

**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6226

**Untersuchung des epitaktischen Wachstums dünner  
Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub>-Schichten  
und ihre Anwendung in  
ferroelektrischen supraleitenden Feldeffekttransistoren**

Rolf Aidam

Institut für Nukleare Festkörperphysik

Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)  
enehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1999

**Untersuchung des epitaktischen Wachstums dünner  
Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub>-Schichten  
und ihre Anwendung in  
ferroelektrischen supraleitenden  
Feldeffekttransistoren**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der Universität (TH)  
Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

**Dipl.-Phys. Rolf Aidam**  
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 1998  
Referent: Prof. Dr. H. Rietschel  
Korreferent: Prof. Dr. H. Wühl

## Zusammenfassung

In ferroelektrischen supraleitenden Feldeffekttransistoren (FSuFETs) wurde der Einfluß der Polarisation ferroelektrischer  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  (PZT) - Schichten auf die Eigenschaften dünner  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (YBCO) - Schichten untersucht. Zunächst wurde das epitaktische Wachstum der PZT - Filme, die durch reaktives Kathodenzerstäuben in einer Argon / Sauerstoff - Atmosphäre hergestellt wurden, untersucht.  $\text{SrTiO}_3$  - Einkristalle und YBCO - Filme erwiesen sich dabei als geeignete Unterlagen. Der Bleianteil der PZT - Filme hing empfindlich von der Depositionstemperatur  $T_S$  und dem Druck ab. Durch die Wahl eines hohen Druckes von 0,26 mbar gelang es bis zu einer maximalen Temperatur  $T_S = 580^\circ\text{C}$  eine korrekte Zusammensetzung zu erreichen. Die ferroelektrische Perowskitstruktur wuchs ab einer minimalen Temperatur  $T_S = 540^\circ\text{C}$ . Im optimalen Temperaturbereich zwischen  $560^\circ\text{C}$  und  $580^\circ\text{C}$  wuchsen die Filme mit einer minimalen Mosaikbreite  $\Delta\omega < 0,3^\circ$  und einem Fremdphasenanteil kleiner 1 %.

Die besten ferroelektrischen Eigenschaften wurden in Filmen mit der höchsten Wachstumsqualität und der korrekten Zusammensetzung erreicht. Der Maximalwert der remanenten Polarisation lag bei  $P_r = 61 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und die Koerzitivfeldstärke  $E_C$  bei  $150 \text{ kV}/\text{cm}$  bei  $77 \text{ K}$ . Die Durchbruchfeldstärke war um einen Faktor 4 bis 5 größer als  $E_C$ . Ermüdungsuntersuchungen zeigten eine Abnahme der schaltbaren Polarisation von etwa 30 % nach  $10^8$  Schaltzyklen bei  $77 \text{ K}$ . Abnahme der Speicherfähigkeit und Alterung waren dagegen vernachlässigbar. Während des Sauerstoffbeladungsschrittes der Heterostruktur unter 800 mbar Sauerstoff und  $400^\circ\text{C}$  wurde eine Reaktion an der Grenzfläche PZT / YBCO beobachtet, die zu einer Degradation der Transporteigenschaften des Supraleiters führte. Diese konnte durch eine dünne  $\text{SrTiO}_3$  - Pufferschicht weitgehend vermieden werden, ohne die ferroelektrische Hysterese wesentlich zu beeinflussen.

In FSuFETs wurde nur an YBCO - Filmen mit einer Dicke zwischen 7 und 20 nm eine Beeinflussung durch die Polarisation des PZT beobachtet. Diese YBCO - Filme hatten Sprungtemperaturen  $T_C$  zwischen 12 und 40 K. Die Abhängigkeiten des Widerstandes  $R$ , der Sprungtemperatur  $T_C$  und der kritischen Stromdichte  $j_C$  von der angelegten Spannung hatten einen hysteretischen Verlauf mit zwei linearen Sättigungsästen entsprechend der feldinduzierten Polarisation und zwei Sprüngen entsprechend der Umorientierung der remanenten Polarisation. Die relative Widerstandsänderung betrug bis zu 11 %, die relative  $j_C$  - Änderung bis zu 17 % und die  $T_C$  - Verschiebung bis zu 1 K. Diese Ergebnisse ließen sich durch das Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung erklären. Aus der Widerstandsänderung ließ sich nach diesem Modell die Ladungsträgerkonzentration zu  $n = 1,6 - 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  abschätzen.

# Investigation of the epitaxial growth of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films and their application in ferroelectric superconducting field effect transistors

## Abstract

The influences of the polarization of ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT) films on the properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (YBCO) films were investigated in ferroelectric superconducting field effect transistors (FSuFETs). First the epitaxial growth of PZT films deposited by reactive sputtering in an argon / oxygen atmosphere was investigated.  $\text{SrTiO}_3$  single crystals and YBCO thin films proved as suitable substrates. The lead content of the PZT films depended sensitively on the deposition temperature  $T_S$  and the gas pressure. By using a high pressure of 0.26 mbar the correct stoichiometry could be achieved up to a maximum  $T_S$  of 580 °C. Above a minimum  $T_S$  of 540 °C the ferroelectric perovskite structure grew. In the optimum temperature range between 560 °C and 580 °C the films grew with a minimum mosaic spread of  $\Delta\omega < 0.3^\circ$  and a small amount of less than 1 % of paraelectric phase.

The best ferroelectric properties could be obtained for films with the highest degree of epitaxy and the correct stoichiometry. The maximum remanent polarization amounted  $P_r = 61 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  and the coercive field  $E_C$  was 150 kV/cm at 77 K. The breakdown field was four to five times larger than  $E_C$ . Fatigue studies revealed a loss of switchable polarization of 30 % after  $10^8$  cycles at 77 K, whereas loss of retention and the effect of ageing were negligible. During the process of oxidation of the heterostructure at 400 °C and an oxygen pressure of 800 mbar a reaction at the PZT / YBCO interface was observed, which lead to a degradation of the transport properties of the superconductor. This reaction could be avoided by a thin  $\text{SrTiO}_3$  buffer layer without disturbing the ferroelectric hysteresis essentially.

In FSuFETs ferroelectric polarization charging effects were only observed in YBCO films with a thickness between 7 and 20 nm. The critical temperature of these films were in the range of 12 to 40 K. The resistance  $R$ , critical temperature  $T_C$  and critical current  $j_C$  versus applied voltage characteristics were hysteretic with two linear saturation tips due to the field induced polarization and two steep jumps due to the ferroelectric polarization reversals. The relative resistance modulation obtained up to 11 %, the relative  $j_C$  modulation up to 17 % and the  $T_C$  shift up to 1 K. These results are consistent with a charging effect. By taking the expect relationships the mean hole concentration in YBCO could be calculated to  $n = 1.6 \cdot x \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

# Inhalt

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Schichtpräparation und Schichtcharakterisierung</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Beschichtung durch Kathodenzerstäubung</b>	<b>4</b>
<b>2.2</b>	<b>Charakterisierung des Schichtwachstums</b>	<b>8</b>
2.2.1	Rutherford Rückstreuung	8
2.2.2	Röntgendiffraktometrie	9
2.2.3	Rasterkraftmikroskopie	11
<b>3.</b>	<b>Eigenschaften der ferroelektrischen PZT-Schichten</b>	<b>13</b>
<b>3.1</b>	<b>Strukturelle Eigenschaften von PZT</b>	<b>13</b>
3.1.1	PbTiO <sub>3</sub>	13
3.1.2	PbZrO <sub>3</sub>	13
3.1.3	Pb(Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub>	14
<b>3.2</b>	<b>Wachstum der dünnen PZT-Schichten</b>	<b>15</b>
3.2.1	Zusammensetzung der PZT-Schichten	15
3.2.2	Epitaktisches PZT-Wachstum	17
3.2.3	Oberflächenmorphologie der Schichten	22
<b>3.3</b>	<b>Eigenschaften von Ferroelektrika</b>	<b>24</b>
3.3.1	Phänomenologische Landau Theorie von Phasenübergängen	24
3.3.2	Ferroelektrische Domänen	27
3.3.3	Ferroelektrische Hysterese	29
3.3.4	Dielektrizitätszahl $\epsilon$	31
<b>3.4</b>	<b>Elektrische Eigenschaften der dünnen PZT-Schichten</b>	<b>33</b>
3.4.1	Meßmethoden	33
3.4.2	Isolationsverhalten und elektrische Leitungsmechanismen	38
3.4.3	Ferroelektrische Hysterese	40
3.4.4	Dielektrizitätszahl $\epsilon$	42
<b>3.5</b>	<b>Degradationseffekte der ferroelektrischen Kondensatoren</b>	<b>44</b>
3.5.1	Degradationseffekte in der PZT-Schicht	44
3.5.2	Degradationseffekte in der YBCO-Elektrode	47
3.5.3	Auswirkungen einer STO-Pufferschicht	49

<b>4.</b>	<b>Feldeffektmessungen an FSuFETs</b>	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>Modellvorstellungen</b>	<b>53</b>
4.1.1	Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung	53
4.1.2	Modell der feldinduzierten Sauerstoffmigration	57
4.1.3	Parasitäre Effekte	58
<b>4.2</b>	<b>Ultradünne YBCO-Filme</b>	<b>60</b>
<b>4.3</b>	<b>Transportmessungen an den YBCO-Kanälen</b>	<b>61</b>
<b>4.4</b>	<b>Kritische Temperatur und kritische Stromdichte der YBCO-Kanäle</b>	<b>62</b>
<b>4.5</b>	<b>Beobachtete Feldeffekte</b>	<b>64</b>
4.5.1	Modulation des Widerstands	65
4.5.2	Modulation der Sprungtemperatur	68
4.5.3	Modulation der kritischen Stromdichte	71
4.5.4	Dickenabhängigkeiten der Feldeffekte in den FSuFETs	74
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>76</b>
	<b>Anhang</b>	<b>79</b>
<b>A</b>	<b>Berechnung der Ortsabhängigkeiten des elektrischen Feldes <math>E(z)</math> und der induzierten Ladungsdichte <math>\rho(z)</math> innerhalb eines YBCO-Kanals</b>	<b>79</b>
<b>B</b>	<b>Berechnung des Kanalwiderstandes <math>R_{DS}</math> bei vorgegebener Ladungsträgerdichte <math>n(z)</math></b>	<b>83</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>85</b>

# 1. Einleitung

Viele kristalline Materialien mit Perowskitstruktur zeigen technisch interessante Eigenschaften wie Hochtemperatursupraleitung (HTS) oder Ferroelektrizität. Dünne Filme der ferroelektrischen Perowskite wie beispielsweise  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT,  $0 < x < 1$ ) haben hohe Dielektrizitätszahlen  $\epsilon$  und hohe remanente Polarisierungen  $P_r$ . Das PZT-System hat bei einem Zirkon-zu-Titan-Verhältnis von etwa 1 ( $x \approx 0.53$ ) eine nahezu temperaturunabhängige morphotrope Phasengrenze [1]. Aufgrund der Koexistenz von tetragonaler und trigonaler Phase an dieser Grenze sind die Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten elektrischen Dipolmomenten besonders stark. Die Wechselwirkungen führen zu ausgeprägten ferroelektrischen Effekten. PZT dieser Zusammensetzung erreicht Werte für  $\epsilon$  zwischen 400 und 1200 [2] und für  $P_r$  Werte zwischen 4 und 60  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  [3,4]. Die außerordentlichen Eigenschaften machen PZT für viele Anwendungen interessant. Wegen der hohen  $\epsilon$ - und  $P_r$ -Werte und der geringen Dicke der Filme lassen sich Kondensatoren mit einer hohen Ladungsdichte  $Q/A$  ( $A$ : Elektrodenfläche) realisieren. Solche Kondensatoren sind der wesentliche Teil schneller Speicherelemente (dynamic random access memories, DRAMs), die ein wichtiges und weitgefächertes Anwendungsgebiet dünner ferroelektrischer Filme darstellen [5]. Eine andere Realisierung ferroelektrischer Speicherelemente unter Ausnutzung der schaltbaren Polarisation,  $\pm P_r$ , ist ein konventioneller Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor (MOSFET), dessen Gate-Isolator aus einem ferroelektrischen Film besteht [6,7]. Zudem sind die Filme aufgrund ihrer großen piezoelektrischen, pyroelektrischen und elektrooptischen Koeffizienten zur Anwendung in Sensoren, Infrarotdetektoren und optischen Displays geeignet [8].

In den meisten Fällen werden PZT-Filme auf technisch relevanten Substraten wie Platin bedecktem Silizium [9], GaAs oder Saphir [10] aufgebracht. Dabei wird eine Vielzahl von Techniken wie Sol-Gel Beschichtung [11], Elektronenstrahlverdampfen [12], Magnetron- und Ionenstrahlputtern [13,14], „chemical vapour deposition“ (CVD) [15] und Laserablation [16] verwendet. Solche Filme sind polykristallin und haben Defekte wie nichtferroelektrische Fremdphasenanteile und Großwinkelkorn Grenzen, die sich negativ auf die elektrischen Eigenschaften, insbesondere auf die ferroelektrische Hysterese und die elektrische Isolation, auswirken. Eine Möglichkeit, die kristalline Qualität der Filme zu verbessern, wurde von Horwitz et al. [17] demonstriert, die dünne epitaktische PZT-Filme auf (100) MgO und  $\text{SrTiO}_3$  (STO) Einkristallen mit Laserablation abschieden. Obwohl nichtleitende STO- und MgO-Substrate für technische Anwendungen wenig geeignet sind, ermöglichen sie die Untersuchungen des epitaktischen Wachstums und des Einflusses der kristallinen Qualität auf die elektrischen Eigenschaften.

Ramesh et al. [18] fanden, daß dünne Schichten des perowskitähnlichen Hochtemperatursupraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) eine exzellente Unterlage für das epitaktische Wachstum der PZT-Filme darstellen. Solche Ferroelektrikum / Supraleiter-Heterostrukturen bieten die Möglichkeit der Realisierung neuer Bauelemente. Darunter sind durchstimmbare Mikrowellenbauelemente [19] und ferroelektrische supraleitende Feldeffekttransistoren (FSuFETs) [20-22]. In Mikrowellenbauelementen wird die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  vom elektrischen Feld ausgenutzt, um die Resonanzfrequenz supraleitender Resonatoren durch Anlegen einer elektrischen Spannung zu verschieben. Der FSuFET besteht aus einem ferroelektrischen Gate-Isolator über einem supraleitenden Kanal. Der Einfluß der ferroelektrischen Polarisation auf den Supraleiter führt zu einer Änderung der elektrischen Transporteigenschaften des Supraleiters, und dies erlaubt möglicherweise die Herstellung nichtflüchtiger Speicherelemente.

Der Einfluß der Polarisierung auf die elektrischen Eigenschaften von Supraleitern wurde zum ersten Mal im Jahr 1960 von Glover und Sherrill [23] an dünnen supraleitenden Indiumfilmen beobachtet. Die relative Verschiebung der Übergangstemperatur  $\Delta T_C/T_C$  lag dabei lediglich in der Größenordnung von  $10^{-5}$ . 1965 demonstrierte Stadler [24] den Einfluß der ferroelektrischen Polarisierung auf Metalle. Wenige Jahre nach der Entdeckung der Kupratsupraleiter durch Bednorz und Müller [25] konnten Fiory et al. [26] relative Änderungen des Schichtwiderstandes  $\Delta R/R$  und der kinetischen Induktivität  $\Delta L/L$  in der Größenordnung von  $10^{-5}$  an epitaktischen YBCO-Filmen beobachten. Sie verwendeten als Isolationsschicht eine Kaptonfolie. Mannhart et al. [27] realisierten den ersten Dünnschichtfeldeffekttransistor als „invertierten Metall / Isolator / Supraleiter Feldeffekttransistor (MIS-FET)“, hergestellt aus STO- und YBCO-Lagen. Relative Änderungen  $\Delta R/R$  von  $\pm 12\%$ , unabhängig von der Temperatur im normalleitenden Bereich, und relative Änderungen in der kritischen Stromdichte  $\Delta j_C/j_C$  von  $50\%$  bei  $4.2\text{ K}$  konnten durch Anlegen eines elektrischen Feldes erzielt werden. Mit sogenannten „Standard SuFETs“, die die gleiche Struktur wie ihre halbleitenden Gegenstücke haben, wurden inzwischen relative Widerstandsänderungen  $\Delta R/R = 24\%$  bei  $50\text{ K}$  und relative Änderungen der Übergangstemperatur  $\Delta T_C/T_C = 23\%$  erreicht [28,29].

In Standard SuFETs mit STO als Dielektrikum konnten, in Übereinstimmung mit dem Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung in Supraleitern, Effekte nur an YBCO-Filmen dünner als  $10\text{ nm}$  beobachtet werden [29]. Diese „ultradünnen“ Filme haben stark degradierte Transporteigenschaften. Im Gegensatz dazu berichten sowohl Wu et al. [21] als auch Dong et al. [22] über den Einfluß der remanenten Polarisierung auf die Transporteigenschaften  $100$  bis  $200\text{ nm}$  dicker YBCO-Kanäle in FSuFET-Strukturen bei Verwendung von PZT als Gate-Isolator. Diese FSuFETs wurden durch Laserablation hergestellt. Die YBCO-Filme erreichen Sprungtemperaturen oberhalb  $77\text{ K}$ , wodurch der Betrieb entsprechender Bauelemente in flüssigem Stickstoff ermöglicht würde. Der Effekt auf dicke Schichten läßt sich laut Wu et al. [21] nicht durch das klassische Standardmodell erklären.

In bisherigen Veröffentlichungen [21,22] konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der ferroelektrischen Hysterese des PZT und den elektrischen Eigenschaften des YBCO-Kanals nachgewiesen werden. Zwar wurde der Einfluß der remanenten Polarisierung auf den Widerstand  $R$  [22] und die Sprungtemperatur  $T_C$  [21] demonstriert. Jedoch konnten weder lineare Sättigungsäste entsprechend der feldinduzierten Polarisierung und noch zwei Sprünge durch die Umorientierung der spontanen Polarisierung in den Abhängigkeiten des Widerstandes und der kritischen Temperatur von der Gatespannung  $U_G$  nachgewiesen werden. Über eine Beeinflussung der kritischen Stromdichte  $j_C$  durch die Polarisierung des PZT wurde bisher nicht berichtet.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in einer Überprüfung der ferroelektrischen Feldeffekte auf dicke YBCO-Schichten in FSuFET-Strukturen mit Sprungtemperaturen oberhalb  $77\text{ K}$ . Ferner sollte geklärt werden ob diese Feldeffekte durch das klassische Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung erklärt werden können. Durch eine Verbesserung der Qualität der PZT- und YBCO-Schichten in den FSuFETs sollten die hysteretischen Abhängigkeiten in den  $R_{DS}(U_G)$ -,  $T_C(U_G)$ - und  $j_C(U_G)$ -Charakteristiken nachgewiesen werden.

Ausgehend von den guten Erfahrungen bei der Deposition epitaktischer YBCO-Filme durch Kathodenzerstäuben mit einem invertiertem Zylindermagnetron IZM [30] wurden daher in der vorliegenden Arbeit die FSuFETs mit dieser Technik hergestellt. Da bisher keine Erfahrungen mit der Deposition ferroelektrischer PZT-Filme durch Kathodenzerstäuben mit dem IZM vorlagen, wurde zunächst das epitaktische Wachstum dünner PZT-Filme auf  $(100)$  orientierten

MgO- und STO-Einkristallen sowie auf (001) orientierten YBCO-Filmen untersucht. Die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der PZT-Filme wurden im Detail ermittelt. An PZT / YBCO Heterostrukturen wurde der Einfluß der durch ferroelektrische Polarisation induzierten Ladung auf die elektrischen Eigenschaften des Supraleiters untersucht.

In dieser Arbeit wird in Kapitel 2 die Herstellung der Schichten mittels Kathodenzerstäuben und die Strukturierung der Bauelemente durch Schattenmasken in einer Doppelvakuumkammer beschrieben. Die Methoden zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Schichten werden vorgestellt. Die Eigenschaften des Ferroelektrikums PZT werden in Kapitel 3 eingehend erläutert. Das Kapitel beinhaltet eine allgemeine Beschreibung von Ferroelektrika, eine Analyse der strukturellen Eigenschaften der Filme und eine Untersuchung ihrer elektrischen Eigenschaften wie ferroelektrische Hysterese, Isolations- und Degradationsverhalten. Die Meßmethoden zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften dünner ferroelektrischer Schichten werden im einzelnen erläutert. Abschnitt 3.5 befaßt sich mit Degradationseffekten in den ferroelektrischen Kondensatoren, wobei neben Effekten in der PZT-Schicht auch mögliche Reaktionen an der Grenzfläche zwischen PZT und YBCO behandelt werden. Es wird gezeigt, wie durch Verwendung einer dünnen STO-Pufferschicht solche Reaktionen vermieden werden können, ohne das ferroelektrische Verhalten der Heterostruktur wesentlich zu beeinflussen. Im vierten Kapitel werden die Experimente zum Einfluß der ferroelektrischen Polarisation auf die Transporteigenschaften des YBCO-Films beschrieben. Die Modellvorstellung der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung im Supraleiter [31] wird vorgestellt und auf die Meßergebnisse angewendet. Die Zusammenhänge zwischen Änderung der Ladungsträgerdichte und den beobachteten Modulationen des Widerstandes, der Sprungtemperatur und der kritischen Stromdichte werden beschrieben und interpretiert. Die  $R(U_G)$ -,  $T_C(U_G)$ - und  $j_C(U_G)$ -Charakteristiken wurden an FSuFETs mit und ohne STO Pufferschicht zwischen PZT und YBCO gemessen, wobei die Schichtdicke des Supraleiters zwischen 7 und 100 nm variiert wurde. Die Zusammenfassung und Diskussion aller Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.

## 2. Schichtpräparation und Schichtcharakterisierung

In Abschnitt 2.1 dieses Kapitels werden die technischen Aspekte der Herstellung von epitaktischen PZT-, STO- und YBCO-Schichten und polykristallinen Goldschichten auf MgO- und STO-Substraten mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern) beschrieben. Die Strukturierung der Schichtsysteme durch Schattenmasken während der Beschichtung wird behandelt. In Abschnitt 2.2 werden folgende Methoden zur Charakterisierung des Schichtwachstums beschrieben: Rutherford Rückstreuung, Röntgendiffraktometrie und Rasterkraftmikroskopie.

### 2.1 Beschichtung durch Kathodenzerstäubung

Für die Deposition der Schichten wurde eine Anlage aufgebaut, die aus zwei Kammern und einer Probentransfervorrichtung besteht. Sie ermöglicht die *in situ* Präparation epitaktischer YBCO-, Puffer- und PZT-Schichten sowie von Goldschichten. Der Begriff *in situ* bedeutet, daß die Abscheidung aller Schichten in derselben Apparatur erfolgen kann, ohne daß zwischen den einzelnen Prozeßschritten das Vakuum gebrochen werden muß. Die Strukturierung der Schichten erfolgt während der Beschichtung durch Auflegen von Schattenmasken aus hitzebeständigem VA-Stahl, die durch Manipulatoren von außen bewegt werden können. In Abbildung 2.1 ist die Anlage schematisch dargestellt. In der rechten Kammer wird durch reaktives Gleichstromsputtern in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre YBCO abgeschieden. In der linken Kammer werden durch reaktives Hochfrequenzsputtern PZT- und STO- Schichten, sowie durch Gleichstromsputtern in reiner Argonatmosphäre Gold deponiert. Die beiden Kammern sind durch ein Plattenventil getrennt und verfügen über separate Vakuumpumpen. So kann in der linken Kammer das Sputtertarget ausgewechselt werden, ohne in der rechten Kammer das Vakuum brechen zu müssen. Dies ermöglicht die *in situ* Herstellung von beliebigen Vielfachschichten.

Zur Zerstäubung der oxidischen PZT-, STO- und YBCO-Materialien wird das am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte invertierte Zylindermagnetron (IZM) eingesetzt [30]. Durch die spezielle Geometrie und die Anordnung der Substrate unterhalb des

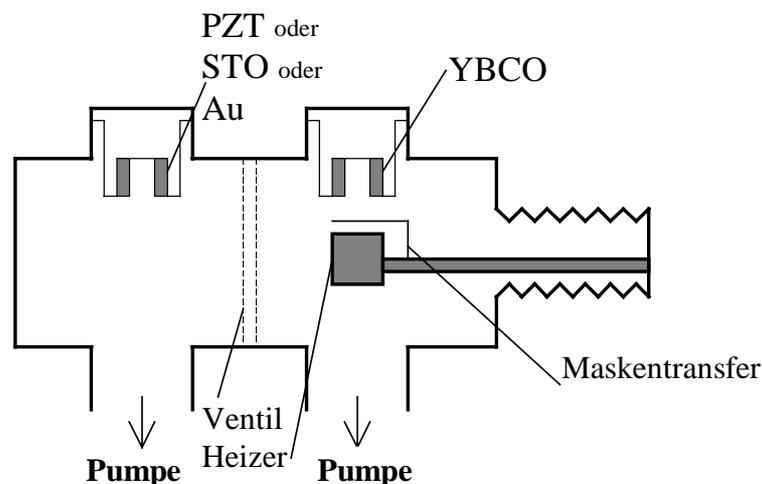


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Doppelvakuumkammer für die *in situ* Präparation von YBCO-, STO-, PZT- und Goldschichten

ringförmigen Targets wird das Zerstäuben des wachsenden Films durch hochenergetische Sauerstoffatome und die damit verbundene Veränderung der Schichtzusammensetzung verhindert. Die zur Schichtdeposition verwendeten keramischen Sintertargets besitzen die Zusammensetzungen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{Pb}_{1,1}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ .

Die Prozeßparameter wie Substrattemperatur, Sauerstoff- und Argonpartialdruck werden so gewählt, daß ein epitaktisches Aufwachsen der ferroelektrischen und supraleitenden Schichten bereits während der Abscheidung erfolgt. Zur Erzeugung der für dieses Wachstum erforderlichen Substrattemperatur dient ein sauerstoffbeständiger Thermokoaxheizer, der mit der Transfervorrichtung bewegt werden kann. Die Substrate werden mittels Leitsilber auf den Heizer geklebt, um eine gute thermische Ankopplung sicherzustellen. Die pyrometrische Messung der Oberflächentemperatur der Substrate zeigt, daß diese maximal  $10\text{ }^\circ\text{C}$  unter der Heizertemperatur liegt. Letztere wird mittels eines Thermoelements gemessen und als Substrattemperatur bezeichnet.

Die Strukturierung zum kompletten Bauelement erfolgt während der Deposition der einzelnen Schichten mit Hilfe eines Satzes von Schattenmasken. Sie bestehen aus  $70\text{ }\mu\text{m}$  dickem VA-Blech, das auf das Substrat gelegt wird. Bei diesem Verfahren kommt man ohne zusätzliche Ätzprozesse aus, die ex situ durchgeführt werden müßten. Allerdings ist die Schattenmaskentechnik auf minimale laterale Abmessungen von ca.  $200\text{ }\mu\text{m}$  beschränkt. Lichtmikroskopische Untersuchungen ergaben, daß die Strukturen etwa  $50\text{ }\mu\text{m}$  breiter sind als die Aussparungen in den Masken. Der Kantenverlauf ist „rampenartig“. Die Masken liegen wahrscheinlich nicht plan auf dem Substrat auf. Daher können die ankommenden Atome in den Spalt zwischen Maske und Substrat eindringen. Zur Untersuchung der grundlegenden Funktionsweisen der ferroelektrischen supraleitenden Feldeffekttransistoren (FSuFETs) erwies sich diese Strukturierungsmethode jedoch als vollkommen ausreichend. Sie ermöglicht eine schnelle in situ Herstellung der Strukturen. Ähnliche Techniken wurden bereits von anderen Gruppen zur Herstellung von Überlappstrukturen und HTS-Spulenformen verwendet [32,33]. Die Teststrukturen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind auf  $5\times 5\times 1\text{ mm}^3$  STO-Substraten mit (100) Orientierung aufgebracht. Die verwendeten Maskensätze sind in Abbildung 2.2 und 2.3 skizziert. Der laterale Aufbau der hergestellten Testkondensatoren bzw. FSuFETs ist in Abbildung 2.5 bzw. 2.4 dargestellt.

Ein kompletter FSuFET wird in fünf Sputterschritten und einem Sauerstoffbeladungsschritt angefertigt. Zunächst wird in der rechten Kammer ein etwa  $4\text{ mm}$  langer und  $0,5\text{ mm}$  breiter YBCO-Kanal mit einer Dicke zwischen  $7$  und  $100\text{ nm}$  aufgebracht. Die verwendeten Depositionsparameter sind Standardwerte für (001) orientiertes YBCO-Wachstum [30,34]. Die Parameter sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Im zweiten Schritt werden zwei  $4\times 1,3\text{ mm}$  große und  $100\text{ nm}$  dicke YBCO-Kontaktbänke deponiert, die mit dem Kanal an beiden Enden etwa  $1,3\text{ mm}$  überlappen. So entsteht eine effektive Kanallänge von  $1,6\text{ mm}$ . Der Kontaktwiderstand zwischen Kanal und den Kontaktbänken ist niederohmig und beträgt einige  $\text{m}\Omega$  [35]. Die guten Kontakteigenschaften sind auf die in situ Deposition von Kanal und Kontaktbänken und die rampenartige Form der Kanten zurückzuführen.

An der Grenzfläche PZT / YBCO wurde eine Reaktion beobachtet, die zu einer Verschlechterung der Transporteigenschaften des YBCO-Kanals führt (Abschnitt 3.5). Daher wird im dritten Schritt eine STO-Pufferschicht so aufgebracht, daß der YBCO-Kanal von einer  $2,2\times 2\text{ mm}^2$  großen Isolatorschicht komplett bedeckt wird. Die Isolatorschicht dient neben ihrer

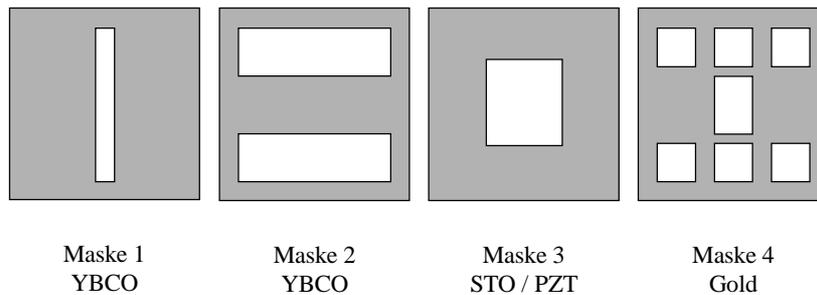


Abbildung 2.2: Skizze des Maskensatzes für den FSuFET in Abbildung 2.4.

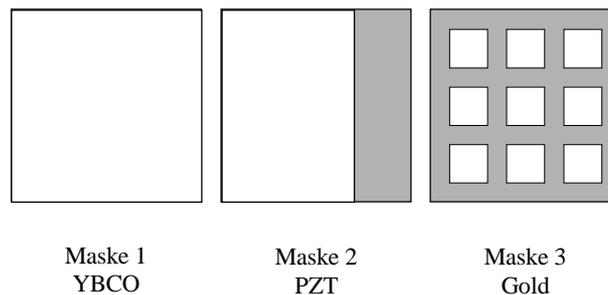


Abbildung 2.3: Skizze des Maskensatzes für die Testkondensatorstruktur in Abbildung 2.5.

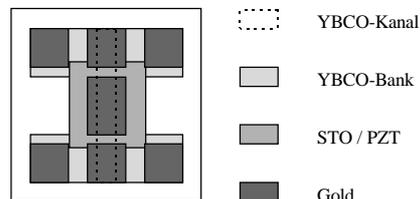


Abbildung 2.4: Lateraler Aufbau eines FSuFET, der mit dem Maskensatz aus Abbildung 2.2 strukturiert wurde. Er besitzt einen 1,6 mm langen und 0,5 mm breiten YBCO-Kanal, der komplett von der Gate-Elektrode bedeckt ist.

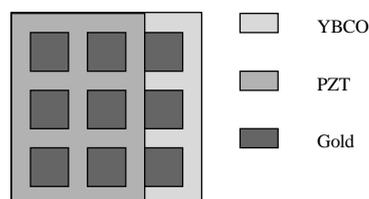


Abbildung 2.5: Lateraler Aufbau einer Testkondensatorstruktur zur Ermittlung der elektrischen Eigenschaften der PZT-Filme. Sie besteht aus sechs Parallelplattenkondensatoren mit je einer YBCO-Grundelektrode und einer Goldgenelektrode.

Hauptfunktion, das elektrische Feld in den Supraleiter einzukoppeln, auch als Schutzschicht für die YBCO-Oberfläche. An Luft würde der freiliegende Kanal schnell degradieren, denn die

Oberfläche von YBCO-Filmen reagiert mit Wasser, CO und CO<sub>2</sub> und zersetzt sich unter anderem zu Bariumkarbonat [36]. Die STO-Pufferschicht ist etwa 10 nm dick und hat, wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben wird, nur geringen Einfluß auf die ferroelektrische Hysterese der gesamten PZT / STO-Isolatorschicht. Die Depositionsparameter sind Standardwerte für (100) orientierte STO-Schichten [37]. Sie sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Im vierten Prozeßschritt wird die PZT-Schicht mit der gleichen Maske wie die STO-Pufferschicht strukturiert. Zur Erhaltung des Vakuums während der Strukturierung wird die Probe während des Targetwechsels in der rechten Kammer im Vakuum gehalten. Die verwendete Dicke der PZT-Filme variiert zwischen 200 und 1600 nm. Auf besondere Probleme bei der PZT-Deposition, speziell Fremdphasenwachstum und Bleimangel der Filme, wird in Abschnitt 3.3 eingegangen. Die optimierten Depositionsparameter sind ebenfalls in Tabelle 2.1 aufgeführt.

YBCO wächst bei den verwendeten Depositionsbedingungen in der sauerstoffarmen tetragonalen YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>-Phase. Der Übergang zur orthorhombischen YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Phase des Hochtemperatursupraleiters erfolgt während eines Temperschrittes bei 800 mbar Sauerstoff. Nach den ersten vier Beschichtungsschritten wird der Heizer abgeschaltet und bei ca. 500 °C der Sauerstoff in die Depositionskammer eingelassen. Der Heizer kühlt innerhalb von 15 Minuten auf Raumtemperatur ab. Unter diesen Bedingungen werden die Schichten mit Sauerstoff beladen. Da die Isolatorschicht, die den Kanal bedeckt, nahezu undurchlässig für molekularen Sauerstoff ist, erfolgt die Sauerstoffdiffusion in den Kanal lateral über die freiliegenden YBCO-Bänke.

Im letzten Prozeßschritt werden bei Raumtemperatur durch die vierte Maske sieben Goldkontakte aufgebracht. Hierzu wird in der linken Kammer die Goldkathode eingesetzt ohne das Vakuum für den Heizer mit Substrat zu brechen. Jeweils drei 1×1 mm<sup>2</sup> große Kontakte befinden sich auf den beiden YBCO-Kontaktbänken. Sie ermöglichen eine Vierpunktmessung der Transporteigenschaften des Kanals, wobei jeweils ein Kontakt als Reserve dient. Der siebte Kontakt ist 1×1,6 mm<sup>2</sup> groß und wird oberhalb des Kanals auf dem Isolator aufgebracht. Er dient als Gegenelektrode. Die Dicke der Goldschichten beträgt 50 nm. Die Goldkontakte

	YBCO	STO	PZT	Au
Vakuum (mbar)	<10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-6</sup>
O <sub>2</sub> -Anteil im Sputtergas	50%	50%	50%	0%
Ar+O <sub>2</sub> -Gesamtdruck (mbar)	4×10 <sup>-1</sup>	2,5×10 <sup>-1</sup>	2,5×10 <sup>-1</sup>	3×10 <sup>-2</sup>
Depositionstemperatur T <sub>S</sub> (°C)	800	760	570	20
Leistung (W)	80 dc	100 rf	150 rf	2 dc
Target-Substrat-Abstand (mm)	37	27	27	43
Depositionsrate (Å/s)	1,1	0,21	0,45	0,8
Vorsputterzeit (min)	20	10	10	3

*Tabelle 2.1: Depositionsparameter für die Schichtherstellung. Die Parameter für die YBCO- und STO-Beschichtung sind Standardwerte für (001) orientiertes YBCO- und (100) orientiertes STO-Wachstum [30,34,37]. Für die PZT-Beschichtung sind die in dieser Arbeit optimierten Parameter angegeben.*

werden in situ deponiert, um Störstellen an der PZT-Gold-Grenzfläche so weit wie möglich zu vermeiden. Diese Störstellen können Ladungsträger einfangen und die Degradationsprozesse des Ferroelektrikums, die im Abschnitt 3.5.1 näher erläutert werden, beschleunigen.

