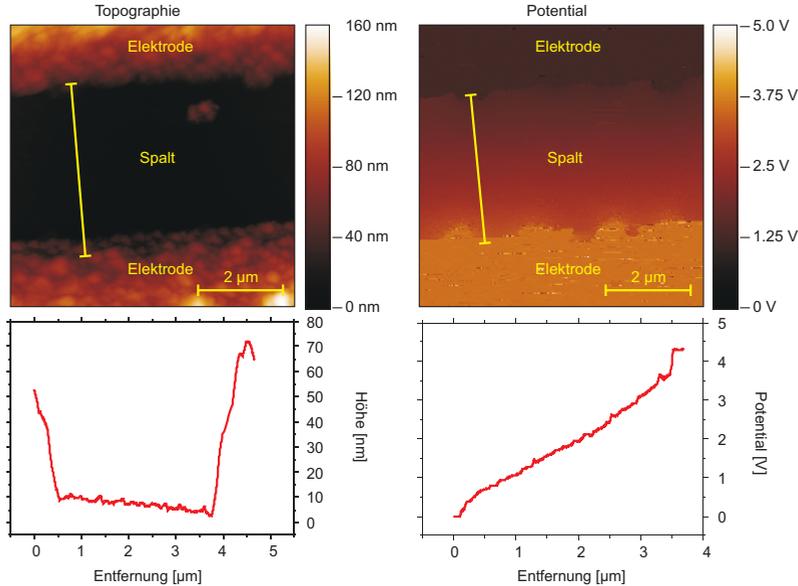


Bild 5.24: Potentialscan einer 30 nm CSD Dünnschicht; Scangröße 6,6  $\mu\text{m}$  x 6,6  $\mu\text{m}$ . Der Scan umfasst beide Elektroden mit einer Potentialdifferenz von 4,5 V. Der untere Teil des Bildes zeigt Schnitte entlang der gelben Linie. Hier ist zu sehen, dass das Potential über dem Spalt nahezu linear abfällt [19].

hierzu evakuiert ( $10^{-5}$  Pa) und anschließend mit reinem  $\text{H}_2$  (99,999 %) bis zu einem Druck von 1000 mBar geflutet worden. Weiterhin wurde die Probe dann bis auf Raumtemperatur schockgekühlt. Die in Bild 5.24 und Bild 5.25 gezeigten Messungen hatten einen eingestellten Widerstand zwischen den Elektroden von ca. 1 G $\Omega$ .

Der Übersichtsscan in Bild 5.24 zeigt links die Topographie und rechts den Potentialscan, gemessen unter HV Bedingungen. Es sind beide Elektroden, wie auch der Spalt von 4  $\mu\text{m}$  zu sehen. Die am oberen Bildrand zu sehende Elektrode liegt auf dem Potential 0 V, die am unteren Bildrand auf 4,5 V. Der Potentialscan zeigt diese Potentiale. Es ist deutlich zu sehen, dass abgesehen von den direkten Kanten der Elektroden, der Potentialverlauf linear über dem Spalt von 0 V auf 4,5 V ansteigt. Das leicht nichtlineare Verhal-

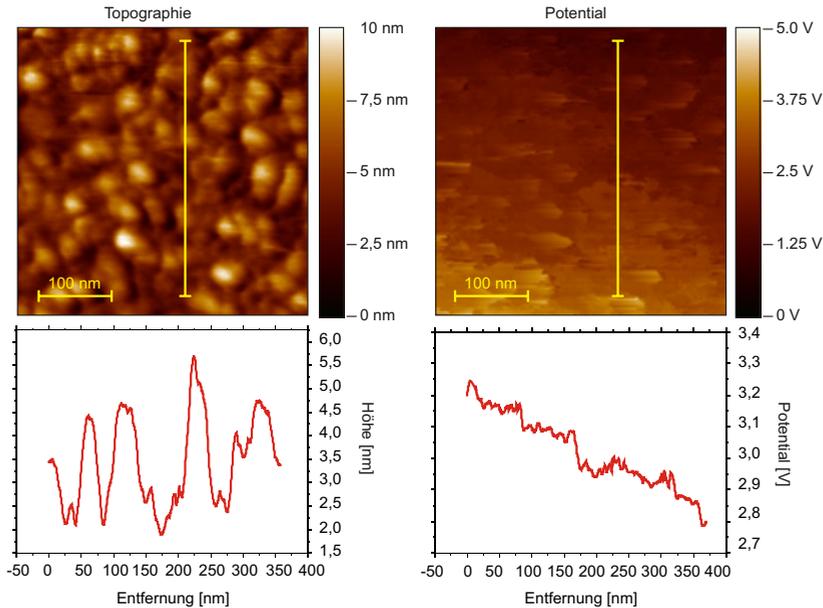


Bild 5.25: Zoom auf einen Ausschnitt des Spalts von Bild 5.24; Scangröße 400 nm x 400 nm. Der Scan umfasst beide Elektroden mit einer Potentialdifferenz von ca. 450 mV. Der untere Teil des Bildes zeigt Schnitte entlang der gelben Linie. Hier ist zu sehen, dass der Potentialabfall entgegen des Eindrucks des größeren Scans nicht linear verläuft, sondern Plateaus gleichen Potentials aufweist [107].

ten an den Elektrodenkanten kann auf Interface-Layer, die sich immer durch den Sputterprozess beim Aufbringen der Elektroden ergeben, zurückgeführt werden [138, 145].

Der zweite Scan, dargestellt in Bild 5.25, ist ein Zoom auf einen Bereich von 400 x 400 nm innerhalb des Spalts in der Nähe der unteren Elektrode. Der Potentialverlauf dieser Messung weist allerdings keinen linearen Charakter auf, sondern es wird die Potentialdifferenz in mehreren kleinen Sprüngen überwunden. Ausgehend von der Größe des Scans in Relation mit der Spaltbreite sollte über der im Scan dargestellten Distanz innerhalb des Spalts ein Potential von ca. 450 mV abfallen, was auch gut im Schnitt unter dem Scan zu erkennen ist.

### 5.7.2 Korrelation der Potentialmessungen mit der Topographie

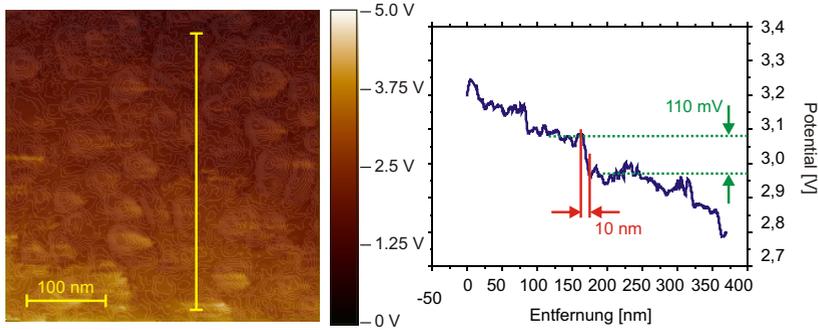


Bild 5.26: Überlagerung von Topographie und Potential aus Bild 5.25. Die Konturlinien sind die Höhenlinien der Topographie.

Aus der Überlagerung von Potentialscan und Höhenlinien ist ersichtlich, dass Bereiche gleichen Potentials nahezu immer mit den Korngrenzen abschließen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Korngrenzen deutlich niedrigere Leitfähigkeit besitzen als die Körner selbst. Eine ähnliche Beobachtung wird auch in [42, 131] gemacht. Mittels Potentialabfalls an den Korngrenzen kann das Feld, das an den Korngrenzen anliegt bestimmt werden. Aus Bild 5.26 kann dieses Feld grob auf  $1 \cdot 10^5 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$  abgeschätzt werden.

## 5.8 Elektrische und dielektrische Eigenschaften von Bariumtitanat Dünnschichten in Abhängigkeit der Temperatur

Das Interesse der Integration von Oxid-Dünnschichten mit sehr hoher Permittivität, zur Herstellung von hochintegrierten Kondensatoren, begann in den 1990er Jahren und ist bis heute anhaltend [6,114,160]. Dabei zeigen polykristalline Dünnschichten aber ein grundlegend anderes Verhalten als makroskopische Strukturen. So tritt der Phasenübergang bei polykristallinen CSD Dünnschichten, nicht wie beim Phasenübergang erster Ordnung eines Einkristalls in einer Stufe auf, sondern ist über einen weiten Temperaturbereich verschmiert. Dieses Verhalten wird häufig als *superparaelektrisch* bezeichnet [87]. Es zeichnet sich wie das der paraelektrischen Phase dadurch aus, dass es nicht ferroelektrisch ist. Einhergehend mit diesem diffusen Übergang der Kapazität kann auch der Übergang der Gitterparameter betrachtet werden. Eine Korrelation dieser Gitterparameter mit den dielektrischen Messungen scheint hierbei Schlüssel zur Antwort auf die Frage nach der Abwesenheit von Ferroelektrizität in polykristallinen Dünnschichten, wie sie von [14] berichtet wurde, zu geben [50].

Die Abschwächung der Permittivität im Verhältnis zu den Einkristallen und das geänderte Verhalten im Übergang wird durch die Überlagerung mehrerer physikalischer Effekte erklärt. Vor allem ist hier die Zugspannung aufgrund der sich unterscheidenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Trägermaterial, dem Silizium, und dem Bariumtitanat zu nennen [14,61,98,128,134]. Die anderen Effekte können mit grundsätzlichen Abweichungen in der Stöchiometrie, sowie durch Interface-Layer zwischen der Elektrode und der Dünnschicht oder auch durch lokale Unterschiede in der chemischen Komposition zusammengefasst werden [134]. Mittels der temperaturabhängigen Verspannung zwischen Trägermaterial und Bariumtitanat soll eine Art „fine-tuning“ der Gitter, wie es in [42,131] als Ursache für die Schaffung von leitenden Pfaden beschrieben wird, erreicht werden.

Im folgenden wird ein neuer Ansatz durch die Untersuchung der nanoskopischen Eigenschaften anhand von Piezoelektrizitäts Rasterkraftmikroskop (PFM) und LC-AFM Messungen besprochen. Später werden diese Ergebnisse dann mit den kristallographischen Eigenschaften, die mittels XRD ermittelt wurden, und schlussendlich mit makroskopischen Untersuchungen der

dielektrischen Eigenschaften verglichen.

### 5.8.1 Dielektrische Messungen an Bariumtitanat Dünnschichten

Die makroskopischen Messungen wurden an BTO Dünnschichten einer Dicke von 225 nm sowie, zum Vergleich, an Einkristallen durchgeführt. Die Dünnschichten wurden anhand eines CSD Prozesses hergestellt und auf einer Pt Elektrode (111) abgeschieden [57]. Automatisch ermittelte Topographien zeigen, dass die Dünnschichten dicht und für den Fall von 100 nm Schichtdicke einen durchschnittlichen Kerndurchmesser von 24 nm und eine durchschnittliche Kolumnenhöhe von 20 nm haben. Durch XRD Messungen wurde ein Barium zu Titan Verhältnis von 1,094 bestimmt. Zur Reduktion des Einflusses eines unter Umständen nicht-linearen Verlaufes des elektrischen Feldes aufgrund der komplizierten Materialeigenschaften, wurden die Messungen mittels Lock-In Technologie mit extrem kleinen Anregungsspannungen erstellt. Die angelegten Felder bei den Dünnschichten liegen bei 50 V/cm. Das entspricht einer angelegten Spannung von 1  $\mu$ V. Aufgrund dieser sehr kleinen Anregung musste auch hier ein Verstärker eingesetzt werden, der speziell für die Messung an hochohmigen Proben entwickelt wurde (vgl. Kapitel 4.1.2). Die Messungen an einem Bariumtitanat Einkristall stimmen dabei mit den Literaturwerten überein, so dass der Messaufbau für die Charakterisierung eingesetzt werden kann. Abweichend von dem Phasenübergang erster Ordnung für Bariumtitanat Einkristalle kann für die Bariumtitanat Dünnschichten ein deutlich verschmierter Temperaturverlauf der Kapazität nachgewiesen werden (vgl. Bild 5.27). Das Temperaturverhalten zeigt ein breites Maximum, das sich von Raumtemperatur bis hin zu 200 °C erstreckt, um dann in einem Plateau bei ca. 300 °C zu enden.

Das geänderte Phasenverhalten und die von [46] berichtete Abwesenheit von ferroelektrischen Eigenschaften für polykristalline Dünnschichten gibt Anlass von einer superparaelektrischen Phase auszugehen [162]. Eine der möglichen Ursachen dieses Verhaltens ist eine erhöhte Zugspannung in der Schicht. Diese soll im folgenden näher betrachtet werden.

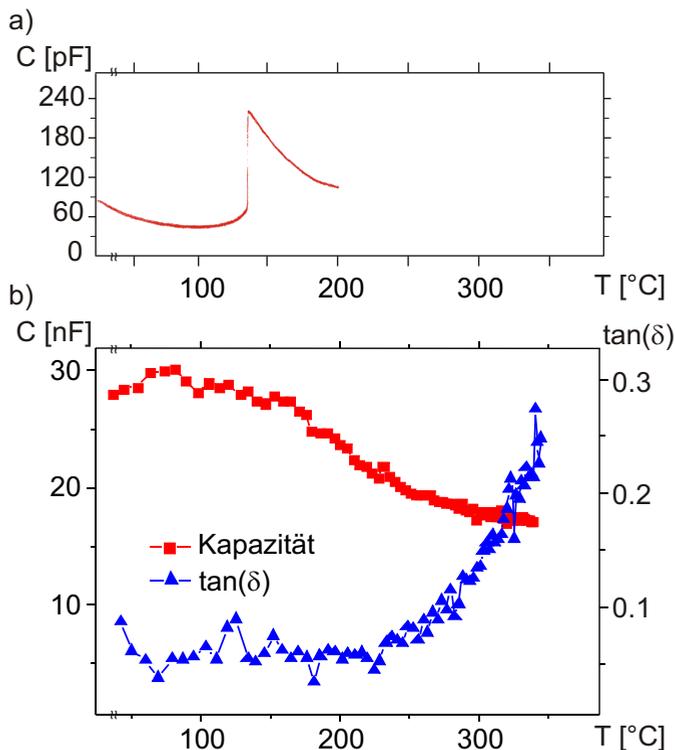


Bild 5.27: Temperaturabhängige dielektrische Messungen an a) einem  $\text{BaTiO}_3$  (100)<sub>pc</sub> Einkristall mit einer Dicke von 1 mm und b) an einer  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschicht mit 200 nm Dicke.

### 5.8.2 Röntgenbeugungsanalyse an Bariumtitanat Dünnschichten (RT-300°C)

Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom Silizium Substrat zur Bariumtitanat Dünnschicht führt zu thermisch aktivierter Spannung zwischen den beiden Materialien [128]. Deshalb sind temperaturabhängige XRD Messungen der Bariumtitanat Dünnschichten vorgenommen worden, wie sie in Bild 5.28 zu sehen sind. Hierbei wurden Proben einer Schichtdicke von 30 nm und 100 nm untersucht. Die Schichten wurden durch einen CSD Prozess auf einen Silizium Wafer mit einer Platin (111) Elektrode

aufgebracht [57]. Das Verhältnis  $c/a$  wurde bestimmt und in Bild 5.28 über der Temperatur aufgetragen. Außerdem sind die Literaturwerte für einen Bariumtitanat Einkristall in die Graphik aufgenommen worden [66, 83]. Anhand dieser Messungen ist leicht ersichtlich, dass das Temperaturverhalten der Dünnschichten völlig anders ist, als das eines Einkristalls. Ein abrupter Phasenübergang, wie er für Einkristalle zu beobachten ist, ist nicht zu erkennen. Vielmehr handelt es sich um eine verschmierte Annäherung an den Wert  $c/a = 1$ .

Weiterhin zeigen die XRD Messungen, dass die Filme eine *in-plane* Ausdehnung und eine *out-of-plane* Kompression zeigen, hervorgerufen durch die Gitterfehlpassung zwischen Rückseitenelektrode und Schicht. Die Extrapolation der  $c/a$  Werte aus Bild 5.28 lassen den Schluss zu, dass der Punkt an dem  $c=a$  gilt, zwischen 250 °C und 300 °C liegen muss. Unterhalb dieser Temperatur sollte aufgrund der strukturellen Asymmetrie ein piezoelektrisches Verhalten möglich sein. Dies wird im Folgenden durch PFM Messungen betrachtet.

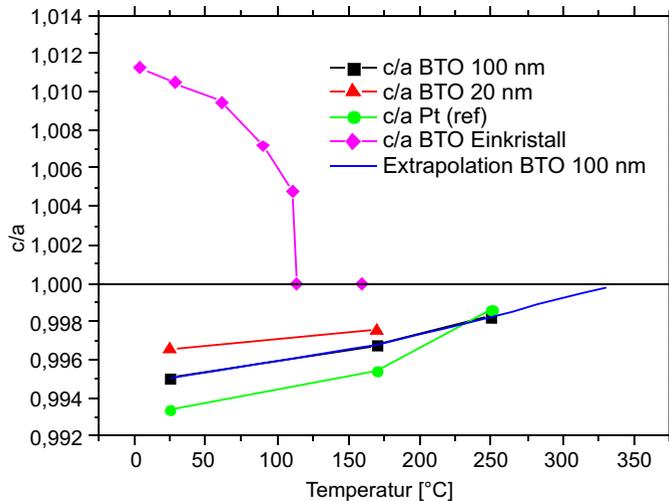


Bild 5.28: XRD-Messungen an  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschichten mit Schichtdicken zwischen 20 nm und 100 nm bei unterschiedlichen Temperaturen im Vergleich zum Einkristall.

### 5.8.3 Piezoantwortsmessungen an Bariumtitanat Dünnschichten

Wie die kristallographischen und dielektrischen Messungen wurden auch die PFM Untersuchungen in Abhängigkeit der Temperatur vorgenommen. Hierbei wurde in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis hin zu 250 °C gemessen. Die Probe, eine Bariumtitanat Dünnschicht der Schichtdicke 30 nm, wurde vor der Messung zur Vermeidung von Oberflächenverschmutzungen (vgl. Kapitel 4.1.1.2) unter UHV Bedingungen über 300 °C erhitzt, so dass Physi- und Chemisorbate bestmöglich entfernt sein sollten. Als Indiz bei welcher Temperatur keine piezoelektrische Aktivität mehr nachgewiesen werden kann, kann die XRD Messung (vgl. Bild 5.28) herangezogen werden. Bei ca. 300 °C sollte die piezoelektrische Aktivität aufhören. Die PFM Messungen wurden mit einem Anregungssignal von 500 mV bei einer Frequenz von 7 kHz durchgeführt. Die Messungen unter UHV in Bild 5.29

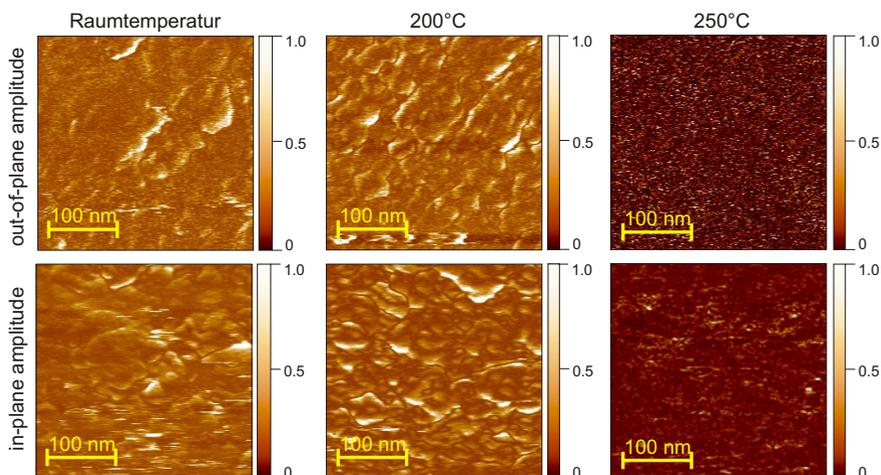


Bild 5.29: Piezoresponse an einer CSD BaTiO<sub>3</sub> Dünnschicht mit einer Dicke von 30 nm; Scanbereich 300 x 300 nm, gemessen unter UHV Bedingungen.

zeigen bis über 200 °C eine piezoelektrische Aktivität. Genauere Untersuchungen haben noch eine Aktivität bis zu 230 °C nachweisen können. Das Ausbleiben einer Antwort für die *out-of-plane* Richtung setzt bei niedrigeren Temperaturen als für die *in-plane* Richtung ein. Dies kann zum einen durch

die höhere Sensibilität der *in-plane* Messung [101, 103], zum anderen aber auch durch die *out-of-plane* Kompression des Films erklärt werden.

Damit ein Defekt des *Cantilevers* bei hohen Temperaturen ausgeschlossen werden kann - dies würde auch zu einem solchen Ausbleiben der piezoelektrischen Antwort führen - wurden die Messungen sowohl heizend wie auch kühlend durchgeführt. Beide Vorgehensweisen führten zu den gleichen Ergebnissen. Auch, wenn das Auftreten von Piezoelektrizität kein Nachweis für Ferroelektrizität ist, so ist jedoch der Umkehrschluss gültig: Das Ausbleiben der piezoelektrischen Antwort zeigt auf jeden Fall, dass hier auch kein ferroelektrisches Verhalten möglich ist.