Bei der Herstellung von FSuFET-Strukturen ohne STO-Pufferschicht entfällt der dritte Prozeßschritt. Bei der Herstellung von Testkondensatoren zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der PZT-Filme entfällt die Strukturierung der YBCO-Schicht. Sie wird ohne Maske aufgebracht und bedeckt das gesamte Substrat. Bei der PZT-Beschichtung wird ein etwa 1,5 mm breiter Streifen des Substrats abgedeckt. Während der Goldbeschichtung werden neun 1×1 mm<sup>2</sup> große Kontakte strukturiert, von denen drei direkt auf dem freiliegenden YBCO-Streifen liegen. Sie dienen zur Kontaktierung der YBCO-Grundelektrode. Die restlichen sechs Goldkontakte bilden jeweils eine Gegenelektrode, so daß Testkondensatoren aus einer YBCO-Grundelektrode, der PZT-Isolatorschicht und der Goldgegenelektrode entstehen. Die effektive Fläche der Kondensatoren entspricht der Fläche der Goldelektrode [35].

## 2.2 Charakterisierung des Schichtwachstums

Die Zusammensetzung und Dicke der Schichten wurden mittels Rutherford Rückstreuung (RBS, Rutherford Backscattering) ermittelt. Wachstumsrichtung, Wachstumsgüte, Fremdphasenanteile und die Dicke ultradünner Filme wurden durch Röntgendiffraktometrie bestimmt. Mit einem Atomkraftmikroskop (AFM, Atomic Force Microscope) wurden die Oberflächenmorphologie, die mittlere Rauigkeit und die Dicke der Schichten untersucht. Die mit diesen drei Methoden bestimmten Depositionsraten, d.h. Schichtdicke pro Depositionszeit, variieren innerhalb 10 %.

### 2.2.1 Rutherford Rückstreuung

Bei der Rutherford Rückstreuanalyse wird ein He<sup>+</sup>-Ionenstrahl mit einer Energie von 2 MeV auf die Probe gerichtet. Die Ionen werden an den Atomkernen der Schicht und des Substrats gestreut und in einem Detektor unter einem Winkel von 165° zum einfallenden Strahl energieaufgelöst registriert. Bei der Bewegung durch die Probe erleiden die He-Ionen einen Energieverlust. Zusätzlich findet beim elastischen Stoß zwischen Ionen und Atomkernen der Probe ein massenspezifischer Energieübertrag statt. Unter Berücksichtigung des differentiellen Wirkungsquerschnitts, d.h. der Stoßwahrscheinlichkeit eines He-Ions mit einem Atom, ist eine quantitative Analyse der Probenzusammensetzung möglich. Aus dem Verhältnis der Höhen H<sub>i</sub> der Peaks im Energiespektrum, die den Massen der Atomsorten i zugeordnet sind, lassen sich die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Massen bestimmen:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{H_A}{H_B} \frac{[S_A^{ABXY}]}{[S_B^{ABXY}]} \frac{Z_B^2}{Z_A^2} \quad (2.1)$$

Hierbei ist N<sub>A</sub>/N<sub>B</sub> das Konzentrationsverhältnis der Atome der Sorte A und B. Z<sub>A</sub> bzw. Z<sub>B</sub> sind die Kernladungszahlen der Atome. [S] ist der Rückstreuenergieverlustparameter, der für die einzelnen Elemente nach den Daten von Chu und Ziegler [38,39] berechnet werden kann. Der obere Index bezeichnet das Schichtmaterial, der untere eine spezielle Atomsorte des Materials. Die berechneten Werte für PZT, STO und YBCO sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

Die Schichtdicke x läßt sich aus der Halbwertsbreite ΔE der Peaks der einzelnen Atomsorten bestimmen:

$$x = \frac{\Delta E}{[S]} \quad (2.2)$$

Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung ist es hilfreich, daß die Atommassen so weit auseinander liegen und die Schicht so dünn ist, daß eine Trennung der Peaks möglich ist. Dies ist für Pb, Zr und Ti in PZT und für Ba, Y und Cu in YBCO gewährleistet. Um eine deutliche Trennung zwischen Substrat- und Schichtpeaks im RBS-Spektrum zu erreichen, sollte ein Substratmaterial verwendet werden, dessen Komponenten Atommassen aufweisen, die so klein sind, daß sie von denen des Schichtmaterials zu trennen sind. Aus diesem Grund wurden die Filme für die Rückstreuexperimente auf MgO-Substraten deponiert. Eine ausführliche Beschreibung aller Formeln zum Verständnis der Rutherford Rückstreuung befindet sich in [40].

## 2.2.2 Röntgendiffraktometrie

Röntgenbeugung an Kristallen beruht auf einem Interferenzprozeß, bei dem die Röntgenstrahlen ohne Änderung der Wellenlänge an Elektronen der Kristallatome gestreut werden. Unter bestimmten geometrischen Bedingungen treten Beugungsreflexe auf, deren Winkellagen durch die Bragg-Reflexionsbedingung bestimmt werden [41]. In dieser Arbeit wurde sowohl ein Zweikreisdiffraktometer in Bragg-Brentano-Fokussierungsgeometrie [42] als auch ein Vierkreisdiffraktometer (STOE Stadi 4) eingesetzt. Das Zweikreisdiffraktometer arbeitet mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Linie) und das Vierkreisdiffraktometer mit  $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$  (Mo  $K_{\alpha 1}$ -Linie).

Zur Bestimmung der Wachstumsrichtungen und Wachstumsgüten der Schichten wurden drei Meßmethoden angewendet. Diese unterscheiden sich durch ihre Winkelbewegungen während der Messung. Die drei variierten Winkel sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Detektor beträgt  $2\theta$ , wobei  $\theta$  den Braggwinkel darstellt.  $\omega$

PZT	STO	YBCO
$[S_{\text{O}}^{\text{PZT}}] = 737 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{O}}^{\text{STO}}] = 736 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{O}}^{\text{YBCO}}] = 704 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$
$[S_{\text{Ti}}^{\text{PZT}}] = 864 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Ti}}^{\text{STO}}] = 837 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Cu}}^{\text{YBCO}}] = 841 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$
$[S_{\text{Zr}}^{\text{PZT}}] = 892 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Sr}}^{\text{STO}}] = 856 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Y}}^{\text{YBCO}}] = 853 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$
$[S_{\text{Pb}}^{\text{PZT}}] = 912 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$		$[S_{\text{Ba}}^{\text{YBCO}}] = 865 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$

Tabelle 2.2: Rückstreuenergieverlustparameter der verwendeten Materialien.

ist der Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem einfallenden Strahl.  $\phi$  ist der Rotationswinkel der Probe um die Oberflächennormale.

### $\theta$ -2 $\theta$ -Scan

Der  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan dient zur Bestimmung des Gitterparameters und der Ausrichtung einer kristallinen Schicht senkrecht zur Substratoberfläche. Bei dieser Meßmethode bewegt sich der Detektor mit doppelter Winkelgeschwindigkeit wie die Probe. Im Diffraktogramm kommen daher nur

Netzebenen, die parallel zur Substratoberfläche verlaufen, zur Detektion. Für orthorhombische, tetragonale und kubische Elementarzellen mit den Gitterparametern  $a$ ,  $b$  und  $c$  läßt sich der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  nach folgender Gleichung berechnen [43]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2.3)$$

Bei einem hohen Grad an Textur und einheitlicher Dicke einer Schicht können Laueoszillationen beobachtet werden. Es treten neben dem Hauptreflex Satellitenreflexe auf, aus denen die Schichtdicke  $x$  nach

$$x = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_i - \sin \theta_{i-1})} \quad (2.4)$$

berechnet werden kann. Dabei sind  $\theta_i$  und  $\theta_{i-1}$  die Positionen benachbarter Satelliten. Diese Nebenreflexe entstehen aufgrund der endlichen Netzebenenzahl und sind bei dünnen Schichten mit geringer Netzebenenzahl auflösbar.

### $\omega$ -Scan

Aufschluß über die Orientierung von Netzebenen im Bezug auf die Substratoberfläche liefert der  $\omega$ -Scan. Der Detektor wird auf einen festen Beugungswinkel  $2\theta$  positioniert und der Einfallswinkel  $\omega$  zwischen Strahl und Probenoberfläche verändert. Die Halbwertsbreite dieser Meßkurve, die auch als Rockingkurve bezeichnet wird, ist ein Maß für die Güte des orientierten Schichtwachstums. Für sehr gute Filme werden Werte von  $0,1^\circ$  erreicht [44].

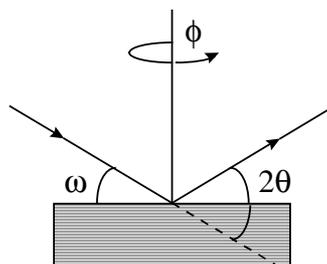


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Winkelbezeichnungen bei der Röntgendiffraktometrie.

Werden verschiedene kristalline Phasen in einer Schicht beobachtet, können durch den Vergleich der integrierten Intensitäten der zugehörigen Rockingkurven die Volumenanteile der Phasen bestimmt werden. Setzt man die integrierten Intensitäten der Rockingkurven zueinander ins Verhältnis, so erhält man bis auf einen Korrekturfaktor die Verhältnisse der Volumenanteile. Der Korrekturfaktor beschreibt die unterschiedlichen Gewichtungen der integralen Intensitäten der Reflexe  $(hkl)$  und  $(h'k'l')$  [45]. Durch diese Meßmethode wurde das Volumenverhältnis von paraelektrischer Fremdphase zu ferroelektrischer Perowskitphase in den PZT-Schichten mit Mischwachstum abgeschätzt. Da die genaue Struktur der paraelektrischen Fremdphase nicht bekannt ist, ist eine präzise Berechnung der Volumenverhältnisse nicht möglich [46].

## $\phi$ -Scan

$\phi$ -Scans dienen zur Untersuchung der Orientierung von Schichten in der Ebene der Substratoberfläche (in-plane Ausrichtung). Aus dem Vergleich von  $\phi$ -Scans an Reflexen von Schicht und Substrat kann die Wachstumsrichtung in der Ebene bezüglich des Substrats bestimmt werden. Die Probe wird um den Winkel  $\phi$  von 0 bis  $360^\circ$  um die Oberflächennormale des Substrats gedreht, während der Detektor in einer bestimmten Reflexionsstellung festgehalten wird. Die ausgewählten Netzebenen dürfen nicht senkrecht zur Drehachse ausgerichtet sein, da sonst bei jedem Winkel  $\phi$  ein Braggreflex auftritt.

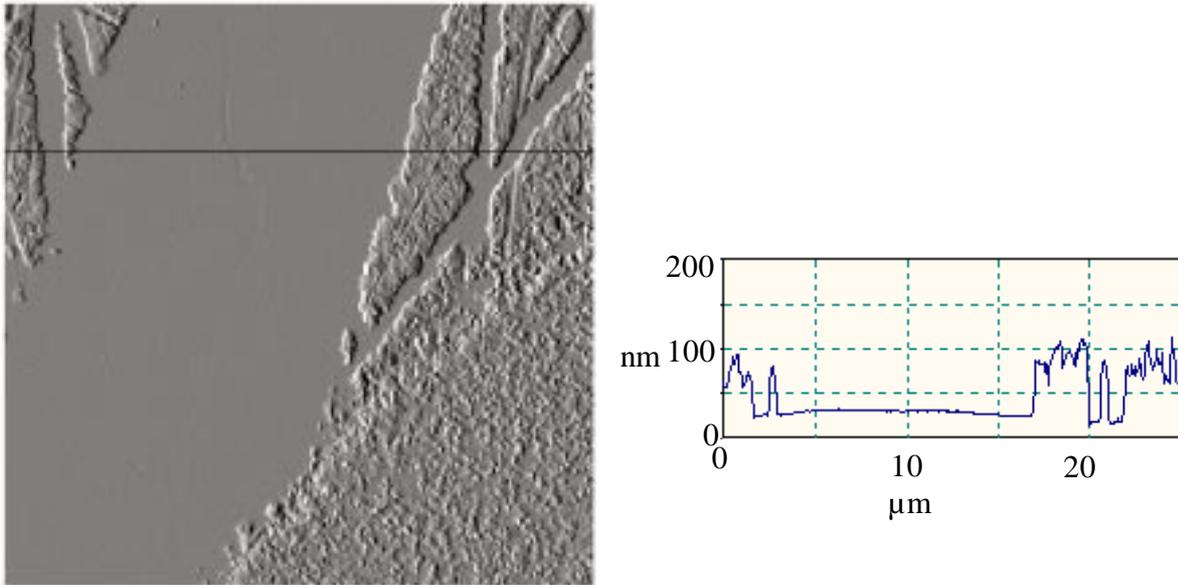
### 2.2.3 Rasterkraftmikroskopie

Mit einem kommerziellen Rasterkraftmikroskop (AFM) [47] wurde die Beschaffenheit der Schichtoberflächen untersucht. Eine feine Spitze wird über die Schichtoberfläche geführt, und ihre Auslenkung durch Van-der-Waals-Kräfte zwischen Spitze und Probe detektiert. Durch Mittelung der aufgenommenen Meßhöhen des Rasterbereichs ist es möglich, eine mittlere Oberflächenrauigkeit  $R_a$  anzugeben [48]:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\bar{z} - z_i|, \quad \bar{z} = \frac{1}{n} \sum_i z_i. \quad (2.5)$$

Hierbei ist  $\bar{z}$  die mittlere Höhe und  $z_i$  die Höhe der einzelnen Bildpunkte. Im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop ist das AFM in der Lage, die Oberflächenmorphologie von Isolatorschichten darzustellen. Der maximale laterale Rasterbereich beträgt  $75 \times 75 \mu\text{m}^2$  und erfaßt daher nur einen sehr kleinen Ausschnitt der gesamten Schicht von einigen  $\text{mm}^2$ . Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der gesamten Schicht wurden verschiedene Bereiche abgetastet und verglichen.

Neben Oberflächenmorphologie und mittlerer Rauigkeit ist es mit dem AFM möglich, Schichtdicken zu bestimmen. Hierfür wird in den zu untersuchenden Film eine Kante geätzt und die so entstandene Stufe abgetastet. In Abbildung 2.7 ist eine solche Stufe mit einem Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie dargestellt.



*Abbildung 2.7: AFM-Aufnahme einer Ätzkante eines YBCO-Films mit Höhenprofil zur Dickenbestimmung.*

### 3. Eigenschaften der ferroelektrischen PZT-Schichten

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der ferroelektrischen PZT-Schichten behandelt. In Abschnitt 3.1 wird die kristalline Struktur von  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  in Abhängigkeit von  $x$  erläutert. Daran schließt sich eine Charakterisierung des Wachstums der Filme in Abhängigkeit von den Depositionsparametern an. Abschnitt 3.3 gibt einen Überblick über das allgemeine Verständnis der Ferroelektrizität. In Abschnitt 3.4 werden die elektrischen Eigenschaften wie Isolationsverhalten und ferroelektrische Hysterese der dünnen PZT-Filme vorgestellt. Auf Degradationseffekte in Au / PZT / YBCO-Heterostrukturen wird in Abschnitt 3.5 eingegangen.

#### 3.1 Strukturelle Eigenschaften von PZT

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  besitzt bei  $x = 0,53$  eine morphotrope, nahezu temperaturunabhängige Phasengrenze mit einer trigonalen Struktur für  $x > 0,53$  und einer tetragonalen Struktur für  $x < 0,53$  [1]. An der Phasengrenze sind ferroelektrische Effekte wegen der Koexistenz der beiden Strukturen besonders groß [49]. Die remanente Polarisation  $P_r$  erreicht bei  $x = 0,53$  ein Maximum von bis zu  $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Die hohe remanente Polarisation ist ein Indiz für die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Dipolmomenten, die auch zu einem Maximum der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  an der Phasengrenze führt. Eine Zusammensetzung, die um 10 % von der Phasengrenze abweicht, führt zu einer drastischen Reduzierung von  $P_r$  und  $\epsilon$  [50]. Im folgenden werden die kristallinen Eigenschaften von  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  im einzelnen besprochen.

##### 3.1.1 $\text{PbTiO}_3$

Bleititanat besitzt bei Raumtemperatur eine ferroelektrische, tetragonale Struktur und durchläuft einen Phasenübergang erster Ordnung bei  $493 \text{ }^\circ\text{C}$  zu kubischer Perowskitstruktur [1]. Die Kristallstruktur des tetragonalen  $\text{PbTiO}_3$  wurde bei Raumtemperatur von Shirane et al. [51] untersucht. Die Gitterparameter betragen  $a = 0,392 \text{ nm}$  und  $c = 0,414 \text{ nm}$ . Die Ti- und O-Atome sind relativ zum Pb-Atom parallel zur (001) Richtung um  $dz_{\text{Ti}} = 17 \text{ pm}$  und  $dz_{\text{O}} = 47 \text{ pm}$  ausgelenkt. Bleititanat ist ein einachsiges Ferroelektrikum mit zwei Polarisationszuständen  $\pm P_r$  entlang der (001) Richtung (Abbildung 3.1).

##### 3.1.2 $\text{PbZrO}_3$

Bleizirkonat ist bei Raumtemperatur antiferroelektrisch. Es macht einen Phasenübergang erster Ordnung bei  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  von orthorhombischer Struktur zu kubischer Perowskitstruktur. Eine genaue Analyse der Lage der Pb-, Zr- und O-Atome wurde von Jona et al. [52] durchgeführt. Das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes induziert einen Übergang zu einer trigonalen ferroelektrischen Phase. Der Verkipfungswinkel der trigonalen Phase ist etwa  $0,5^\circ$ , und der Gitterparameter beträgt  $a = 0,411 \text{ nm}$  [53]. Vermutlich besitzen die antiferroelektrische und die ferroelektrische Phase sehr ähnliche freie Energien. Der Übergang von orthorhombischer zu trigonaler Phase kann auch ohne äußeres Feld durch Beimischung von Bleititanat erreicht werden. Die trigonale Phase des Bleizirkonats ist ein vielachsiges Ferroelektrikum mit acht möglichen Polarisationszuständen entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen. Bei der Projektion auf die (001)-Richtung, wie sie mit den verwendeten Parallelplattenkondensatoren gemessen wird,

ergeben sich aber lediglich zwei verschiedene Polarisationszustände  $\pm P_{\parallel}$ . Die vier Polarisationsrichtungen (111), (-111), (1-11) und (-1-11) werden auf die (001) Richtung ( $+P_{\parallel}$ ) und die vier Richtungen (11-1), (-11-1), (1-1-1) und (-1-1-1) werden auf die (00-1) Richtung ( $-P_{\parallel}$ ) projiziert (Abbildung 3.1).

### 3.1.3 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Das Phasendiagramm für das PZT-System ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Bei  $x = 0$  liegt das ferroelektrische  $\text{PbTiO}_3$  und bei  $x = 1$  das antiferroelektrische  $\text{PbZrO}_3$  vor. Zufügen von Bleizirkonat zu Bleititanat reduziert bei Raumtemperatur das tetragonale  $c/a$ -Verhältnis von  $\text{PbTiO}_3$  von 1,056 im reinen Material zu etwa 1,02 bei der Zusammensetzung  $x = 0,53$  [54]. Bei einem höheren  $\text{PbZrO}_3$ -Anteil wird die Struktur trigonal und geht bei  $x = 0,94$  zur orthorhombischen Struktur des reinen Bleizirkonats über. Die genaue Lage der morphotropen Phasengrenze bei Filmen ist von ihrer kristallinen Qualität, die durch die Depositionsbedingungen beeinflusst wird, abhängig. In der Literatur werden Werte zwischen  $x = 0,50$  und  $x = 0,54$  angegeben [1,50,55,56]. Die Phasen wurden durch Neutronenstreuung [57], elektrische Messungen [58] und Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten [53] bestimmt. Die Lage der Phasengrenze ist nahezu temperaturunabhängig. Oberhalb ihrer von  $x$  abhängigen Übergangstemperatur hat PZT generell eine kubische Perowskitstruktur. Die Übergangstemperatur fällt mit steigendem  $x$  von  $493\text{ }^\circ\text{C}$  für Bleititanat auf  $230\text{ }^\circ\text{C}$  für Bleizirkonat.

Die Gitterkonstanten für PZT-Massivproben sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Für dünne Filme können die Gitterkonstanten von diesen Werten abweichen, da substratbedingt die Elementarzelle verzerrt werden kann. Die für die hergestellten Filme gemessenen Gitterparameter werden im Abschnitt 3.2 besprochen.

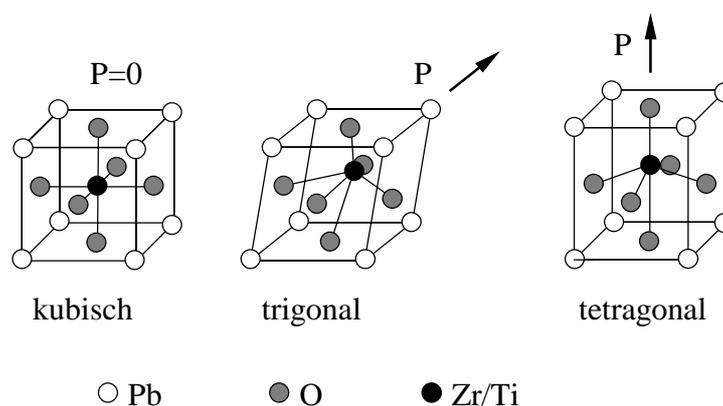


Abbildung 3.1: Verzerrung der Elementarzelle in kubischem, trigonalem und tetragonalem PZT.

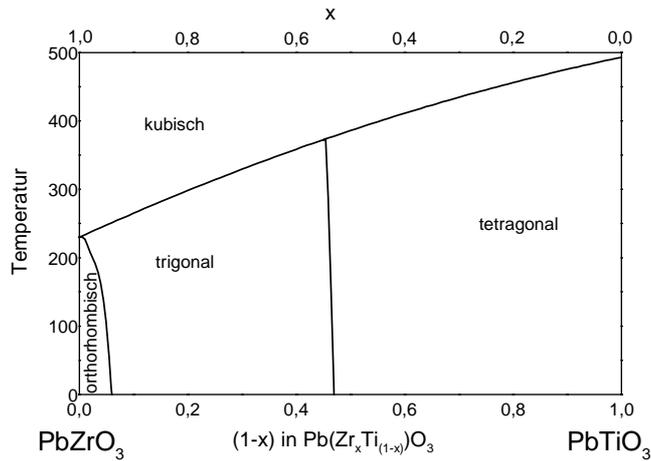


Abbildung 3.2: Phasendiagramm des PZT-Systems [1].

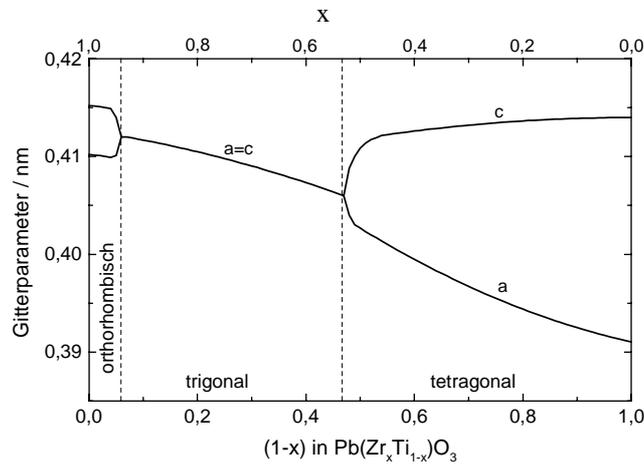


Abbildung 3. 3: Gitterparameter von PZT-Massivproben [54].

## 3.2 Wachstum der dünnen PZT-Schichten

In diesem Abschnitt werden die Zusammensetzung der PZT-Schichten und die Güte ihres kristallinen Wachstums in Abhängigkeit von den Depositionsparametern diskutiert. (100) orientiertes STO und (001) orientierte YBCO-Filme sind geeignete Unterlagen für das epitaktische Wachstum von PZT-Filmen. Unter optimierten Herstellungsbedingungen können phasenreine ferroelektrische PZT-Filme hoher Wachstumsgüte hergestellt werden.

### 3.2.1 Zusammensetzung der PZT-Schichten

Bei der Herstellung epitaktischer ferroelektrischer PZT-Schichten ist die Optimierung des Bleianteils und des Zr/Ti-Verhältnisses durch Anpassen der Depositionsparameter von entscheidender Bedeutung. Ein Mangel des wegen seines hohen Dampfdruckes leichtflüchtigen

Bleis im PZT-System führt zu einer Erniedrigung der remanenten Polarisation bis hin zu einem Verlust der Ferroelektrizität durch Bleifehlstellen und Bildung nichtferroelektrischer Fremdphasen. Deshalb wurde das Pb / (Zr+Ti)-Verhältnis in 200 nm dicken PZT-Filmen, die auf (100) MgO-Substraten deponiert wurden, untersucht. Bei der Deposition wurden die Depositionstemperatur  $T_S$  und der Ar+O<sub>2</sub>-Gesamtdruck variiert. Das Ar / O<sub>2</sub>-Verhältnis in der Depositions-atmosphäre wurde dabei konstant eins gehalten. Verwendet wurden ein Target mit der Zusammensetzung Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>x</sub> und ein Target mit einem PbO-Zusatz von ca. 10 % (Pb<sub>1,1</sub>(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>x</sub>). Abbildung 3.4 zeigt die Abhängigkeit des Pb / (Zr+Ti)-Verhältnisses von Depositionstemperatur und -druck. Dargestellt sind Werte für Filme, die mit dem Target mit PbO-Zusatz hergestellt wurden. Filme, die auf ungeheizten Substraten deponiert wurden, zeigen ein Verhältnis von etwa 1,1 unabhängig vom Gasdruck. Dieser Wert spiegelt die Zusammensetzung des Targets wider, weil die Haftkoeffizienten der ankommenden Teilchen auf kalten Substraten eins betragen.

Um epitaktisches Wachstum zu erreichen, werden Substrattemperaturen  $T_S$  von über 400 °C benötigt. Durch Erhöhung der Substrattemperatur über 400 °C sinkt jedoch der Bleianteil in der Schicht, bis dieser bei 650 °C nahezu vollständig verschwunden ist. Bei konstanter Temperatur ist der Bleimangel um so größer, je kleiner der Gesamtdruck ist. Die Beeinflussung des Bleianteils durch die Depositionsrate ist im Vergleich zum Einfluß des Drucks gering. In der vorliegenden Arbeit wurden Schichten mit korrekter Zusammensetzung über einen großen Temperaturbereich hergestellt. Dies gelang durch Wahl eines hohen Druckes von 0,25 mbar, wobei ein Target mit PbO-Zusatz verwendet wurde. Mit dem Target ohne PbO-Zusatz kann ein geringer Bleimangel bei Temperaturen über 400 °C auch bei hohem Druck nicht vermieden werden. Das Zr / Ti-Verhältnis von 0,52 / 0,48 wird weder von der Substrattemperatur noch vom Druck beeinflusst.

Da die PZT-Deposition in einem Gasgemisch durchgeführt wird, muß der Einfluß beider Gaskomponenten Argon und Sauerstoff auf die Filmzusammensetzung betrachtet werden. Wegen der hohen Atommasse erhöht die Beimischung des inerten Gases Argon die

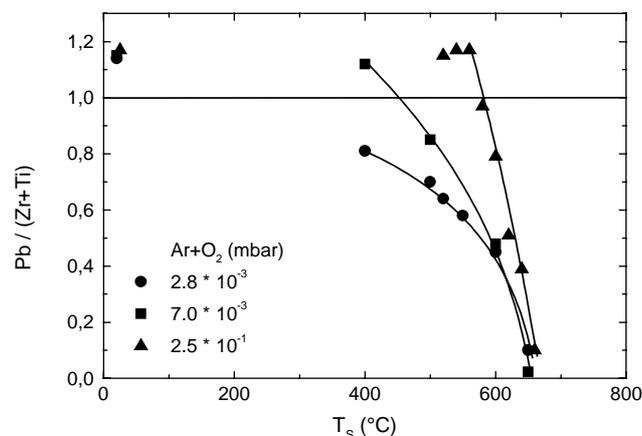


Abbildung 3.4: Abhängigkeit des Pb / (Zr+Ti)-Verhältnisses 200 nm dicker PZT-Filme von der Substrattemperatur  $T_S$  bei drei verschiedenen Ar+O<sub>2</sub>-Gesamtdrücken. Die Linie bei Pb / (Zr+Ti) = 1 zeigt die stöchiometrische Zusammensetzung.

Bleiabtragrate am PZT-Target. Das Blei wird in der reaktiven Sputteratmosphäre zu PbO oxidiert, und das Verhältnis von adsorbiertem zu abdampfendem PbO auf der Substratoberfläche wird mit einem höheren PbO-Fluß in Richtung höherer Adsorption verschoben. Die Anwesenheit von Argon trägt dazu bei, den Bleianteil durch eine Erhöhung der Depositionsrate zu stabilisieren. Dieser Effekt ist jedoch im Vergleich zum Einfluß des Sauerstoffs gering.

Rückspütern des wachsenden Films durch Sauerstoffbombardement wird durch Thermalisieren der Teilchen durch Stöße mit dem Hintergrundgas und durch die off-axis-Geometrie der IZM-Sputtertechnik [30] unterdrückt. Cillessen et al. [59] nehmen an, daß der Bleiverlust aus der Konkurrenz von stöchiometrischem PZT-Wachstum und der Reduktion von PbO auf der Substratoberfläche und dem Abdampfen von Pb herrührt. Die Autoren argumentieren, daß vom Target abgetragenes metallisches Blei in der reaktiven Sauerstoffatmosphäre zu PbO oxidiert wird. Bei hoher Substrattemperatur wird PbO wieder zu metallischem Pb auf der Substratoberfläche reduziert, da die Bildungsenthalpie mit  $-292,7$  kJ/mol bei  $600$  °C relativ klein ist. Wegen des geringen Haftkoeffizienten von Blei auf oxidischen Oberflächen und des hohen Dampfdruckes ( $4,7 \times 10^{-4}$  mbar bei  $600$  °C) ist ein Abdampfen von der Substratoberfläche sehr wahrscheinlich. Die Verwendung eines hohen Sauerstoffpartialdruckes im  $10^{-1}$  mbar-Bereich führt zu einer Unterdrückung der Reduktion von PbO zu metallischem Pb bei hoher Substrattemperatur. Bei einem Druck oberhalb des  $10^{-1}$  mbar-Bereiches ist der Hochfrequenzsputterprozeß nicht mehr möglich. Die Wahrscheinlichkeit der Desorption von PbO ist (wegen des geringeren Dampfdruckes von  $2 \times 10^{-4}$  mbar bei  $600$  °C) niedriger als die von metallischem Blei. Generell wird der Dampfdruck von Metallen kleiner, wenn sie oxidiert werden.

Die abgetragenen Zr- und Ti-Atome werden zu  $ZrO_2$  und  $TiO_2$  oxidiert. Wegen ihrer im Vergleich zu PbO großen Bildungsenthalpie ( $ZrO_2$ :  $-1163,7$  kJ/mol,  $TiO_2$ :  $-1010$  kJ/mol bei  $600$  °C) werden die Oxide bei Substrattemperaturen um  $600$  °C nicht reduziert. Dies gilt, solange der Sauerstoffpartialdruck höher als  $10^{-6}$  mbar ist. Ihre Dampfdrücke von weniger als  $10^{-8}$  mbar bei  $600$  °C lassen Haftkoeffizienten von 1 auf oxidischen Oberflächen erwarten. Das Zr / Ti-Verhältnis wird deshalb über dem gesamten untersuchten Depositionstemperatur- und Druckbereich vom Target auf das Substrat übertragen.

### 3.2.2 Epitaktisches PZT-Wachstum

RBS-Analysen ergaben, daß Filme mit korrektem Bleianteil bis zu Depositionstemperaturen von  $T_S \approx 570$  °C hergestellt werden können, falls der Gesamtdruck im  $10^{-1}$  mbar-Bereich gewählt wird. Um die kristallinen Eigenschaften der Filme zu untersuchen, wurde der Gesamtdruck während der Deposition konstant bei  $0,25$  mbar gehalten und die Substrattemperatur zwischen  $500$  °C und  $640$  °C in  $20$  °C-Schritten variiert. Speziell wurden das Volumenverhältnis von kubischer Fremdphase und Perowskitphase, die Orientierung senkrecht zur Substratoberfläche und in der Substratebene sowie die zugehörigen Mosaikbreiten gemessen. Für (100) MgO-Substrate zeigen die Röntgendiagramme, daß die Schichten in einer kubischen Phase mit (100) Orientierung über den gesamten Temperaturbereich wachsen. Obwohl es keinen klaren Beweis dafür gibt, daß die beobachteten Röntgenreflexe der pyrochlaren Struktur zugeordnet werden können, wird dieser Begriff hier verwendet, um auszudrücken, daß es sich um eine paraelektrische Struktur handelt. In der Literatur wird häufig von einer kubischen Struktur berichtet, die als Fremdphase beim Wachstum der auf Pb basierenden Ferroelektrika auftritt [46]. Trotz der weithin gemachten Angabe, daß es sich hierbei um eine pyrochlore Phase handelt, wurde nie über einen Beweis berichtet, daß die Fremdphase tatsächlich isostrukturell mit dem

Mineral Pyrochlor ist. Die in der Literatur übliche Bezeichnung wird in dieser Arbeit übernommen. Von bedeutenden Volumenanteilen der pyrochlaren Phase und sogar von nichtepitaktischem Wachstum von PZT auf MgO wird in [17,60] ebenfalls berichtet. Deshalb wurden im weiteren an Stelle der MgO-Substrate entweder (100) orientierte STO-Substrate oder (100) orientierte STO-Substrate, die mit einer (001) orientierten YBCO-Schicht bedeckt waren, verwendet.

### Wachstum von PZT-Einzellagen auf STO

Abbildung 3.5 zeigt einen typischen  $\theta$ - $2\theta$ -Scan einer 200 nm dicken PZT-Schicht, die bei  $T_S = 560$  °C auf einem STO-Substrat deponiert wurde. Die Lage der (h00) Reflexe des Substrates sind durch Pfeile markiert. Die Substratreflexe sind so weit von den Reflexen der PZT-Schicht entfernt, daß eine Trennung der Reflexe möglich ist. Wegen der Koexistenz von tetragonaler und der trigonalen Phase des PZT an der morphotropen Phasengrenze und der Ähnlichkeit der beiden Strukturen können die beiden Strukturen aufgrund der begrenzten Winkelauflösung der verwendeten Diffraktometer nicht unterschieden werden. Um die Reflexe zu indizieren, wird - wie in der Literatur üblich [1] - angenommen, daß das PZT in der tetragonalen Phase vorliegt. Da von der PZT-Schicht lediglich (001) Reflexe beobachtet werden, ist der Film epitaktisch mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche gewachsen ( $[001]_{\text{PZT}} \parallel [100]_{\text{STO}}$ ). Die schwache Intensität bei  $2\theta = 34,07^\circ$  deutet auf die Anwesenheit eines geringen Volumenanteils (100) orientierter pyrochlaren Phase hin.

Das Volumenverhältnis der beiden Phasen kann mit Hilfe der Rockingkurven am (400) Reflex der pyrochlaren Phase und am (002) Reflex der Perowskitphase quantitativ ausgewertet werden. Da die Struktur der pyrochlaren Phase nicht genau bekannt ist, können Struktur- und Absorptionsfaktor dieser Phase nicht berechnet werden. Der Unterschied dieser Faktoren der beiden Phasen wurde bei der Abschätzung deshalb nicht berücksichtigt. Durch Vergleich der integralen Intensitäten der Rockingkurven wurden die Volumenanteile daher nur grob abgeschätzt [60]. Diese Abschätzungen sind in Abbildung 3.6 (a) dargestellt. Gezeigt wird der Volumenanteil der Perowskitphase in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur. Eine minimale Temperatur von 520 bis 540 °C ist offensichtlich erforderlich, um das Wachstum der Perowskitphase zu ermöglichen. Unterhalb 520 °C wird pyrochlores Wachstum begünstigt.