#### 5.8.4 Messungen der lokalen Leitfähigkeit an Bariumtitanat Dünnschichten

Eine Antwort, auf die sich stellende Frage nach dem Ausbleiben einer piezoelektrischen Reaktion kann durch die deutlich erhöhten Werte für  $\tan\delta$  gegeben werden. Lokale, elektrisch gut leitende Pfade können die Polarisationsladungen kurzschließen. Um dies näher zu beleuchten, wurden LC-AFM Messungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis hin zu 300 °C durchgeführt, wie vorher schon die PFM Messungen. Die Bariumtitanat Dünnschicht von 30 nm Schichtdicke wurde unter UHV bei über 300 °C von Verschmutzungen der Oberfläche gereinigt. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen unter UHV Bedingungen an den Bariumtitanat Dünnschichten sind in Bild 5.30 zu sehen. Sie zeigen eine deutliche Inhomogenität in der Stromverteilung. Natürlich steigt die Leitfähigkeit der Probe bei steigender Temperatur aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Ladungsträger (vgl. Kapitel 2.4), die Verteilung jedoch ist gleich (vgl. Bild 5.31). Hierbei beträgt die Dynamik zwischen leitenden Kolumnen und nichtleitenden Stellen mehrere Größenordnungen. Es kann also gezeigt werden, dass die *in-plane* Stromverteilung nicht von der Temperatur beeinflusst wird, sehr wohl jedoch die Amplitude des Stroms. Weiterhin kann aus Bild 5.30 b) ersehen werden, dass die Kurven der durch das LC-AFM ermittelten mittleren Ströme und der bei den dielektrischen Messungen bestimmte resistive Strom überein passen.

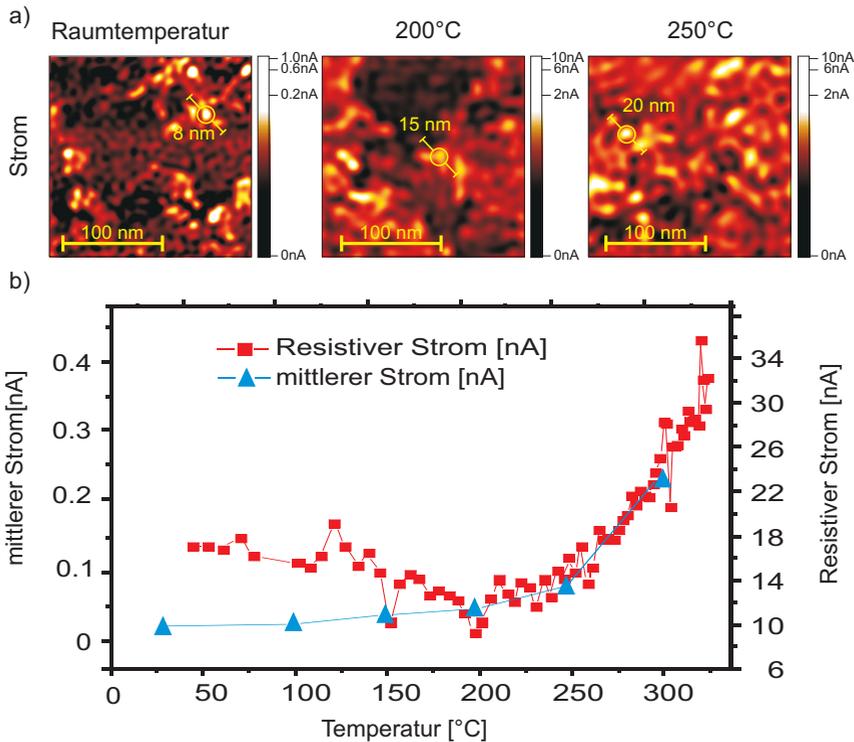


Bild 5.30: a) Lokale Strommessung einer  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschicht mit einer Dicke von 30 nm. Scanbereich 200 x 200 nm; b) Vergleich zwischen gemitteltem Strom aus a) und dem resistiven Strom aus Bild 5.27

### 5.8.5 Einfluss der thermisch bedingten Verspannungen zwischen Film und Substrat auf die elektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften

Wie in Kapitel 5.8.2 gezeigt, kann davon ausgegangen werden, dass die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom Siliziumsubstrat und der aufgetragenen BTO Dünnschicht zu erhöhten temperaturbedingten Verspannungen führen. Diese Spannungen könnten zu Zugspannungen *in-plane* bestimmt werden und führen zu einer deutlich erhöhten Phasenübergangstemperatur, wie auch zu einem diffusen Phasenübergang.

Weiterhin konnten lokale piezoelektrische Eigenschaften für polykristalline BTO Dünnschichten anhand von PFM nachgewiesen werden, die oberhalb des Phasenübergangs verschwinden.

Eine in der Literatur berichtete Abwesenheit von ferroelektrischen Eigenschaften für polykristalline  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschichten kann somit hauptsächlich auf die geänderte Phasenübergangstemperatur aufgrund der Zugspannung in der Schicht und die damit einhergehenden Deformationen der Einheitszelle zurückgeführt werden. Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass durch eine solche Verspannungen die ferro- bzw. piezoelektrischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden können. Einen entsprechenden Einfluss der Verspannung auf die Symmetrie und damit auf die piezoelektrischen respektive ferroelektrischen Eigenschaften wird auch in [15,23,70,82] vorausgesagt bzw. beobachtet. Diese Arbeiten gehen jedoch davon aus, dass es möglich ist, durch eine gezielte Verspannung die ferroelektrischen Eigenschaften regelrecht einzustellen. Wie aber in Kapitel 2.1 dargestellt, gibt es sehr wohl Keramiken, die piezoelektrisch, nicht aber ferroelektrisch sind. Das bloße Einstellen der Symmetrie allein kann also nicht der Schlüssel sein. Vielmehr kann aus diesen Experimenten abgeleitet werden, dass nur der Umkehrschluss zulässig ist: die Verspannung des Gitters kann sich negativ auf das Verhalten auswirken.

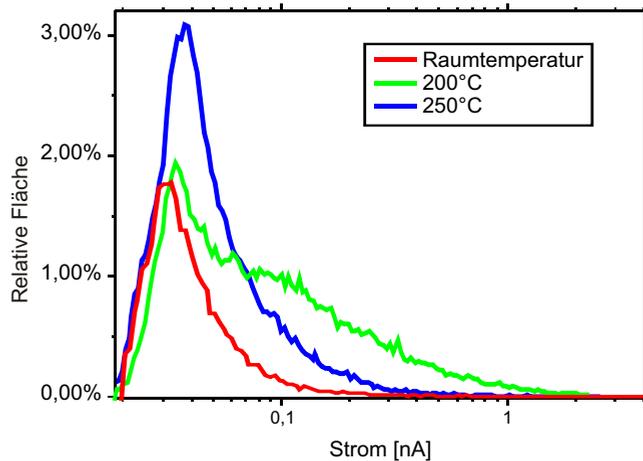


Bild 5.31: Histogramm des Stroms aus Bild 5.30. Dabei wurden die Werte auf das Rauschen einer nichtleitenden Stelle normiert.

Bisher beobachtete untere Grenzen der Schichtdicke bei denen noch Ferroelektrizität zu beobachten ist, könnten unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse weiter herabgesenkt werden [34,127]. Somit ergeben sich hieraus ganz neue Ansätze der Nutzung dieser Materialien.

## 5.9 Korrelierte Messungen lokaler Leitfähigkeit und piezoelektrischer Aktivität

Die temperaturabhängigen Messungen in Kapitel 5.8 haben die Frage aufgeworfen, ob das Ausbleiben von Piezoaktivität durch lokale Strompfade begünstigt werden könnte. Derzeit dominieren PFM und LC-AFM die Charakterisierung elektrischer und piezoelektrischer Eigenschaften auf der Nano-Skala [39, 85, 111]. Damit die Abschirmung der Piezoaktivität durch lokale Strompfade nachgewiesen werden kann, müsste gezeigt werden, dass lokale Strompfade auch mit geringeren Werten für die Piezoantwort einer PFM Messung einhergehen. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Messart, die Leitfähigkeits und Piezoelektrizitäts Rasterkraftmikroskop (LC-PFM), entwickelt [18]. Diese Methode vereint die beiden Messarten LC-AFM und LC-PFM, so dass korrelierte Strom- und Piezoantwortsbilder aufgenommen werden können. Zusammen mit den Erweiterungen der Hardware (vgl. Kapitel 4.3.1) können so Topographie, Strom, Piezoantwort nach X und Y bzw. Betrag und Phase sowohl für das A-B Signal als auch das C-D Signal gleichzeitig unter Berücksichtigung der Randbedingungen entsprechend [102] aufgenommen werden. Aktuelle Veröffentlichungen wie [4, 11, 105] zeigen, dass gerade in der Verbindung der dielektrischen und der piezoelektrischen Eigenschaften ein weit gehender Schritt in der Charakterisierung geschafft ist.

Neben den ferroelektrischen Eigenschaften wird die PFM vor allem von

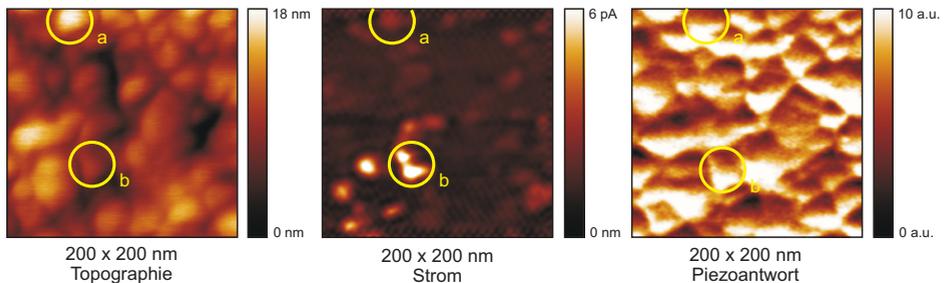


Bild 5.32: Zeitgleich aufgezeichnete Daten für Topographie, lokalen Strom und Piezoantwort einer polykristallinen BTO Dünnschicht von 30 nm Schichtdicke.

zwei Effekten beeinflusst. Zum einen basiert dieser Einfluss auf Änderungen

im Volumen, zum anderen auf der Existenz von Oberflächenpotential [4]. Dieses Oberflächenpotential kann aufgrund von geänderter Sauerstoffleerstellenkonzentration generiert werden und verändert durch einen zusätzlichen Feld-Effekt zwischen *Cantilever* und Probe eine zusätzliche Kraft. Ein Strompfad, der die Oberseite der Probe mit der Bottom-Elektrode verbindet, könnte nun dieses Feld kurzschließen.

In Bild 5.32 ist eine Messung für eine BTO Dünnschicht einer Schichtdicke

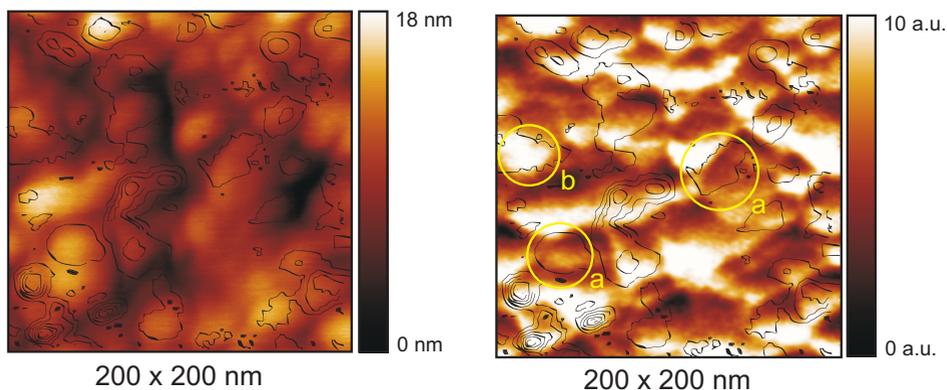


Bild 5.33: Überlagerung der Topographie einer polykristallinen BTO Dünnschicht einer Schichtdicke von 30 nm in 2D Darstellung mit dem lokalen Strom in Konturdarstellung.

Bild 5.34: Überlagerung der lokalen Piezowantwort einer polykristallinen BTO Dünnschicht einer Schichtdicke von 30 nm in 2D Darstellung mit dem lokalen Strom in Konturdarstellung. Die gelben Kreise markieren Bereiche, in denen (a) ein Strompfad mit geringer Piezoaktivität und (b) mit hoher Piezoaktivität zusammenfällt.

von 30 nm dargestellt. Der gemessene Ausschnitt beträgt 200 x 200 nm. Durch verschiedene Messreihen wurden die idealen Messparameter dieser Messung bestimmt. Eine DC-Amplitude von unter 1 V bei gleichzeitiger AC-Anregung von 1 V<sub>eff</sub> und einer Frequenz zwischen 6,5 und 8 kHz haben sich als ideal erwiesen. Betrachtet man das Korn (a), so ist zu sehen, dass dieses in Z-Richtung vergleichsweise stark ausgebildete Korn einen relativ geringen Strom leitet. Im Gegensatz dazu zeigt das Korn (b) einen deutlich größeren Strom bei geringerer Größe. Da es sich bei dem Strom um relativ kleine Werte handelt, ist ein Übersprechen zwischen den Kanälen des Messaufbaus durchaus in Betracht zu ziehen. Dies kann aber aufgrund der Auswertung

dieser Körner ausgeschlossen werden.

Damit eine bessere Aussage über die Korrelation zwischen Topographie und Strom zum einen, zwischen Strom und Piezoantwort zum anderen gemacht werden kann, ist es sinnvoll den Strom als Konturen den Bildern der Topographie bzw. der Piezoantwort zu überlagern. Diese Darstellungen sind in Bild 5.33 und Bild 5.34 zu sehen. Deutlich ist die Korrelation zwischen Strom und Topographie zu erkennen. Größere Ströme sind immer an Körner gekoppelt, so dass auch hier die Isolationswirkung der Korngrenzen, wie schon in Kapitel 5.7 gesehen, bestätigt wird.

Die Korrelation zwischen Strom und Piezoantwort ist entgegen der Erwartung nicht deutlich ausgeprägt (vgl. Bild 5.34). Zwar gibt es Körner, die eine geringe Piezoaktivität aufweisen und gleichzeitig einen großen Strom führen (a), aber es gibt genauso Körner, die bei starkem Stromfluss eine hohe Piezoaktivität (b) haben. Es muss also davon ausgegangen werden, dass die durchaus großen lokalen Ströme keinen großen Einfluss auf die piezoelektrische Aktivität haben.

Weiterhin wurden auch gesinterte BTO Keramiken untersucht, die aufgrund der sehr geringen Leitfähigkeit nur mit dem hochauflösenden Strom-Spannungswandler gemessen werden konnten. Dazu wurde hier eine Verstärkung von

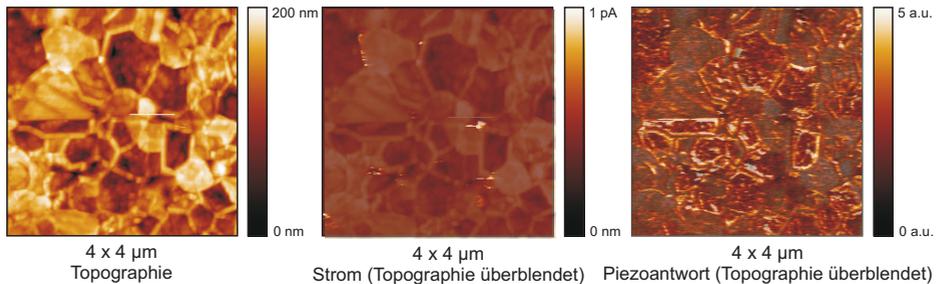


Bild 5.35: Zeitgleich aufgezeichnete Daten für Topographie, lokalen Strom und Piezoantwort einer BTO Keramik. Dem Strombild wie auch der Piezoantwort (A-B Betrag) wurde hier zur Orientierung die Topographie überblendet.

$1 \frac{\text{pA}}{\text{V}}$  verwendet. Es ist klar zu erkennen, dass die Strompfade deutlich seltener sind als in Dünnschichten des gleichen Materials und nur an Korngrenzen auftreten.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Bariumtitanat auf der Nanometerskala war der Ausgangspunkt dieser Arbeit. Da bisher hierfür geeignete Messgeräte fehlten, war die Entwicklung neuer Messverfahren und Messaufbauten die Voraussetzung für die weitere Arbeit. Ein einfaches Übertragen von makroskopischen Verfahren auf die Nanometerskala war aufgrund der stark unterschiedlichen Anforderungen nicht möglich. So sind Messspitzen, elektrische Leitungen relativ um ein vielfaches größer als bei makroskopischen Aufbauten. Die daraus folgenden stärkeren Einflüsse von parasitären Kapazitäten und Widerständen bildeten eine große Herausforderung. Daher mussten diesbezüglich neue Ansätze gefunden werden. Vor allem sind hierbei die beiden neuen, hoch spezialisierten Messverstärker zu nennen. Auch wenn es mittlerweile einige kommerzielle Elektrometer gibt, welche mit extrem kleinen Eingangskapazitäten überzeugen, so ist deren Integration in ein Rasterkraftmikroskop, insbesondere in ein Ultra Hoch Vakuum (UHV) - Rasterkraftmikroskop aufgrund der aufwendigen Vakuum-Durchführungen und der langen elektrischen Leitungen direkt nicht möglich.

Der speziell entwickelte Elektrometerverstärker erlaubt durch seine elektrisch kompensierte, extrem geringe Eingangskapazität von unter 50 fF eine direkte Messung des Oberflächenpotentials mit ausreichend hoher Geschwindigkeit unter UHV-Bedingungen. Erst diese elektrische Kompensation ermöglicht die Integration in ein Rasterkraftmikroskop (AFM), so dass die Einflüsse der thermischen Drift des AFMs vernachlässigt werden können.

Auch mit dem schnellen Stromverstärker für hochohmige Signalquellen konnte das AFM erweitert werden, so dass erstmals Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskop (LC-AFM) Messungen an Perowskiten möglich wurden, welche aufgrund ihrer geringen Leitfähigkeit zu den Nichtleitern zählen. Als Weiterentwicklung des Piezoelektrizitäts Rasterkraftmikroskops (PFMs) in Kombination mit dem LC-AFM wurde das Leitfähigkeits und Piezoelektrizitäts Rasterkraftmikroskop (LC-PFM) entwickelt. Es bietet die Möglichkeit lokale Ströme mit den piezoelektrischen Eigenschaften eines Materials zu korrelieren. Die hierzu notwendige Erweiterung der Messdatenaufnahme eines AFMs wurde ebenso in dieser Arbeit realisiert, so dass jetzt bis zu sieben frei konfigurierbare Messkanäle, zusätzlich zu den vom AFM bereitgestellten Kanälen, genutzt werden können.

Anhand der Oberflächenpotentialmessungen an polykristallinen Bariumtitanat (BTO) Dünnschichten konnte beobachtet werden, dass die Körner besser leiten als die Korngrenzen. Diese Messungen wurden erst durch den Einsatz des neu entwickelten Elektrometers möglich. Messungen mit dem entwickelten LC-AFM an BTO Dünnschichten wie auch an BTO Einkristallen haben gezeigt, dass sich elektrisch gut leitende Strompfade ausbilden, welche eine um Vieles größere Leitfähigkeit besitzen, als das Probenmittel. Dadurch, dass die gemessene Defektkonzentration für die betrachteten BTO Proben in der gleichen Größenordnung wie die Konzentration an leitenden Pfaden ist, konnte mittels Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS) gezeigt werden, dass diese Pfade durch Titansegregation entlang von ausgedehnten Defekten entstehen. Die Entstehung selbst kann durch thermische Reduktion oder Elektroformierung geschehen. Durch temperaturabhängige Messungen der lokalen Leitfähigkeit konnte beobachtet werden, dass die Verteilung der einmal generierten Strompfade nicht weiter von der Temperatur beeinflusst wird. Ein einmal erzeugter Strompfad ist thermisch nicht wieder zu deaktivieren. Die Analyse der Strompfade zeigt, dass nur ein geringer Anteil der Fläche zur makroskopischen, elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. Defekte respektive Strompfade bestimmen so die makroskopischen Eigenschaften maßgeblich. Weiterhin weisen die temperaturabhängigen Messungen von elektrischer Leitfähigkeit, piezoelektrischer Aktivität sowie der Kristallographie in Verbindung mit den LC-PFM Untersuchungen nach, dass das Ausbleiben von ferroelektrischen Eigenschaften für polykristalline Dünnschichten auf Verspannungen mit dem Substrat zurückzuführen ist. Die ferroelektrischen und pie-

zoelektrischen Eigenschaften lassen sich so durch eine gezielte Einstellung der Verspannungen verändern, um z.B. einen speziellen Temperaturverlauf oder besonders definierte Eigenschaften zu schaffen. Durch vermeiden von Spannungen können die ferroelektrischen Eigenschaften maximiert werden. Eine Abschirmung piezoelektrischer Aktivität durch die Strompfade indes konnte nicht beobachtet werden. Vielmehr konnte durch LC-PFM Untersuchungen gezeigt werden, dass zum Teil Körner mit piezoelektrischer Aktivität zugleich auch elektrisch gut leiten können.

## 6.2 Ausblick

In dieser Arbeit konnte mittels der neu entwickelten Messgeräte gezeigt werden, dass elektrisch leitende Pfade in BTO vorkommen und durch thermische Reduktion oder durch Elektriformierung generiert werden können. Dieses Verhalten kann auch auf andere Perowskite übertragen werden. Bei der technischen Anwendung von BTO als Kondensatormaterial ist eine geringe Leitfähigkeit gewünscht. Das tiefere Verständnis der Generierung dieser Leitungsmechanismen wird hier helfen eine höhere Integrationsdichte zu erzielen.

Weiterhin eröffnet sich durch die gezielte Manipulation von Strompfaden ein ganz neues Einsatzgebiet. Es ist zu beobachten, dass Strompfade schaltbar sind. Dieser Effekt kann zur Entwicklung schneller Speicher genutzt werden. Die aktuell aufkommenden Memristive Materialien zeigen deutlich, welches Potenzial sich auf diesem Feld ergibt [75,84,121].

Hierzu werden die neu geschaffenen Messaufbauten einen wertvollen Beitrag liefern, da diese in der Lage sind die elektrischen und elektromechanischen Eigenschaften mit der notwendigen lokalen, wie zeitlichen Auflösung zu charakterisieren. Erste Messsysteme auf dieser Grundlage sind bereits kommerziell erhältlich.

Es ist aber auch weiterhin denkbar, dass die im Rahmen der Arbeit entwickelten Verstärker in anderen Gebieten, wo auch Signale hochohmiger Quellen gemessen werden müssen, Einsatz finden werden. Die elektrische Materialcharakterisierung bietet hier ein weites Feld an Anwendungsmöglichkeiten. Aber auch in fachfernen Disziplinen liefern diese Techniken wertvolle Beiträge. Hier ist vor allem die Biologie zu nennen. Seit langem forscht man

dort an den Informationstransporten durch die Zellmembranen. Diese erfolgen durch Ionenaustausch an so genannten Ionenpumpen und könnten mit dem Strom-Spannungswandler und dem Elektrometer, einfacher als bisher, sichtbar gemacht werden.