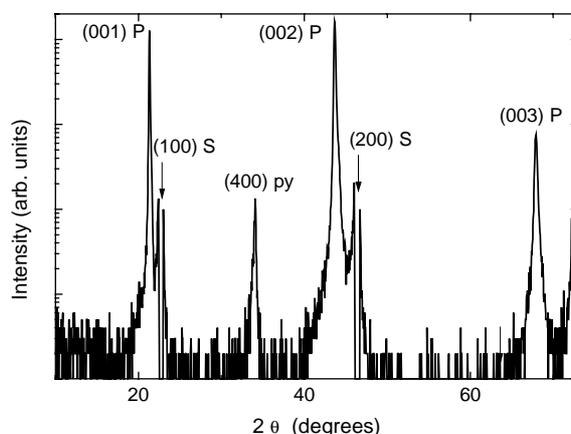


Abbildung 3.5:  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines 200 nm dicken PZT-Films, deponiert bei  $T_S = 560$  °C auf (100) - STO. S, P, und py stehen für STO, PZT und pyrochlore Phase.

Der Übergang zwischen dem Wachstum der beiden Phasen ist scharf und erfolgt innerhalb von 20 °C. Im Temperaturbereich zwischen 560 °C und 580 °C ist die pyrochlore Phase fast nicht nachweisbar. Ihr Anteil steigt oberhalb 580 °C aufgrund des beginnenden Bleimangels (Abbildung 3.4) wieder an und erreicht bei 640 °C etwa 1 %.

Die Güte der Orientierung der Filme senkrecht zur Substratoberfläche wurde durch  $\omega$ -Scans am (002) Reflex der Perowskitphase bestimmt. Mit dem Einsetzen des Wachstums der Perowskitphase fällt die Halbwertsbreite der Rockingkurve von  $\Delta\omega = 0,84^\circ$  auf  $0,27^\circ$ . Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.6 (b) gezeigt. Ein Minimalwert von  $0,16^\circ$  wird bei 560 °C bis 580 °C erreicht. Dies bestätigt die hohe Wachstumsgüte der Filme senkrecht zur Substratoberfläche. Mit dem Wiedererscheinen der pyrochlaren Phase oberhalb von 580 °C steigt die Halbwertsbreite der Rockingkurve wieder auf  $0,54^\circ$  bei 640 °C an.

Die hohe Wachstumsqualität der PZT-Schichten wird auch durch Channeling-Messungen bestätigt. An Filmen, die im optimalen Temperaturbereich hergestellt wurden, konnte eine minimale Rückstreuerausbeute  $\chi_{\min}$  von 7 % gemessen werden. Dieses  $\chi_{\min}$  zeigt, daß die Filme trotz der hohen Wachstumsgüte Defekte aufweisen. Aus energieabhängigen Messungen wurde geschlossen, daß Stapelfehler mit der größten Dichte in der Nähe der Grenzfläche Schicht / Substrat der dominierende Defekttyp sind [61].

Die Abhängigkeit des c-Achsgitterparameters der Perowskitstruktur von der Depositionstemperatur ist in Abbildung 3.6 (c) dargestellt. Bei 560 °C erreicht der

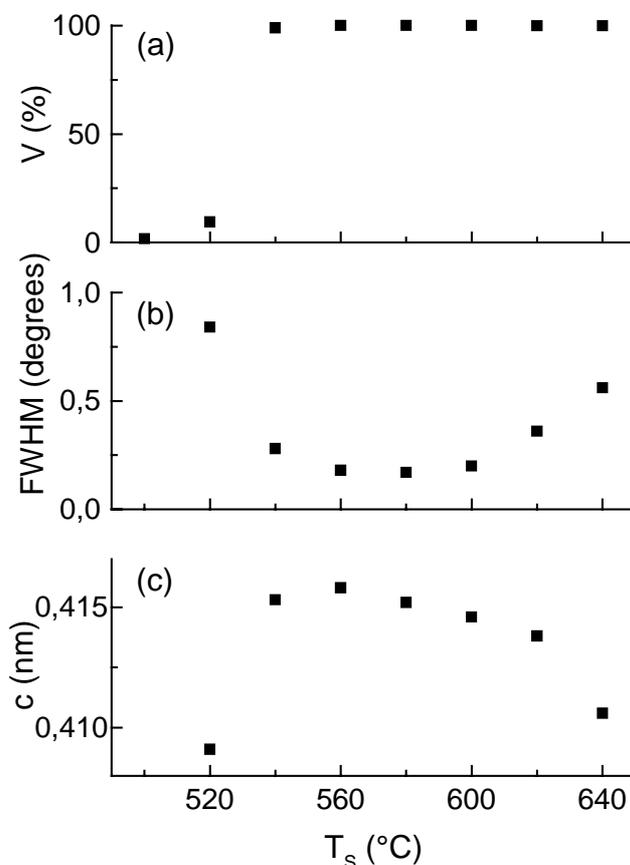


Abbildung 3.6: (a) Abhängigkeit des Volumenanteils  $V$  der Perowskit-PZT-Kristallite von der Substrattemperatur  $T_s$ .  $V$  repräsentiert das Verhältnis der integralen Intensitäten der Rockingkurven, die am (002) Reflex der Perowskitphase und am (400) Reflex der pyrochlaren Phase gemessen wurden.

(b) Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite FWHM der am (002) Reflex gemessenen Rockingkurven. Die Werte sind ein Maß für die Verkippung der (001) orientierten PZT-Kristallite.

(c) Länge des c-Achsgitterparameters  $c$  der ferroelektrischen PZT-Phase in Abhängigkeit von  $T_s$ .

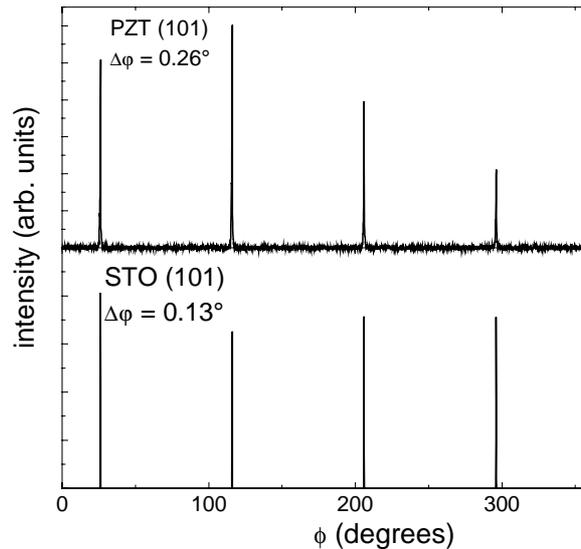


Abbildung 3.7:  $\phi$ -Scans einer 200 nm dicken PZT-Schicht auf (100) STO, gemessen am (101) PZT- und am (101) STO-Reflex.

Gitterparameter  $c = 0,416$  nm. Der Wert für Keramiken liegt bei 0,414 nm [54]. Der Unterschied läßt sich wahrscheinlich auf geringe Abweichungen im Bleianteil und im Zr/Ti-Verhältnis zurückführen, da in der Nähe der morphotropen Phasengrenze der Gitterparameter stark von der Zusammensetzung abhängig ist (Abbildung 3.3). Oberhalb von 580 °C nimmt mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  der Bleianteil der Filme ab. Die dadurch entstehenden Bleifehlstellen in der Perowskitphase führen zu einem Schrumpfen der Einheitszelle in (001) Richtung (Abbildung 3.6(c)).

$\phi$ -Scans ermöglichen die Untersuchung der Orientierung einer Schicht in der Filmebene. In Abbildung 3.7 sind  $\phi$ -Scans am (101) Film- und am (101) Substratreflex gezeigt. In beiden Fällen wurde die vierzählige Symmetrie der tetragonalen Filmstruktur und der kubischen Substratstruktur gefunden. Der a-Achsigitterparameter konnte zu 0,389 nm abgeschätzt werden. Die a-Achse von PZT ist parallel zur a-Achse von STO ausgerichtet. Die Abweichung von der exakten Ausrichtung wird durch die Halbwertsbreite der Reflexe  $\Delta\phi = 0,26^\circ$  ausgedrückt.

### Wachstum von PZT / YBCO-Doppellagen auf STO

Zur Untersuchung des Wachstums der PZT-Filme auf YBCO-Filmen wurden PZT-Schichten unter optimierten Bedingungen, die in Tabelle 2.1 zusammengefaßt sind, deponiert. Speziell wurde die Substrattemperatur  $T_S = 570$  °C und der Gesamtdruck  $p = 0,25$  mbar gewählt. Abbildung 3.8 zeigt einen typischen  $\theta$ - $2\theta$ -Scan einer 200 nm PZT / 100 nm YBCO-Doppellage auf (100) STO. Die Reflexe im Diagramm können als (h00) STO-, (00l) YBCO- und (00l) PZT-Reflexe identifiziert werden. Die Orientierungen der verschiedenen Lagen sind  $[001]_{\text{PZT}} \parallel [001]_{\text{YBCO}} \parallel [100]_{\text{STO}}$ . Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven, gemessen am (200) STO-, (002) PZT- und (005) YBCO-Reflex betragen  $0,08^\circ$ ,  $0,29^\circ$  und  $0,25^\circ$ . Die PZT-Mosaikbreite von  $0,25^\circ$  ist vergleichbar mit dem Wert für YBCO von  $0,29^\circ$ . Der Wert für PZT-Einzellagen auf STO-Substraten liegt bei  $0,16^\circ$ . Dies zeigt, daß die obere PZT-Schicht

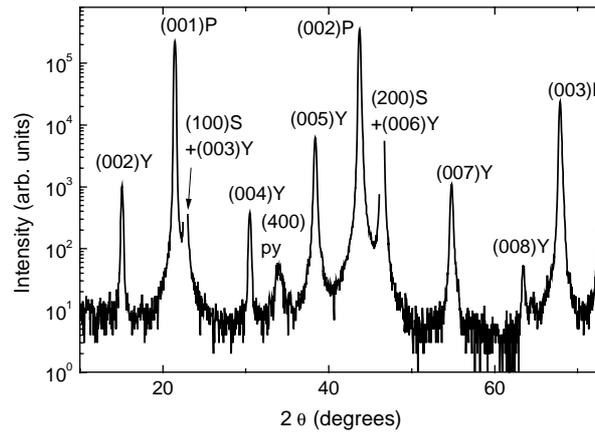


Abbildung 3.8:  $\theta$ - $2\theta$ -Scan einer 200 nm PZT / 100 nm YBCO-Doppellage auf (100) STO. S, Y, P, und py stehen für STO, YBCO, PZT und pyrochlore Phase.

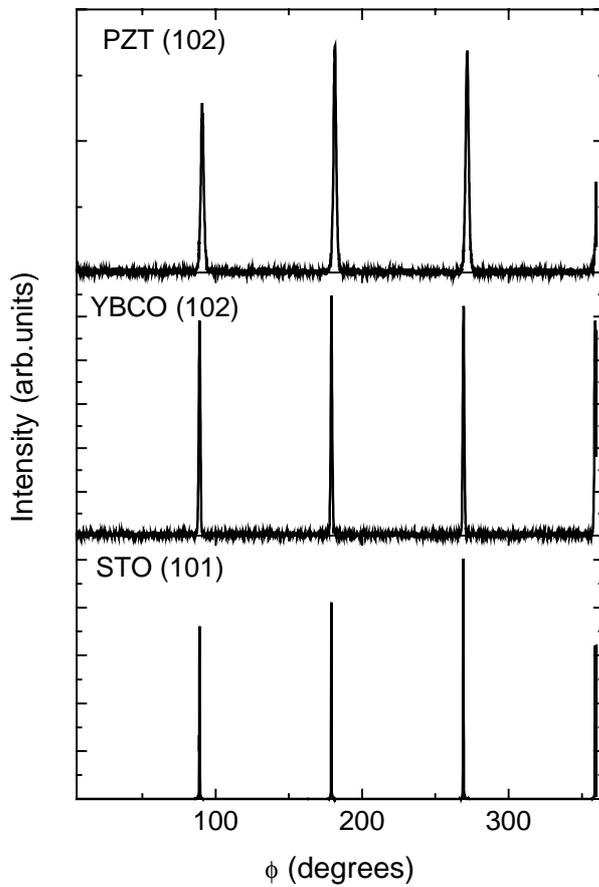


Abbildung 3. 9:  $\phi$ -Scans am (102) PZT-, (102) YBCO- und (101) STO-Reflex der PZT / YBCO-Doppellage.

Substrat	PZT-Phase	Orientierung			
		Out-of-plane	$\Delta\omega$	In-plane	$\Delta\phi$
(100) MgO	pyrochlore	$[100]_F \parallel [100]_S$	-	-	-
(100) STO	Perowskit	$[001]_F \parallel [100]_S$	$0,16^\circ$	$[100]_F \parallel [010]_S$	$0,26^\circ$
(001) YBCO	Perowskit	$[001]_F \parallel [001]_S$	$0,25^\circ$	$[100]_F \parallel [100 \text{ oder } 010]_S$	$2,25^\circ$

Tabelle 3.1: Orientierung der PZT-Filme bezüglich der Substrate. Als Substrate dienen MgO- und STO-Einkristalle sowie YBCO-Filme.  $\Delta\phi$  und  $\Delta\omega$  geben die Mosaikbreiten der Orientierung der PZT-Filme in der Filmebene und senkrecht dazu an. Die Indizes F und S stehen für Film und Substrat.

die Mißorientierung des darunterliegenden YBCO-Films relativ zum Substrat übernimmt. Die YBCO-Zwischenlage verursacht keine zusätzliche Mißorientierung der PZT-Schicht und bietet eine geeignete Unterlage für das epitaktische PZT-Wachstum. Ein Volumenanteil der pyrochloren Phase von lediglich 0,1 % kann aus der Existenz des (400) Reflexes bei  $2\theta = 34,02^\circ$  abgeschätzt werden.

Die  $\phi$ -Scans an den (101) STO-, (102) YBCO- und (102) PZT-Reflexen sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Bei den PZT / YBCO-Doppellagen wurde der (102) PZT-Reflex verwendet, da der (101) PZT-Reflex nicht - im Gegensatz zu PZT-Einzellagen - vom (101) Substratreflex getrennt werden kann. Die drei Scans zeigen die vierzählige Symmetrie des kubischen Substrates, des a-b-verzwilligten orthorhombischen YBCO und des tetragonalen PZT. Die Übereinstimmung der Lage der Reflexe zeigt die Orientierungsbeziehung in der Filmebene:  $[100]_{PZT} \parallel [100 \text{ oder } 010]_{YBCO} \parallel [010]_{STO}$ , d.h. die a-Achse von PZT ist parallel zur a- oder b-Achse von YBCO, die wiederum parallel zur a-Achse des STO-Substrats ist. Die Halbwertsbreiten der Reflexe im  $\phi$ -Scan sind  $\Delta\phi = 0,36^\circ$ ,  $1,23^\circ$  und  $2,25^\circ$  für STO, YBCO bzw. PZT. Die PZT-Schicht übernimmt nicht den Wert der YBCO-Unterlage, im Gegensatz zur Ausrichtung senkrecht zur Substratoberfläche.

Zusammenfassend zeigen die Röntgenuntersuchungen, daß (100) orientierte STO-Einkristalle und c-achsenorientierte, a-b-verzwilligte YBCO-Filme geeignete Substrate für die Epitaxie von ferroelektrischen PZT-Filmen sind. Die strukturellen Daten sind in Tabelle 3.1 in einer Übersicht zusammengefaßt.

### 3.2.3 Oberflächenmorphologie der Schichten

Die Abbildungen 3.10 (a-d) zeigen eine Reihe von AFM-Aufnahmen  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  großer Bereiche der Oberflächen von Substrat und Filmen. In Abbildung 3.10 (a) ist die glatte, nahezu strukturlose Oberfläche eines (100) STO-Substrates mit einer mittleren Rauigkeit von  $R_a = 0,7$  nm erkennbar. Die Oberfläche 200 nm dicker PZT-Schichten (Abbildung 3.10 (b)), die unter optimierten Bedingungen auf STO-Substraten deponiert wurden, zeigen in den AFM-Aufnahmen ebenfalls kaum Struktur. Die mittlere Rauigkeit beträgt  $R_a = 2,0$  nm. Im Abstand von einigen  $\mu\text{m}$  sind „Auswüchse“ erkennbar, die einige zehn nm über die Schicht hinausragen. Zwischen den „Auswüchsen“ ist die Schicht mit  $R_a = 1,2$  nm sehr glatt. C-achsenorientierte YBCO-Filme haben bei Wachstum auf STO die aus der Literatur bekannte [62] Oberflächenstruktur mit

$R_a = 7,2 \text{ nm}$  (Abbildung 3.10 (c)). 200 nm dicke Filme weisen eine große Zahl an Gräben auf, die bis zu 100 nm tief sein können. Zwischen den Gräben ist die Oberfläche „blumenkohlartig“ mit einem „Plättchendurchmesser“ von  $0,2 \mu\text{m}$ . Eine PZT-Schicht auf einem YBCO-Film besitzt eine Oberflächenmorphologie, die mit einer YBCO-Einzellage vergleichbar ist (Abbildung 3.10 (d)). Ihre Rauigkeit beträgt etwa 7 nm. Die Oberfläche weist ebenfalls etwa 100 nm tiefe Gräben auf. Die Dichte der Gräben ist in dieser Aufnahme geringer als in Abbildung 3.10 (c). Auch diese Oberfläche ist blumenkohlartig mit einem Plättchendurchmesser von ca.  $0,2 \mu\text{m}$ . Da es aufgrund der niedrigen Substrattemperatur von  $570 \text{ }^\circ\text{C}$  vermutlich keine langreichweitige Oberflächendiffusion gibt, werden die Gräben der YBCO-Schicht durch die darüberliegende PZT-Schicht nicht geglättet.

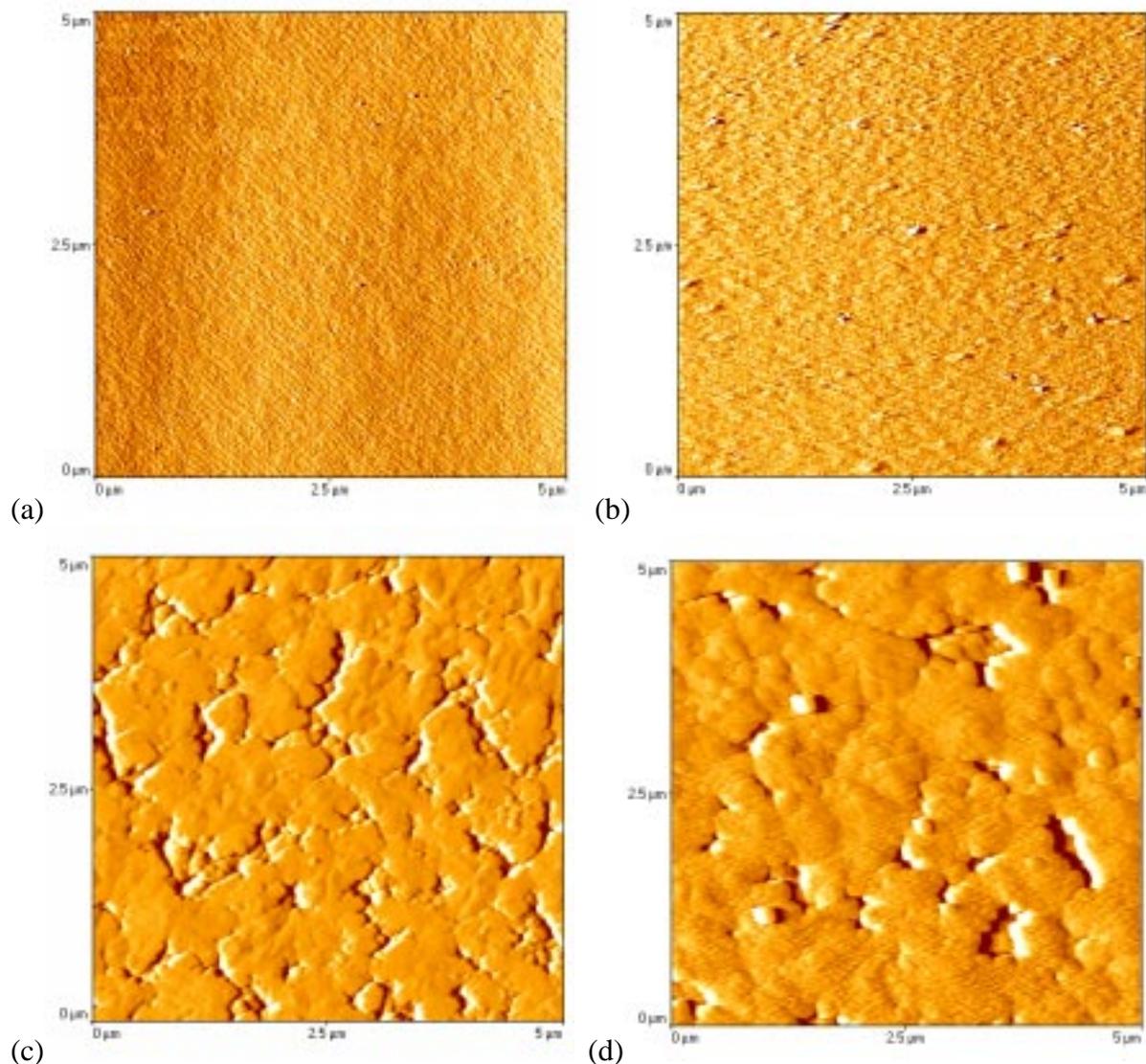


Abbildung 3.10: AFM-Aufnahmen eines  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  großen Bereichs der Oberfläche (a) eines STO-Substrats, (b) eines PZT-Films auf STO, (c) eines YBCO-Films auf STO und (d) einer PZT / YBCO-Doppellage auf STO.

### 3.3 Eigenschaften von Ferroelektrika

Unter Ferroelektrika versteht man kristalline Substanzen, die eine permanente spontane elektrische Polarisation (elektrisches Dipolmoment pro Kubikzentimeter) besitzen. Die Orientierung der Polarisation kann durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes beeinflusst werden. Ferroelektrizität ist somit das elektrische Analogon zum Ferromagnetismus. Die spontane Polarisation ist der Ordnungsparameter des ferroelektrischen Zustands, so wie die spontane Magnetisierung der Ordnungsparameter des ferromagnetischen Zustands ist.

Das Auftreten der spontanen Polarisation beruht auf der Tatsache, daß die Struktur eines ferroelektrischen Kristalls aus einer unpolaren Struktur durch kleine Verschiebungen von Ionen abgeleitet werden kann. In den meisten ferroelektrischen Kristallen wird die unpolare Struktur oberhalb einer kritischen Temperatur stabil. Der Kristall durchläuft bei Zunahme der Temperatur einen Phasenübergang von der polaren Phase (ferroelektrisch) in eine unpolare Phase (paraelektrisch). Die Änderung der spontanen Polarisation beim Phasenübergang kann kontinuierlich oder sprunghaft sein. Die Übergangstemperatur  $T_0$  der verschiedenen ferroelektrischen Kristalle liegt zwischen einigen zehn Kelvin (z.B.  $\text{CdTiO}_3$  mit  $T_0 = 55 \text{ K}$ ) und einigen hundert Kelvin (z.B.  $\text{PbTiO}_3$  mit  $T_0 = 763 \text{ K}$ ).

In Abschnitt 3.3.1 wird die Landau Theorie vorgestellt, die eine phänomenologische Beschreibung des ferroelektrischen Phasenübergangs ermöglicht. Aus der Beschreibung läßt sich die ferroelektrische Hysteresekurve (Abschnitt 3.3.3) und die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  vom elektrischen Feld und von der Temperatur (Abschnitt 3.3.4) herleiten. In Abschnitt 3.3.2 wird die Anordnung der spontanen Polarisation im Ferroelektrikum in Domänen behandelt.

#### 3.3.1 Phänomenologische Landau Theorie von Phasenübergängen

Eine Theorie des Phasenübergangs des Ferroelektrikums muß die Umwandlung der Struktur des Festkörpers bei Temperaturänderung beschreiben. Dabei müssen zwei Typen von Phasenübergängen unterschieden werden:

Bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung vollziehen sich sprunghafte Änderungen der Kristallstruktur des Ferroelektrikums, die mit sprunghaften Änderungen des Volumens verbunden sind. Bei diesem Umwandlungstyp wird eine definierte Energiemenge frei oder verbraucht (Umwandlungswärme). Stetige Änderungen der Kristallstruktur vollziehen sich dagegen bei Phasenumwandlungen 2. Ordnung. Sie können von sprunghaften Änderungen bestimmter Stoffeigenschaften wie beispielsweise der spezifischen Wärmekapazität begleitet sein.

Für Umwandlungen 1. Ordnung ist das Auftreten metastabiler Phasen charakteristisch, da wachstumsfähige Keime der neuen Phase in der alten Phase entstehen müssen, bevor die Umwandlung mit hoher Geschwindigkeit vonstatten geht. Das erste entdeckte Ferroelektrikum Seignettesalz  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  weist einen Phasenübergang 2. Ordnung auf. Ferroelektrika des Perowskittyps zeigen dagegen Phasenübergänge 1. Ordnung [1].

Nach Landau [63] läßt sich eine Strukturänderung durch einen Ordnungsparameter  $q$  beschreiben, wobei  $q$  beispielsweise die Verschiebung von Kristallbausteinen sein kann. Von Ginzburg [64] stammt der Vorschlag, die allgemeine Landau Theorie für die Beschreibung von

Ferroelektrika zu verwenden, indem der allgemeine Ordnungsparameter  $q$  durch die elektrische Polarisation  $P$  ersetzt wird.

Die Landau Theorie beruht auf einer Entwicklung der freien Enthalpie nach dem Ordnungsparameter  $P$ . Ein Kristall unterliegt im allgemeinen Fall dem Einfluß der Zustandsgrößen Temperatur  $T$ , mechanischer Spannung  $\sigma$ , elektrischer Feldstärke  $E$  und magnetischer Feldstärke  $H$ . In diesem Kapitel sollen nur die elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet werden. Die freie Enthalpie  $G$  des Kristalls ist bei dieser Betrachtung:

$$G(T, E) = U - TS - EP \quad (3.1)$$

U: innere Energie,  
S: Entropie,  
P: elektrische Polarisation.

Für eine korrekte Beschreibung der experimentellen Daten in der Nähe des Umwandlungspunktes ist eine Entwicklung der freien Enthalpie  $G$  nach dem Ordnungsparameter  $P$  bis zur sechsten Ordnung erforderlich. Da  $G$  bei Umkehr der Polarisationsrichtung symmetrisch sein muß, fallen alle ungeraden Entwicklungskoeffizienten heraus. Die Entwicklung von  $G$  lautet demnach:

$$G = G_0 + aP^2 + bP^4 + cP^6 \quad (3.2)$$

a, b, c: Entwicklungskoeffizienten.

### Phasenübergänge 1. Ordnung

Für die Beschreibung von Phasenübergängen 1. Ordnung sind alle drei Koeffizienten erforderlich. Der Koeffizient  $c$  muß positiv sein ( $c > 0$ ), um für große Polarisationen ein Ansteigen der freien Enthalpie und damit die Stabilität des Kristalls zu gewährleisten. Für eine Bestimmung der Koeffizienten  $a$  und  $b$  müssen die Gleichgewichtszustände des Kristalls betrachtet werden. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die freie Enthalpie minimal. Es muß gelten:

$$\frac{\partial G}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} > 0. \quad (3.3)$$

Die nichtpolare Phase oberhalb der Übergangstemperatur ist durch nichtvorhandene Polarisation  $P = 0$  gekennzeichnet. Aus Bedingung (3.3) wird ersichtlich, daß dies durch ein positives  $a$  gewährleistet wird ( $a > 0$ ). Bei tiefen Temperaturen sollen zwei Gleichgewichtszustände bei  $\pm P_0 \neq 0$  auftreten. Eine konsistente Beschreibung der Experimente wird durch einen Vorzeichenwechsel des Koeffizienten  $a$  bei der Curie-Temperatur  $T_C$  mit einem einfachen Ansatz erreicht:

$$a = a_0(T - T_C) \quad (3.4)$$

$a_0$ : Konstante.

Bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung ist die Umwandlungstemperatur  $T_0$ , bei der drei Gleichgewichtszustände bei  $P = \pm P_0$  und bei  $P = 0$  mit  $G(\pm P_0) = G(0)$  existieren, von der Curie-Temperatur  $T_C$  verschieden. Es gilt:

$$a_0(T_0 - T_C)P_0^2 + bP_0^4 + cP_0^6 = 0. \quad (3.5)$$

Die erste Ableitung von  $G$  ist im Gleichgewichtszustand null:  $\partial G/\partial P = 0$ . Bei der Umwandlungstemperatur gilt:

$$2a_0(T_0 - T_C)P_0 + 4bP_0^3 + 6cP_0^5 = 0. \quad (3.6)$$

Aus den beiden Gleichungen (3.5) und (3.6) erhält man:

$$P_0(T_0) = \left(\frac{-b}{2c}\right)^{1/2}. \quad (3.7)$$

Damit dieser Gleichgewichtszustand existiert, muß  $b < 0$  sein. Die freie Enthalpie für Phasenübergänge 1. Ordnung

$$G = G_0 + a_0(T_0 - T_C)P^2 + bP^4 + cP^6 \quad (3.8)$$

ist in Abbildung 3.11 skizziert. Die Gleichgewichtskurve ist für  $T < T_0$  durch zwei stabile Minima  $G(\pm P_0)$  gekennzeichnet. Bei einer Temperatur oberhalb  $T_0$  existieren neben dem stabilen Zustand bei  $P = 0$  zwei metastabile Zustände bei  $\pm P_0$ . Weit oberhalb  $T_0$  existiert nur noch ein Minimum bei  $P = 0$ . Für die Umwandlungstemperatur findet man bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung:

$$T_0 = \frac{b^2}{4a_0c} + T_C. \quad (3.9)$$

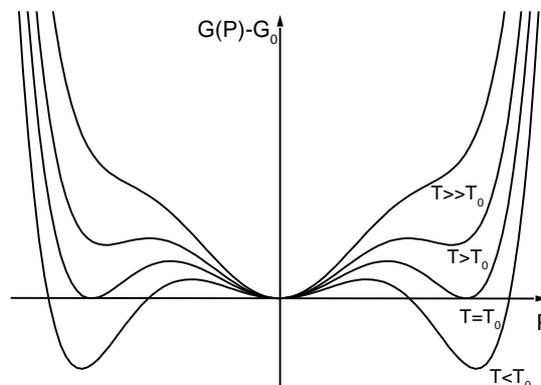


Abbildung 3.11: Freie Enthalpie  $G(P)$  in der Umgebung der Umwandlungstemperatur  $T_0$  (Umwandlung 1. Ordnung).

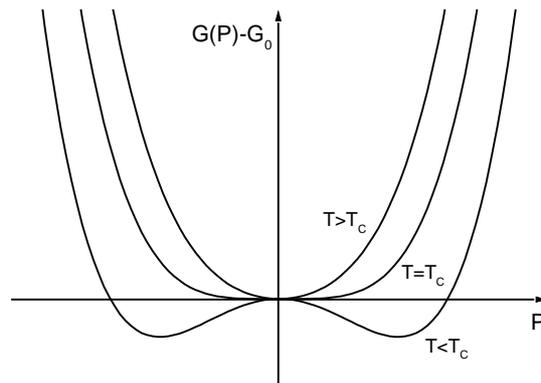


Abbildung 3.12: Frei Enthalpie  $G(P)$  in der Umgebung der Curie-Temperatur  $T_C$  (Umwandlung 2.Ordnung).

### Phasenübergänge 2. Ordnung

Bei der Beschreibung von Phasenumwandlungen 2. Ordnung reicht eine Entwicklung der freien Enthalpie bis zur vierten Ordnung aus. Hierbei muß der Koeffizient  $b$  positiv sein ( $b > 0$ ), um einen Anstieg der freien Enthalpie für große  $P$  zu gewährleisten. Die Phasenumwandlung wird genauso wie bei Phasenübergängen 1. Ordnung durch einen Vorzeichenwechsel des Koeffizienten  $a$  bei der Curie-Temperatur  $T_C$  beschrieben. Für die freie Enthalpie  $G$  gilt:

$$G = G_0 + a_0(T - T_C)P^2 + bP^4. \quad (3.10)$$

Die freie Enthalpie für Phasenübergänge 2. Ordnung ist in Abbildung 3.12 skizziert. Oberhalb von  $T_C$  existiert ein Gleichgewichtszustand bei  $P = 0$ . Bei Unterschreiten der Curie-Temperatur spaltet sich dieser in zwei Minima bei  $\pm P_0$  auf:

$$P_0 = \left( \frac{a_0(T_C - T)}{2b} \right)^{1/2}. \quad (3.11)$$

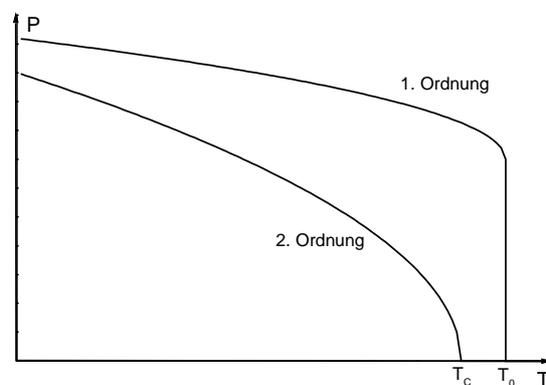


Abbildung 3.13: Prinzipielle Abhängigkeit des Ordnungsparameters  $P$  von der Temperatur  $T$ .

Bei Phasenübergängen 2. Ordnung ist die Übergangstemperatur  $T_0$  gleich der Curie-Temperatur  $T_C$ . Ein Vergleich der prinzipiellen Verläufe des Ordnungsparameters  $P$  der beiden behandelten Fälle ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

### 3.3.2 Ferroelektrische Domänen

Die spontane Polarisation kann in mindestens zwei Kristallrichtungen auftreten. Man unterscheidet allgemein zwei Klassen von Ferroelektrika. In Ferroelektrika der ersten Klasse ist die spontane Polarisation entlang *einer* kristallographischen Achse gerichtet. In  $\text{PbTiO}_3$ , das in der tetragonalen Phase vorliegt, ist die spontane Polarisation entlang der (001) oder der (00-1) Richtung orientiert. In Ferroelektrika der zweiten Klasse tritt die spontane Polarisation entlang *mehrerer* Achsen auf, die alle in der paraelektrischen Phase äquivalent sind. PZT mit trigonaler Struktur hat acht mögliche Orientierungen der Polarisation. Der Sachverhalt wird anhand des Phasendiagramms von PZT in Abschnitt 3.1 genauer erläutert.

Ein ferroelektrischer Kristall besteht im allgemeinen aus Regionen homogener Polarisation, die sich in der Polarisationsrichtung unterscheiden. Diese Regionen werden als ferroelektrische Domänen bezeichnet. Ferroelektrika der ersten Klasse bestehen aus Domänen mit antiparalleler Polarisation (Abbildung 3.14). Ferroelektrika der zweiten Klasse können hingegen wesentlich kompliziertere Domänenkonfigurationen besitzen. Die Region zwischen zwei benachbarten Domänen wird als Domänenwand bezeichnet. Die Dicke der Domänenwände beträgt bei Ferroelektrika mit Perowskitstruktur etwa eine Gitterkonstante [65]. Innerhalb der Wand ändert die spontane Polarisation kontinuierlich ihre Richtung [66].