Die gezeigten Erweiterungen der Charakterisierungsmethoden und deren Anwendung auf der Nanometerskala werden bei der Suche nach weiteren Miniaturisierungsmöglichkeiten für die Halbleiterindustrie eine große Rolle spielen. Nur das Verständnis der Abläufe im Kleinsten wird eine weitere Integration in der Zukunft erlauben.

# Kapitel 7

## Anhang

# Index

- aixACCT EM50F, 66
- aixDBLI, 92
- Cantilever, 25, 28, 42
- Contact-Mode, 27
- Datalogger Software, 76
- Dielektrische Messungen, 111
- elektrische Leitfähigkeit, 19
- Elektrometer, 61, 66
- Elektronische Struktur, 81
- elektronische Struktur, 13
- KFM, 30
- Korngrenzen, 12
- Kristallfehler, 10
- Kristallographie, 80
- LCAFM, 30
- LCPFM, 73, 119
- Leitfähigkeitsuntersuchungen, 93
- Morphologie, 88
- Non-Contact-Mode, 26
- Oberflächenpotentialmessungen, 106
- Parasitäre Kapazität, 57
- PFM, 32, 114
- Phonon, 19
- Phononen, 17
- Punktdefekte, 10
- SIMS, 34
- SPS, 30
- Stromverstärker, 47, 48, 50
- TFAlyzer 2000, 90
- Versetzungsfehler, 11
- XPS, 37
- XRD, 36, 112

# Abkürzungsverzeichnis

<b>AFM</b>	Rasterkraftmikroskop
<b>BTO</b>	Bariumtitanat
<b>CSD</b>	Chemical Solution Deposition
<b>DBLI</b>	Doppelstrahl LASER Interferometer
<b>DUT</b>	Device Under Test
<b>DRAM</b>	Dynamic Random Access Memory
<b>EBIC</b>	Electron Beam Induced Current
<b>EELS</b>	Elektronen-Energieverlustspektroskopie
<b>FEM</b>	Finite Elemente Methode
<b>HRTEM</b>	High Resolution Tunneling Microscope
<b>HV</b>	Hoch Vakuum
<b>HS</b>	Hochspannung
<b>KFM</b>	Kelvin Probe Force Microscope
<b>LAGB</b>	Low Angle Grain Boundary
<b>MLCC</b>	Multilayer Ceramic Chip Capacitor
<b>LAGB</b>	High Angle Grain Boundary
<b>LC</b>	Lokale elektrische Leitfähigkeit
<b>LC-AFM</b>	Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskop
<b>LC-PFM</b>	Leitfähigkeits und Piezoelektrizitäts Rasterkraftmikroskop
<b>MIM</b>	Metal Insulator Metal
<b>PFM</b>	Piezoelektrizitäts Rasterkraftmikroskop
<b>PLD</b>	Pulsierte LASER Deposition
<b>PTC</b>	Positive Temperature Coefficient
<b>PZT</b>	Blei Titanat Zirkonat
<b>PTO</b>	Lead Titanate
<b>SEM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>SIMS</b>	Sekundärionen Massenspektrometrie
<b>SPM</b>	Rastersondenmikroskop
<b>SPS</b>	Oberflächenpotentialscan

<b>SRO</b>	Strontiumruthanat
<b>SRM</b>	Rasterwiderstandsmikroskop
<b>STM</b>	Rastertunnelmikroskop
<b>STO</b>	Strontium Titanate
<b>UHV</b>	Ultra Hoch Vakuum
<b>XPS</b>	Photoelektronenspektroskopie
<b>XRD</b>	Röntgenbeugungsanalyse
<b>XRF</b>	Röntgenfluoreszenzanalyse

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Abplanalp, L. M. Eng, and P. Günter. Mapping the domain distribution at ferroelectric surfaces by scanning force microscopy. *Appl. Phys. A*, 66:231, 1998.
- [2] L. A. Bursill, J. Peng, and X. Fan. Structure and reactivity of atomic surfaces of barium-titanate under electron irradiation. *Ferroel.*, 97:71–84, 1989.
- [3] S. Aggarwal and R. Ramesh. Point defect chemistry of metal oxide heterostructures. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 28:463–499, 1998.
- [4] M. Andrä, F. Gunkel, C. Bäumer, C. Xu, R. Dittmann, and R. Waser. The influence of the local oxygen vacancy concentration on the piezoresponse of strontium titanate thin films. *Nanoscale*, 7:14351, 2015.
- [5] H. Arend, G. Montemezzani, K. Szot, and H. Turcicova. Importance of oxidation and reduction of barium titanate in material science. *Ferroelectrics*, 202:1–10, 1997.
- [6] O. Auciello, J. F. Scott, and R. Ramesh. The physics of ferroelectric memories. *Phys. Today*, 51, 1998.
- [7] A. Azoulay, N. Shamir, E. Fromm, and M.H. Mintz. The initial interactions of oxygen with polycrystalline titanium surfaces. *Surf. Sci.*, 370:1–16, 1997.
- [8] T. Baiatu, R. Waser, and K.-H. Hardtl. dc electrical degradation of perovskite-type titanates: 111, a model of the mechanism. *J. Am. Cer. Soc.*, 73:1663–1673, 1990.
- [9] N. Balke, I. Bdikin, S. V. Kalinin, and A. L. Kholkin. Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: State of the art and prospects for the future. *J. Am. Cer. Soc.*, 92:1629–1647, 2009.
- [10] N. Balke, S. Jesse, B. Carmichael, M. B. Okatan, I. I. Kravchenko, S. V. Kalinin, and A. Tselev. Quantification of in-contact probe-sample electrostatic forces with dynamic atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 28:065704, 2017.
- [11] N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse, A. Herklotz, A. Tselev, C.-B. Eom, I. I. Kravchenko, P. Yu, and S. V. Kalinin. Differentiating ferroelectric and nonferroelectric electromechanical effects with scanning probe microscopy. *ACS nano*, 9:6484–6492, 2015.

- [12] S. R. Barman and D. D. Sarma. Electronic structure of  $\text{TiO}_x$  ( $0.8 < x < 1.3$ ) with disordered and ordered vacancies. *Phys. Rev. B*, 49:16141–16148, 1994.
- [13] S. Bartkowski, M. Neumann, E. Z. Kurmaev, V. V. Fedorenko, S. N. Shamin, V. M. Cherkashenko, S. N. Nemnonov, A. Winiarski, and D. C. Rubie. Electronic structure of titanium monoxide. *Phys. Rev. B*, 56:10656–10667, 1997.
- [14] C. Basceri, S. K. Streiffer, Angus I. Kingon, and R. Waser. The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  thin films grown by chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 82:2497–2507, 1997.
- [15] M. Bibes, J. E. Villegas, and A. Barthelemy. Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics. *Adv. in Phys.*, 60:5–84, 2011.
- [16] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *App. Phys. Lett.*, 40(2):178–180, 1982.
- [17] D. Brandon and W. D. Kaplan. *Microstructural Characterization of Materials*. John Wiley & Sons Ltd., 1999.
- [18] B.Reichenberg, F.Peter, P.Ehrhart, S.Tiedke, R.Waser, and K.Szot. Local conductivity and piezoresponse of polycrystalline thin film  $\text{BaTiO}_3$  in ferro- and para-phase. In *Electroceramics X - Toledo*, 2006.
- [19] B.Reichenberg, K.Szot, F.Peter, S.Tappe, T.Schneller, S.Tiedke, and R.Waser. Contact mode potentiometric measurements with an atomic force microscope on high resistive perovskite thin films. In *Electroceramics IX - Cherbourg*, 2004.
- [20] B.Reichenberg, K.Szot, T.Schneller, U. Breuer, S.Tiedke, and R.Waser. Inhomogeneous local conductivity induced by thermal reduction in  $\text{BaTiO}_3$  thin films and single crystals. In *European Meeting on Ferroelectrics 10*, 2003.
- [21] D. Briggs and M. P. Seah, editors. *Practical Surface Analysis, Volume I - Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley and Sons, Chichester, 1990.
- [22] P. Buchman. The surface properties of barium titanate. *Solid-State Electronics*, 11:767–772, 1968.
- [23] M. Budimir, D. Damjanovic, and N. Setter. Enhancement of the piezoelectric response of tetragonal perovskite single crystals by uniaxial stress applied along the polar axis: A free-energy approach. *Phys.Rev.B*, 72:064107, 2005.
- [24] L. Casted-Mejean. Theory of band structure changes in perovskite induced by ferroelectric phase transition. *Phase Trans.*, 36:3–13, 1991.
- [25] B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke. Resistive switching mechanism of  $\text{TiO}_2$  thin films grown by atomic-layer deposition. *J. Appl. Phys.*, 98:033715, 2005.

- [26] G. Cohen, E. Halpern, S.U. Nanayakkara, J. M. Luther, C. Held, R. Bennewitz, A. Boag, and Y. Rosenwaks. Reconstruction of surface potential from kelvin probe force microscopy images. *Nanotechnology*, 24:295702–1–13, 2013.
- [27] R. E. Cohen. Lattice dynamics and origin of ferroelectricity of BaTiO<sub>3</sub>: Linearized-augmented-plane-wave total energy calculations. *Phys. Rev. B*, 42:6416–6423, 1990.
- [28] R. E. Cohen. Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub>. *Ferroel.*, 136:65–83, 1992.
- [29] J. Colchero, A. Gil, and A. M. Baro. Resolution enhancement and improved data interpretation in electric force microscopy. *Phys. Rev. B*, pages 245403–1–11, 2001.
- [30] B.D. Cullity and S.R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2001.
- [31] M. Cuniot-Ponsard. Kelvin probe force microscopy and electrostatic force microscopy responses to the polarization in a ferroelectric thin film: Theoretical and experimental investigations. *J. Appl. Phys.*, 114:014302–1–11, 2013.
- [32] D. Damjanovic. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Report on Progress in Physics*, 61:1267–1324, 1998.
- [33] J. Daniels, K.H. Härdtl, and R. Wernicke. Der ptc-effekt von BaTiO<sub>3</sub>. *Philips Technische Rundschau*, 38:1–11, 1979.
- [34] M. Dawber, K.M. Rabe, and J. F. Scott. Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Rev.Mod.Phys.*, 77:1083–1130, 2005.
- [35] M. Dawber and J. F. Scott. A model for fatigue in ferroelectric perovskite thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 76:1060–1062, 2000.
- [36] C. Paz de Araujo, J. F. Scott, and G. W. Taylor, editors. *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*. OPA (Overseas Publishers Association, 1996.
- [37] I. Denk, W. Münch, and J. Maier. Partial conductivities in *srtio*<sub>3</sub>: Bulk polarization experiments, oxygen concentration cell measurements, and defect-chemical modeling. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78:3265, 1995.
- [38] E.L.Colla, A.L.Kholkin, D. Taylor, A.K.Tagantsev, K.G.Brooks, and N.Setter. Characterisation of the fatigued state of ferroelectric pzt thin-fdm capacitors. *Microelectronic Engineering*, 29:145–148, 1995.
- [39] L. M. Eng, H.-J. Guntherodt, G. Rosenman, A. Skliar, M. Oron, M. Katz, and D. Eger. Nondestructive imaging and characterization of ferroelectric domains in periodically poled crystals. *Journal of Applied Physics*, 83(11):5973–5977, 1998.
- [40] L.M. Eng, H.-J. Güntherodt, G.A. Schneider, U. Köpke, and J. Muoz Saldaoa. Nanoscale reconstruction of surface crystallography from three-dimensional polarization distribution in ferroelectric barium-titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 74:233, 1999.

- [41] L. Feigl, L. J. McGilly, C. S. Sandu, and N. Setter. Compliant ferroelastic domains in epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 104:172904, 2014.
- [42] L. Feigl, P. Yudin, I. Stolichnov, T. Sluka, K. Shapovalov, M. Mtebwa, C. S. Sandu, X.-K. Wei, A. K. Tagantsev, and N. Setter. Controlled stripes of ultrafine ferroelectric domains. *Nature Communications*, 5:5677–1–9, 2014.
- [43] J. Fleig and J. Maier. Point contacts in solid state ionics - finite element calculations and local conductivity measurements. *Sol. State Ion.*, 86–88:1351–1356, 1996.
- [44] W. Frammelsberger, G. Benstetter, J. Kiely, and R. Stamp. C-afm-based thickness determination of thin and ultra-thin  $\text{SiO}_2$  films by use of different conductive-coated probe tips. *Appl. Surf. Sci.*, 253:3615–3626, 2007.
- [45] J. Freund, J. Halbritter, and J.K.H. Hörber. How dry are dried samples? water adsorption measured by stm. *Microscopy Res. and Techn.*, 44:327–338, 1999.
- [46] M. H. Frey and D. A. Payne. Nanocrystalline barium titanate: Evidence for the absence of ferroelectricity in sol-gel derived thin-layer capacitors. *Appl. Phys. Lett.*, 63(20):2753–2755, 1993.
- [47] H. Fujisawa, M. Shimizu, T. Horiuchi, T. Shiosaki, and K. Matsushige. Investigation of the current path of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films using an atomic force microscope with simultaneous current measurement. *Appl. Phys. Lett.*, 71:416–418, 1997.
- [48] F. S. Galasso. *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*. Pergamon Press, Oxford England, 1969.
- [49] L. M. Garten, M. Burch, A. Sen Gupta, R. Haislmaier, V. Gopalan, E. C. Dickey, and S. Trolier-McKinstry. Relaxor ferroelectric behavior in barium strontium titanate. *J. Am. Cer. Soc.*, 99:1645–1650, 2016.
- [50] G. Gerra, A. K. Tagantsev, N. Setter, and K. Parlinski. Ionic polarizability of conductive metal oxides and critical thickness for ferroelectricity in  $\text{BaTiO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 96:107603, 2006.
- [51] A. Gruverman. *Nanoscale Phenomena in Ferroelectric Thin Films*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [52] A. Gruverman, C. Isobe, and M. Tanaka. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 655:CC8.5, 2001.
- [53] A. Gruverman, H. Tokumoto, A.S. Prakash, S. Aggarwal, B. Yang, M. Wuttig, R. Ramesh, O. Auciello, and T. Venkatesan. Nanoscale imaging of domain dynamics and retention in ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 71:3492–3494, 1997.
- [54] F. Gunkel, R. Waser, A. H. H. Ramadan, R. A. De Souza, S. Hoffmann-Eifert, and R. Dittmann. Space charges and defect concentration profiles at complex oxide interfaces. *Phys. Rev. B*, 93:245431, 2016.

- [55] P. Gupta, H. Jain, D. B. Williams, S. V. Kalinin, J. Shin, S. Jesse, and A. P. Baddorf. Observation of ferroelectricity in a confined crystallite using electron-backscattered diffraction and piezoresponse force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 87:172903–1–3, 2005.
- [56] W. Heywang. Resistivity anomaly in doped batio<sub>3</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 47:484–490, 1964.
- [57] S. Hoffmann and R. Waser. Control of the morphology of csd-prepared (ba,sr)tio<sub>3</sub> thin films. *J. Eur. Cer. Soc.*, 19:1339–1343, 1999.
- [58] Seungbum Hong. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [59] L. T. Hudson, R. L. Kurtz, and S. W. Robey. Photoelectron spectroscopic study of the valence and core-level electronic structure of BaTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 47:1174–1180, 1993.
- [60] L. T. Hudson, R. L. Kurtz, and S. W. Robey. Surface core-level shifts of barium observed in photoemission of vacuum-fractured BaTiO<sub>3</sub>(100). *Phys. Rev. B*, 47:10822–38, 1993.
- [61] J. F. Ihlefeld, D. T. Harris, R. Keech, J. L. Jones, J-P. Maria, and S. Trolier-McKinstry. Scaling effects in perovskite ferroelectrics: Fundamental limits and process-structure-property relations. *J. Am. Cer. Soc.*, 99:2537–2557, 2016.
- [62] S. Jesse, A. P. Baddorf, and S. V. Kalinin. Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy. *Nanotechnology*, 17:1615–1628, 2006.
- [63] C. L. Jia, M. Lentzen, and K. Urban. Atomic-resolution imaging of oxygen in perovskite ceramics. *Science*, 299:870–873, 2003.
- [64] C.-L. Jia, M. Lentzen, and K. Urban. High-resolution transmission electron microscopy using negative spherical aberration. *Microscopy and Microanalysis*, 10:174–184, 2004.
- [65] C. L. Jia, A. Thust, and K. Urban. Atomic-scale analysis of the oxygen configuration at a SrTiO<sub>3</sub> dislocation core. *Phys. Rev. Lett.*, 95:225506, 2005.
- [66] F. Jona and G. Shirane. *Ferroelectric Crystals*. Clarendon Press, 1962.
- [67] T. Jungk, A. Hoffmann, and E. Soergel. Challenges for the determination of piezoelectric constants with piezoresponse force microscopy. *Appl.Phys.Lett.*, 91:253511.1–3, 2007.
- [68] S. V. Kalinin and D. A. Bonnell. Surface potential at surface-interface junctions in SrTiO<sub>3</sub> bicrystals. *Phys. Rev. B*, 62:10419–10430, 2000.
- [69] S. V. Kalinin and D. A. Bonnell. Local electronic transport at grain boundaries in nb-doped SrTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 70:235304, 2004.

- [70] K. Kathan-Galipeau, P. P. Wu, Y. L. Li, L. Q. Chen, A. Soukiassian, Y. Zhu, D. A. Muller, X. X. Xi, D. G. Schlom, , and D. A. Bonnell. Direct determination of the effect of strain on domain morphology in ferroelectric superlattices with scanning probe microscopy. *J. Appl. Phys.*, 112:052011, 2012.
- [71] Keithley. *Low Level Measurements*, 1992.
- [72] A. L. Kholkin, Ch. Wüthrich, D. V. Taylor, and N. Setter. Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films. *Rev. Sci. Instr.*, 67:1935–41, 1996.
- [73] U. Kiessling, J. Claus, G. Borchardt, S. Weber, and S. Scherrer. Oxygen tracer diffusion in lanthanum-doped single-crystal strontium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77:2188, 1994.
- [74] M. Kim, G. Duscher, N. D. Browning, K. Sohlberg, S. T. Pantelides, and S. J. Pennycook. Nonstoichiometry and the electrical activity of grain boundaries in SrTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 86:4056–4059, 2001.
- [75] W. Kim, A. Chattopadhyay, A. Siemon, E. Linn, R. Waser, and V. Rana. Multistate memristive tantalum oxide devices for ternary arithmetic. *Sci. Rep.*, 6:36652, 2016.
- [76] Y. Kim, S. J. Kelly, A. Morozovska, E. K. Rahani, E. Strelcov, E. Eliseev, S. Jesse, M. D. Biegalski, N. Balke, N. Benedek, D. Strukov, J. Aarts, I. Hwang, S. Oh, J. S. Choi, T. Choi, B. H. Park, V. B. Shenoy, P. Maksymovych, and S. V. Kalinin. Mechanical control of electroresistive switching. *Nanoletters*, 13:4068–4074, 2013.
- [77] Y. S. Kim, D. H. Kim, J. D. Kim, Y. J. Chang, T. W. Noh, J. H. Kong, K. Char, Y. D. Park, S. D. Bu, J.-G. Yoon, and J.-S. Chung. Critical thickness of ultrathin ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> films. *Appl. Phys. Lett.*, 86:102907, 2005.
- [78] A. Kindlein, K.-M. Schindler, Ch. Hagendorf, H.T. Langhammer, H.-P. Abicht, and H. Neddermeyer. Surface physical studies of barium titanate ceramics. *Surf. Sci.*, 532–535:501–507, 2003.
- [79] M. Kitamura and H. Chen. Electronic structure calculations of perovskite-type oxides using the self-consistent-charge extended hüchel tight-binding method. *Ferroelectrics*, 210:13–29, 1998.
- [80] Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 7th Ed.* Wiley, New York, 1996.
- [81] K. Küpfmüller. *Einführung in die theoretische Elektrotechnik*. Springer Verlag, 1990.
- [82] B.-K. Lai, I. A. Kornev, L. Bellaiche, and G.J. Salamo. Phase diagrams of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> ultrathin films from first principle. *Appl. Phys. Lett.*, 85:132904, 2005.
- [83] H. Landolt and R. Boernstein, editors. *Substance and Physical Property Indexes*, volume III 36A. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001.

- [84] W. Lee, S. Yoo, K. J. Yoon, I. W. Yeu, H. J. Chang, J.-H. Choi, S. Hoffmann-Eifert, R. Waser, and C. S. Hwang. Resistance switching behavior of atomic layer deposited SrTiO<sub>3</sub> film through possible formation of Sr<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> or Sr<sub>1</sub>Ti<sub>11</sub>O<sub>20</sub> phases. *Sci. Rep.*, 6:20550, 2016.
- [85] P. Lehnen, J. Dec, and W. Kleemann. Ferroelectric domain structures of PbTiO<sub>3</sub> studied by scanning force microscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33:1932–1936, 2000.
- [86] S. Lenjer, O. F. Schirmer, , and H. Hesse. Conduction states in oxide perovskites: Three manifestations of Ti<sup>3+</sup> jahn-teller polarons in barium titanate. *Phys. Rev. B*, 66:165106, 2002.
- [87] S. Li, J. A. Eastman, R. E. Newnham, and L. E. Cross. Diffuse phase transition in ferroelectrics with mesoscopic heterogeneity: Mean-field theory. *Phys. Rev. B*, 55:12067–12078, 1997.
- [88] J. Maier, editor. *Festkörper - Fehler und Funktionen - Prinzipien der physikalischen Festkörperchemie*. B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2000.
- [89] J. Mannhart and D. G. Schlom. Semiconductor physics: The value of seeing nothing. *Nature*, 430:620–621, 2004.
- [90] V. Misra, A. Bozkurt, B. Calhoun, T. Jackson, J. S. Jur, J. Lach, B. Lee, J. Muth, Ö. Oralkan, M. Öztürk, S. Trolier-McKinstry, D. Vashaee, D. Wentzloff, and Y. Zhu. Flexible technologies for self-powered wearable health and environmental sensing. *Proc. IEEE.*, 103:665–681, 2015.
- [91] S. K. Mohapatra and S. Wagner. Electrochromism in nickel-doped strontium titanate. *J. Appl. Phys.*, 50:5001, 1979.
- [92] D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, John L. Grazul, and H. Y. Hwang. Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO<sub>3</sub>. *Letters to Nature*, 430:657–661, 2004.
- [93] P. Murali and D.W. Pohl. Scanning tunneling potentiometry. *Appl. Phys. Lett.*, 48:514–516, 1986.
- [94] M. P. Nonnenmacher, M. O’Boyle and H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 58(25):2921–2923, 1991.
- [95] J. J. O’Dwyer, editor. *The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics*. Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [96] J.-R. Ohm and H. D. Lüke, editors. *Signalübertragung : Grundlagen der digitalen und analogen Nachrichtenübertragungssysteme*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2006.
- [97] R. Pertosa and F. M. Michel-Calendini. X-ray photoelectron spectra, theoretical band structures, and densities of state for BaTiO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 17:2011–2019, 1978.