### 3.3.3 Ferroelektrische Hysterese

Bei der Beschreibung von Ferroelektrika durch die Landau Theorie müssen im allgemeinen die Polarisation  $P$  als Vektor und die Konstanten  $a_0$ ,  $b$ ,  $c$  als Tensoren formuliert werden. Mit Beschränkung auf einachsige Ferroelektrika erhält man für das elektrische Feld  $E$  bei Eindomänenkristallen in Richtung der spontanen Polarisation aus Gleichung (3.2):

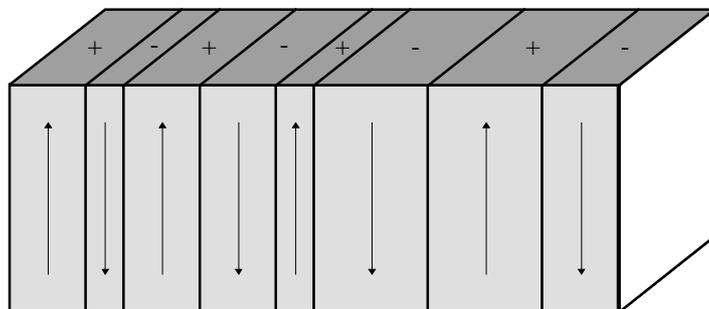


Abbildung 3.14: Einfachste Domänenstruktur einachsiger Ferroelektrika. Die Pfeile zeigen die Orientierung der spontanen Polarisation an.

$$E = \frac{\partial G}{\partial P} = 2a_0(T - T_c)P + 4bP^3 + 6cP^5 \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} b < 0, \quad c > 0 & \quad 1.\text{Ordnung} \\ b > 0, \quad c = 0 & \quad 2.\text{Ordnung.} \end{aligned}$$

Auch bei vielachsigen Ferroelektrika ist diese Beschreibung sinnvoll, wenn man sich auf die Projektion der Polarisation auf eine Achse beschränkt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Parallelplattenkondensatoren wird die Projektion der Polarisation auf die Achse senkrecht zur Substratoberfläche gemessen.

Trägt man den so gewonnenen  $P(E)$ -Zusammenhang auf, ergibt sich für Temperaturen unterhalb der Übergangstemperatur die in Abbildung 3.15 dargestellte Kurve. Der gestrichelte Verlauf ist nicht stabil, da zwischen den Punkten A und C  $\partial^2 G / \partial P^2 < 0$  gilt. Die Kurven springen daher von A nach D und von C nach B. Bei einem realen Ferroelektrikum setzt sich die  $P(E)$ -Kurve aus der remanenten und der durch ein äußeres elektrisches Feld zusätzlich induzierten Polarisation zusammen. Die remanente Polarisation  $P_r$  ist die nach vollständiger Orientierung der spontanen Polarisation über den gesamten Kristall gemittelte Polarisation. Im Fall eines idealen Eindomänenkristalls ist die remanente Polarisation gleich der spontanen Polarisation. In realen Kristallen können Defekte die Ausrichtung elektrischer Dipolmomente verhindern. In diesem Fall ist die remanente Polarisation kleiner als die spontane Polarisation. Die spontane Polarisation wird auch als Orientierungspolarisation bezeichnet. Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes wird zusätzlich der negative Ladungsschwerpunkt der gebundenen Elektronen relativ zum positiven Ladungsschwerpunkt der Gitteratome verschoben. Die neben der spontanen Polarisation auftretende feldinduzierten Polarisation wird als Verschiebungspolarisation bezeichnet. Mit der Vereinfachung, daß die induzierte Polarisation linear mit dem angelegten Feld wächst, ergibt sich für die Polarisation  $P(E)$  folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} P &= \epsilon \epsilon_0 E \pm P_r \\ \epsilon &= \chi + 1 \end{aligned} \quad (3.13)$$

$\epsilon$ : relative Dielektrizitätszahl,  
 $\chi$ : elektrische Suszeptibilität.

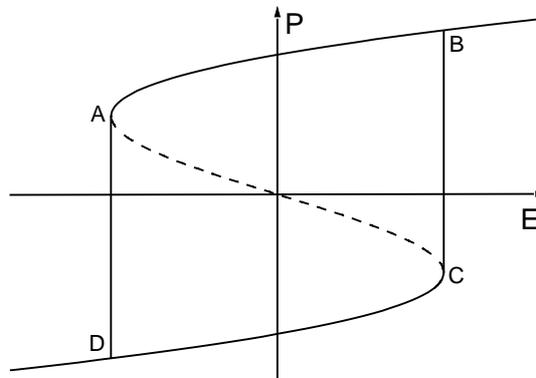


Abbildung 3.15: Durch phänomenologische Betrachtungen gewonnene Hysteresekurve einachsiger Ferroelektrika.

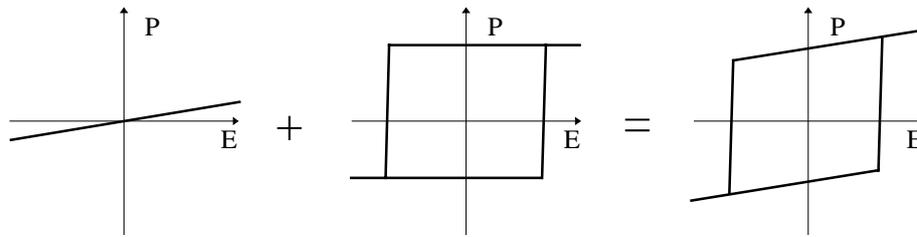


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung des  $P(E)$ -Zusammenhangs unter der Annahme, daß die induzierte Polarisation linear mit dem angelegten Feld wächst und daß der Betrag der spontanen Polarisation feldunabhängig ist :  $P = \epsilon\epsilon_0 E \pm P_r$ .

Bei dieser Beschreibung wird der Betrag der remanenten Polarisation  $P_r$  als vom Feld unabhängig angenommen. Bei Erreichen der Koerzitivfeldstärke  $E_C$  orientieren sich die spontanen Dipolmomente um, und das Vorzeichen der remanenten Polarisation wechselt. Der  $P(E)$ -Zusammenhang ist in Abbildung 3.16 skizziert.

Im Vergleich zum vereinfachten  $P(E)$ -Zusammenhang ist in Abbildung 3.17 eine typische gemessene  $P(E)$ -Hysterese dargestellt. Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes wird das Domänenwachstum in Richtung des Feldes begünstigt. Dies geschieht zum Beispiel durch Bewegung von Domänenwänden senkrecht zur Feldrichtung. Zusätzlich können neue in Feldrichtung orientierte Domänen entstehen und wachsen, bis der gesamte Kristall aus einer Domäne besteht. Wenn das Feld umgepolt wird, orientiert sich die Polarisation durch den gleichen Prozeß wieder um.

Die gemessene Hysterese wird durch zwei Größen beschrieben. Die Koerzitivfeldstärke  $E_C$  ist die Feldstärke, bei der die  $P(E)$ -Kurve die  $E$ -Achse schneidet. Die remanente Polarisation  $P_r$  ist die Polarisation des Kristalls, die nach vollständiger Ausrichtung der Dipolmomente bei  $E = 0$  erhalten bleibt. Die gemessene Koerzitivfeldstärke ist im allgemeinen etwa zwei bis drei

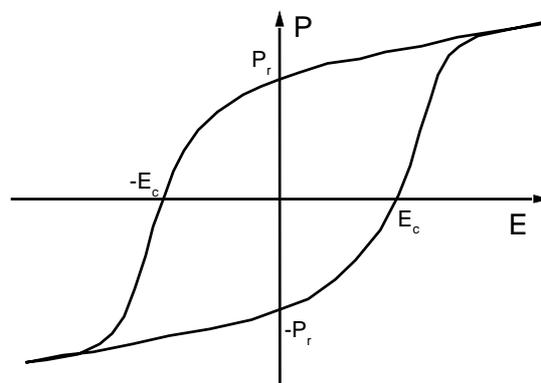


Abbildung 3.17: Typische gemessene Hysteresekurve. Der Schnittpunkt der Kurve mit der  $P$ -Achse wird als remanente Polarisation  $P_r$  bezeichnet. Die Feldstärke, bei der die Polarisation verschwindet, ist die Koerzitivfeldstärke  $E_C$ .

Größenordnungen kleiner als die durch die Landau Theorie erwartete [63]. Dies beruht darauf, daß in der Beschreibung durch die Landau Theorie davon ausgegangen wird, daß der Kristall als Ganzes die Polarisationsrichtung umkehrt, während das tatsächliche Umklappen ein Keimbildungs- und Keimwachstumsprozeß ist. Die Form der Hysteresekurve hängt von der Perfektion des Kristalls und von der Geschwindigkeit der Änderung des äußeren Feldes ab. Im allgemeinen geht man davon aus, daß bei einem Feld von  $E = 3E_C$  sämtliche Dipolmomente ausgerichtet sind. Auf Besonderheiten der an den PZT-Filmen gemessenen Hysteresekurven wird im Abschnitt 3.4 eingegangen.

### 3.3.4 Dielektrizitätszahl $\epsilon$

Die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  läßt sich aus der elektrischen Flußdichte  $D = \epsilon\epsilon_0 E + P$  durch Ableiten bestimmen:

$$\epsilon = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial D}{\partial E}. \quad (3.14)$$

Der Begriff Dielektrizitätskonstante wird in dieser Arbeit vermieden, da  $\epsilon$  vom anliegenden E-Feld abhängig ist. Die Abhängigkeit ist in den Bereichen, in denen der Umorientierungsprozeß stattfindet, nicht eindeutig. Vielmehr wird sie von der Meßmethode und der Richtung, in der die Hysteresekurve durchlaufen wird, beeinflusst. Startet man zum Beispiel bei  $-P_r$  und erhöht das Feld, so durchläuft man im Umorientierungsbereich eine große Steigung. Man erhält in der Nähe von  $E_C$  eine Überhöhung von  $\epsilon$ . Bei einem idealen Kristall, wie er im vereinfachten Modell (Abbildung 3.16) beschrieben wird, erhält man bei  $E_C$  eine  $\delta$ -Funktion. Erniedrigt man das Feld wieder, so folgt die  $P(E)$ -Kurve dem oberen Ast, d.h. nur die feldinduzierte Polarisation wird beeinflusst. Erst bei Erreichen von  $-E_C$  tritt wieder eine erhöhte Steigung und damit eine Überhöhung von  $\epsilon$  auf (Abbildung 3.18).

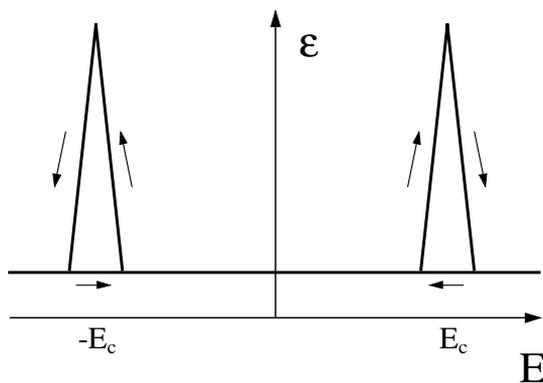


Abbildung 3.18: Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  von der Feldstärke, gewonnen aus der Ableitung der Hysteresekurve.

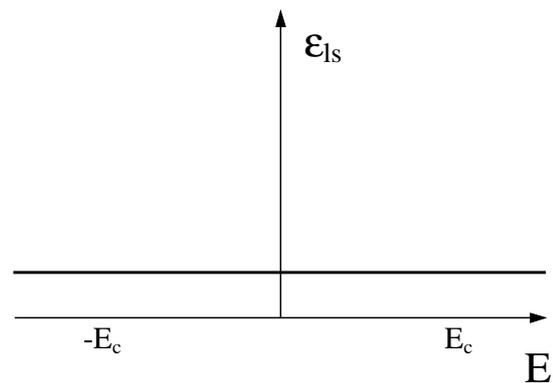


Abbildung 3.19: Abhängigkeit des durch die feldinduzierte Polarisation entstehenden Anteils der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_{Is}$ .

Zur Messung des durch die feldinduzierte Polarisation entstehenden Anteils der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_{ls}$  wird zusätzlich zu einem konstanten Feld ein Wechselfeld geringer Amplitude angelegt. Der Index „ls“ steht für „low signal“. Da die Amplitude des Wechselfeldes nicht die spontane Polarisation beeinflussen kann (hierfür ist eine Amplitude in der Größenordnung von  $E_C$  erforderlich), wird nur die induzierte Polarisation variiert. Man bewegt sich im  $P(E)$ -Diagramm auf Linien parallel zu den Sättigungsästen. Die aus dem Modell (Abbildung 3.16) erhaltenen  $\epsilon(E)$ -Zusammenhänge sind in den Abbildungen 3.18 und 3.19 skizziert. Auf Details der Meßmethoden wird in Abschnitt 3.4 eingegangen.

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  bei  $E = 0$  läßt sich mit Hilfe der Landau Theorie darstellen. Aus Gleichung (3.2) erhält man:

$$\frac{1}{\epsilon - 1} = \frac{1}{\chi_{el}} = \frac{\epsilon_0 \partial^2 G}{\partial P^2} = \epsilon_0 (2a_0 (T - T_C) + 12bP^2 + 30P^4). \quad (3.15)$$

Für kleine Polarisationen  $P \ll P_r$  folgt daraus für die nichtpolare Phase das Curie-Weiss-Gesetz:

$$\epsilon - 1 = \frac{1}{2a_0 \epsilon_0 (T - T_C)} = \frac{C}{T - T_C} \quad (3.16)$$

C: Curie-Konstante des Ferroelektrikums.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\epsilon$  ist in Abbildung 3.20 dargestellt.

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Meßaufbau bestehend aus einer Au / PZT / YBCO-Heterostruktur ist der ferroelektrische Phasenübergang, der bei PZT bei etwa 400 bis 450 °C stattfindet [1], experimentell nicht zugänglich. Bei einer Erwärmung der Struktur über etwa 200 °C wird die YBCO-Grundelektrode zerstört und der Kondensator unbrauchbar. Deshalb wird auf Details des Phasenübergangs bei der Besprechung der elektrischen Eigenschaften der hergestellten PZT-Filme in Abschnitt 3.4 nicht eingegangen.

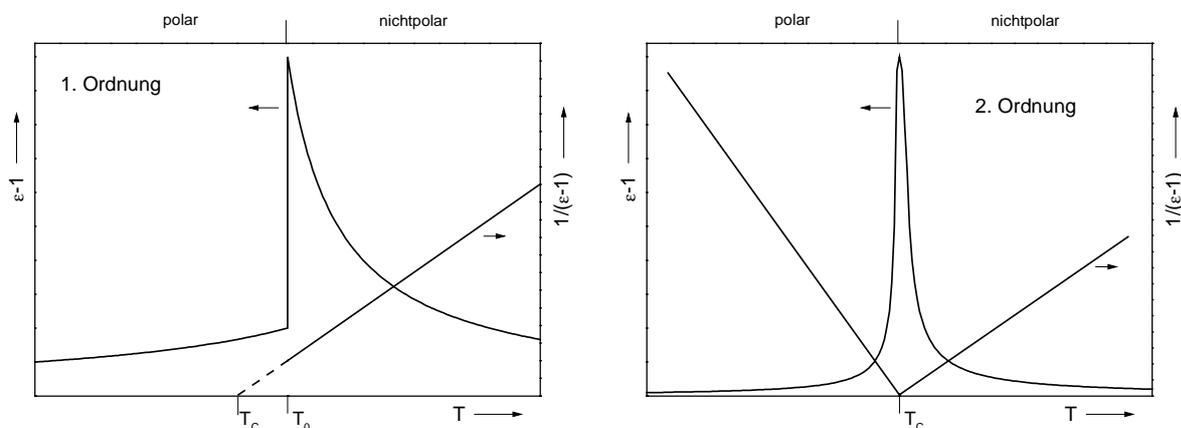


Abbildung 3.20: Temperaturabhängigkeit von  $\epsilon$  für Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung.

## 3.4 Elektrische Eigenschaften der dünnen PZT-Schichten

In diesem Abschnitt werden die Experimente zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der PZT-Filme beschrieben. Die ferroelektrische Hysteresekurve wurde sowohl mit einer selbstgebauten Sawyer-Tower-Schaltung [67] als auch mit einem kommerziellen, gepulsten Testsystem RT6000S der Firma Radiant Technologies [68] gemessen. Die mit den beiden Methoden an den PZT-Filmen ermittelten Hysteresekurven stimmen exakt überein. Besonderheiten der Meßmethoden zur Bestimmung der Strom-Spannungs-Kennlinien (I(U)-Charakteristiken) werden erläutert. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  vom elektrischen Feld wurde sowohl aus der Ableitung der Hysteresekurve als auch durch Anlegen eines kleinen Wechselfeldes an den Kondensator bestimmt. Zusätzlich wurden Frequenz- und Temperaturabhängigkeit von  $\epsilon$  bei  $E = 0$  durch Messung der Impedanz untersucht.

In Abschnitt 3.4.2 werden die gemessenen I(U)-Charakteristiken vorgestellt. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Leitfähigkeiten und Durchbruchfeldstärken zeigen, daß die Hysteresekurven ohne den störenden Einfluß von Leckströmen gemessen werden können. Abschnitt 3.4.3 behandelt die Abhängigkeit der P(E)-Zusammenhänge von den Depositionsbedingungen der Filme. Ein Zusammenhang zwischen Wachstumsqualität der PZT-Schichten und den ferroelektrischen Eigenschaften wurde nachgewiesen. Die für die Wachstumsqualität optimierten Depositionsparameter erwiesen sich auch für Isolation und Hysteresekurve als optimal. Dennoch beobachtete Abweichungen der Form der Hysterese von der idealen Kastenform (Abbildung 3.16) können durch Verkippung der einzelnen Kristallite im Film erklärt werden. In Abschnitt 3.4.4 wird die gemessene Feld- und Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  diskutiert.

### 3.4.1 Meßmethoden

#### Sawyer-Tower-Schaltung

Ferroelektrische Hysteresekurven können mit einem schon 1930 von Sawyer und Tower [67] entworfenen Schaltkreis gemessen werden, der in Abbildung 3.21 skizziert ist. Der zu untersuchende ferroelektrische Testkondensator  $C_{FE}$  wird mit einem linearen Kondensator  $C_0$  mit  $1 \mu\text{F}$  in Reihe geschaltet. An die beiden Kondensatoren wird eine Wechselspannung  $U_{\sim}$  angelegt. Die Amplitude der Wechselspannung wird so gewählt, daß die Hysteresekurve voll durchlaufen wird, d.h., daß die beiden Sättigungsäste geschlossen sind. Bei den verwendeten Proben ist eine Amplitude von 15 V ausreichend. Die Frequenz liegt typischerweise zwischen 50 und 1000 Hz. Die Spannung  $U_x$ , die am Testkondensator  $C_{FE}$  anliegt, wird auf die horizontalen Platten eines Oszilloskops gelegt. Das elektrische Feld  $E$  im Ferroelektrikum ist der Quotient aus der am Testkondensator anliegende Spannung  $U_x$  und der Dicke  $d$  der Schicht:  $E = U_x/d$ . Da die beiden Kondensatoren in Reihe geschaltet sind und die Kapazität des Oszilloskops mit 25 pF vernachlässigbar ist, besitzen sie die gleiche Ladung  $Q$ . Die am linearen Kondensator  $C_0$  abfallende Spannung  $U_y$  ist daher proportional zur Ladung des ferroelektrischen Kondensators:  $Q = C_0 U_y$ . Die Polarisation im Ferroelektrikum ist die Ladung  $Q$  des Kondensators  $C_{FE}$  dividiert durch die Fläche  $A$  der Elektroden  $P = Q/A$ . Somit verhält sich die Spannung  $U_y$  proportional zu  $P$ . Legt man die Spannung, die am Kondensator  $C_0$  anliegt, auf die vertikalen Platten des Oszilloskops, so kann der P(E)-Zusammenhang auf dem Schirm dargestellt werden.

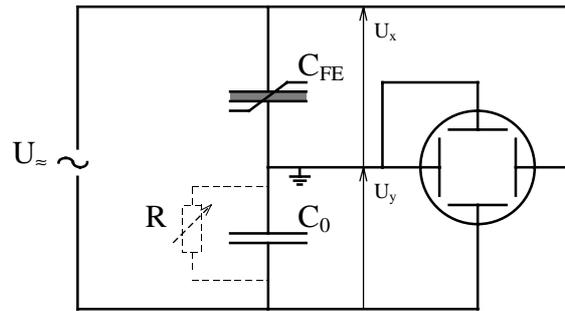


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung eines Sawyer-Tower-Schaltkreises.

Diese einfache Version des Sawyer-Tower-Schaltkreises berücksichtigt nicht die Phasenverschiebung zwischen den Spannungen  $U_x$  und  $U_y$ , die im Falle eines Ferroelektrikums mit einer endlichen Leitfähigkeit durch den Leckstrom auftritt. Auch bei einer vernachlässigbaren Leitfähigkeit des Ferroelektrikums kann es durch unterschiedliche Impedanzen der Meßleitungen der beiden Zweige des Schaltkreises zu einer Phasenverschiebung kommen. Diese Phasenverschiebung führt zu einer Öffnung der beiden Sättigungszweige der Hysteresekurve (Abbildung 3.22) und zu einer Verkleinerung der Fläche, die von der Kurve umschlossen wird. Diamant et al. [69], Roetschi [70] und Sinha [71] beschreiben Techniken zur Kompensation der Phasenverschiebung. Die einfachste Version der Kompensation besteht aus einem Potentiometer  $R$ , das parallel zum Kondensator  $C_0$  geschaltet wird (Abbildung 3.21, gestrichelte Linie). Dieses Potentiometer wird so lange angepaßt, bis die korrekte Form der Kurve erreicht ist, d.h. bis die Sättigungsäste geschlossen sind und die Fläche der Kurve maximal ist. Mit dieser Technik können sowohl die Phasenverschiebung, die durch die Komponenten des Schaltkreises entsteht, als auch die Phasenverschiebung, die durch einen linear mit der anliegenden Spannung wachsenden Leckstrom verursacht wird, kompensiert werden. Effekte, die durch einen nichtlinearen Leckstrom entstehen, können nicht ausgeglichen werden (vergleiche Abschnitt 3.4.2). Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese einfache Kompensationsmethode für die Analyse der hergestellten PZT-Filme ausreichend ist.

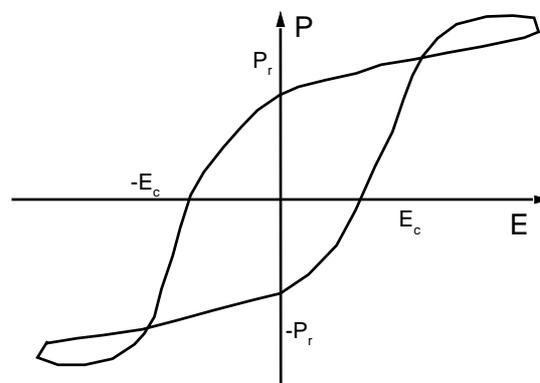


Abbildung 3.22: Eine Phasenverschiebung zwischen den Spannungen  $U_x \propto E$  und  $U_y \propto P$  führt zu einer Öffnung der Sättigungsäste und zu einer Verkleinerung der Fläche, die von der Hysteresekurve umschlossen wird.

### Gepulste Messung

Neben der Sawyer-Tower-Methode wurde eine gepulste Meßmethode verwendet. Diese Methode beruht auf der Messung und Integration von elektrischen Strömen, die auf die Probe fließen. Zur Messung der Hysteresekurven und der  $I(U)$ -Charakteristiken wird das in Abbildung 3.23 skizzierte Spannungsprofil an die Probe angelegt. Zuerst wird das Ferroelektrikum durch einen Spannungspuls mit  $-U_{\max} = -15 \text{ V}$  in einen definierten Polarisationszustand  $-P_r$  gebracht. Das Vorzeichen der Spannung entspricht der Polarität Goldelektrode bezüglich der YBCO-Grundelektrode. Anschließend wird die Spannung schrittweise von 0 auf  $U_{\max}$  erhöht, bis  $-U_{\max}$  erniedrigt und wieder auf 0 erhöht. Während der Aufnahme eines Meßpunktes wird die Spannung  $U$  um einen kleinen Betrag  $\Delta U$  (typischerweise  $0,8 \text{ V}$ ) erhöht und während einer Haltezeit  $\Delta t$  (typischerweise  $2 \text{ ms}$ ) der auf die Probe fließende Strom gemessen und integriert. Bei einer idealen Probe fällt der Strom nach jedem Spannungspuls auf  $0 \text{ A}$ , d.h. es fließt Ladung auf den Kondensator. Bei ausreichend langer Meßzeit ist die gemessene Ladung unabhängig von der Meßzeit. Wenn das Ferroelektrikum eine endliche Leitfähigkeit besitzt, fließt zusätzlich zum Ladestrom ein konstanter Leckstrom  $I_{\text{Leck}}$ . In diesem Fall hängt die Ladung von der Meßzeit ab (Abbildung 3.24). Um diesen Effekt zu kompensieren, wird, nachdem der Ladungsprozeß abgeschlossen ist, der Leckstrom gemessen und die Ladung  $Q_{\text{Leck}} = I_{\text{Leck}} \Delta t$  von der gemessenen Ladung  $\Delta Q$  subtrahiert. Im Gegensatz zur  $Q(U)$ -Abhängigkeit ist der  $I_{\text{Leck}}(U)$ -Zusammenhang (im folgenden  $I(U)$ -Zusammenhang genannt) eindeutig. Die erhaltene  $Q(U)$ -Kurve kann über die Zusammenhänge  $P = Q/A$  und  $E = U/d$  bei bekannter Elektrodenfläche  $A$  und Probendicke  $d$  in eine  $P(E)$ -Kurve umgerechnet werden. Die Meßkurve wird so auf der  $P$ -Achse verschoben, daß die Kurve symmetrisch zum Ursprung liegt. Das verwendete Kriterium lautet  $P(U_{\max}) = |P(-U_{\max})|$ . Mit der gepulsten Meßmethode können gleichzeitig die  $P(E)$ - und die  $I(U)$ -Abhängigkeiten bestimmt werden.

Die Ladezeit des Kondensators wird sowohl durch die Umpolgeschwindigkeit des Ferroelektrikums als auch durch die  $RC$ -Zeitkonstante des Schaltkreises bestimmt. Die Umpolung der spontanen Polarisation erfolgt durch Keimbildung und Domänenwandverschiebung [65]. Bei  $E$ -Feldern größer  $E_C$  erfolgt die Keimbildung so schnell, daß die Geschwindigkeit der Wandbewegung für die Schaltzeit  $\tau_s$  entscheidend ist. Die Schaltzeit läßt sich aus der Beweglichkeit der Domänenwände  $\mu$  und der lateralen Ausdehnung

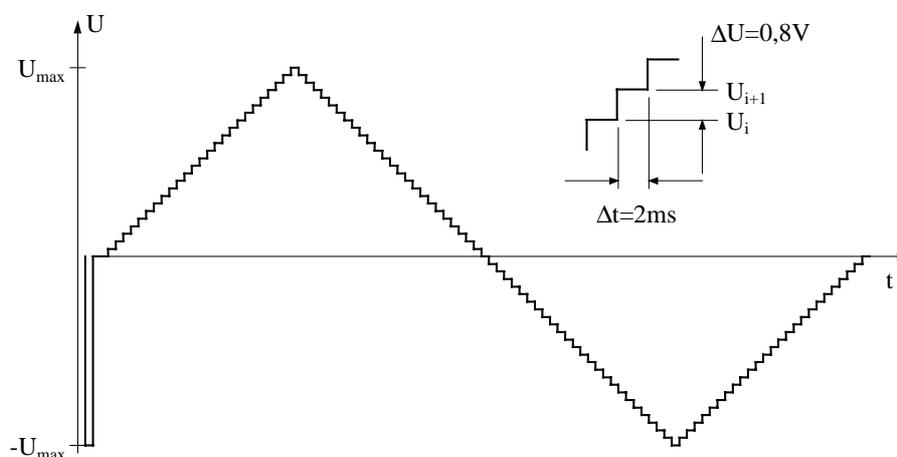


Abbildung 3.23: Schematische Darstellung der Spannungsfolge bei der gepulsten Messung der Hysteresekurve.

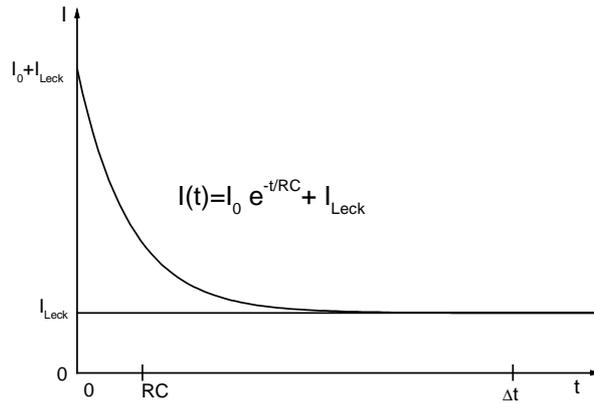


Abbildung 3.24: Zeitlicher Verlauf des Stroms während der Aufzeichnung eines Meßpunktes bei der gepulsten Messung der Hysteresekurve. Dem Ladestrom des ferroelektrischen Kondensators ist ein konstanter Leckstrom durch den Isolator überlagert.

b der Probe berechnen [63,72]:  $\tau_s^{-1} = \mu E_C / b$ . Die Beweglichkeit  $\mu$  der Domänenwände liegt für Ferroelektrika mit Perowskitstruktur bei Raumtemperatur in der Größenordnung von  $10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$  [72]. Dies ergibt für die verwendete Kondensatorgröße  $b = 1 \text{ mm}$  und  $U_C = E_C d \approx 10 \text{ V}$  Schaltzeiten in der Größenordnung von  $10^{-6} \text{ s}$  bei Raumtemperatur. Bei 4,2 K liegt sie in der Größenordnung von  $10^{-4} \text{ s}$  [73].

Für eine obere Abschätzung der RC-Zeitkonstante des Schaltkreises wird für R und C der ungünstigste Fall angenommen. Die YBCO-Grundelektrode hat in der Testkondensatorstruktur bei Raumtemperatur einen Widerstand von einigen Ohm. Der Widerstand des Kanals im FSuFET erreicht Werte bis zu 10 k $\Omega$ . Bei tiefen Temperaturen muß nur die Impedanz des Meßgerätes von 50  $\Omega$  berücksichtigt werden. Aufgrund der nichtlinearen Kapazität ferroelektrischer Bauelemente verhält sich der Strom im Schaltkreis ebenfalls nichtlinear. Wird die Koerzitivfeldstärke  $E_C$  erreicht, so findet eine Umorientierung der Dipolmomente statt, und die effektive Kapazität  $C_{\text{eff}} = \partial Q / \partial U$  der Probe erreicht ihr Maximum. Die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  erreicht bei  $E_C$  Werte um 10000, so daß sich eine effektive Kapazität  $C_{\text{eff}}$  in der Größenordnung von  $10^{-7} \text{ F}$  ergibt. Die RC-Zeitkonstante beträgt demnach maximal einige  $\mu\text{s}$ . Nach der Zeit  $5 RC$  ist der Ladestrom auf null abgesunken. Durch die Wahl der Meßzeit  $\Delta t = 2 \text{ ms}$  wird gewährleistet, daß das Ferroelektrikum den zu der jeweiligen Spannung gehörenden Polarisationszustand einnimmt und der Ladestrom auf null abgesunken ist.

### Messung der Dielektrizitätszahl $\epsilon$

Der Zusammenhang zwischen  $\epsilon$  und elektrischem Feld E eines Ferroelektrikums ist nicht eindeutig (vergleiche Abschnitt 3.3.4). Er hängt von der Meßmethode und der Richtung der E-Feldänderung ab. Die Bestimmung von  $\epsilon$  aus der Hysteresekurve berücksichtigt den Umorientierungsprozeß der elektrischen Dipolmomente bei Erreichen der Koerzitivfeldstärke  $E_C$ . Aus der Ableitung der Hysteresekurve ergibt sich die Dielektrizitätszahl:

$$\epsilon = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial P}{\partial E} + 1. \quad (3.17)$$

Mit dieser Methode läßt sich leicht die Überhöhung von  $\epsilon$  bei  $E_C$  bestimmen, der präzise Verlauf in den Sättigungsästen des  $P(E)$ -Zusammenhanges ist jedoch wegen der großen Schwankung der Meßpunkte, die aufgrund der Bildung der Ableitung entsteht, nicht genau bestimmbar.

Die Messung des Kleinsignal- $\epsilon_{ls}$  ermöglicht dagegen die Bestimmung der  $\epsilon(E)$ -Abhängigkeit in den Sättigungsästen, da dabei ausschließlich die feldinduzierte Polarisation berücksichtigt wird. Die Meßpunkte durchlaufen die gleiche Treppenfunktion mit den Spannungswerten  $U_i$  wie bei der gepulsten Messung der  $I(U)$ - und  $P(E)$ -Charakteristiken. Der Meßspannung  $U_i$  wird eine Rechteckfunktion mit kleiner Amplitude überlagert. Der Verlauf der Spannung während der Messung eines Datenpunktes ist in Abbildung 3.25 skizziert. Zunächst wird die Spannung von  $U_{i-1}$  auf  $U_i$  erhöht (oder erniedrigt) und 200 ms gewartet. Anschließend wird die Spannung um den Wert  $\Delta U_{ls}$  erhöht ( $\Delta U_{ls} = 50$  mV entsprechend  $1,1 \times 10^2$  V/cm) und 2 ms gewartet, so daß sich die Polarisation entsprechend der Spannung  $U_i + \Delta U_{ls}$  einstellen kann. Bei der erneuten Reduzierung der Spannung auf  $U_i$  können sich die permanenten Dipolmomente nicht zurückorientieren, da hierfür elektrische Felder in der Größenordnung von  $E_C \approx 1-2 \times 10^5$  V/cm erforderlich sind. So ist gewährleistet, daß während der nächsten Spannungspulse nur die feldinduzierte Polarisation variiert wird. Für jeden Puls wird die Ladung gemessen, die auf den ferroelektrischen Kondensator fließt. Durch die Wahl einer Pulsdauer größer als  $5 RC$  ist eine vollständige Beladung des Kondensators sichergestellt. Durch Mittelwertbildung aus acht Meßwerten kann so der Anteil der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$ , der durch die feldinduzierte Polarisation entsteht, präzise bestimmt werden. Hierzu muß die Amplitude  $\Delta U_{ls}$  des Wechselfeldes hinreichend klein gewählt werden, um eine Beeinflussung der spontanen Polarisation zu vermeiden. Nach einer Wartezeit von 200 ms wird die Spannung  $U_{i+1}$  für den nächsten Meßpunkt eingestellt.

Temperatur- und Frequenzabhängigkeit von  $\epsilon$  bei  $E = 0$  wurden durch Messung der Kapazität  $C$  der Kondensatoren mit einem Keithley LCZ Meter 3330 ermittelt. Bei dieser Methode wird die Impedanz  $Z$  des Kondensators durch Anlegen eines Wechselfeldes mit einer Amplitude von

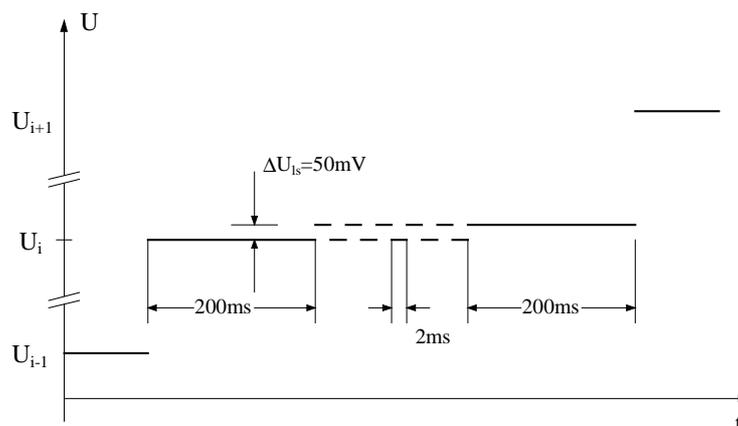


Abbildung 3.25: Schematische Darstellung der Spannungsfolge bei der Messung des feldinduzierten Anteils der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_{ls}$ .

70 mV gemessen und daraus die Kapazität  $C = (\omega |Z|)^{-1}$  berechnet. Diese Spannung entspricht einer Feldänderung von  $3,0 \times 10^2$  V/cm. Die spontane Polarisation des Ferroelektrikums wird bei dieser Messung ebenfalls nicht beeinflusst.

### 3.4.2 Isolationsverhalten und elektrische Leitungsmechanismen

Das Isolationsverhalten einer 1  $\mu\text{m}$  dicken PZT-Schicht wird in Abbildung 3.26 demonstriert, in der  $I(U)$ -Charakteristiken bei 77 K und 4,2 K dargestellt sind. Die tiefen Temperaturen wurden im Hinblick auf die Messung ferroelektrischer Ladungseffekte im Supraleiter YBCO gewählt (Kapitel 4). Ein steiler Anstieg des Leckstromes im Kondensator bei einer Durchbruchfeldstärke  $E_{\text{BD}}$  von ungefähr  $6\text{-}9 \times 10^5$  V/cm ist erkennbar.  $E_{\text{BD}}$  wird durch ein Leckstromkriterium von 10 nA definiert und hängt von der Polarität der Spannung und der Temperatur ab. Die Durchbruchfeldstärke ist für positive Spannungen und tiefe Temperaturen höher. Vor dem elektrischen Durchbruch liegt der spezifische Widerstand der PZT-Filme zwischen 6 und  $9 \times 10^{11}$   $\Omega\text{cm}$  im Temperaturbereich von 4,2 bis 77 K über einer Fläche von 1  $\text{mm}^2$ . Diese Werte sind nahezu eine Größenordnung höher als die Werte, die für STO-Isolatorschichten angegeben werden [37,74]. Mit BTO/STO-Doppellagen wurden Werte erreicht, die etwa eine Größenordnung über denen der PZT-Filme liegen [75]. Die gute Isolation der PZT-Filme, die durch den angegebenen spezifischen Widerstand demonstriert wird, ist eine notwendige Voraussetzung für die Messung der ferroelektrischen Hysteresekurve ohne den störenden Einfluß von Leckströmen. Um die Sättigungswerte der spontanen Polarisierung zu erreichen, ist eine Durchbruchfeldstärke  $E_{\text{BD}} > 3 E_{\text{C}}$  erforderlich. Das Kriterium ist bei den PZT-Filmen gewährleistet, da die Koerzitivfeldstärke bei ca.  $1,5 \times 10^5$  V/cm liegt. Eine deutliche Überschreitung der Durchbruchfeldstärke führt zu einer Zerstörung der Schicht.

Der Mechanismus, der zum Ladungstransport im Isolator führt, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Tunneln von Ladungsträgern durch den Isolator kann wegen der Dicke der PZT-Schicht von über 200 nm ausgeschlossen werden [76]. Wouters et al. [77] erklären

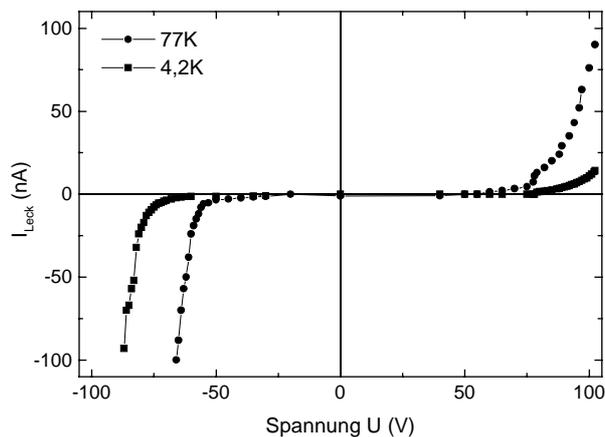


Abbildung 3.26:  $I(U)$ -Charakteristik eines 1  $\mu\text{m}$  dicken PZT-Films mit einer YBCO-Grundelektrode und einer Goldgegenelektrode, gemessen bei  $T = 77$  und 4,2 K. Die angegebene Spannung ist die der Goldelektrode im Bezug auf die YBCO-Grundelektrode.

den Ladungstransport durch den Poole-Frenkel Effekt. Dieser beruht auf einer thermischen Befreiung von Ladungsträgern aus Haftstellen im Isolator. Kingon et al. [76] und Scott et al. [78] dagegen erklären den Leckstrom durch thermische Emission von Elektronen aus dem Elektrodenmaterial durch die Potentialbarriere an der Grenzfläche Elektrode/PZT. Dieser Effekt wird als Schottky-Emission bezeichnet [79]. Für einen starken Einfluß des

Elektrodenmaterials spricht die Abhängigkeit der I(U)-Charakteristik von der Polarität der anliegenden Spannung. Scott et al. [80] konnten zeigen, daß die Durchbruchfeldstärke  $E_{BD}$  von der Austrittsarbeit der Elektronen aus der Kathode in Metall / PZT / Metall-Kondensatoren abhängig ist (Abbildung 3.27). Diese Untersuchung bestätigt, daß die Ladungsträger Elektronen sind. PZT-Massivproben sind dagegen Lochleiter [80].

Für eine genaue Unterscheidung der Leitungsmechanismen ist eine Messung der Spannungs-, Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit des Leckstroms erforderlich. Die Proportionalitäten für den Poole-Frenkel Effekt und die Schottky-Emission lauten [80]:

$$I^2 \propto U e^{(2h\sqrt{U/T} - e\Phi/kT)} \quad (3.18)$$

$$I^2 \propto T^2 e^{(h\sqrt{U/T} - e\Phi/kT)} \quad (3.19)$$

h: Planck Konstante

$\Phi$ : Austrittsarbeit der Elektronen

k: Boltzmann-Konstante.

Der Leckstrom durch Isolatoren mit Perowskitstruktur wird im allgemeinen bei Temperaturen über 20 °C und Feldstärken über  $10^6$  V/cm durch den Poole-Frenkel Effekt dominiert. Bei tiefen Temperaturen und Feldstärken um  $10^4$  bis  $10^5$  V/cm dominiert hingegen das Elektrodenmaterial den Ladungstransport [80]. Der Ladungstransport wird jedoch durch die Mikrostruktur der Filme stark beeinflusst, so daß in Filmen, die durch unterschiedliche Depositionsmethoden hergestellt wurden, die Einflüsse der einzelnen Effekte unterschiedlich stark ausgeprägt sein können.

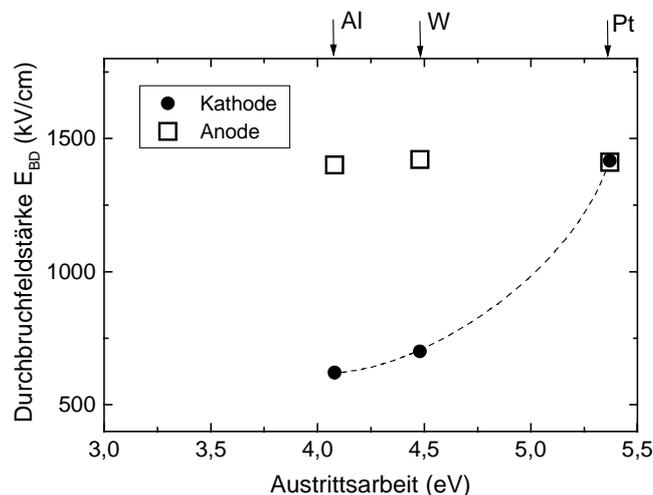


Abbildung 3.27: Abhängigkeit der Durchbruchfeldstärke  $E_{BD}$  von der Austrittsarbeit von Kathode und Anode in Metall / PZT / Metall-Kondensatoren [80]. Die Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der Kathode zeigt, daß Elektronen die Ladungsträger des Leckstroms sind.

Eine Entscheidung, ob der Leckstrom in den in dieser Arbeit hergestellten Filmen durch den Poole-Frenkel Effekt oder durch Schottky-Emission dominiert wird, ist wegen der großen Streuung der Meßwerte, insbesondere bei der Messung der Dickenabhängigkeit, nicht eindeutig möglich. Der Einfluß der Polarität der Spannung auf die I(U)-Charakteristiken deutet allerdings auf eine Dominanz der Schottky-Emission hin.

Die I(U)-Kennlinien in Abbildung 3.26 zeigen eine Asymmetrie mit höheren Werten für die Durchbruchfeldstärke bei positiver Spannung. Eine mögliche Ursache für die Asymmetrie ist die Differenz der Austrittsarbeiten von YBCO und Gold. Die Verschiebung der I(U)-Kurven entlang der Spannungsachse kann aber auch von Raumladungen an der Goldelektrode herrühren. Warren et al. [81] konnten zeigen, daß Elektronen an Blei- und Sauerstoffstellen eingefangen werden können. Dies geschieht bei hohen Temperaturen an der Elektrode, zu der die Polarisation gerichtet ist. Die Dichte der eingefangenen Ladungen kann bis zu  $1-2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  betragen und damit die beobachtete Asymmetrie erklären.

### 3.4.3 Ferroelektrische Hysterese

In Abschnitt 3.2 wurde gezeigt, daß die Depositionstemperatur und der Sauerstoffpartialdruck entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der PZT-Filme wie Bleianteil, Phasenreinheit und Grad der Epitaxie haben. Dies gilt auch für die ferroelektrischen Eigenschaften, wie in Abbildung 3.28 (a) und (b) demonstriert wird. Dort sind remanente Polarisation  $\pm P_r$  und Koerzitivfeldstärke  $\pm E_C$  bei 77 K über der Depositionstemperatur  $T_S$  aufgetragen. Bei der tiefsten Depositionstemperatur  $T_S = 520 \text{ }^\circ\text{C}$  ist keine Hystereseurve vorhanden. Die P(E)-Abhängigkeit dieser Probe zeigt das lineare dielektrische Verhalten ( $\epsilon = 67$ ) der dominierenden pyrochloren Phase bis zu einer Durchbruchfeldstärke von  $\pm 280 \text{ kV}/\text{cm}$ . Mit dem Einsetzen des Wachstums der Perowskitstruktur mit einem Volumenanteil größer 50 % oberhalb  $530 \text{ }^\circ\text{C}$  wird die P(E)-Charakteristik hysteretisch. In Abbildung 3.28 (a) ist erkennbar, daß ein maximaler Wert der remanenten Polarisation von  $P_r = \pm 61 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bei  $T_S = 560 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht wird. D.h., der größte Wert der remanenten Polarisation wird gerade in dem Temperaturbereich erreicht, der optimal für Bleigehalt, Phasenreinheit und epitaktische Wachstumsqualität ist. Als Beispiel ist eine typische Hystereseurve eines PZT-Filmes, der bei  $560 \text{ }^\circ\text{C}$  deponiert wurde, in Abbildung 3.29 gezeigt. Das Absinken von  $P_r$  oberhalb von  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  bis auf null bei  $640 \text{ }^\circ\text{C}$  korreliert mit dem Bleiverlust (Abbildung 3.14) und der damit verbundenen Reduktion des Volumenanteils der Perowskitstruktur und der Verschlechterung der Wachstumsqualität. Dieses Ergebnis unterstreicht die Bedeutung der Wachstumsgüte der Schichten für optimale ferroelektrische Eigenschaften. Die Koerzitivfeldstärke, dargestellt in Abbildung 3.28 (b), zeigt einen Anstieg von 100 auf 250  $\text{kV}/\text{cm}$  für positive Polung ( $+E_C$ ) und von -100 auf -150  $\text{kV}/\text{cm}$  für negative Polung ( $-E_C$ ), wenn  $T_S$  bis  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöht wird. Im Optimum ( $T_S = 560 \text{ }^\circ\text{C}$ ) liegen  $+E_C$  und  $-E_C$  bei 150 bzw. -130  $\text{kV}/\text{cm}$ . Diese Werte liegen deutlich über den Werten für Massivproben aus PZT-Keramik (18-30  $\text{kV}/\text{cm}$  bei Raumtemperatur) [2]. Die Asymmetrie  $+E_C > |-E_C|$  kann einem internen Bias-Feld von 20  $\text{kV}/\text{cm}$  zugeschrieben werden, das zur Goldelektrode gerichtet ist. Bei höheren Depositionstemperaturen ist der Unterschied zwischen  $+E_C$  und  $|-E_C|$  stärker ausgeprägt. Dies deutet auf ein größeres internes Bias-Feld hin. Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß der Ursprung des Bias-Feldes in Bleifehlstellen liegt, die Raumladungen an der Goldelektrode einfangen. Die aus der beobachteten Asymmetrie berechnete Dichte der eingefangenen Ladungen beträgt etwa  $1-2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  in Übereinstimmung mit der gemessenen Asymmetrie der I(U)-Kennlinien und den Ergebnissen von Warren et al. [81].

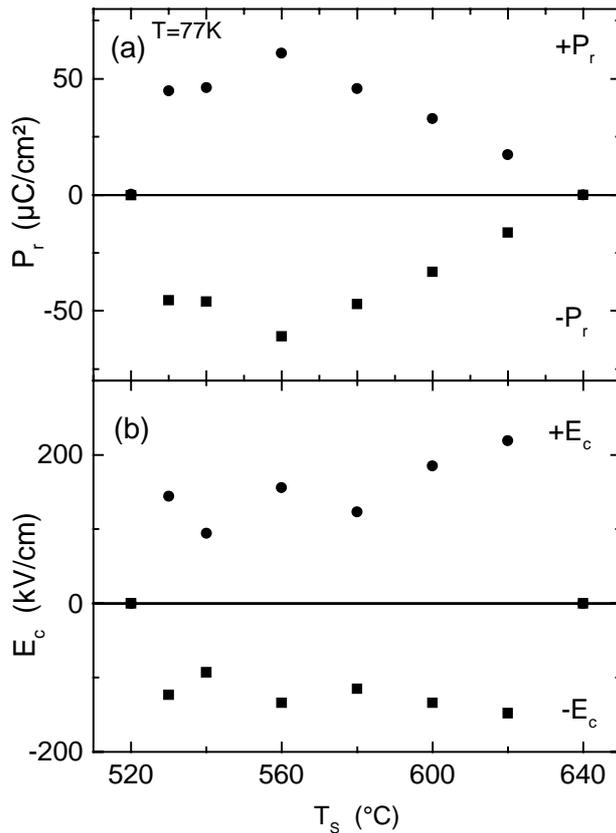


Abbildung 3.28: (a) Remanente Polarisation  $\pm P_r$ , 450 nm dicker PZT-Filme, die bei Substrattemperaturen  $T_s$  zwischen 520 und 640  $^{\circ}\text{C}$  hergestellt wurden.

(b) Koerzitivfeldstärke der gleichen Filme.

Die Hysteresekurven der Filme wurden bei  $T = 77\text{ K}$  gemessen.

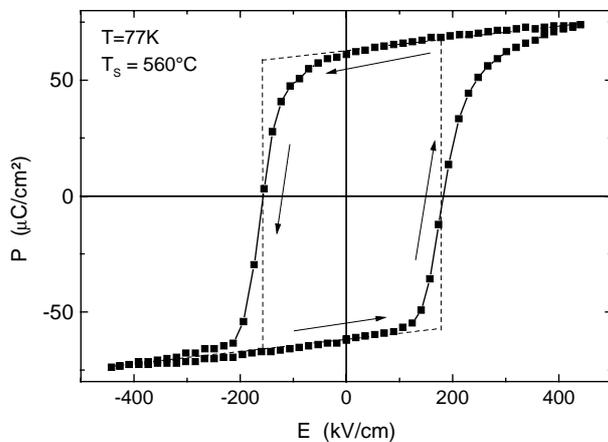


Abbildung 3.29:  $P(E)$ -Hysteresekurve eines 450 nm dicken PZT-Filmes ( $T_s = 560^{\circ}\text{C}$ ) gemessen an einem YBCO / PZT / Gold-Kondensator bei  $T = 77\text{ K}$ . Die gestrichelte Linie entspricht der idealen Kastenform, die durch die Landau Theorie (Abbildung 3.16) vorhergesagt wird.

Die Hysteresekurve in Abbildung 3.29 weicht von der idealen Kastenform, die durch die Landau Theorie (Abbildung 3.15) vorhergesagt wird, ab. Grishin et al. [82] konnten zeigen, daß diese Abweichung durch die Verkipfung der einzelnen Kristallite von der Richtung senkrecht zur Substratoberfläche in der PZT-Schicht erklärt werden kann. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve gibt den durchschnittlichen Verkipfungswinkel an. Die Verkipfung der Kristallite führt zu einer Schwächung der Feldstärke  $E$  im Kristallit proportional zu  $\cos \omega$ , wobei  $\omega$  der Verkipfungswinkel ist. Somit ist die Koerzitivfeldstärke nicht für alle Kristallite gleich. Die Projektion der remanenten Polarisation  $P_r$  der einzelnen Kristallite auf die Achse senkrecht zu den Elektroden ergibt eine Reduzierung von  $P_r$  proportional zu  $\cos \omega$ . Beide Effekte zusammen führen zu einer Abrundung der Ecken in der Hysteresekurve. Die Form der Hysterese ist daher auch ein Maß für die Güte der PZT-Filme.

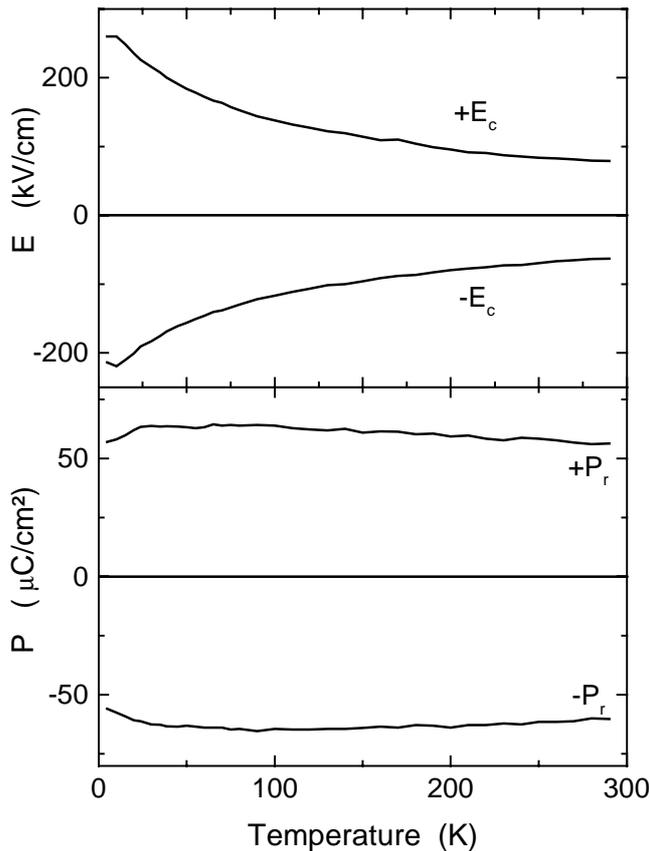


Abbildung 3.30:  
Temperaturabhängigkeit von  
Koerzitivfeldstärke  $\pm E_C$  und  
remanenter Polarisation  $\pm P_r$   
gemessen an einem 450 nm dicken  
PZT-Film.

Die Temperaturabhängigkeit von  $P_r$  und  $E_C$  wurde zwischen 4,2 K und Raumtemperatur an einem unter optimalen Bedingungen hergestellten PZT-Film untersucht (Abbildung 3.30). Während  $P_r$  nahezu im gesamten Temperaturbereich konstant bleibt, steigt  $E_C$  um einen Faktor 3 bis 4 an, wenn der Kondensator von 300 K auf 4,2 K abgekühlt wird. Zur Erklärung wird das Produkt  $E_C P_r$  betrachtet, das die Energiedichte darstellt, die aufgewendet werden muß, um die Dipolmomente in Feldrichtung zu orientieren. Wegen der reduzierten thermischen Aktivierung der Keimbildung wird bei tiefen Temperaturen mehr Energie benötigt, um das Umklappen der Dipolmomente zu ermöglichen.

#### 3.4.4 Dielektrizitätszahl $\epsilon$

Die Feldabhängigkeit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  ist in den Abbildungen 3.31 und 3.32 dargestellt. Die Kurve in Abbildung 3.31 wurde aus der Ableitung der  $P(E)$ -Kurve in Abbildung 3.29 gewonnen. Man erkennt bei der Koerzitivfeldstärke  $E_C$  eine deutliche Überhöhung von  $\epsilon$  mit Werten um 10000. Die Breite der Peaks rührt von den Abrundungen der Ecken in der Hysteresekurve her. Sie ist ein Maß für die Homogenität der PZT-Schicht. Die Feldabhängigkeit von  $\epsilon$  in den Sättigungsästen ist aus dieser Messung nicht bestimmbar, da die Meßpunkte starke Schwankungen aufweisen. Der Mittelwert für  $\epsilon$  in diesen Bereichen liegt bei etwa 500.

Eine Messung des Kleinsignal- $\epsilon_{ls}$  (Abbildung 3.32) zeigt, daß  $\epsilon_{ls}$  von 500 bei  $E = 0$  auf etwa 350 bei  $E = 400$  kV/cm sinkt. Ein Einfluß des Umorientierungsprozesses der spontanen Polarisation ist nicht feststellbar. Das Absinken von  $\epsilon_{ls}$  verdeutlicht, daß die Sättigungsäste der Hysteresekurve keinen linearen Verlauf haben. Mit zunehmender Feldstärke sinkt die Steigung

ab, d.h. die Sättigungsäste sind zur Feldachse hin gekrümmt. Die Krümmung ist jedoch so gering, daß für eine Auswertung der Feldeffektmessungen am Supraleiter die Sättigungsäste als linear angenommen werden können (Abschnitt 4.5).

Die Werte von  $\epsilon$  bei  $E = 0$  sind temperatur- und frequenzabhängig.  $\epsilon$  fällt nahezu linear von 700 bei Raumtemperatur auf 450 bei 4,2 K und 1 kHz. Wenn die Frequenz bei 77 K von 100 Hz auf 100 kHz erhöht wird, reduziert sich der Wert für  $\epsilon$  um etwa 9 %. Die Dielektrizitätszahl  $\epsilon(\omega)$  ist proportional zu  $\omega^{-1/4}$  (Abbildung 3.33). Diese Abhängigkeit ist ein typisches Merkmal von Kristallen, die durch Strukturdefekte gestört sind [83]. Die Defekte können Versetzungen, Schwankungen in der Zusammensetzung oder Leerstellen im Gitter sein.

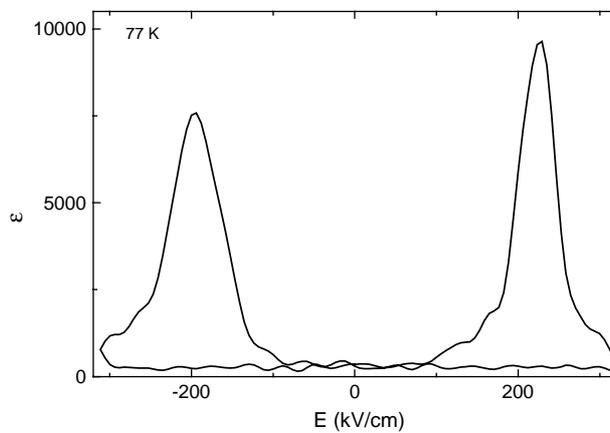


Abbildung 3.31: Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  eines 450 nm dicken PZT-Films, gewonnen durch Ableitung der Hysteresekurve (Abbildung 3.29) des Films bei  $T = 77$  K.

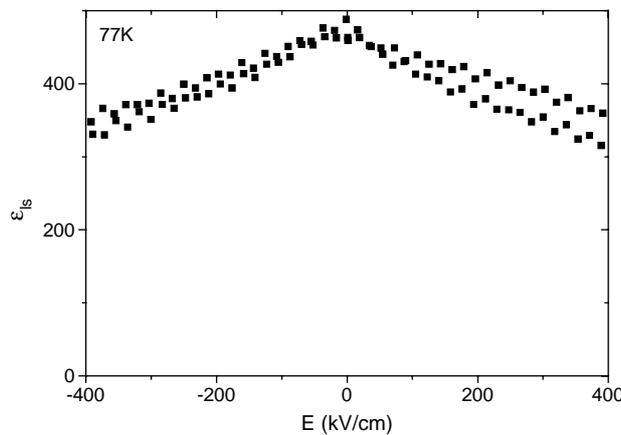


Abbildung 3.32: Kleinfelddielektrizitätszahl  $\epsilon_s$  des PZT-Films, gemessen bei  $T = 77$  K.

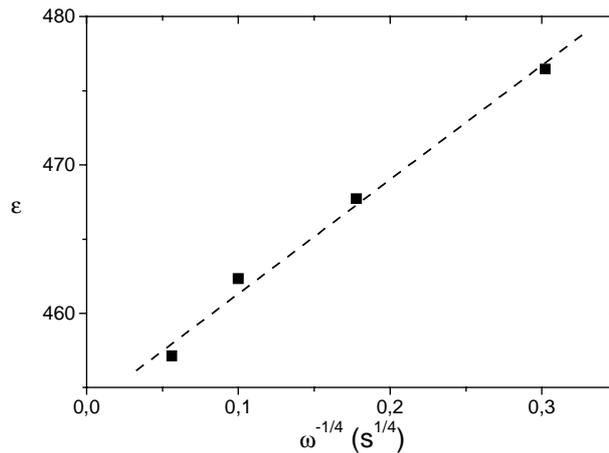


Abbildung 3.33: Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  bei  $E = 0$ .  $\epsilon$  ist proportional zu  $\omega^{-1/4}$ , wie die Fitfunktion (gestrichelte Linie) zeigt. Die Werte wurden bei  $T = 77 \text{ K}$  gemessen.

### 3.5 Degradationseffekte der ferroelektrischen Kondensatoren

In diesem Abschnitt werden Degradationseffekte der ferroelektrischen Kondensatoren behandelt. Drei verschiedene Degradationseffekte der PZT-Filme wurden untersucht (Abschnitt 3.5.1): Ermüdung (fatigue), Alterung (ageing) und Abnahme der Speicherfähigkeit (loss of retention). Die Beschreibung beinhaltet eine Definition der Effekte, eine Erläuterung der Meßtechniken und die Ergebnisse. Zusätzlich findet an der Grenzfläche PZT / YBCO während des Temperprozesses eine Reaktion statt, die die Transporteigenschaften des Supraleiters verschlechtert (Abschnitt 3.5.2). Die Reaktion kann durch eine STO-Pufferschicht zwischen PZT und YBCO vermieden werden. Die Auswirkungen dieser Pufferschicht auf die ferroelektrische Hysterese der Kondensatoren werden in Abschnitt 3.5.3 erläutert.

#### 3.5.1 Degradationseffekte in der PZT-Schicht

Drei verschiedene Degradationseffekte der PZT-Schichten wurden untersucht, die ein Hindernis für die Entwicklung ferroelektrischer Speicherelemente darstellen können. Diese sind Ermüdung (fatigue), Alterung (ageing) und Abnahme der Speicherfähigkeit (loss of retention). Ermüdung ist der Verlust an schaltbarer Polarisation  $\Delta P = +P_r + |-P_r|$  als Folge eines wiederholten Durchlaufens der Hysteresekurve. Gemessen wird dieser Effekt durch wiederholtes Anlegen von Spannungspulsen, wobei die Hysteresekurve bis zu beiden Enden vollständig durchlaufen wird. Abbildung 3.34 zeigt die verwendete Pulsfolge und die schaltbare Polarisation  $\Delta P$  in Abhängigkeit von der Zahl der durchlaufenen Zyklen. Die Daten wurden bei 77 K an dem Kondensator gemessen, dessen Hysteresekurve in Abbildung 3.29 gezeigt ist. Die Amplitude der angelegten Rechteckpulse betrug  $\pm 15 \text{ V}$  mit einer Puls- und Pausendauer von je 0,5 ms. Die Zyklusfrequenz lag also bei 1 kHz. Die Frequenz muß ausreichend niedrig gewählt werden, um ein vollständiges Schalten während eines Pulses zu gewährleisten. Das Kriterium ist erfüllt, da die inverse RC-Zeitkonstante des verwendeten Schaltkreises bei mindestens 10 kHz liegt.

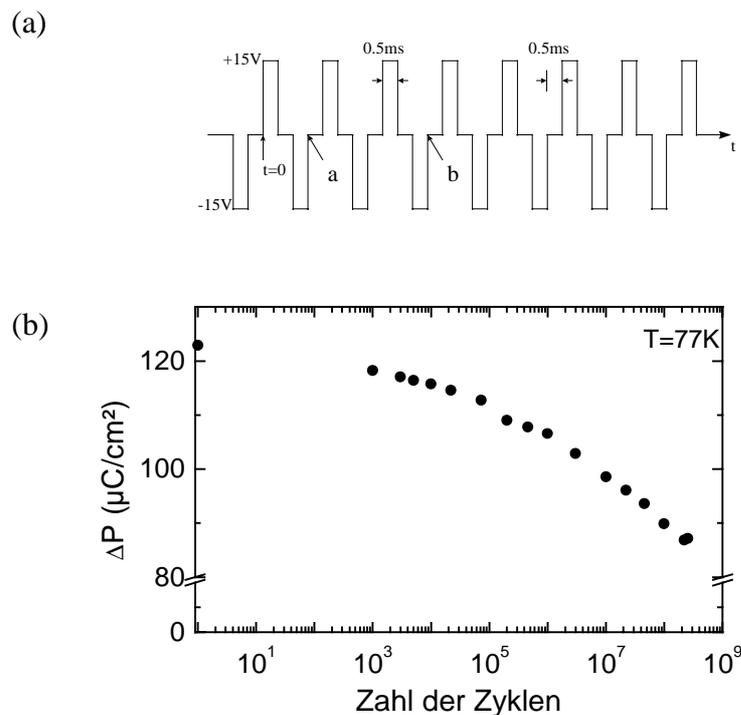


Abbildung 3.34: Ermüdungstest des Kondensators, dessen Hysteresekurve in Abbildung 3.29 gezeigt ist.

(a) Angelegte Pulsfolge

(b) Schaltbare Polarisation  $\Delta P = +P_r + |P_r|$  als Funktion der Zahl der Schaltzyklen, gemessen bei  $T = 77 \text{ K}$ .

Die schaltbare Polarisation  $\Delta P$  beginnt bereits nach  $10^3$  Zyklen zu degradieren. Nach  $10^8$  Zyklen sind noch 70 % der ursprünglichen Polarisation schaltbar. Für eine kommerzielle Nutzung ferroelektrischer Speicherelemente sind jedoch mindestens  $10^{12}$  Schaltzyklen erforderlich [5]. Die Dauerbelastbarkeit der Kondensatoren muß somit für eine kommerzielle Nutzung verbessert werden.

Für eine Verbesserung ist das Verständnis des Mechanismus, der zur Ermüdung der ferroelektrischen Kondensatoren führt, unerlässlich. Der Mechanismus ist jedoch noch nicht eindeutig geklärt. Duiker [84] führt die Degradation der PZT-Filme auf das durch die wiederholte Umorientierung der Polarisation verursachte Wachstum von leitenden Filamenten zurück. Diese Filamente bestehen aus Sauerstofffehlstellen. Sie schirmen das elektrische Feld in den Grenzregionen zwischen Elektrode und PZT-Film ab, so daß die elektrische Polarisation durch die anliegende Spannung in diesen Bereichen nicht mehr umorientiert werden kann. Die Filamente wachsen von den Elektroden in den Film hinein. Dadurch wird der Volumenanteil, in dem die spontane Polarisation nicht mehr beeinflusst werden kann, mit zunehmender Zahl der durchlaufenen Zyklen größer und somit die remanente Polarisation kleiner. Der unbeeinflusste Bereich wird dünner. Dadurch steigt die Feldstärke in diesem Bereich an. Nach dieser Argumentation sinkt die Koerzitivfeldstärke der ferroelektrischen Kondensatoren mit der Zahl der durchlaufenen Zyklen. Duiker konnte eine Übereinstimmung von beobachteter Filamentbildung und Monte Carlo Simulationen basierend auf einem zweidimensionalen Ising Modell zeigen. An den in dieser Arbeit hergestellten Filmen wurde jedoch kein Absinken der Koerzitivfeldstärke nach dem Ermüdungstest festgestellt.

Warren et al. [81] dagegen erklären den Ermüdungseffekt durch Pinning der Domänenwände, das ein Wachstum von Domänen, deren Polarisation in Feldrichtung orientiert ist, behindert. Die Pinningzentren bestehen aus Sauerstofffehlstellen, die sich bevorzugt in der Nähe der Elektroden bilden.

Deutliche Verbesserungen können durch die Verwendung von leitenden Oxiden an Stelle von Metallen als Elektrodenmaterial erreicht werden [85]. Verwendet werden u.a.  $\text{RuO}_2$  [86],  $\text{SrRuO}_3$  [87],  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  [59,88],  $\text{LaNiO}_3$  [89],  $\text{Sr}_{0,7}\text{NbO}_3$  [90] und YBCO [18]. Mit solchen Elektroden wurde eine Abnahme der schaltbaren Polarisation von lediglich 1-2 % nach  $10^{12}$  Zyklen beobachtet. Die Verbesserung bestätigt einen Einfluß der Grenzflächen zwischen Elektrode und PZT auf das Ermüdungsverhalten. Die oxidischen Elektroden wirken möglicherweise als Senken für die Sauerstofffehlstellen und verhindern so ein Pinning der Domänenwände [78,91]. Der Nachteil der oxidischen Elektroden liegt in ihrem hohen spezifischen Widerstand von 100-400  $\mu\Omega\text{cm}$  bei Raumtemperatur, der zu einer im Vergleich mit metallischen Elektroden großen Zeitkonstanten RC führt.

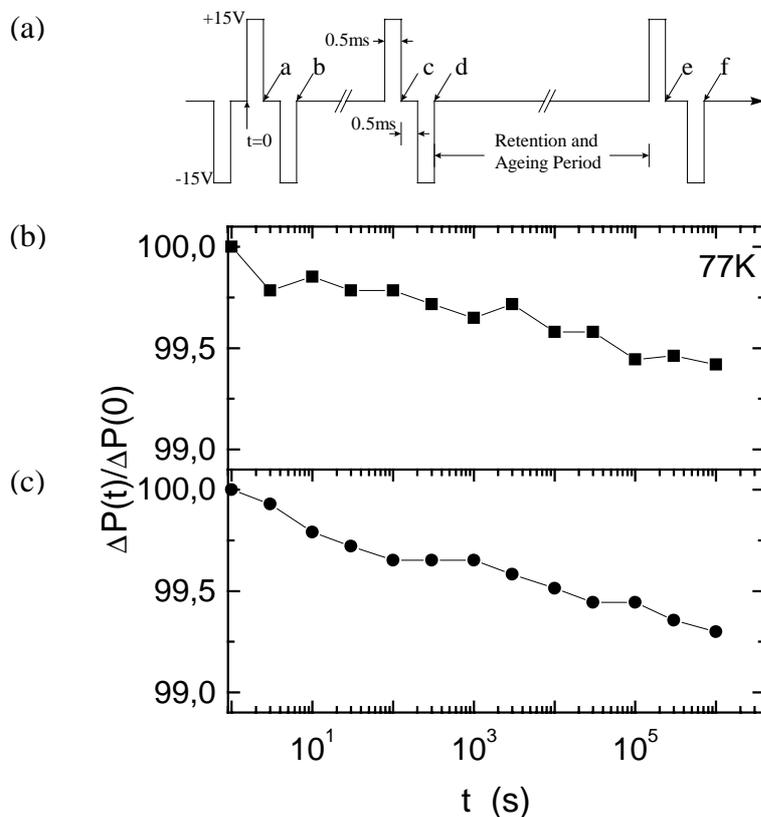


Abbildung 3.35: (a) Schematische Darstellung der Spannungspulse, die zur Messung von Alterung und Abnahme der Speicherfähigkeit an den ferroelektrischen Kondensator angelegt wurden.

(b)  $\Delta P(t)/\Delta P(0)$  an den Punkten a, c, e, ... als Funktion der Zeit. Getestet wird, wieviel Polarisation nach der Zeit  $t$  noch vorhanden ist. Die Messung zeigt die Summe der beiden Effekte Alterung und Abnahme der Speicherfähigkeit.

(c)  $\Delta P(t)/\Delta P(0)$  an den Punkten b, d, f, ... als Funktion der Zeit. Getestet wird, wieviel Polarisation nach der Zeit  $t$  wiederhergestellt werden kann. Die Messung zeigt nur den Alterungseffekt.