- [98] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, S. Hoffmann, R. Waser, and A. K. Tagantsev. Ferroelectric thin films grown on tensile substrates: Renormalisation of the curie-weiss law and apparent absence of ferroelectricity. *J. Appl. Phys.*, 85:1698–1702, 1999.
- [99] F. Peter, J. Kubacki, K. Szot, B. Reichenberg, and R. Waser. Influence of adsorbates on the piezoresponse of  $\text{KNbO}_3$ . *Phys. Stat. Sol. A*, 203:616–621, 2006.
- [100] F. Peter, B. Reichenberg, K. Prume, A. Rüdiger, R. Dittmann, R. Waser, , and K. Szot. Analysis of shape effects on the piezoresponse in ferroelectric nanograins with and without adsorbates. *Appl. Phys. Lett.*, 87:082901, 2005.
- [101] F. Peter, B. Reichenberg, A. Rüdiger, R. Waser, and K. Szot. Comparison of in-plane and out-of-plane optical amplification in afm measurements. *Rev. Sci. Instr.*, 76:046101, 2005.
- [102] F. Peter, B. Reichenberg, A. Rüdiger, R. Waser, and K. Szot. Contributions to in-plane piezoresponse on axially symmetrical samples. *Rev. Sci. Instr.*, 76:106108, 2005.
- [103] F. Peter, B. Reichenberg, A. Ruediger, R. Waser, and K. Szot. Extrinsic contributions to piezoresponse force microscopy. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 902E, 2006.
- [104] F. Peter, B. Reichenberg, K. Szot, J. Szade, S. Tiedke, and R. Waser. Piezoresponse in the light of surface adsorbates: Relevance of defined surface conditions for perovskite materials. *Appl. Phys. Lett.*, 85:2896–2898, 2004.
- [105] A. Petraru, V. Nagarajan, H. Kohlstedt, R. Ramesh, D.G. Schlom, and R. Waser. Simultaneous measurement of the piezoelectric and dielectric response of nanoscale ferroelectric capacitors by an atomic force microscopy based approach. *Appl. Phys. A*, 84:67–71, 2006.
- [106] K. Prume, A. Roelofs, T. Schmitz, B. Reichenberg, S. Tiedke, and R. Waser. Compensation of the parasitic capacitance of a scanning force microscope cantilever used for measurements on ferroelectric capacitors of submicron size by means of finite element simulations. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41:7198–7201, 2002.
- [107] B. Reichenberg, K. Szot, F. Peter, S. Tappe, T. Schneller, and R. Waser. Contact mode potentiometric measurements with an atomic force microscope on high resistive perovskite thin films. *J. Eur. Cer. Soc.*, 25:2353–2356, 2005.
- [108] B. Reichenberg, K. Szot, T. Schneller, U. Breuer, S. Tiedke, and R. Waser. Inhomogeneous local conductivity induced by thermal reduction in  $\text{BaTiO}_3$  thin films and single crystals. *Integrated Ferroelectrics*, 61:43–46, 2004.
- [109] P. Robert. *Electrical and Magnetical Properties of Materials*. Artech House, 1998.

- [110] A. Roelofs. *Size Effects in Ferroelectric Thin Films*. PhD thesis, RWTH-Aachen, 2003.
- [111] A. Roelofs, T. Schneller, K. Szot, and R. Waser. Piezoresponse force microscopy of lead titanate nanograins possibly reaching the limit of ferroelectricity. *Appl. Phys. Lett.*, 81:5231–5233, 2002.
- [112] A. Roelofs, T. Schneller, K. Szot, and R. Waser. Towards the limit of ferroelectric nanosized grains. *Nanotechnology*, 14:250–253, 2003.
- [113] C. Rossel, G. I. Meijer, D. Bremaud, and D. Widmer. Electrical current distribution across a metal–insulator–metal structure during bistable switching. *J. Appl. Phys.*, 90:2892–2898, 2001.
- [114] A. Ruediger, T. Schneller, A. Roelofs, S. Tiedke, T. Schmitz, and R. Waser. Nonsize ferroelectric oxides - tracking down the superparaelectric limit. *Appl. Phys. A*, 80:1247–1255, 2005.
- [115] S. Saha and T. P. Sinha. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of BaTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 62:8828–8834, 2000.
- [116] A. Sanjeev and R. Ramesh. Point defect chemistry of metal oxide heterostructures. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 28:463–499, 1998.
- [117] D. M. Schaadt, E. T. Yu, V. Vaithyanathan, and D. G. Schlom. Nanoscale current transport in epitaxial *srTiO<sub>3</sub>* on n<sup>+</sup>-si investigated with conductive atomic force microscope. *J. Vac. Sci. Techn. B*, 22:2030–2034, 2004.
- [118] H. Schaumburg and T. Baiatu, editors. *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik*, volume Keramik. B. G. Teubner Stuttgart, 1994.
- [119] T. Schmitz, K. Prume, B. Reichenberg, A. Roelofs, R. Waser, and S. Tiedke. In-situ compensation of the parasitic capacitance for nanoscale hysteresis measurements. *J. Eur. Cer. Soc.*, 24:1145–1147, 2004.
- [120] H. Schroeder, R. Pandian, , and J. Miao. Resistive switching and changes in microstructure. *Phys. Status Solidi*, 208:300–316, 2011.
- [121] H. Schroeder, A. Zurhelle, S. Stemmer, A. Marchewka, and R. Waser. Resistive switching near electrode interfaces: Estimations by a current model. *J. Appl. Phys.*, 113:053716, 2013.
- [122] J. H. Scofield. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 ev. *J. Electr. Spectr. and Rel. Phenom.*, 8:129–137, 1976.
- [123] J. F. Scott, editor. *Defect Chemistry, Conduction and Breakdown Mechanism of Perovskite-Structure Titanates*, in: *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*. Gordon and Breach, 1994.

- [124] J.F. Scott and M. Dawber. Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 76:3801–3803, 2000.
- [125] D. A. Scrymgeour and V. Gopalan. Nanoscale piezoelectric response across a single antiparallel ferroelectric domain wall. *Phys. Rev. B*, 72:024103, 2005.
- [126] N. Setter. What is a ferroelectric - a materials designer perspective. *Ferroelectrics*, 500:164–182, 2016.
- [127] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Tagantsev, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. *J. Appl. Phys.*, 100:051606, 2006.
- [128] T. M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R. B. Laibowitz, and J. D. Baniecki. The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 75:2129–2131, 1999.
- [129] W. Sigle and Z. Zhang. Irradiation-induced dissociation of an a(100) edge dislocation in SrTiO<sub>3</sub>. *Phil. Mag. Lett.*, 83:711–719, 2003.
- [130] G. C. Smith. Quantitative surface microanalysis by auger and x-ray photoelectron spectroscopy. *Materials Characterization*, 25:37–71, 1990.
- [131] I. Stolichnov, L. Feigl, L. J. McGilly, T. Sluka, X.-K. Wei, E. Colla, A. Crassous, K. Shapovalov, A. K. Tagantsev P. Yudin, and N. Setter. Bent ferroelectric domain walls as reconfigurable metallic-like channels. *Nano Letters*, 15:8049–8055, 2015.
- [132] I. Stolichnov, A. Tagantsev, N. Setter, J. S. Cross, and M. Tsukada. Top-interface-controlled switching and fatigue endurance of (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> ferroelectric capacitors. *Appl. Phys. Lett.*, 74:3552–3554, 1999.
- [133] I. Stolichnov, A. K. Tagantsev, Colla, and N. Setter. Cold-field-emission test of the fatigued state of Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> films. *Appl. Phys. Lett.*, 73:1361–1363, 1998.
- [134] S. K. Streiffer, C. Basceri, C. B. Parker, S. E. Lash, and Angus I. Kingon. Ferroelectricity in thin films: The dielectric response of fiber-textured (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)Ti<sub>1+y</sub>O<sub>3+z</sub> thin films grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 86(8):4565–4575, 1999.
- [135] B. A. Strukov and A. P. Levanyuk. *Ferroelectric Phenomena in Crystals*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1998.
- [136] H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, O. Takai, and N. Nakagiri. Potential shielding by the surface water layer in kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 80:1459–1461, 2002.
- [137] S. M. Sze, editor. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, New York, 1981.

- [138] K. Szot, F. U. Hillebrecht, D. D. Sarma, M. Campagna, and H. Arend. Surface defect segregation in the perovskite-type ferroelectric  $\text{KNbO}_3$ . *Appl. Phys. Lett.*, 48:490–492, 1986.
- [139] K. Szot, S. Hoffmann, W. Speier, U. Breuer, M. Siegert, and R. Waser. Segregation phenomena in thin films of  $\text{BaTiO}_3$ . *Integr. Ferroelectr.*, 33:303–310, 2001.
- [140] K. Szot, M. Pawelczyk, J. Herion, Ch. Freiburg, J. Albers, R. Waser, J. Hulliger, J. Kwapulinski, and J. Dec. Nature of the surface layer in abo(3)-type perovskites at elevated temperatures. *Appl. Phys. A*, 62:335–343, 1996.
- [141] K. Szot, B. Reichenberg, F. Peter, S. Tiedke, and R. Waser. *Scanning Probe Microscopy Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale*, chapter III.9 Electrical Characterization of Perovskite Nanostructures by SPM. Springer Verlag, Berlin, 2006.
- [142] K. Szot, W. Speier, , and W. Eberhardt. Microscopic nature of the metal to insulator phase transition induced through electroreduction in single-crystal  $\text{KNbO}_3$ . *Appl. Phys. Lett.*, 60:1100–1102, 1992.
- [143] K. Szot and W. Speier. Surfaces of reduced and oxidized  $\text{SrTiO}_3$  from atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 60:5909–5926, 1999.
- [144] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline  $\text{SrTiO}_3$ . *Nature Materials*, 5:312–320, 2006.
- [145] K. Szot, W. Speier, U. Breuer, R. Meyer, J. Szade, and R. Waser. Formation of micro-crystals on the (100) surface of  $\text{SrTiO}_3$  at elevated temperatures. *Surf. Sci.*, 460:112–128, 2000.
- [146] K. Szot, W. Speier, R. Carius, U. Zastrow, and W. Beyer. Localized metallic conductivity and self-healing during thermal reduction of  $\text{SrTiO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 88:075508.1–4, 2002.
- [147] K. Szot, W. Speier, R. Carius, U. Zastrow, and R. Waser. The network of dislocations in the skin region of  $\text{SrTiO}_3$  crystals. *Jahresbericht FZJ*, 2003.
- [148] H. Saka T. Matsunaga. Transmission electron microscopy of dislocations in  $\text{SrTiO}_3$ . *Philos. Mag. Lett.*, 80:597–604, 2000.
- [149] J Thewlis. *dictionary of physics*. Pergamon Press, Inc., 1961.
- [150] S. Tiedke and T. Schmitz. *4. Electrical Characterization of Nanoscale Ferroelectric Structures*. Springer Verlag, 2001.
- [151] U. Tietze and C. Schenk, editors. *Halbleiter- Schaltungstechnik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.