Die Abnahme der Speicherfähigkeit und die Alterung wurden gleichzeitig untersucht. Bei 77 K wurde an den zu untersuchenden Kondensator das in Abbildung 3.35 (a) skizzierte Spannungsprofil angelegt. Die Probe wurde unter den gleichen optimierten Bedingungen wie der Kondensator hergestellt, an dem der Ermüdungseffekt untersucht wurde. Unter Speicherfähigkeit versteht man die Fähigkeit des ferroelektrischen Materials, die Polarisation dauerhaft zu speichern, nachdem der Kondensator durch einen Spannungspuls in einen remanenten Polarisationszustand gebracht wurde. Abnahme der Speicherfähigkeit beschreibt den zeitlichen Verlust an remanenter Polarisation  $P_r(t)$ . Unter Alterung versteht man das Verschwinden der Polarisierbarkeit in Abhängigkeit von der Zeit.

Mit dem ersten negativen Puls in Abbildung 3.35 (a) wird die Probe in den Polarisationszustand  $-P_r$  gepolt. Gemessen wird die geschaltete Polarisation  $\Delta P = +P_r + |-P_r|$  als Funktion der Zeit. Am Startpunkt  $t = 0$  wird  $\Delta P$  zweimal nach Anlegen eines positiven und eines negativen Pulses (Markierungen a und b in der Abbildung) bestimmt. Die beiden Messungen werden nach sukzessiv erhöhter Zeitspanne  $t$  (Markierungen c, d und e, f) wiederholt. Nach dem jeweils ersten Puls wird getestet, wieviel Polarisation nach der Zeit  $t$  noch vorhanden ist. Nach dem zweiten Puls wird untersucht, wieviel Polarisation wieder hergestellt werden kann. Die Verhältnisse  $\Delta P(t) / \Delta P(0)$  nach den ersten (a, c, e,...) und zweiten (b, d, f,...) Pulsen sind in Abbildung 3.35 (b) und (c) aufgetragen. Der Verlust von  $\Delta P(t)$  in Abbildung 3.35 (b) rührt von einer Überlagerung von der Abnahme der Speicherfähigkeit *und* der Alterung her, der Verlust in 3.35 (c) stammt ausschließlich aus dem Alterungseffekt. Die Übereinstimmung der beiden Auftragungen legt den Schluß nahe, daß die Abnahme der Speicherfähigkeit in den Filmen vernachlässigbar ist. Der Alterungseffekt ist gering, da die Reduktion von  $\Delta P$  geringer als 1 % nach  $10^6$  Sekunden ist. Die Werte sind mit den Ergebnissen von Wu et al. vergleichbar [21]. Um diese Langzeitstabilität bewerten zu können, muß allerdings bedacht werden, daß die Probe in flüssigem Stickstoff bei 77 K gelagert wurde, d.h., der Sauerstoffverlust als mögliche Ursache der Degradationseffekte ist durch die geringe thermische Beweglichkeit unterdrückt.

### 3.5.2 Degradationseffekte in der YBCO-Elektrode

An dicken YBCO-Schichten ( $d > 100$  nm) ist unter normalen Depositionsbedingungen (Tabelle 2.1) keine Degradation der Transporteigenschaften durch die Deposition einer darüberliegenden PZT-Schicht erkennbar. Ultradünne Filme ( $d \leq 10$  nm) in einer PZT / YBCO-Doppellage haben jedoch im Vergleich zu STO / YBCO-Doppellagen stark degradierte Eigenschaften. Dies deutet darauf hin, daß an der Grenzschicht PZT / YBCO eine Reaktion stattfindet, die den Supraleiter beeinflußt. Bei dicken Schichten wird diese dünne Grenzschicht durch die dicke, unbeeinflusste Lage kurzgeschlossen.

Zur Klärung des Effekts wurde der Einfluß der einzelnen Depositionsschritte auf die Degradation untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Depositionsdauer und -temperatur der PZT-Schicht keinen Einfluß haben. Die YBCO-Schichten wurden unter den üblichen Bedingungen für (001) orientiertes Wachstum deponiert. Erst beim Sauerstoffbeladungsschritt, d.h. beim Tempern der Heterostruktur bei einer Temperatur von 450 °C und 800 mbar Sauerstoffdruck, tritt ein meßbarer Degradationseffekt auf. In Abbildung 3.36 ist der induktiv gemessene Übergang zur Supraleitung eines 100 nm dicken YBCO-Films mit einer 100 nm dicken PZT-Deckschicht dargestellt. Zunächst wurde die Probe kurz mit Sauerstoff beladen, indem die Heizung nach der PZT-Deposition bei 570 °C abgeschaltet und die Probe innerhalb

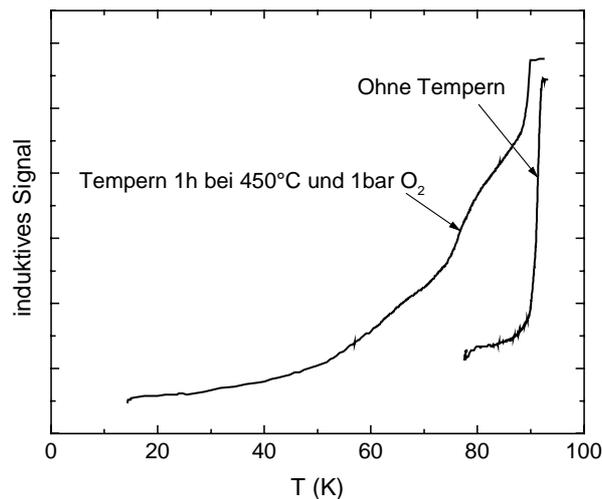


Abbildung 3.36: Induktiv gemessene Sprungtemperatur einer 100 nm PZT / 100 nm YBCO-Doppellage. Durch einen Temperprozeß der Probe verschlechtern sich die Transporteigenschaften der Supraleiterschicht deutlich.

von 15 Minuten in 800 mbar Sauerstoff auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Probe besaß eine Sprungtemperatur von 91 K. Selbst eine Erhöhung der Depositionsdauer der PZT-Schicht bis zu 16 Stunden hatte keinen Einfluß auf die Sprungtemperaturen der YBCO-Filme. Die Probe wurde anschließend bei 450 °C und 800 mbar Sauerstoff eine Stunde lang getempert. Nach dem Temperschnitt ist die Sprungtemperatur deutlich reduziert. Die Reduktion zeigt, daß auch dicke YBCO-Filme vom Degradationsprozeß betroffen sein können.

Eine RBS-Analyse der Probe vor und nach dem Tempern zeigt keine Unterschiede, d.h., wenn eine Diffusion von Material aus der PZT-Schicht in die YBCO-Schicht stattfindet, dann liegt der Anteil der Fremdatome in der YBCO-Schicht unterhalb der Nachweisgrenze der Meßmethode. Eine Messung des YBCO-Gitterparameters  $c$  ergab eine Erhöhung von 11,68 Å auf 11,72 Å durch den Temperprozeß. Diese Änderung deutet auf Defekte in der Struktur des Supraleiters hin.

Da unter den Depositionsbedingungen der PZT-Schicht mit einem Gesamtdruck von  $P_{\text{tot}} = 2,5 \times 10^{-1}$  mbar keine Degradation zu beobachten ist, liegt der Schluß nahe, daß die Reaktion durch einen höheren Sauerstoffdruck begünstigt wird. Um die Druckabhängigkeit des Degradationsprozesses zu untersuchen, wurde der elektrische Widerstand einer YBCO-Schicht während des Temperprozesses gemessen. In Abbildung 3.37 ist der zeitliche Verlauf des Widerstandes einer 20 nm dicken Schicht dargestellt, die nach der PZT-Deposition bei 400 °C und verschiedenen Sauerstoffdrücken im Bereich von  $2 \times 10^{-1}$  bis  $2 \times 10^{+1}$  mbar getempert wurde. Nach jeder Erhöhung des Sauerstoffdruckes sinkt der Widerstand ab, da Sauerstoff lateral in den Film hineindiffundiert, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Oberhalb von  $10^{+1}$  mbar Sauerstoffdruck ist eine Erhöhung des Widerstandes beobachtbar, die wahrscheinlich mit einer unbekanntem Reaktion an der Grenzfläche PZT / YBCO korreliert.

Direkt nach einer PZT-Deposition können keine supraleitenden YBCO-Filme in der Vakuumkammer hergestellt werden. Vorher muß der Heizer gereinigt und die Kammer unter Vakuum ausgeheizt werden. Diese Beobachtung spricht für eine Bleikontamination des

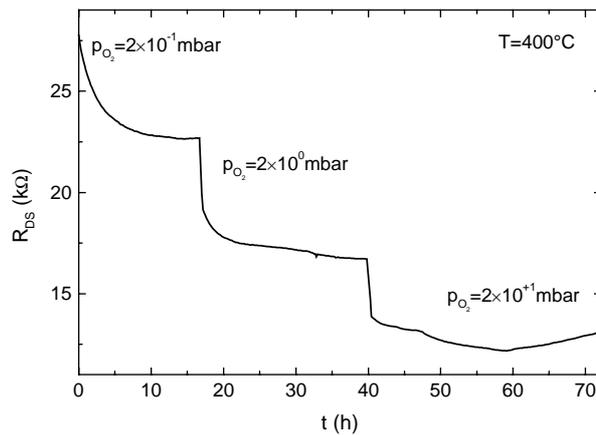


Abbildung 3.37: Zeitlicher Verlauf des Widerstandes eines 20 nm dicken YBCO-Kanals in einer FSuFET-Struktur ohne Pufferschicht gemessen bei  $T = 400\text{ °C}$ . Der Sauerstoffdruck wurde von  $2 \times 10^{-1}$  mbar auf  $2 \times 10^{+1}$  mbar erhöht.

Supraleiters. Die Materialien der PZT-Kathode schlagen sich bei der Deposition des Ferroelektrikums unter anderem auch auf dem Heizer nieder. Da weder Zirkon noch Titan einen hohen Dampfdruck besitzen, ist anzunehmen, daß bei der YBCO-Deposition nur leichtflüchtiges Blei abdampft und in die Supraleiterschicht eingebaut wird. Der mögliche Bleianteil ist jedoch so gering, daß er mit RBS-Analysen nicht nachgewiesen werden kann.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß eine Reaktion und damit verbunden eine Degradation des Supraleiters an der Grenzfläche PZT / YBCO während des Sauerstoffbeladungsschrittes stattfindet. Der degradierte Bereich breitet sich mit zunehmender Dauer des Tempereschrittes in den Supraleiter aus. Dicke YBCO-Filme werden hiervon kaum beeinflusst, da der Sauerstoff leicht in sie hineindiffundieren kann und deshalb nur kurze Temperprozesse notwendig sind. Die dünne Grenzschicht, die während dieser kurzen Zeit degradiert wird, wird vom Rest der Schicht kurzgeschlossen. Ultradünne Filme mit einer Dicke unterhalb der kritischen Dicke für pseudomorphes Wachstum [92] wachsen verspannt auf dem Substrat auf (vergleiche Abschnitt 4.2). Die Verspannung führt vermutlich zu einer Behinderung der lateralen Sauerstoffmigration [29]. Daher müssen ultradünne Filme länger getempert werden, und der degradierte Grenzbereich kann tiefer in den Supraleiter eindringen. Dicke YBCO-Filme mit PZT-Deckschicht, deren Sprungtemperaturen über 90 K liegen, konnten hergestellt werden. Supraleitende YBCO-Filme dünner als 20 nm konnten dagegen nicht hergestellt werden. Bei 20 nm Dicke konnte eine Sprungtemperatur von ca. 10 K erreicht werden. Die PZT-Deckschicht scheint von dieser Reaktion während des Temperprozesses nicht betroffen zu sein.

### 3.5.3 Auswirkungen einer STO-Pufferschicht

Eine Möglichkeit, die beobachtete Reaktion an der Grenzfläche zu vermeiden, besteht darin, zwischen YBCO und PZT eine Pufferschicht zu deponieren. Die Pufferschicht muß strukturell und chemisch mit YBCO und PZT verträglich sein, um Reaktionen mit den beiden Materialien zu verhindern und das epitaktische Wachstum der PZT-Schicht zu ermöglichen. Sie muß elektrisch isolierend sein, damit das elektrische Feld nicht bereits in der Pufferschicht abgeschirmt wird und somit der Einfluß der elektrischen Polarisation auf die Transporteigenschaften des Supraleiters verhindert wird (Kapitel 4). Der Einsatz einer

Pufferschicht darf nur geringen Einfluß auf das ferroelektrische Verhalten der Kondensatoren haben.

Der Einfluß der Pufferschicht auf die effektive Spannung  $U_2$ , die an der PZT-Schicht im Kondensator anliegt, auf die Gesamtpolarisation  $P$  des Schichtpakets und auf die mittlere Dielektrizitätszahl  $\epsilon_{\text{eff}}$  läßt sich aus den Maxwellgleichungen herleiten:

### Effektive Spannung:

Aus den Maxwellgleichungen erhält man die Bedingungen für das elektrische Feld an der Grenzfläche verschiedener Dielektrika:

$$(\vec{D}_1 - \vec{D}_2) \vec{n} = 0, \quad (3.20)$$

$\vec{D}_1, \vec{D}_2$ : elektrische Verschiebungsdichte der Puffer- bzw. der PZT-Schicht,  
 $\vec{n}$ : Normalenvektor der Grenzfläche.

Da das elektrische Feld  $E$  und damit die Verschiebungsdichte  $D$  senkrecht zur Grenzfläche gerichtet sind, gilt:

$$\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2. \quad (3.21)$$

Damit beträgt die effektive Spannung  $U_2 = E_2 d_2$ , die an der PZT-Schicht anliegt:

$$U_2 = \frac{U}{\frac{\epsilon_2 d_1}{\epsilon_1 d_2} + 1} \quad (3.22)$$

$U$ : am Schichtpaket anliegende Spannung.

Die Verwendung einer Pufferschicht führt zu einer Schwächung des elektrischen Feldes in der PZT-Schicht im Vergleich zu einer PZT-Einzellage gleicher Dicke  $d$  (Abbildung 3.38). Diese Schwächung ist um so geringer, je dünner die Pufferschicht und je größer  $\epsilon_1$  ist.

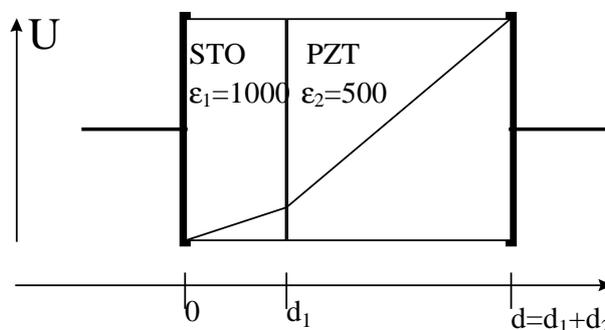


Abbildung 3.38: Schematische Darstellung des Verlaufs des elektrischen Potentials innerhalb eines Kondensators mit einer STO / PZT-Doppellage als Isolator. Die Feldstärke in der PZT-Schicht wird durch die STO-Pufferschicht geschwächt.

### Gesamtpolarisation:

Auch die Polarisation des Schichtsystems wird durch die Pufferschicht beeinflusst. Die Gesamtpolarisation ist:

$$\vec{P} = \int_V \vec{\rho}(\vec{r}) \vec{r} dV = \int_{V_1} \vec{\rho}_1(\vec{r}) \vec{r} dV + \int_{V_2} \vec{\rho}_2(\vec{r}) \vec{r} dV \quad (3.23)$$

$\rho_1, \rho_2$ : Ladungsdichte der Puffer- bzw. der PZT-Schicht,  
 $V$ : Volumen des Schichtpakets,  
 $V_1, V_2$ : Volumen der Puffer- bzw. der PZT-Schicht.

Bei Verwendung einer nichtferroelektrischen Pufferschicht ergibt sich bei  $U = 0$  aus Gleichung (3.23) eine Verringerung der remanenten Polarisation im Verhältnis der Dicke der PZT-Schicht  $d_2$  zur Gesamtdicke  $d$  der Doppellage (vergleiche Abbildung 3.38):

$$\vec{P}(0) = 0 + \vec{P}_r \frac{V_2}{V} = \vec{P}_r \frac{d_2}{d}. \quad (3.24)$$

### Effektive Dielektrizitätszahl:

Die effektive Dielektrizitätszahl  $\epsilon_{\text{eff}}$  läßt sich aus einer Serienschaltung zweier Kondensatoren herleiten:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 (d_1 + d_2)}{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1} \approx \epsilon_2. \quad (3.25)$$

Sie wird durch die Pufferschicht nur geringfügig beeinflusst, wenn die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_1$  der Pufferschicht in der Größenordnung der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_2$  der PZT-Schicht liegt und die Dicke  $d_1$  der Pufferschicht klein gegen die PZT-Schichtdicke  $d_2$  ist.

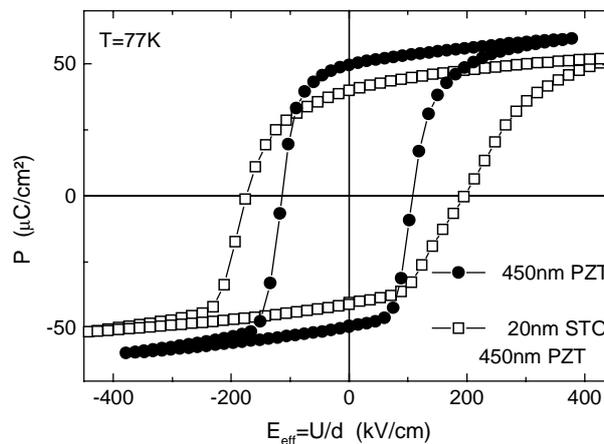


Abbildung 3.39: Vergleich der Hysteresekurven zweier ferroelektrischer Kondensatoren mit einer 450 nm dicken PZT-Schicht mit und ohne 20 nm dicker STO-Pufferschicht. Durch die Verwendung der Pufferschicht wird  $E_{C,\text{eff}} = U_C / d$  größer und  $P_r$  kleiner. Die Messungen wurden bei  $T = 77 \text{ K}$  durchgeführt.

Als Material für die Pufferschicht bietet sich STO an. Das Wachstum von STO auf YBCO wurde bereits untersucht [29,37]. Die optimalen Parameter sind in Tabelle 2.1 angegeben. Das

Wachstum von PZT auf STO wird in Abschnitt 3.3 behandelt. STO ist ein Isolator mit einem spezifischen Widerstand von über  $10^{10} \Omega\text{cm}$  und einer großen Dielektrizitätszahl  $\epsilon \approx 1000$  [29].

Ein Vergleich der Hysteresekurven ferroelektrischer Kondensatoren mit und ohne Pufferschicht ist in Abbildung 3.39 dargestellt. Durch die Verwendung der Pufferschicht wird die Hysteresekurve breiter, d.h. die effektive Koerzitivfeldstärke  $E_{C,\text{eff}} = U_C / d$  des Schichtpakets wird größer, da das E-Feld in der PZT-Schicht bei gleicher Spannung  $U$  geschwächt wird. Aus Gleichung 3.22 erwartet man mit  $d_1 = 20 \text{ nm}$ ,  $d_2 = 450 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_1 \approx 1000$  und  $\epsilon_2 = 500$  eine Erhöhung der effektiven Koerzitivfeldstärke um 2 %. Beobachtet wird jedoch eine Erhöhung um ca. 50 %. Berücksichtigt man dagegen die Überhöhung von  $\epsilon_2$  bei der Koerzitivfeldstärke (Abbildung 3.31) mit Werten um 10000, berechnet sich aus Gleichung 3.22 eine Erhöhung um 44 % in guter Übereinstimmung mit den Meßdaten. Der gemessene Wert der remanenten Polarisation reduziert sich durch die Verwendung der Pufferschicht um etwa 20 %, während Gleichung 3.24 nur eine Schwächung um 4 % ergibt. Die Abweichung der Werte liegt jedoch innerhalb der Bandbreite der  $P_r$ -Werte, die bei Proben, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, beobachtet wurde. Die Steigung der Sättigungsäste und damit  $\epsilon_{\text{eff}}$  wird, wie von Gleichung 3.25 vorhergesagt, von der Pufferschicht nur minimal beeinflusst.

## 4. Feldeffektmessungen an FSuFETs

Im vorherigen Kapitel wurden Eigenschaften der PZT-Filme diskutiert. Hierbei dienten die YBCO-Filme als Unterlage für epitaktisches Wachstum sowie als Grundlektrode in ferroelektrischen Kondensatoren. In diesem Kapitel werden die elektrischen Eigenschaften der YBCO-Filme in Abhängigkeit von der PZT-Polarisation betrachtet. Die Transporteigenschaften Widerstand und kritische Stromdichte sowie die thermodynamische Größe Sprungtemperatur eines Supraleiters hängen von seiner Ladungsträgerdichte  $n$  ab. Diese wird durch Ladungen beeinflusst, die durch die elektrische Polarisation induziert werden.

In Abschnitt 4.1.1 wird das Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung vorgestellt. Es zeigt, daß nur ultradünne YBCO-Filme beeinflusst werden. Im darauffolgenden Abschnitt wird ein alternatives Modell zur Erklärung der beobachteten Effekte, das Modell der feldinduzierten Sauerstoffmigration, diskutiert. Auf mögliche parasitäre Effekte wie Aufheizen der Probe, Quasiteilcheninjektion und piezoelektrische Effekte wird ebenfalls eingegangen. In Abschnitt 4.2 wird die Problematik des Wachstums ultradünner YBCO-Filme beschrieben. Abschnitt 4.3 stellt die Meßmethoden zur Bestimmung der Transporteigenschaften vor. Daran schließt sich ein Überblick über die Widerstände, Sprungtemperaturen und kritische Stromdichten der YBCO-Kanäle in Abhängigkeit von Kanaldicke und Pufferschicht an. Exemplarisch werden in Abschnitt 4.5 die beobachteten Modulationen dieser Größen am Beispiel eines 8,8 nm dicken Kanals mit Pufferschicht präsentiert und diskutiert. Vergleichend werden Messungen an Kanälen ohne Pufferschicht vorgestellt. Zusammenfassend werden die Dickenabhängigkeiten der beobachteten Modulationen mit und ohne Pufferschicht in Abschnitt 4.5.4 erörtert.

### 4.1 Modellvorstellungen

#### 4.1.1 Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung

Die Transporteigenschaften eines Supraleiters hängen von seiner Ladungsträgerdichte  $n$  ab. Da eine Proportionalität zwischen der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Ladungsträgerdichte  $n$  des Lochleiters YBCO in Sauerstoffdotierungsexperimenten gefunden wurde [93], läßt sich der Widerstand  $R$  oberhalb der kritischen Temperatur  $T_C$  durch das Modell des freien Elektronengases beschreiben. In diesem Modell ist die Leitfähigkeit  $\sigma$  proportional zu  $n$ :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (4.1)$$

$\tau$ : mittlere Stoßzeit der Ladungsträger,  
 $m$ : effektive Masse der Ladungsträger,  
 $e$ : Elementarladung.

Der elektrische Widerstand ist demnach proportional zu  $n^{-1}$ . Auch im supraleitenden Zustand werden die elektrischen Eigenschaften von der Ladungsträgerdichte beeinflusst, da der supraleitende Ordnungsparameter  $\Psi$  von der Dichte  $n_s$  der supraleitenden Ladungsträger, der Cooperpaare, abhängt:  $|\Psi|^2 = n_s$  [94]. Die Dichte  $n_s$  der Cooperpaare hängt von der Temperatur  $T$  und der Dichte der Ladungsträger  $n$  ab. Im Zweiflüssigkeitsmodell [95] wird die Abhängigkeit zu  $n_s = n(1-t^4)$  mit  $t = T/T_C$  angegeben. Eine Änderung der Ladungsträgerdichte beeinflusst nach diesem Modell sowohl normal- als auch supraleitende Eigenschaften des Materials.

In den verwendeten FSuFET-Strukturen (Abbildung 2.4) kann die Zahl der Ladungsträger eines YBCO-Kanals durch die Polarisierung der PZT-Isolatorschicht beeinflusst werden. Die remanenten Polarisationszustände  $\pm P_r$  ermöglichen auch ohne anliegendes Feld eine dauerhafte Modulation der Ladungsträgerdichte. Durch Anlegen eines äußeren Feldes wird der YBCO-Kanal sowohl durch die Umorientierung der spontanen Polarisation als auch durch die feldinduzierte Polarisation beeinflusst. Die über die Dicke des Kanals gemittelte relative Änderung der Zahl  $\Delta N$  bzw. der Dichte  $\Delta n$  der Ladungsträger beträgt:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta n}{n_0} = \frac{P}{n_0 e d} \quad (4.2)$$

P: Polarisierung der PZT-Schicht,  
d: Dicke des Kanals,  
N: Zahl der Ladungsträger des ungestörten Kanals,  
 $n_0$ : Dichte der Ladungsträger des ungestörten Kanals.

### Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerdichtemodulation

Die Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerdichtemodulation im YBCO-Kanal  $\Delta n(z)$  entlang der Richtung senkrecht zur Grenzfläche PZT / YBCO lässt sich mit Hilfe der Maxwellgleichungen und der Thomas-Fermi Theorie der Abschirmung elektrischer Felder in elektrischen Leitern [96] berechnen. Ein elektrisches Feld innerhalb der Isolatorschicht ist konstant. Innerhalb des Kanals wird das Feld durch Raumladungen abgeschirmt.

Der Verlauf des elektrischen Potentials  $\phi(z)$  entlang der z-Richtung im Kanal wird durch die Poissongleichung beschrieben:

$$\frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} = -\frac{\Delta n(z) e}{\epsilon_0 \epsilon_k} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon_0 \epsilon_k}. \quad (4.3)$$

Hierbei ist  $\epsilon_k$  die Dielektrizitätszahl der gebundenen Elektronen des Supraleiters. Sie beträgt für YBCO  $\epsilon_k \approx 25$  [97]. Die Änderung der Ladungsträgerdichte  $\Delta n(z)$  ist durch die Thomas-Fermi Theorie gegeben:

$$\Delta n(z) = -e \phi(z) N(E_F). \quad (4.4)$$

$N(E_F)$  ist die Zustandsdichte am Fermienergielevel des Supraleiters. Die Differentialgleichung für das elektrische Potential  $\phi$  lautet demnach:

$$\frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} = \frac{e^2 N(E_F)}{\epsilon_0 \epsilon_k} \phi(z). \quad (4.5)$$

Solange die Änderung der Ladungsträgerdichte klein gegen die ungestörte Ladungsträgerdichte  $n_0$  ist,  $\Delta n(z) \ll n_0$ , kann die Zustandsdichte  $N(E_F)$  als konstant angenommen werden. In diesem

Fall ergibt die Differentialgleichung (4.5) für einen *unendlich* dicken Kanal ein exponentielles Abklingen des Potentials und der Ladungsträgerdichteänderung:

$$\phi(z) = \phi(0) e^{-z/\lambda_{el}} \quad (4.6)$$

$$\Delta n(z) = \Delta n(0) e^{-z/\lambda_{el}} \quad (4.7)$$

$$\lambda_{el} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_k}{e^2 N(E_F)}}, \quad (4.8)$$

$\lambda_{el}$ : Thomas-Fermi Abschirmlänge.

Mit der Näherung des freien Elektronengases für  $N(E_F) = 3 n / (2 E_F)$  und den Materialparametern von YBCO  $E_F \approx 1$  eV und  $n_0$ , für das, je nach Meßmethode, Werte zwischen  $2$  und  $6 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  angegeben werden [98,99], ergibt sich eine Abschirmlänge  $\lambda_{el} \approx 0,5-1$  nm, die etwa der Dicke einer Elementarzelle entspricht. In Abbildung 4.1 ist diese charakteristische Eindringtiefe durch den grauen Bereich gekennzeichnet.

Die exakte Lösung der Differentialgleichung für Kanäle *endlicher* Dicke  $d$  ist in Anhang A angegeben. Für die in dieser Arbeit verwendeten Kanäle mit einer minimalen Dicke  $d = 7$  nm stellen die Gleichungen (4.6) bis (4.8) eine gute Näherungslösung der Differentialgleichung (4.5) dar.

Wenn die Bedingung  $\Delta n(z) \ll n_0$  nicht erfüllt ist, kann die Zustandsdichte  $N(E_F)$  nicht mehr als vom Feld unabhängig angenommen werden. In diesem Fall hat die Lösung der Differentialgleichung (4.5) kein einfaches exponentielles Verhalten, da es sich nicht mehr um eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung mit konstanten Koeffizienten handelt. Eine

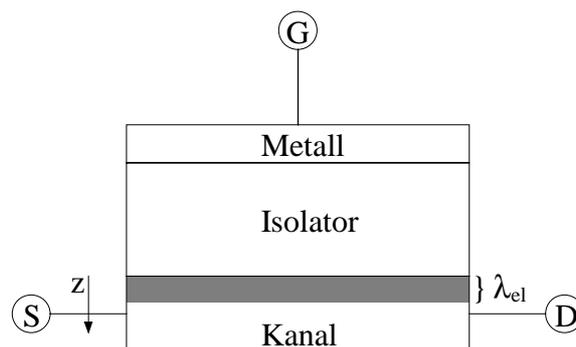


Abbildung 4.1: Schematischer Schichtaufbau eines Feldeffekttransistors. Die graue Grenzfläche mit einer Dicke  $\lambda_{el}$ , die zwischen Isolator und Kanal eingezeichnet ist, gibt den Bereich des Kanals an, in den das elektrische Feld in  $z$ -Richtung eindringen kann. S, D, und G stehen für Source-, Drain- und Gate-Elektrode.

Abschätzung der Änderung der Ladungsträgerdichte  $\Delta n(0)$  an der Grenzfläche PZT / YBCO ergibt, aufgrund der großen Polarisation  $P \approx 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  der PZT-Schicht und der geringen Eindringtiefe  $\lambda_{el} \approx 1$  nm des Feldes, Werte in der Größenordnung von  $n_0$ :

$$\Delta n(0) = \frac{P}{e\lambda_{el}} \approx 4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}. \quad (4.9)$$

Deshalb bewirkt im Falle einer Ladungsträgerverarmung die Erniedrigung von  $n(z)$  in der obersten Lage eine geringere Schwächung und damit ein tieferes Eindringen des Feldes, als durch die Gleichungen (4.6) bis (4.8) angegeben wird. In diesem Bereich fällt das Feld parabolisch ab [31]. Im Fall einer Anreicherung von Ladungsträgern wird das Feld in der obersten Lage stärker abgeschirmt, und es dringt weniger tief in den Supraleiter ein.

Ein realer Kanal weist im Gegensatz zu dem oben beschriebenen homogenen Kanal Defekte auf. An der Grenzfläche Isolator / YBCO ist der Supraleiter vermutlich stark mit Defekten behaftet [31], die ebenfalls ein tieferes Eindringen des Feldes als in Gleichung (4.6) ermöglichen. Ferner muß bei der Interpretation der beobachteten Feldeffekte berücksichtigt werden, daß die Dicke der Kanäle nicht homogen ist (vergleiche Abbildung 3.10(c)). An den dünnen Stellen des Kanals ist die gemittelte Ladungsträgerdichteänderung  $\Delta n$  größer als durch Gleichung (4.2) vorhergesagt.

### **Auswirkungen der Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerdichteänderung $\Delta n(z)$ auf die Feldeffekte**

Eine Berechnung des Widerstandes  $R_{DS}(n)$  eines homogenen Kanals bei gegebener Ladungsträgerdichteverteilung  $n(z) = n_0 + \Delta n(z)$  ergibt, daß  $R_{DS}(n)$  unabhängig von der Ortsverteilung  $\Delta n(z)$  ist. Die Berechnung des Kanalwiderstandes  $R_{DS}(n)$  ist in Anhang B angegeben.  $R_{DS}$  ist nur von der über den Kanal gemittelten Ladungsträgerdichteänderung  $\Delta n$  (Gleichung 4.2) abhängig:

$$R_{DS}(n) \propto \frac{1}{n_0 + \Delta n}. \quad (4.10)$$

Experimentell wurden in SuFET-Strukturen mit STO-Isolatorschicht ( $P_{\max} \approx 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) nur an YBCO-Filmen mit einer Dicke kleiner 10 nm Modulationen des Widerstandes eindeutig nachgewiesen [27,28,31,35,75]. Die Dickenabhängigkeit der relativen Änderung des Widerstandes  $\Delta R_{DS}/R_{DS}$  proportional zu  $d^{-1}$ , die Gleichung (4.2) in Verbindung mit Gleichung (4.10) vorhersagt, wurde tendenziell bestätigt. Durch die größere Polarisierung der PZT-Filme ist zu erwarten, daß in den FSuFET-Strukturen auch bei dickeren Filmen Feldeffekte zu beobachten sind.

Die feldinduzierten Modulationen der supraleitenden Eigenschaften der Kanäle werden im Gegensatz zum Widerstand von der Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte  $n(z)$  beeinflusst. Aufgrund der deutlichen Änderung  $\partial n/\partial z$  sind nichtlokale Effekte wie Quasiteilchendiffusion bei der Beschreibung der feldinduzierten Änderung des Ordnungsparameters  $\Psi(n,z)$  zu berücksichtigen [31,100]. Zusätzlich beeinflussen vertikale Inhomogenitäten wie beispielsweise Defekte an der Grenzfläche PZT / YBCO die Parameter  $n(z)$  und  $T_C(z)$  des Supraleiters. Kechiantz [100] zeigte die Bedeutung dieser Einflüsse durch eine theoretische Berechnung der Feldeffekte basierend auf dem Ginzburg-Landau-Modell [94] (vergleiche Abschnitt 4.5.2).

Damit die supraleitenden Eigenschaften merklich vom Feld beeinflusst werden können, ist es erforderlich, daß die Eindringtiefe des Feldes  $\lambda_{el}$  in der Größenordnung der Kohärenzlänge des

Supraleiters in z-Richtung liegt:  $\lambda_{el} \geq \xi_z$ . Dies ist bei YBCO mit  $\lambda_{el} \approx 1$  nm und  $\xi_z \approx 0,2$  nm im Gegensatz zu klassischen Supraleitern wie beispielsweise Niob mit  $\lambda_{el} \approx 0,05$  nm und  $\xi_z \approx 38$  nm der Fall. Mannhart [31] führte in Analogie zum Ginzburg-Landau-Parameter  $\kappa$ , der den Effekt eines magnetischen Feldes auf den Supraleiter beschreibt, den Parameter  $i$  ein:

$$i := \frac{\lambda_{el}}{\xi_z}. \quad (4.11)$$

Der Feldeffekt in klassischen Supraleitern mit  $i \ll 1$  ist unterdrückt. In den oxidischen Supraleitern mit  $i \geq 1$  kann dagegen ein deutlicher Effekt beobachtet werden. Da das Feld lediglich eine Lage der Dicke  $\lambda_{el}$  beeinflusst, wird im Fall  $i \ll 1$  der Ordnungsparameter durch die benachbarte Lage der Dicke  $\xi_z$  stabilisiert. Bei  $i \geq 1$  wird der Ordnungsparameter vom elektrischen Feld variiert. Theoretische Überlegungen von Kechiantz [100] sagen eine Proportionalität zwischen der relativen  $T_C$ -Änderung  $\Delta T_C/T_C$  und  $i^2$  voraus.

#### 4.1.2 Modell der feldinduzierten Sauerstoffmigration

Neben dem Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung wurde von Chandrasekhar et al. [101] das Modell der feldinduzierten Sauerstoffmigration zur Erklärung der beobachteten Effekte vorgeschlagen. Dieses Modell basiert auf der Sauerstoffdynamik in den CuO-Ketten des Supraleiters. In Abbildung 4.2 sind drei verschiedene Zustände der CuO-Ketten dargestellt. Die Autoren nehmen an, daß das elektrische Feld an den unterschiedlich starken Dipolmomenten der Sauerstoffionen O(1) und O(5) in den CuO-Ketten angreift und zu

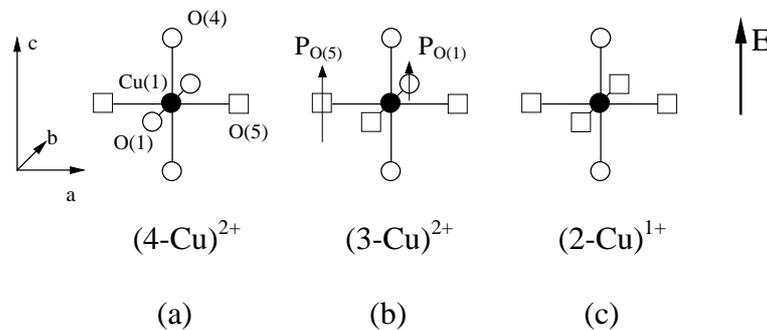


Abbildung 4.2: Drei Besetzungszustände der CuO-Ketten. Im Zustand (a) ist das Cu(1)-Ion von vier Sauerstoffionen umgeben und besitzt die Wertigkeit 2+. Die O(5)-Plätze sind unbesetzt. Im Zustand (b) ist das Cu-Ion von drei Sauerstoffionen umgeben. Die Wertigkeit bleibt 2+. In (c) wird die Wertigkeit auf 1+ erniedrigt. Das Cu-Ion ist nur noch von den beiden Apex-Sauerstoffionen umgeben [101].

einer Umbesetzung der Sauerstoffatome führt. Entscheidend ist dabei die Änderung der Wertigkeit des Cu-Ions in der Kette. Je nach Polarität des Feldes wird ein Lochladungsträger  $h^+$  erzeugt ( $\rightarrow$ ) oder vernichtet ( $\leftarrow$ ):



Befindet sich die YBCO-Elektrode eines FSuFETs auf negativem Potential, gilt die linke Seite der Gleichung (4.12). Bei positivem Potential gilt die rechte Seite, und die Ladungsträgerdichte im YBCO-Kanal steigt [102]. Die experimentellen Beobachtungen [20-22,27-29] stimmen mit dieser Vorhersage des Modells überein. Im Gegensatz zum Modell der feldinduzierten Ladungsdichteänderung werden keine Ladungsträger von der Spannungsquelle in den YBCO-Kanal eingebracht oder abgezogen.

Eine Reihe von experimentellen Befunden spricht jedoch gegen das Modell der feldinduzierten Sauerstoffmigration. Das Modell kann nur bei dem HTSL YBCO mit Kettenstruktur angewendet werden. Bei anderen Vertretern der HTSL, z.B. Bi2212, sind keine CuO-Ketten vorhanden. Trotzdem zeigen sich qualitativ die gleichen Feldeffekte wie bei YBCO [103]. Diese experimentellen Beobachtungen können am ehesten mit dem Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung erklärt werden. Außerdem müßten nach dem Modell der Sauerstoffmigration die Zeitkonstanten bei dynamischen Messungen aufgrund der langsamen Sauerstoffdiffusion im Minutenbereich liegen. Auer et al. [35] beobachteten jedoch Schaltzeiten im  $\mu\text{s}$ -Bereich in Übereinstimmung mit RC-Zeitkonstanten, die mit dem elektronischen Modell der Ladungsträgerdichteänderung verträglich sind.

#### 4.1.3 Parasitäre Effekte

Bei den Experimenten zum Einfluß der PZT-Polarisation auf die Eigenschaften des YBCO-Kanals müssen Einflüsse, die nicht auf die Polarisation zurückzuführen sind, ausgeschlossen werden. Einflüsse wie das Aufheizen des Kanals durch ohmsche Verluste der fließenden Ströme, Quasiteilcheninjektion in den Supraleiter oder eine Änderung des Volumens der Probe durch Piezoelektrizität könnten die Eigenschaften des Kanals ebenfalls beeinflussen.

#### Heizeffekte

Ströme, die in der Probe während der Messung fließen, können wegen der Verlustleistung  $P = R I^2$  eine Temperaturerhöhung bewirken, die zu einer Änderung der Transporteigenschaften führt. Bei der Beeinflussung der kritischen Stromdichte  $j_C$  des Kanals durch die remanenten Polarisationszustände  $\pm P_r$  können Heizeffekte vollständig ausgeschlossen werden, da weder im Isolator ( $U_G = 0$ ) noch im Kanal ( $R_{DS} = 0$ ) Leistung dissipiert wird. Bei den Messungen mit anliegender Spannung ist die Verlustleistung im Isolator vernachlässigbar, denn bei der Durchbruchfeldstärke fließen lediglich 10 nA durch den Isolator. Dies entspricht einer Leistungsdichte von  $1 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ . Bei Messungen unterhalb der Durchbruchfeldstärke ist die dissipierte Leistung wesentlich geringer. Oberhalb der kritischen Temperatur wird zusätzlich Leistung im Kanal dissipiert. Der Meßstrom von typischerweise  $I_{DS} = 100 \mu\text{A}$  durch den Kanal bewirkt eine maximale Verlustleistung von  $10 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ . Diese Heizleistung reicht nicht aus, um die beobachteten Effekte zu erklären. Würde diese durch ein Aufheizen der

Probe beeinflusst werden, müssten sie mit dem Meßstrom variieren. Eine Veränderung des Meßstromes zeigt jedoch keine Beeinflussung der beobachteten Effekte.

### Quasiteilcheninjektion

Eine Injektion von Quasiteilchen in den Kanal durch Tunneln von der Goldelektrode durch die Isolatorschicht bewirkt einen Nichtgleichgewichtszustand, der die Supraleitung unterdrücken kann [104]. Auch dieser Effekt kann nicht als Ursache für die Beeinflussung des Supraleiters durch die beiden remanenten Polarisationszustände  $\pm P_r$  bei  $U_G = 0$  dienen, da ohne anliegende Spannung am Isolator keine Quasiteilchen tunneln können. Die Isolationschicht der FSuFETs ist so dick (200-1600 nm), daß Tunneln wegen der exponentiellen Abnahme der Tunnelwahrscheinlichkeit mit der Isolatorstärke auch bei einer anliegenden Spannung ausgeschlossen werden kann. Relevante Tunnelströme werden nur bei einer Dicke von wenigen nm beobachtet. Außerdem ist der gemessene Leckstrom so gering, daß, selbst wenn es sich um einen Tunnelstrom handeln würde, die Dichte der injizierten Quasiteilchen in der Größenordnung von  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  liegen würde. Für eine Erklärung der gemessenen Effekte reicht diese Dichte der Quasiteilchen nicht aus [105,106].

### Piezoelektrizität

Alle ferroelektrischen Kristalle sind auch piezoelektrisch [79]. Eine mechanische Spannung, der ein Kristall unterworfen wird, ändert dessen elektrische Polarisation. Umgekehrt verursacht ein an den Kristall angelegtes elektrisches Feld eine mechanische Verzerrung. Diese Verzerrung könnte auf den supraleitenden Kanal übertragen werden. Die Transporteigenschaften des YBCO hängen von seiner mechanischen Verformung ab [31,107]. In Abbildung 4.3 ist die typische Dehnung eines PZT-Kristalls senkrecht ( $S_1$ ) und parallel ( $S_3$ ) zum angelegten Feld gezeigt [1]. Senkrecht zum Feld zieht sich der Kristall anfangs entlang der Neukurve zusammen und erreicht eine Sättigung. Im Remanenzpunkt bleibt eine remanente Verzerrung erhalten. Bei negativem E-Feld wird  $|S_1|$  kleiner, verschwindet bei  $-E_c$  und nimmt anschließend wieder zu. Die Verzerrungen für  $\pm P_r$  sind gleich. Die Kurve wird in der Literatur als Schmetterlingskurve bezeichnet.

Mannhart et al. [31] konnten zeigen, daß ihre beobachteten Modulationen der kritischen Stromdichte in einer *invertierten* SuFET-Struktur mit der Verzerrung der STO-Isolatorschicht korrelieren. Auch bei nicht piezoelektrischen Kristallen wie STO tritt eine Verzerrung in Abhängigkeit eines äußeren elektrischen Feldes auf. Dieser Effekt wird als Elektrostriktion

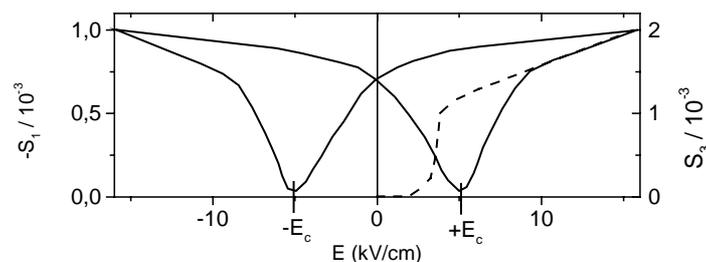


Abbildung 4.3: Dehnung  $S_3$  parallel zum angelegten Feld und Stauchung  $-S_1$  senkrecht zum Feld einer PZT-Keramik [1].

bezeichnet. Die Verzerrung ist proportional zum Quadrat der Feldstärke. Die Modulation der kritischen Stromdichte durch die Verzerrung des STO ist auch in dicken YBCO-Kanälen beobachtbar. Im Gegensatz dazu konnten Walkenhorst et al. [108,109] durch die Verwendung verschiedener Isolatormaterialien wie STO und CeO<sub>2</sub> mit unterschiedlichen Koppelfaktoren zwischen mechanischer Verzerrung und elektrischem Feld zeigen, daß die beobachteten Modulationen in *Standard* SuFETs mit der elektrischen Polarisation korrelieren. Da die Elektrostriktion proportional zum Quadrat des E-Feldes ist, kann sie nicht den Vorzeichenwechsel der relativen Änderung der Transporteigenschaften erklären, wie er bei Umkehrung der elektrischen Feldrichtung von Walkenhorst et al. [108], Mannhart et al. [31] und Auer et al. [35] in SuFET-Strukturen beobachtet wurde.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten FSuFET-Strukturen kann die piezoelektrische Verzerrung der PZT-Schicht nicht die unterschiedlichen Transporteigenschaften des Kanals bei  $\pm P_r$  erklären, denn die Schmetterlingskurve entspricht nicht der Form der Feldabhängigkeiten der Transporteigenschaften (Abbildungen 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.15 und 4.16), die vielmehr die P(E)-Hysteresekurve widerspiegeln. Ein piezoelektrischer Kristall wird senkrecht zum Feld für beide Polaritäten des Feldes komprimiert. Demnach dürften auch in FSuFETs entweder nur eine Erhöhung oder Erniedrigung der Eigenschaften  $R$ ,  $T_C$ , und  $j_C$  beobachtet werden. Alle drei relativen Änderungen der Transporteigenschaften haben jedoch einen Vorzeichenwechsel bei Umkehrung der Feldrichtung. Vermutlich ist ein Einfluß der Piezoelektrizität des PZT-Films mit einer Dicke von etwa 1  $\mu\text{m}$  auf den dünnen supraleitenden Kanal nicht beobachtbar, da die Verzerrung des YBCO-Films durch das dicke, unverzerrte STO-Substrat ( $d = 1 \text{ mm}$ ) verhindert wird [31].

## 4.2 Ultradünne YBCO-Filme

Entsprechend dem Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung konnten in dieser Arbeit nur an YBCO-Filmen dünner 20 nm Feldeffekte beobachtet werden. Im Vergleich zu dicken YBCO-Filmen ( $d > 100 \text{ nm}$ ) sind die Transporteigenschaften dieser Filme degradiert. Abbildung 4.4 zeigt Sprungtemperaturen von YBCO-Einzellagen unterschiedlicher Dicke, die auf STO-Substraten mit der IZM-Technik hergestellt wurden [110]. Die Übergangstemperaturen für Filme mit einer Dicke um 3 nm ( $T_C = 62 \text{ K}$ ) zeigen, daß mit dieser Technik bereits im Anfangsstadium des Wachstums zusammenhängende Filme wachsen. Reaktionen zwischen YBCO und STO scheinen daher unwahrscheinlich zu sein. Hochauflösende Rückstreuanalysen [111] ergaben, daß sich beim Wachstum von YBCO-Filmen auf STO-Substraten zunächst Blöcke der Höhe einer Elementarzelle (1,2 nm) bilden, die das Substrat nicht vollständig bedecken. Mit zunehmender Dicke wachsen diese Blöcke zunächst lateral zusammen, bis ab einem Bedeckungsgrad von ca. 90 % das Wachstum der zweiten Lage wieder mit der Höhe einer Elementarzelle beginnt. Dieses beobachtete Lagenwachstum ist auf eine geringe Fehlanpassung von ca. 1 % zwischen Film und Substrat zurückzuführen. Eine kritische Dicke von ca. 5 nm wurde gefunden [111], unterhalb der die Filme verspannt (pseudomorph) auf dem Substrat wachsen. Oberhalb dieser Dicke werden Versetzungen an der Grenzfläche Film / Substrat eingebaut. Die kritische Dicke ist von der Wahl der Depositionsparameter abhängig.

Wie Xi et al. [110] in einem „Körnermodell“ vorschlagen, rührt die reduzierte Qualität der Filme von Inhomogenitäten in den ultradünnen Filmen her. Bereiche mit günstigen supraleitenden Eigenschaften sind durch Korngrenzen mit degradierten Eigenschaften,

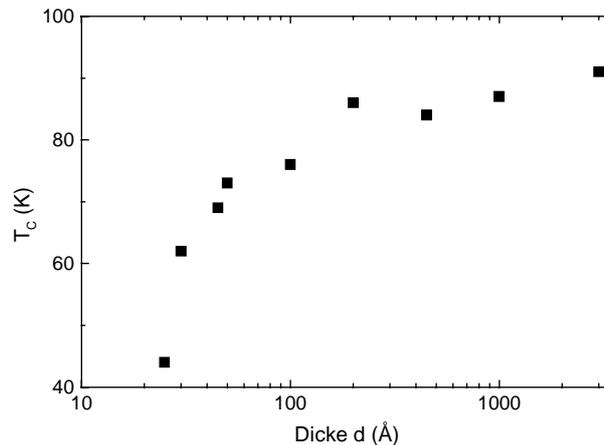


Abbildung 4.4: Dickenabhängigkeit der resistiv gemessenen Übergangstemperatur dünner YBCO-Filme, die mit der IZM-Technik auf (100)-STO-Substraten deponiert wurden [110].

beispielsweise wegen Sauerstoffdefizits, getrennt. Die Dicke, ab der kontinuierliche Filme wachsen, ist von den Wachstumsbedingungen, insbesondere von der Wahl des Substratmaterials und der Depositionstemperatur, abhängig.

Bei ultradünnen YBCO-Filmen in einer Heterostruktur mit einer sauerstoffundurchlässigen Deckschicht wie PZT ist die Sauerstoffbeladung beeinträchtigt. Daher muß der Sauerstoff an Stellen, an denen der YBCO-Film freiliegt - in den FSuFETs sind dies die Kontaktbänke - in den Film eintreten und entlang der a-b-Ebenen durch den Film diffundieren. Ist der Film pseudomorph gewachsen, wird die Sauerstoffbeladung wahrscheinlich durch seine Verspannung sehr stark behindert. Trotz langer Sauerstoffbeladungszeiten gelingt bei pseudomorphem Wachstum kaum, supraleitende Filme in Heterostrukturen herzustellen. Allgemein sind die Transporteigenschaften ultradünner Filme in Heterostrukturen schlechter als in Einzellagen vergleichbarer Dicke.

### 4.3 Transportmessungen an den YBCO-Kanälen

Im folgenden werden die Meßmethoden zur Untersuchung des Einflusses des elektrischen Feldes auf normal- und supraleitende Eigenschaften des Kanals beschrieben. Die verwendete Schaltung ist in Abbildung 4.5 skizziert. Die Gatespannung  $U_G$  wird über einen Kontakt an der Goldelektrode und einen Kontakt auf einer YBCO-Kontaktbank angelegt. Widerstandsmessungen am Kanal erfolgen mit der Vierpunktmethod. Die beiden Kontaktbänke des Kanals werden als Drain (D) und Source (S) und die Goldelektrode als Gate (G) bezeichnet. Bei der Bestimmung des Kanalwiderstandes  $R_{DS}$  wird ein Biasstrom von  $I_{DS} = 100 \mu A$  verwendet und die Spannung  $U_{DS}$ , die am Kanal abfällt, gemessen. Der Meßstrom liegt um mehrere Größenordnungen unter den gemessenen kritischen Strömen im supraleitenden Bereich. Um den Einfluß von Thermospannungen auszuschließen, wird die Stromrichtung bei der Messung umgepolt und über die beiden Widerstandswerte gemittelt. Die Temperatur, ab der keine Spannung am Kanal abfällt, wird als kritische Temperatur  $T_C$  bezeichnet.

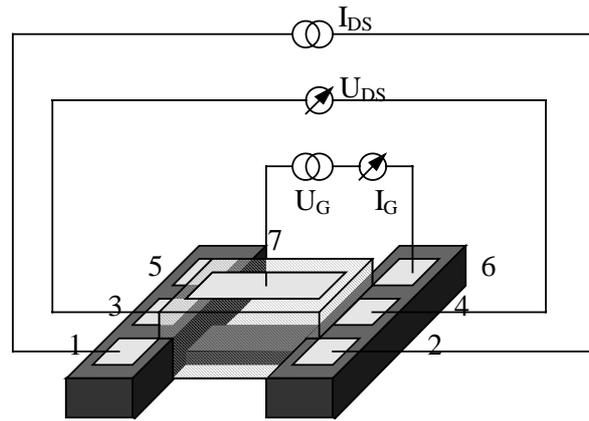


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der elektrischen Meßanschlüsse an einen FSuFET. Die Kontakte 1, 3, und 5 befinden sich auf der Sourceelektrode. Kontakt 5 dient als Ersatzkontakt. Die Kontakte 2, 4 und 6 sind auf der Drainelektrode. Kontakt 6 bildet den Gegenkontakt zum Gatekontakt 7.

Zur Bestimmung der kritischen Stromdichte  $j_C$  wird unterhalb der kritischen Temperatur der Meßstrom langsam erhöht und die am Kanal abfallende Spannung mit einem Nanovoltmeter gemessen. Als Feldstärkekriterium für  $j_C$  wird  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  verwendet. Der  $I_{DS} / U_{DS}$ -Verlauf ist unabhängig von der Richtung des Meßstromes.

Während den Messungen kann mit einem Elektrometer die Gatespannung angelegt werden, ohne daß die Meßwerte durch Leckströme beeinflusst werden, da der Strom durch den Isolator  $I_G$  mit maximal  $10 \text{ nA}$  um mindestens drei Größenordnungen kleiner als der Meßstrom ist.

#### 4.4 Kritische Temperatur und kritische Stromdichte der YBCO-Kanäle

In diesem Abschnitt werden die Dickenabhängigkeiten der Eigenschaften der YBCO-Kanäle in den FSuFET-Strukturen ohne angelegte Gatespannung  $U_G$  vorgestellt. Messungen an Strukturen mit und ohne STO-Pufferschicht wurden durchgeführt.

In Abbildung 4.6 ist die Dickenabhängigkeit der kritischen Temperatur dargestellt. Man erkennt, daß  $100 \text{ nm}$  dicke YBCO-Kanäle Sprungtemperaturen von über  $80 \text{ K}$  besitzen. Dieses Ergebnis ist unabhängig davon, ob eine Pufferschicht verwendet wird oder nicht. Sprungtemperaturen um  $90 \text{ K}$  werden nicht erreicht, da die vollständige Bedeckung des Kanals mit einer Isolatorschicht die Transporteigenschaften offensichtlich beeinflusst. Die Ursache ist nicht genau geklärt. Möglicherweise weisen die YBCO-Filme ein Sauerstoffdefizit auf, da die Sauerstoffbeladung durch die Deckschicht stark behindert wird. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Sprungtemperatur ab. Diese Abnahme ist für Strukturen ohne Pufferschicht stärker ausgeprägt. Es ist nicht gelungen, supraleitende YBCO-Kanäle dünner als  $20 \text{ nm}$  ohne Pufferschicht herzustellen. Die  $T_C$ -Werte der Kanäle ohne Pufferschicht weisen eine starke Streuung auf, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Schädigung der Kanäle durch die Reaktion an der Grenzschicht PZT / YBCO unterschiedlich stark ausgeprägt ist (vergleiche Abschnitt 3.5.2), weil die verglichenen Kanäle nicht exakt gleichen Temperprozessen unterzogen wurden.

Die Sprungtemperaturen der YBCO-Kanäle liegen für Strukturen mit Pufferschicht bei gleicher Schichtdicke tendenziell höher, und die Streuung der Werte ist geringer. Offensichtlich wird durch die Pufferschicht die Degradation von YBCO während des Temperprozesses an der Grenzschicht PZT / YBCO unterdrückt. Mit Pufferschicht ist es gelungen, supraleitende Kanäle einer Dicke von 7 nm herzustellen. Bei dieser Dicke liegen die kritischen Temperaturen bei 30-40 K. Wird die Dicke von 7 nm geringfügig unterschritten, ist keine Supraleitung mehr meßbar, und der Widerstand des Kanals steigt sprunghaft auf Werte über 100 kΩ bei 4,2 K an. Dies legt den Schluß nahe, daß die kritische Dicke für pseudomorphes Wachstum bei den hier verwendeten Depositionsbedingungen bei ca. 7 nm liegt.

Exemplarisch sind in Abbildung 4.7  $R_{DS}(T)$ -Kurven eines 8,8 nm dicken Kanals mit Pufferschicht und eines 20 nm dicken Kanals ohne Pufferschicht gezeigt. Die kritischen Temperaturen liegen bei 35 K bzw. bei 12 K. Die Form der Kurven oberhalb  $T_C$  weicht vom linearen Verhalten des Transportstromes entlang der a-b-Ebenen in (001) orientierten YBCO-Filmen ab. YBCO-Einkristalle besitzen eine Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Form  $\rho_{ab} = \rho_{KG} + c T$ . Hierbei ist  $\rho_{KG}$  der spezifische Widerstand der Korngrenzen und  $c$  eine Konstante. Bei einem Verhältnis der Widerstände bei 300 K und 100 K von  $\rho(300) / \rho(100) = 3$ , ist der Korngrenzenwiderstand  $\rho_{KG} = 0$  [112]. Das Widerstandsverhältnis der in dieser Arbeit diskutierten YBCO-Kanäle von  $\rho(300) / \rho(100) = 1,7$  deutet auf eine große Zahl an Korngrenzen in den Kanälen hin. Außerdem ist der Übergang zur Supraleitung stark abgerundet. Eine mögliche Ursache hierfür sind Fluktuationen in der quasizweidimensionalen Struktur des Kanals, die bereits oberhalb der kritischen Temperatur zur Bildung von Cooper-Paaren führen [112].

In Abbildung 4.8 ist die Abhängigkeit der kritischen Stromdichte bei  $T = 4,2$  K von der Dicke der Kanäle gezeigt. Analog zur kritischen Temperatur werden bei 100 nm dicken Filmen mit und ohne Pufferschicht die höchsten Werte mit  $j_c = 8 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> erreicht. Auch diese Werte bleibt deutlich unter denen für vergleichbare YBCO-Einzellagen. Die Abnahme der kritischen Stromdichte mit abnehmender Dicke ist für Strukturen ohne Pufferschicht deutlicher ausgeprägt. Bei 20 nm werden ohne Pufferschicht  $j_c$ -Werte von  $2 \times 10^3$  bis  $1 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> erreicht. Mit Pufferschicht werden bei 7-8 nm Werte zwischen  $1 \times 10^4$  und  $2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> erzielt. Auf Mechanismen, die den Transportstrom der supraleitenden Kanäle begrenzen, wird in Abschnitt 4.5.2 im Zusammenhang mit den Feldeffekten eingegangen.

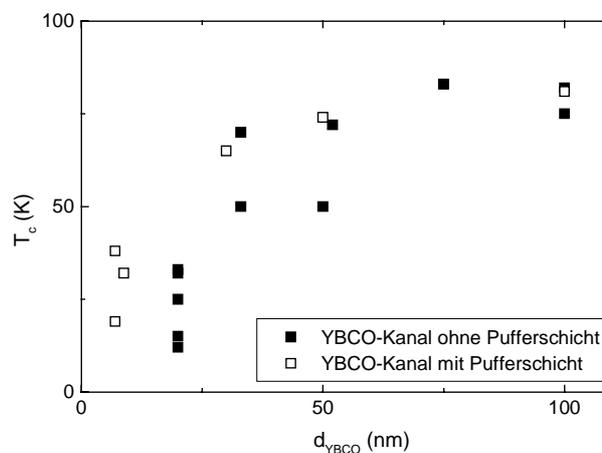


Abbildung 4.6: Dickenabhängigkeit der kritischen Temperatur der YBCO-Kanäle in FSuFET-Strukturen. Dargestellt sind Werte für Strukturen mit und ohne 20 nm dicker Pufferschicht.

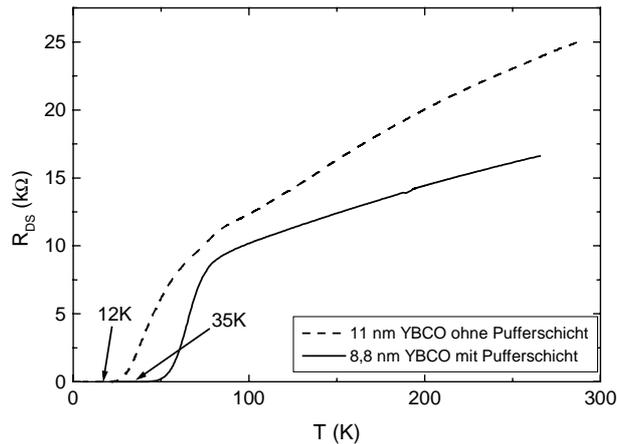


Abbildung 4.7:  $R_{DS}(T)$ -Kurven eines 8,8 nm dicken YBCO-Kanals in einer FSuFET-Struktur mit STO-Pufferschicht und eines 20 nm dicken Kanals in einer FSuFET-Struktur ohne Pufferschicht.

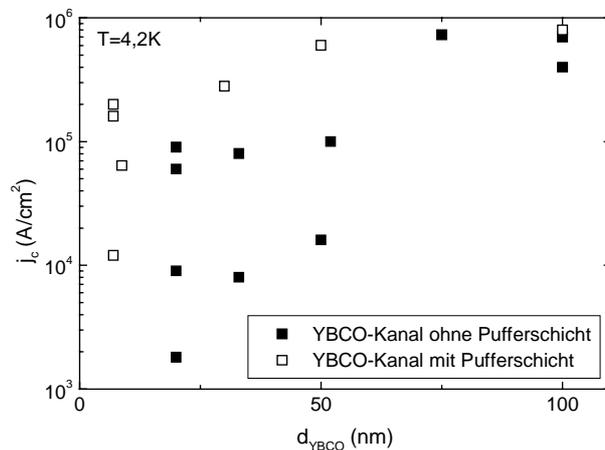


Abbildung 4.8: Dickenabhängigkeit der kritischen Stromdichte bei  $T = 4,2$  K der YBCO-Kanäle in FSuFET-Strukturen. Dargestellt sind Werte für Strukturen mit und ohne Pufferschicht.

## 4.5 Beobachtete Feldeffekte

Die elektrischen Eigenschaften von YBCO-Filmen in FSuFET-Strukturen werden durch die elektrischen Ladungen beeinflusst, die aufgrund der Polarisation des PZT induziert werden. Ladungseffekte auf die normal- und supraleitenden Zustände wurden nur an YBCO-Kanälen, die nicht dicker als 20 nm waren, beobachtet (vergleiche Abschnitt 4.5.4). Im folgenden werden die beobachteten Modulationen des Widerstandes (4.5.1), der kritischen Temperatur (4.5.2) und der kritischen Stromdichte (4.5.3) exemplarisch an einem FSuFET mit einem 8,8 nm dicken Kanal mit Pufferschicht und an zwei FSuFETs mit einem 11 nm bzw. einem 20 nm dicken YBCO-Kanal ohne Pufferschicht diskutiert. Der 11 nm dicke Kanal ist bei 4,2 K nicht supraleitend. In Abschnitt 4.5.4 wird ein Überblick über die Dickenabhängigkeiten der Effekte gegeben.

### 4.5.1 Modulation des Widerstands

#### FSuFET mit Pufferschicht

Abbildung 4.9 zeigt die Abhängigkeit des Kanalwiderstands  $R_{DS}$  bei 100 K von der angelegten Gatespannung  $U_G$  eines 8,8 nm dicken YBCO-Kanals in einer FSuFET-Struktur mit Pufferschicht. Die ferroelektrische Hysteresekurve des PZT wird deutlich widerspiegelt. Bei mehrmaligem Durchlaufen des Spannungsbereiches sind die  $R_{DS}(U_G)$ -Kurven deckungsgleich. Der Widerstand ist bei  $U_G = 0$  für den Polarisationszustand  $+P_r$  höher als für  $-P_r$ . Die Beobachtung steht im Einklang mit der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung und dem Modell der Lochleitung in YBCO. Im Zustand  $+P_r$  ist der Kanal negativ aufgeladen. Dadurch wird die Ladungsträgerdichte des Lochleiters YBCO reduziert, und der Widerstand  $R_{DS}$  steigt. Der obere und untere, näherungsweise lineare Sättigungsast der  $R_{DS}(U_G)$ -Kurve reflektiert die linear mit dem Feld wachsende induzierte Polarisation des PZT. Die beiden Sprünge der Kurve bei  $\pm U_{G,C} = \pm E_C d_{\text{Isolator}}$  werden durch die Umpolung der spontanen Polarisation hervorgerufen. Die Widerstandsänderung durch das Umpolen der spontanen Polarisation ist wesentlich größer als die durch die feldinduzierte Polarisation hervorgerufene denn die remanente Polarisation  $P_r$  ist größer als  $\epsilon \epsilon_0 E$ , da das E-Feld durch den elektrischen Durchbruch begrenzt ist.

Die Kurve wurde bei einer Temperatur  $T = 100$  K aufgenommen, die eine quantitative Auswertung der Messung ermöglicht, denn die relative Widerstandsänderung hängt neben der relativen Ladungsträgerdichteänderung auch von der Temperatur ab. In der Nähe der Sprungtemperatur  $T_C = 35$  K zeigt die Temperaturabhängigkeit eine Singularität, die durch die Verschiebung der Sprungtemperatur durch die Polarisation hervorgerufen wird. Um die Abhängigkeit von  $\Delta n / n_0$  zu untersuchen, wurde deshalb ein Temperaturbereich gewählt, in dem  $\Delta R_{DS} / R_{DS}$  temperaturunabhängig ist. Untersuchungen an nichtferroelektrischen SuFETs ergaben, daß die relative Widerstandsänderung bei Temperaturen um 100 K nicht mehr von der Temperatur abhängt und damit der Einfluß der Singularität ausgeschlossen ist [35].

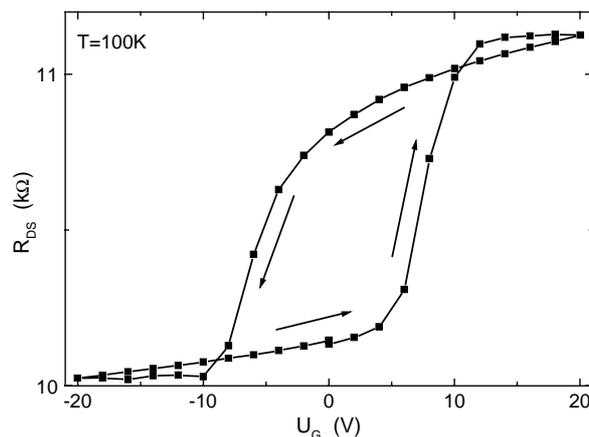


Abbildung 4.9:  $R_{DS}(U_G)$ -Charakteristik eines 8,8 nm dicken YBCO-Kanals in einer FSuFET-Struktur mit Pufferschicht bei 100 K. Die Kurve wurde in der durch die Pfeile gekennzeichneten Richtung durchlaufen.

Die maximale beobachtete Modulation des Widerstandes ist wegen der größeren Polarisation des PZT mit 11% deutlich höher als bei gleicher Schichtdicke in SuFETs mit STO-Isolatorschicht. Dies ist zwar ein deutlicher Effekt, er ist aber nicht mit Effekten in Halbleiterbauelementen vergleichbar, in denen aufgrund der niedrigen Ladungsträgerdichte der Kanalwiderstand über elf Größenordnungen verändert werden kann [113]. Beispielsweise haben Silizium und

Galiumarsenid bei Raumtemperatur Ladungsträgerdichten in der Größenordnung von  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $10^6 \text{ cm}^{-3}$ , während die des YBCO bei  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  liegt.

### Bestimmung der Ladungsträgerdichte im Kanals

Aus der beobachteten Abhängigkeit des Widerstands von der Polarisation läßt sich die Ladungsträgerdichte des Kanals berechnen. Die Polarisation induziert eine relative Änderung der Ladungsträgerdichte  $\Delta n / n_0$ . Mit der Näherung, daß die elektrische Leitfähigkeit des Materials proportional zur Ladungsträgerdichte ist, ergibt sich eine reziproke Proportionalität des Kanalwiderstandes zu  $n = n_0 + \Delta n$ :

$$R_{DS} \propto \frac{1}{n_0 + \Delta n} \quad (4.13)$$

$n_0$ : ursprüngliche Ladungsträgerdichte,

$\Delta n$ : induzierte Ladungsträgerdichte, gemittelt über die Kanaldicke.

Für kleine Änderungen der Ladungsträgerdichte ergibt sich daraus eine relative Widerstandsänderung

$$\frac{\Delta R_{DS}}{R_{DS}} = -\frac{\Delta n}{n_0}. \quad (4.14)$$

Dieser Zusammenhang wurde experimentell in SuFET-Strukturen gefunden [28,29].

Die elektrische Polarisation des PZT kann modellhaft durch  $P(E) = \epsilon\epsilon_0 E \pm P_r$  beschrieben werden. Für  $U_G$  im Sättigungsbereich ergibt sich mit den Gleichungen (4.2) und (4.14):

$$\frac{R_{DS}(U_G)}{R_{DS}(\pm P_r)} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{nedt} U_G + 1 \quad (4.15)$$

und für die beiden Kanalwiderstände  $R_{DS}(\pm P_r)$  bei  $U_G = 0$  gilt:

$$\frac{R_{DS}(+P_r)}{R_{DS}(-P_r)} = \frac{\Delta P}{ned} + 1 \quad (4.16)$$

e: Elementarladung,  
d: Kanaldicke,  
t: PZT-Isolatordicke,  
 $\Delta P = +P_r + |P_r|$ .

Bei einem idealen Kanal sollten die berechneten Ladungsträgerdichten, die sich aus den beiden linearen Bereichen und aus den beiden remanenten Werten bei  $U_G = 0$  ergeben, gleich sein. Dies ist beim untersuchten FSuFET nicht der Fall. Für die feldinduzierte Polarisation bei positiver und negativer remanenter Polarisation ergeben sich  $n(+P_r) = 1,6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  und  $n(-P_r) = 3,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Aus der Änderung des Widerstandes durch Umpolen erhält man  $n(\Delta P) = 5,0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Die Werte sind in Übereinstimmung mit Ladungsträgerdichten für YBCO, die durch andere Meßmethoden bestimmt wurden und im Bereich  $2\text{-}6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  liegen [98,99]. Diese Übereinstimmung ist ein weiteres Indiz dafür, daß die hier beobachteten Modulationen auf feldinduzierte Ladungseffekte zurückzuführen sind. Die Ursache für die Diskrepanz zwischen den drei gemessenen Modulationen ist nicht bekannt. Als mögliche Ursache kommen Störstellen an der PZT / YBCO-Grenzschicht in Frage, die freie Ladungsträger einfangen. Diese können somit nicht mehr am elektrischen Transport teilnehmen. Die Einfangwahrscheinlichkeit könnte von der Polarität des PZT und vom angelegten Feld abhängen.