- [152] T. Trenkeler, P.D. Wolf, W. Vandervorst, and L. Hellemans. Nanopotentiometry: Local potential measurements in complementary metal-oxide-semiconductor transistors using atomic force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16:367–372, 1998.
- [153] S. Trolier-McKinstry and C. A. Randall. Movers, shakers, and storers of charge: The legacy of ferroelectricians I. Eric Cross and Robert E. Newnham. *J. Am. Ceram. Soc.*, 100:3346–3359, 2017.
- [154] H. L. Tuller and R. Ramesh, editors. *Thin film ferroelectric materials and devices*. Springer, Boston, 1997.
- [155] K. Urban, C. M. Schneider, T. Brückel, and S. Blügel, editors. *Probing the Nanoworld - Microscopies, Scattering and Spectroscopies of the Solid State : Lecture Manuscripts of the 38th Spring School 2007*. Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2007.
- [156] A. von Hippel. Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate. *Rev. Mod. Phys.*, 22:221–237, 1950.
- [157] R. Wang, Y. Zhu, and S. M. Shapiro. Structural defects and the origin of the second length scale in SrTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2370–2373, 1998.
- [158] W. L. Warren, K. Vanheusden, D. Dimos, G. E. Pike, and B. A. Tuttle. Oxygen vacancy motion in perovskite oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79:536, 1996.
- [159] R. Waser. Bulk conductivity and defect chemistry of acceptor-doped strontium titanate in the quenched state. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50:1934, 1991.
- [160] R. Waser, editor. *Nanoelectronics and Information Technology - Advanced Electronic Materials and Novel Devices*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [161] R. Waser and M. Klee. Theory of conducting and breakdown in perovskite thin films. *Proceedings of the ISIF 1991*, 1991.
- [162] R. Waser and O. Lohse. Electrical characterization of ferroelectric, paraelectric, and superparaelectric thin films. *Integr. Ferroel.*, 21:27–40, 1998.
- [163] R. Waser, T. Schneller, S. Hoffmann-Eifert, and P. Ehrhart. Advanced chemical deposition techniques - from research to production. *Integr. Ferroel.*, 36:3–20, 2001.
- [164] C. Weißmantel and C. Hamann, editors. *Grundlagen der Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [165] S. H. Wemple. Polarization fluctuations and the optical absorption edge in BaTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 2:2679–2689, 1970.
- [166] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1994.
- [167] Z. Zhang, W. Sigle, and W. Kurtz. HRTEM and EELS study of screw dislocation cores in SrTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 69:144103, 2004.

# Publikationsliste

## Veröffentlichungen

A.-C. Dippel, Th. Schneller, W. Lehmann, B. Reichenberg und R. Waser. Tungsten coatings by chemical solution deposition for ceramic electrodes in fluorescent tubes. *J. Mater. Chem.*, **18**, 3501–3506 (2008)

F. Peter, J. Kubacki, K. Szot, B. Reichenberg und R. Waser. Influence of adsorbates on the piezoresponse of  $\text{KNbO}_3$ . *Phys. Stat. Sol. A*, **203**, 616–621 (2006)

F. Peter, B. Reichenberg, A. Ruediger, R. Waser und K. Szot. Extrinsic Contributions to Piezoresponse Force Microscopy. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **902E** (2006)

F. Peter, A. Rüdiger, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg. Sample-tip interaction of piezoresponse force microscopy in ferroelectric nanostructures. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, **53**, 2253–2260 (2006)

B. Reichenberg, K. Szot, F. Peter, S. Tappe, T. Schneller und R. Waser. Contact mode potentiometric measurements with an atomic force microscope on high resistive perovskite thin films. *J. Eur. Cer. Soc.*, **25**, 2353–2356 (2005)

B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg und S. Tiedke. Resistive switching mechanism of  $\text{TiO}_2$  thin films grown by atomic-layer deposition. *J. Appl. Phys.*, **98**, 033715 (2005)

F. Peter, B. Reichenberg, K. Prume, A. Rüdiger, R. Dittmann, R. Waser und K. Szot. Analysis of shape effects on the piezoresponse in ferroelectric nanograins with and without adsorbates. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 082901 (2005)

F. Peter, B. Reichenberg, A. Rüdiger, R. Waser und K. Szot. Comparison of in-plane and out-of-plane optical amplification in AFM measurements. *Rev. Sci. Instr.*, **76**, 046101 (2005)

F. Peter, B. Reichenberg, A. Rüdiger, R. Waser und K. Szot. Contributions to in-plane piezoresponse on axially symmetrical samples. *Rev. Sci. Instr.*, **76**, 106108 (2005)

B. Reichenberg, K. Szot, T. Schneller, U. Breuer, S. Tiedke und R. Waser. Inhomogeneous Local Conductivity Induced by Thermal Reduction in  $\text{BaTiO}_3$  Thin Films and Single Crystals. *Integrated Ferroelectrics*, **61**, 43–46 (2004)

T. Schmitz, K. Prume, B. Reichenberg, A. Roelofs, R. Waser and S. Tiedke. In-situ compensation of the parasitic capacitance for nanoscale hysteresis measurements. *J. Eur. Cer. Soc.*, **24**, 1145–1147 (2004)

F. Peter, B. Reichenberg, K. Szot, J. Szade, S. Tiedke und R. Waser. Piezoresponse in the light of surface adsorbates: Relevance of defined surface conditions for perovskite materials. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2896–2898 (2004)

K. Prume, A. Roelofs, T. Schmitz, B. Reichenberg, S. Tiedke und R. Waser. Compensation of the Parasitic Capacitance of a Scanning Force Microscope Cantilever Used for Measurements on Ferroelectric Capacitors of Submicron Size by Means of Finite Element Simulations. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 7198–7201 (2002)

## Konferenz-Vorträge

B.Reichenberg, F.Peter, P.Ehrhart, S.Tiedke, R.Waser und K.Szot. Local conductivity and piezoresponse of polycrystalline thin film BaTiO<sub>3</sub> in ferro- and para-phase. In *Electroceramics X*. 2006

B.Reichenberg, K.Szot, F.Peter, S.Tappe, T.Schneller, S.Tiedke und R.Waser. Contact mode potentiometric measurements with an atomic force microscope on high resistive perovskite thin films. In *Electroceramics IX*. 2004

B.Reichenberg, K.Szot, T.Schneller, U. Breuer, S.Tiedke und R.Waser. Inhomogeneous local conductivity induced by thermal reduction in BaTiO<sub>3</sub> thin films and single crystals. In *European Meeting on Ferroelectrics 10*. 2003

## Buchbeiträge

K. Szot, B. Reichenberg, F. Peter, S. Tiedke und R. Waser. Editoren A. Gruverman und S. V. Kalinin. Scanning Probe Microscopy Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale - III.9 Electrical Characterization of Perovskite Nanostructures by SPM. *Springer Verlag, Berlin* (2006)

Band / Volume 165

**Establishment of Bacterial Microcompartments in the Industrial Production Strain *Corynebacterium glutamicum***

I. Huber (2018), X, 114, XI-XXXIV pp

ISBN: 978-3-95806-302-0

Band / Volume 166

**Current-Induced Magnetization Dynamics in Ferromagnetic Nanowires**

M. I. Khan (2018), vi, 138 pp

ISBN: 978-3-95806-308-2

Band / Volume 167

**Management of Electrophysiological Data & Metadata**

Making complex experiments accessible to yourself and others

L. Zehl (2018), 182 pp

ISBN: 978-3-95806-311-2

Band / Volume 168

**Investigation of GeSn as Novel Group IV Semiconductor for Electronic Applications**

C. Schulte-Braucks, Christian (2018), xx, 165, XII pp

ISBN: 978-3-95806-312-9

Band / Volume 169

**Tailoring the Electronic Properties of Epitaxial Oxide Films via Strain for SAW and Neuromorphic Applications**

Y. Dai (2018), VI, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-319-8

Band / Volume 170

**The electronic structure of transition metal dichalcogenides investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy**

M. Gehlmann (2018), ii, 108, XVIII pp

ISBN: 978-3-95806-324-2

Band / Volume 171

**Control of neuron adhesion by metal nanoparticles**

A. Q. Tran (2018), viii, 108 pp

ISBN: 978-3-95806-332-7

Band / Volume 172

**Neutron Scattering**

Lectures of the JCNS Laboratory Course held at Forschungszentrum Jülich and at the Heinz-Maier-Leibnitz Zentrum Garching

edited by T. Brückel, S. Förster, G. Roth, and R. Zorn (Eds.) (2018), ca 300 pp

ISBN: 978-3-95806-334-1

Band / Volume 173

**Spin scattering of topologically protected electrons at defects**

P. Rüßmann (2018), vii, 230 pp

ISBN: 978-3-95806-336-5

Band / Volume 174

**Interfacing EuO in confined oxide and metal heterostructures**

P. Lömker (2018), vi, 140 pp

ISBN: 978-3-95806-337-2

Band / Volume 175

**Operando Chemistry and Electronic Structure  
of Electrode / Ferroelectric Interfaces**

S. Gonzalez (2018), 159 pp

ISBN: 978-3-95806-341-9

Band / Volume 176

**Magnetic Properties of Self-assembled Manganese Oxide  
and Iron Oxide Nanoparticles**

Spin Structure and Composition

X. Sun (2018), ii, 178 pp

ISBN: 978-3-95806-345-7

Band / Volume 177

**Model-based reconstruction of magnetisation distributions  
in nanostructures from electron optical phase images**

J. Caron (2018), XXI, 183 pp

ISBN: 978-3-95806-346-4

Band / Volume 178

**Simultaneous dual-color imaging on single-molecule level  
on a Widefield microscope and applications**

R. Ledesch (2018), ix, 119 pp

ISBN: 978-3-95806-348-8

Band / Volume 179

**Methoden der Leitfähigkeitsuntersuchung mittels Rasterkraftmikroskop  
und deren Anwendung auf Barium Titanat Systeme**

B. Reichenberg (2018), x, 144 pp

ISBN: 978-3-95806-350-1



Schlüsseltechnologien / Key Technologies

Band / Volume 179

ISBN 978-3-95806-350-1