### FSuFET ohne Pufferschicht

In den Abbildungen 4.10 und 4.11 werden exemplarisch Widerstandsmodulationen in FSuFETs ohne Pufferschicht gezeigt. Die Messungen in Abbildung 4.10 wurde an einem 11 nm dicken, bei 4,2 K nicht supraleitenden Kanal durchgeführt. Die zweite Messung ist von einem 20 nm dicken Kanal mit einer kritischen Temperatur von 12 K. Diese Messung wurde bei 100 K durchgeführt. Auch diese Kurven spiegeln die ferroelektrische Hysterese des PZT wider. Zwei lineare Äste entsprechend der feldinduzierten Polarisation, und ein Sprung durch das Umpolen der spontanen Polarisation sind erkennbar. Auffällig ist, daß die relative Änderung des Widerstandes des 11 nm Kanals mit 19 % größer als die des 8,8 nm dicken Kanals mit Pufferschicht ist. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Ladungsträgerdichte des Kanals ohne Pufferschicht kleiner ist. Auch bei diesem Kanal sind die aus den beiden linearen Ästen und aus den beiden remanenten Werten bei  $U_G = 0$  berechneten Ladungsträgerdichten nicht einheitlich. Es ergeben sich  $n(+P_r) = 1,0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n(-P_r) = 1,8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  und  $n(\Delta P) = 2,6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Ebenso sind bei diesen FSuFET die Werte

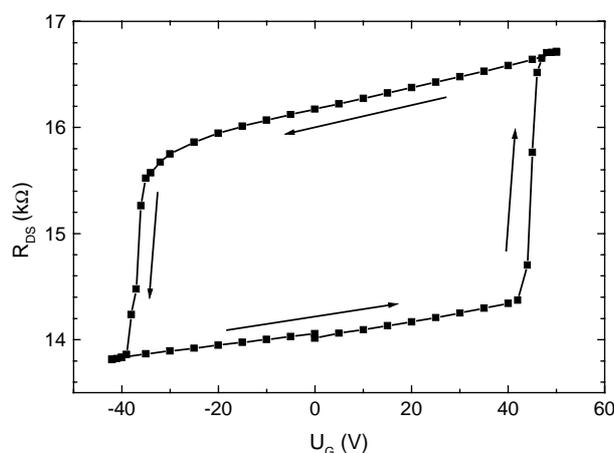


Abbildung 4.10:  $R_{DS}(U_G)$ -Charakteristik eines 11 nm dicken YBCO-Kanals in einer FSuFET-Struktur ohne Pufferschicht gemessen bei 4,2 K. Der Kanal ist bei 4,2 K nicht supraleitend.

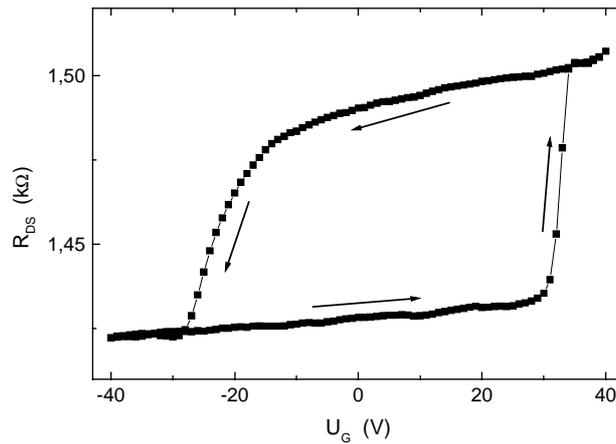


Abbildung 4.11:  $R_{DS}(U_G)$ -Charakteristik eines 20 nm dicken YBCO-Kanals in einer FSuFET-Struktur ohne Pufferschicht gemessen bei 100 K. Der Kanal hat eine Sprungtemperatur von  $T_C = 12$  K.

für die feldinduzierte Polarisation kleiner als die für die Umpolung der spontanen Polarisation. Daher ist zu vermuten, daß die Ursache für die Diskrepanz bei allen FSuFET-Strukturen gleich ist. Die reduzierte Ladungsträgerdichte gegenüber Kanälen mit Pufferschicht ist möglicherweise auf die beobachtete Reaktion an der Grenzfläche PZT / YBCO während des Temperprozesses zurückzuführen. Die Reaktion ist vermutlich die Ursache dafür, daß der 11 nm dicke Kanal nicht supraleitend ist.

Die am 20 nm dicken Kanal ermittelte Ladungsträgerdichte mit  $n(+P_r) = 1,4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n(-P_r) = 3,4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  und  $n(\Delta P_r) = 4,4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ist ebenfalls kleiner als die des Kanals mit Pufferschicht. Dieser Kanal ist vermutlich von der Degradation weniger betroffen als der 11 nm dicke. Dies drückt sich in der höheren Ladungsträgerdichte und der kritischen Temperatur von 12 K aus.

## 4.5.2 Modulation der Sprungtemperatur

### FSuFET mit Pufferschicht

Die Modulation der kritischen Temperatur durch die anliegende Gatespannung im 8,8 nm dicken Kanal ist in Abbildung 4.12 dargestellt. In diesem Zusammenhang spiegelt sich ebenfalls die ferroelektrische Hysterese wider. Eine positive Polarisation, d.h. eine Erniedrigung der Ladungsträgerdichte, führt zu einer Erniedrigung der Sprungtemperatur des YBCO-Kanals. Man erkennt wiederum zwei lineare Äste, hervorgerufen durch die feldinduzierte Polarisation des PZT. Die Steigung der Sättigungsäste ist im Bereich positiver remanenter Polarisation  $+P_r$  größer als im Bereich mit negativer remanenter Polarisation  $-P_r$ . Der Umorientierungsprozeß der spontanen Polarisation verursacht bei Erreichen der Koerzitivfeldstärke eine sprunghafte Änderung der kritischen Temperatur  $T_C$ . Die gesamte beobachtete  $T_C$ -Verschiebung beträgt  $T_C(-U_{\max}) - T_C(+U_{\max}) \approx 1$  K bei einem  $T_C$  von etwa 35 K. In Au / PZT / YBCO-Heterostrukturen ohne Pufferschicht, die durch Laserablation hergestellt wurden, konnten bisher keine vergleichbaren hysteretischen Abhängigkeiten der kritischen Temperatur von der Gatespannung beobachtet werden [20-22,114].

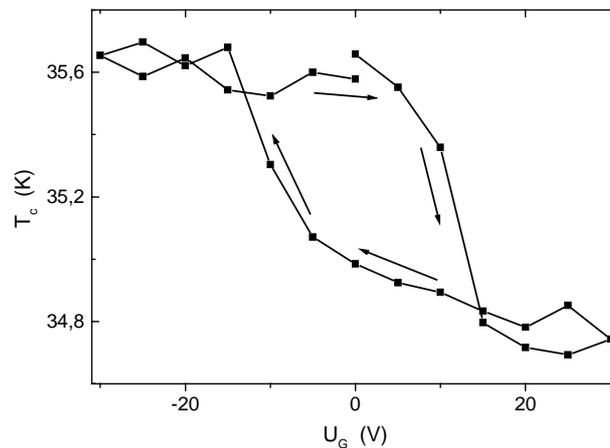


Abbildung 4.12: Durch ferroelektrische Polarisierung hervorgerufene  $T_C$ -Verschiebung im 8,8 nm dicken YBCO-Kanal.

Aus der gemessenen  $T_C$ -Modulation kann gefolgert werden, daß durch die Polarisierung der Isolatorschicht die Ladungsträgerdichte im gesamten Kanal beeinflusst wird. Bei der resistiven  $T_C$ -Messung reicht ein supraleitender Pfad aus, damit am Kanal keine Spannung abfällt. Wenn das elektrische Feld und die Ladungsträgerdichteänderung auf den obersten Bereich des Kanals beschränkt wäre, wie durch die Näherungslösung (4.7) angegeben, würden die darunter liegenden Bereiche des Kanals unbeeinflusst bleiben. Bei einer Erniedrigung der Ladungsträgerdichte würde zwar die kritische Temperatur der obersten Lage reduziert werden, jedoch könnte der elektrische Strom im unteren Bereich immer noch verlustfrei fließen. Eine Erniedrigung der kritischen Temperatur wäre nach dieser Überlegung nicht beobachtbar. Da jedoch eine solche Erniedrigung gemessen wurde, kann geschlossen werden, daß die Ladungsträgerdichte des gesamten Kanals beeinflusst wird. Eine Erhöhung des  $T_C$  kann unabhängig von der Verteilung der induzierten Ladungsträger  $\Delta n(z)$  gemessen werden.

Der Einfluß der durch die PZT-Polarisation hervorgerufenen Ladungsträgerdichteänderung auf die Sprungtemperatur des YBCO-Kanals kann anhand des Phasendiagrammes für Hochtemperatursupraleiter [115,116] diskutiert werden. Die Phase der Kuprate hängt von der Temperatur und der Zahl der Löcher in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ab. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 4.13 dargestellt. Unterhalb einer bestimmten Dichte sind die Löcher stark lokalisiert. Bis zur Neeltemperatur  $T_N$  sind die Kuprate isolierende Antiferromagnete. Mit steigender Dotierung wird das Material supraleitend mit einer von der Ladungsträgerdichte abhängigen Sprungtemperatur. Bei optimaler Dotierung erreicht  $T_C$  sein Maximum. In  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  wird die optimale Dotierung bei  $x = 6,96$  erreicht. Eine weitere Erhöhung der Dotierung, beispielsweise durch Ersetzen von Y durch Ca, führt zu einer Erniedrigung der  $T_C$ -Werte.

Auch in elektrischen Feldeffektexperimenten wird die Dotierung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen variiert. Dies kann als Bewegung entlang der  $T_C$ -Linie im Phasendiagramm interpretiert werden. Eine positive Polarisierung bewirkt eine Reduzierung der Zahl der Ladungsträger in YBCO und umgekehrt. Am 8,8 nm dicken Kanal wird bei Anreicherung von Ladungsträgern eine  $T_C$ -Erhöhung beobachtet. Der Vergleich mit dem Phasendiagramm deutet deshalb auf eine Unterdotierung des Kanals hin. Bei optimaler Dotierung wäre wegen des Plateaus im

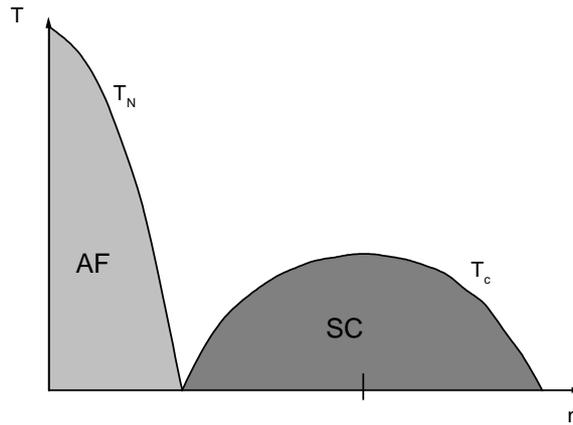


Abbildung 4.13: Phasendiagramm der Hochtemperatursupraleiter [115,116].

Phasendiagramm nahezu kein Effekt zu beobachten. Eine starke Überdotierung durch die zusätzlichen Ladungsträger würde sogar zu einer  $T_C$ -Erniedrigung führen.

Aus elektrischen Feldeffektmessungen an YBCO in SuFET-Strukturen mit STO-Isolator ist bekannt, daß die relative  $T_C$ -Verschiebung proportional zur relativen Ladungsträgerdichteänderung ist [27,29]:

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = \beta \frac{\Delta n}{n_0}. \quad (4.17)$$

In frühen Feldeffektmessungen wurden Proportionalitätsfaktoren  $\beta$  kleiner 1 gefunden [100], die durch eine Anhäufung von Störstellen an der Grenzschicht YBCO / Isolator erklärt wurden. Die Störstellen führen zu einer Reduzierung des  $T_C$  in der Grenzschicht. Der Einfluß des Feldes auf die kritische Temperatur ist in der Grenzschicht nach Gleichung (4.7) am größten. Damit ist der Effekt der Grenzschicht nicht meßbar, da sie durch die tieferen Lagen mit höherem  $T_C$ , die relativ wenig beeinflußt werden, kurzgeschlossen ist. Diese Überlegungen werden durch theoretische Berechnungen unterstützt. Kechiantz [100] konnte durch eine Auswertung der Ginzburg-Landau-Gleichung für den Ordnungsparameter  $\Psi$  zeigen, daß sich eine Unterdrückung der  $T_C$ -Modulation durch ein geringes Sauerstoffdefizit in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen nahe der Grenzschicht ergibt. Der Autor sagt wesentlich größere Effekte in Kanälen voraus, die einen homogenen Sauerstoffanteil besitzen. In der Tat wurden Modulationen mit  $\beta = 1$  experimentell gefunden [27]. Werte für  $\beta$  um 2 bis 3 wurden für vermutlich weak link dominierte YBCO-Kanäle veröffentlicht [29].

Eine exakte Bestimmung des Proportionalitätsfaktors  $\beta$  ist in dieser Arbeit aufgrund der ungenauen Kenntnis der Ladungsträgerdichte nicht möglich.  $\beta$  kann jedoch kleiner 1 angenommen werden. Da die relative Widerstandsänderung  $\Delta R_{DS} / R_{DS}$  nach Gleichung (4.14) proportional zur relativen Ladungsträgerdichteänderung  $\Delta n / n_0$  ist, ergibt ein Vergleich der maximalen  $T_C$ -Verschiebung mit der maximalen Widerstandsänderung bei 100 K ein  $\beta$  von etwa 0,25. Vergleiche der linearen Bereiche und der Werte bei  $U_G = 0$  der beiden Kurven führen zu ähnlichen Ergebnissen mit Werten zwischen 0,12 und 0,24. Die wahrscheinliche Ursache für diesen geringen Proportionalitätsfaktor ist die Unterdrückung der Modulation durch eine degradierte Grenzschicht.

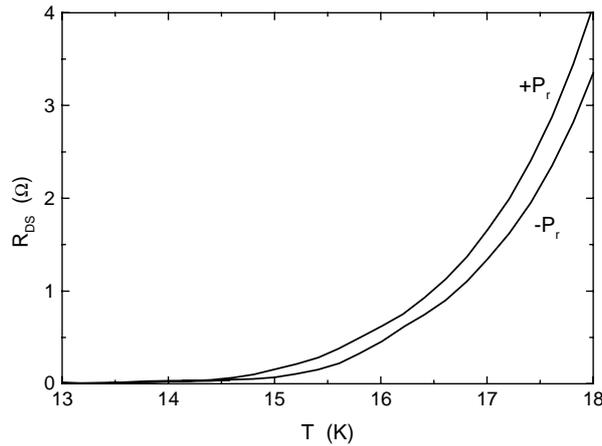


Abbildung 4.14:  $R_{DS}(T)$ -Charakteristiken des 20 nm dicken YBCO-Kanals ohne Pufferschicht in den beiden remanenten Polarisationszuständen  $\pm P_r$ . Eine Verschiebung der Übergangstemperatur von  $\Delta T_C \approx 0,3$  K ist erkennbar.

### FSuFET ohne Pufferschicht

Am 20 nm dicken Kanal konnte in der  $T_C(U_G)$ -Kurve keine eindeutige Widerspiegelung der ferroelektrischen Hysterese gefunden werden. In Abbildung 4.14 sind die Übergangskurven für die beiden remanenten Polarisationszustände gezeigt. Eine Verschiebung der Sprungtemperatur um 0,3 K ist erkennbar. Ein Einfluß der feldinduzierten Polarisation auf die Sprungtemperatur ist aufgrund des geringen Effekts und der Schwankung der Meßpunkte von etwa 0,1 K nicht eindeutig nachweisbar. Ein Vergleich der  $T_C$ -Verschiebung bei  $U_G = 0$  mit den Widerstandswerten bei  $\pm P_r$  ergibt einen Proportionalitätsfaktor  $\beta = 0,5$ . Durch die Unsicherheit dieses Wertes aufgrund der geringen  $T_C$ -Verschiebung können jedoch keine Rückschlüsse auf die Abhängigkeit der kritischen Temperatur von der Ladungsträgerdichte gezogen werden .

### 4.5.3 Modulation der kritischen Stromdichte

#### FSuFET mit Pufferschicht

In Abbildung 4.15 ist die  $j_c(U_G)$ -Charakteristik des 8,8 nm dicken Kanals bei 4,2 K gezeigt, die ebenfalls die ferroelektrische Hysteresekurve widerspiegelt. Eine Erniedrigung der Ladungsträgerdichte bei positiver Polarisation des Ferroelektrikums führt zu einer Erniedrigung des kritischen Stroms. In dieser Charakteristik sind ebenfalls zwei lineare Äste entsprechend der feldinduzierten Polarisation und zwei Sprünge bei der Koerzitivfeldstärke erkennbar. Die maximale Modulation beträgt 17 %. Im Gegensatz zu den  $R_{DS}(U_G)$ - und  $T_C(U_G)$ -Charakteristiken haben die beiden linearen Bereiche eine vergleichbare Steigung. Messungen an SuFET-Strukturen ergeben einen linearen Zusammenhang zwischen relativer  $j_c$ -Änderung und relativer Ladungsträgerdichteänderung [27]:

$$\frac{\Delta j_c}{j_c} = \gamma \frac{\Delta n}{n} . \quad (4.18)$$

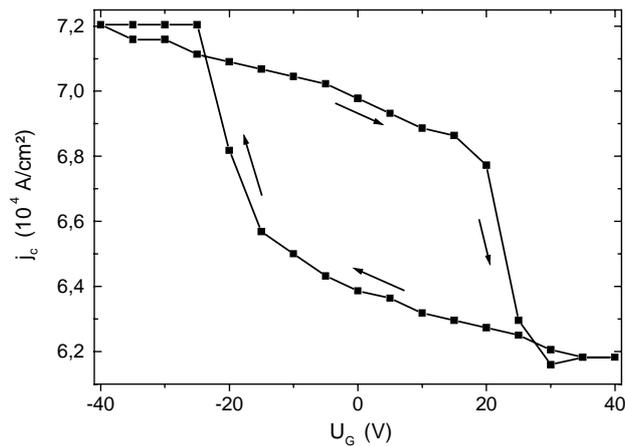


Abbildung 4.15:  $J_c(U_G)$ -Charakteristik des 8,8 nm dicken YBCO-Kanals mit Pufferschicht gemessen bei 4,2 K.

Der Proportionalitätsfaktor  $\gamma$  lag bei den SuFET-Strukturen bei etwa 3 [29,108], d.h. der Feldeffekt ist bei der kritischen Stromdichte am stärksten ausgeprägt. Aus den Meßdaten der FSuFETs läßt sich  $\gamma$  aus den gleichen Gründen wie  $\beta$  nicht exakt bestimmen. Ein Vergleich der maximalen  $j_c$ -Verschiebung mit der maximalen Widerstandsänderung ergibt  $\gamma \approx 1,6$ . Ein Vergleich der linearen Äste und der remanenten Werte ergibt Werte zwischen 0,9 und 1,5. Auch bei den FSuFETs ist der Feldeffekt auf die kritische Stromdichte am stärksten ausgeprägt, der Unterschied zum Effekt auf den normalleitenden Widerstand ist jedoch nicht so groß wie bei den SuFETs.

In der Literatur werden verschiedene Modelle zur Erklärung des Einflusses des elektrischen Feldes auf die kritische Stromdichte diskutiert. In weak link dominierten Supraleitern wird der Transportstrom durch die schwache Kopplung des supraleitenden Ordnungsparameters an Korngrenzen begrenzt. Das äußere elektrische Feld beeinflusst die Kopplung durch eine Änderung der Ladungsträgerdichte und moduliert die kritische Stromdichte. Gegen diese Interpretation spricht die in [27] beobachtete Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte in den SuFETs, die deutlich schwächer als die von weak links ist. Daher ist die Erklärung der Feldeffekte durch die Existenz von weak links unwahrscheinlich [27,31].

Eine Modellvorstellung von Walkenhorst et al. [108] beruht auf Fluktuationen in ultradünnen Supraleiterfilmen. Bei den ultradünnen Kanälen handelt es sich nach dieser Vorstellung um quasizweidimensionale Systeme, in denen thermische Fluktuationen eine beträchtliche Rolle spielen. Nach Kosterlitz und Thouless [118] bzw. Halperin und Nelson [119] entstehen durch thermische Fluktuationen in diesem System auch ohne äußeres Magnetfeld Flußschläuche. Oberhalb einer Übergangstemperatur  $T_{KT} \approx 35$  K können diese Vortices frei existieren, unterhalb dieser Kosterlitz-Thouless-Temperatur können nur gebundene Vortex-Antivortex-Paare erzeugt werden. Die Messung der kritischen Stromdichte erfolgte unterhalb von  $T_{KT}$  bei 4,2 K. Bei dieser Temperatur können unter dem Einfluß eines Transportstromes Vortex-Antivortex-Paare dissoziiert werden, die zur Dissipation beitragen. Ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst in diesem Modell die Bindungsenergie dieser Paare und moduliert somit die kritische Stromdichte. Nach dieser Vorstellung müßte ein Sprung des Exponenten in der  $I_{DS}(U_{DS})$ -Abhängigkeit  $I_{DS} \propto U_{DS}^\alpha$  von  $\alpha = 3$  auf 1 bei der Kosterlitz-Thouless-Temperatur  $T_{KT}$  auftreten. Dieser Sprung konnte bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden [108].

Die Idee des feldinduzierten Depinnings der Flußschläuche geht auf Mannhart et al. zurück [117]. Die Energiebarriere für das Pinning entsteht durch die Unterdrückung des supraleitenden Ordnungsparameters am Ort kristallographischer Störungen. Die Höhe der Energiebarriere ist eine Funktion des Ordnungsparameters und damit von der Ladungsträgerdichte abhängig:  $U_{\text{pin}} = f(|\Psi|^2) = f(n)$ . Die Ausdehnung der Flußschläuche, die Londoneindringtiefe  $\lambda$ , ist von  $n_s$  abhängig:  $\lambda = (\hbar^2 / 4m\mu_0 n_s e^2)^{1/2}$ . Da der ultradünne YBCO-Kanal vermutlich eine gestörte Oberfläche an der Grenze zum Isolator aufweist, ist dort der wesentliche Teil der Pinningzentren für die Vortexbewegung lokalisiert. Das äußere elektrische Feld beeinflusst diesen Bereich im besonderen Maße. Somit liefert das Depinningmodell eine mögliche Erklärung für ausgeprägte Feldeffekte bezüglich der kritischen Stromdichte. Der im Vergleich zu den SuFET-Messungen kleine Proportionalitätsfaktor  $\gamma$  könnte auf die durch die Herstellungsmethode bedingte unterschiedliche Mikrostruktur der Kanäle in den FSuFETs und den SuFETs zurückgeführt werden. Die Kanäle in den FSuFETs wurden durch IZM-Sputtern hergestellt, während die SuFETs mittels Laserablation deponiert wurden.

Aus den Meßdaten kann nicht zweifelsfrei geschlossen werden, welcher der vorgestellten Mechanismen die beobachteten Feldeffekte in den FSuFETs am geeignetsten beschreibt. Die unterschiedlichen Erklärungsmodelle der Arbeitsgruppen zeigen, daß der Feldeffekt auf  $j_c$  noch nicht verstanden ist. Hierfür ist eine weitere detaillierte Untersuchung des Transportverhalten der YBCO-Kanäle erforderlich.

### FSuFET ohne Pufferschicht

Die Abhängigkeit der kritischen Stromdichte von der Gatespannung bei 4,2 K des 20 nm dicken Kanals ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Streuung der Meßdaten ist wegen der geringeren Stromdichte  $j_c = 9 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  größer als beim 8,8 nm Kanal mit Pufferschicht. Dennoch ist der hysteretische Verlauf mit Sprüngen der kritischen Stromstärke bei der Koerzitivfeldstärke jedoch deutlich erkennbar. Eine lineare Abhängigkeit von  $j_c$  von der

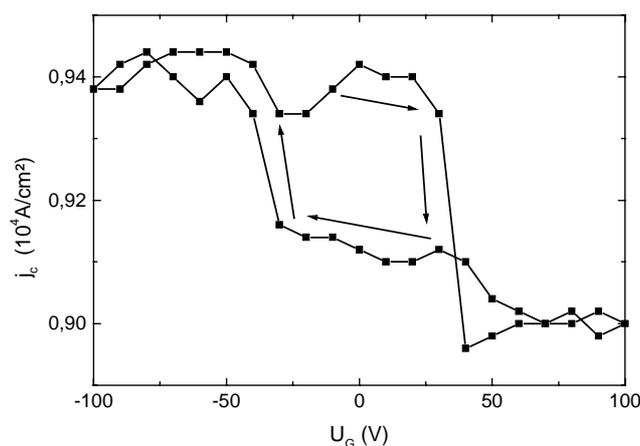


Abbildung 4.16:  $J_c(U_G)$ -Charakteristik des 20 nm dicken YBCO-Kanals ohne Pufferschicht gemessen bei 4,2 K.

feldinduzierten Polarisation ist im  $+P_r$ -Zustand zu beobachten. Für den  $-P_r$ -Zustand ist eine Steigung im Sättigungsast jedoch nicht eindeutig nachweisbar. Die gesamte Modulation beträgt 5,5 %. Daraus läßt sich ein Proportionalitätsfaktor  $\gamma = 1,1$  berechnen. Bei dieser Probe ist die

Modulation der kritischen Stromdichte nicht wesentlich ausgeprägter als die Modulation des Widerstandes  $R_{DS}$ .

#### 4.5.4 Dickenabhängigkeiten der Feldeffekte in den FSuFETs

Die Dickenabhängigkeiten der beobachteten Feldeffekte in den FSuFETs sind in Abbildung 4.17 (a-c) dargestellt. Hier sind die relativen Änderungen des Widerstandes  $\Delta R_{DS}/R_{DS}$  bei 100 K (4.17 (a)), die absolute  $T_C$ -Verschiebung  $\Delta T_C$  (4.17 (b)) und die relative Änderung der kritischen Stromdichte  $\Delta j_C/j_C$  (4.17 (c)) bei 4.2 K über der Schichtdicke im Bereich 0 bis 20 nm aufgetragen. Für die absoluten Änderungen  $\Delta R_{DS}$ ,  $\Delta T_C$  und  $\Delta j_C$  wurde die Differenz der Meßwerte bei maximaler positiver und negativer Spannung, z.B.  $\Delta R_{DS} = R_{DS}(+U_{max}) - R_{DS}(-U_{max})$ , gewählt. Bei der relativen Änderung wurde als Referenzwert der Mittelwert der beiden Extremwerte, z.B.  $R_{DS} = (R_{DS}(+U_{max}) + R_{DS}(-U_{max}))/2$ , genommen.

Widerstandsmodulationen konnten in den FSuFETs bis zu einer Kanaldicke von 20 nm beobachtet werden. In dickeren Kanälen waren Modulationen nicht nachweisbar. Im Bereich zwischen 7 und 20 nm waren die relativen Widerstandsänderungen um so größer, je kleiner die Dicke war. Sie waren für FSuFETs ohne Pufferschicht tendenziell höher als in FSuFETs mit Pufferschicht. Auf Details der Auswertung wird in Abschnitt 4.5.1 eingegangen. Eine Analyse der Effekte ergab, daß die effektive Ladungsträgerdichte der YBCO-Filme ohne Pufferschicht durch die Degradation an der Grenzfläche PZT/YBCO geringer als in Strukturen mit Pufferschicht war. Daher bewirkte die gleiche Polarisierung in diesen Filmen eine größere relative Änderung der Transporteigenschaften.

Bei den Modulationen der supraleitenden Eigenschaften liegen für die FSuFETs ohne Pufferschicht nur Werte für Kanäle mit einer Dicke  $d$  von 20 nm vor. Bei dickeren Kanälen waren keine Effekte nachweisbar, und Filme dünner als 20 nm waren nicht supraleitend. Daher können die Dickenabhängigkeiten der Modulationen  $\Delta T_C$  und  $\Delta j_C/j_C$  nicht näher untersucht werden. Mit Pufferschicht liegen Werte für Kanäle mit Dicken im Bereich 7 bis 20 nm vor. Je dünner die Kanäle waren, desto größer waren die Modulationen. Bei 20 nm Dicke waren die Modulationen für FSuFETs ohne Pufferschicht größer als mit Pufferschicht.

Die Ergebnisse stimmen qualitativ mit Feldeffektmessungen an nichtferroelektrischen SuFETs überein [27-29,49,74], an denen Effekte in Filmen dünner 10 nm beobachtet wurden. Die erzielten Polarisierungen sind mit maximal  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  etwa um einen Faktor 6 kleiner als bei den hier verwendeten FSuFETs. Aufgrund der höheren Polarisierung in PZT können in den FSuFETs Effekte in Filmen dicker als 10 nm auftreten. Eine Proportionalität der Modulationen zu  $1/d$  ist wegen der großen Streuung der Meßwerte nicht eindeutig feststellbar. Die Notwendigkeit von Filmdicken kleiner 20 nm läßt sich gut mit der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung und der Abschirmung des elektrischen Feldes erklären (Abschnitt 4.1.1).

Die Ergebnisse widersprechen jedoch der Beobachtung von Modulationen der elektrischen Transporteigenschaften in 100 nm dicken YBCO-Kanälen in FSuFETs mit PZT-Isolator, die von anderen Gruppen beobachtet wurden [20-22,114]. Larkins et al. [20] erklären ihre

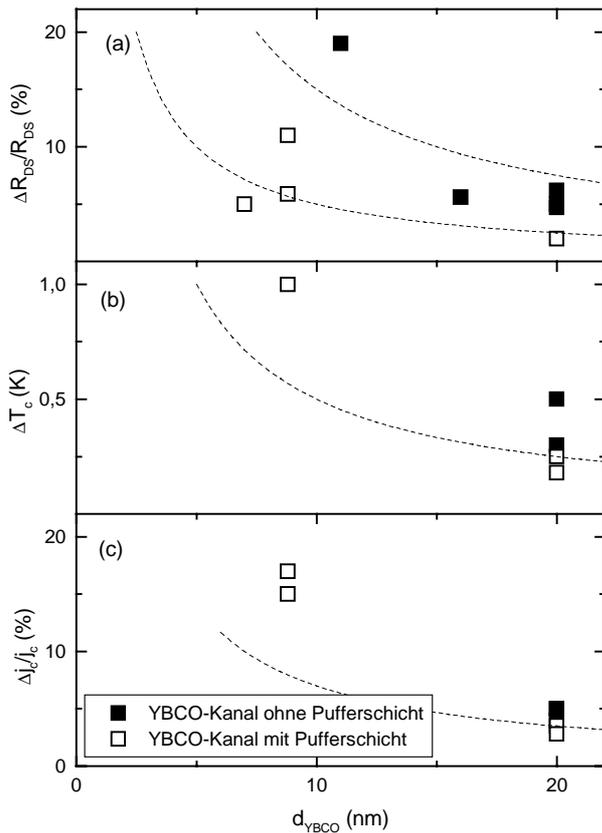


Abbildung 4.17: Dickenabhängigkeiten der beobachteten Feldeffekte. Dargestellt sind Werte für Strukturen mit und ohne Pufferschicht. Die gestrichelten Linien entsprechen einer  $d^{-1}$ -Abhängigkeit.

(a) Relative Änderung des Widerstandes  $\Delta R_{DS}/R_{DS}$  bei 100 K.

(b) Absolute  $T_C$ -Verschiebung  $\Delta T_C$ .

(c) Relative Änderung der kritischen Stromdichte  $\Delta j_c/j_c$  bei 4,2 K.

Beobachtung einer  $T_C$ -Verschiebung von 2 K in 100 nm YBCO-Kanälen entweder durch Sauerstoffmigration oder durch einen elektrischen Feldeffekt an dünnen Stellen der YBCO-Filme. Sie beobachteten eine hohe Rauigkeit ihrer Filme mit Erhöhungen von 20-50 nm. Dong et al. [22] erklären ihre Beobachtungen mit einem Ladungseffekt in Verbindung mit einem Parallelermodell. Wu et al. [21] geben an, daß ihre beobachtete Modulation in einem 100 nm YBCO-Kanal nicht durch den klassischen Feldeffekt für Supraleiter erklärt werden kann.

## 5. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Überprüfung des Feldeffektes auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten (YBCO) mit einer Dicke von 100 nm bis 200 nm in ferroelektrischen supraleitenden Feldeffekttransistoren (FSuFETs). Diese Transistoren bestehen aus einer Heterostruktur mit einer Gold-Elektrode, einer ferroelektrischen  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ -Schicht (PZT) und einer YBCO-Elektrode. Die FSuFETs mit YBCO-Filmen dieser Dicke wären bei einer Temperatur über 77 K verwendbar. Es sollte geklärt werden, ob diese Effekte durch das klassische Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung im Supraleiter erklärt werden können. Durch eine Verbesserung der Qualität der PZT- und YBCO-Schichten in den FSuFETs sollten die hysteretischen Abhängigkeiten des Widerstandes  $R_{DS}$ , der kritischen Temperatur  $T_C$  und der kritischen Stromdichte  $j_C$  von der am Isolator anliegenden Spannung nachgewiesen werden.

Ausgehend von den guten Erfahrungen bei der Deposition epitaktischer YBCO-Filme durch Kathodenzerstäuben mit einem invertiertem Zylindermagnetron IZM [30] wurden daher in der vorliegenden Arbeit die FSuFETs mit dieser Technik hergestellt. Da bisher keine Erfahrungen mit der Deposition ferroelektrischer PZT-Filme durch Kathodenzerstäuben mit dem IZM vorlagen, wurde zunächst das Wachstum dünner PZT-Filme auf (100) orientierten MgO- und  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristallen (STO) untersucht. Diese nichtleitenden Substrate ermöglichen zwar das epitaktische Wachstum, sie sind jedoch technisch von geringem Interesse.

Ein großes Problem bei der Herstellung ferroelektrischer PZT-Filme ist die Kontrolle des Bleianteils der Schichten bei hohen Depositionstemperaturen. Eine Analyse der PZT-Zusammensetzung mittels Rutherford Rückstreuungsspektroskopie ergab, daß der Bleianteil empfindlich von der Depositionstemperatur  $T_S$  und vom  $\text{Ar}+\text{O}_2$ -Druck abhängt. Um PZT-Filme hoher Qualität mit einer korrekten Bleistöchiometrie herzustellen, sind  $T_S$ -Werte zwischen 560 °C und 580 °C in Kombination mit einem Gesamtdruck von 0,26 mbar bei einem  $\text{Ar} / \text{O}_2$  -Verhältnis von 1 / 1 geeignet. Der hohe Sauerstoffpartialdruck von 0,13 mbar unterdrückt die Reduktion von  $\text{PbO}$ , das in reaktiver Depositions Atmosphäre entsteht, an der heißen Substratoberfläche. Das Abdampfen von metallischem Blei kann dadurch verhindert werden. Beimischen von Argon erhöht die Depositionsrate und begünstigt deshalb ebenfalls einen hohen Bleianteil der Filme. Das  $\text{Zr} / \text{Ti}$ -Verhältnis wird weder von der Depositionstemperatur noch vom Sputterdruck beeinflusst, da die metallischen Oxide  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  aufgrund ihrer großen Bildungsenthalpien stabil und die Dampfdrücke dieser Metalle gering sind.

Bei der Abscheidung der Filme kann sich neben der ferroelektrischen Perowskitphase auch eine nichtferroelektrische kubische Struktur bilden, die als pyrochlore Phase bezeichnet wird. Das epitaktische Wachstum wurde zunächst auf (100) MgO-Substraten untersucht. Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben jedoch, daß im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 500 °C bis 650 °C die pyrochlore Phase (100) orientiert wächst. Das Wachstum der Perowskitstruktur auf diesen Substraten wird möglicherweise durch die große Gitterfehlpassung von etwa 10 % verhindert. Auf (100) STO-Substraten dagegen kann die ferroelektrische Perowskitstruktur wachsen, da hier die Gitterfehlpassung unter 3 % liegt. Eine detaillierte Untersuchung ergab, daß die Perowskitphase des PZT ab einer minimalen Temperatur von 540 °C wächst. Im optimalen Temperaturbereich zwischen 560 °C und 580 °C wachsen die Filme epitaktisch mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche. Die Mosaikbreite liegt parallel zur Substratebene bei 0,26° und senkrecht dazu bei 0,16°. Der Volumenanteil der pyrochloren Phase ist geringer als 1 %.

Für die Herstellung der FSuFET-Strukturen ist das epitaktische Wachstum der PZT-Filme auf dem perowskitähnlichen Hochtemperatursupraleiter YBCO eine notwendige Voraussetzung. PZT-Filme, die unter den für das Wachstum auf (100) STO optimierten Bedingungen auf dünnen YBCO-Filmen deponiert werden, haben eine hohe kristalline Qualität mit einem Volumenanteil der pyrochlaren Phase unter 0,1 %. In den PZT / YBCO-Doppellagen steht die c-Achse des PZT parallel zur c-Achse des YBCO, die wiederum senkrecht zur (100) STO-Substratoberfläche ist. Der PZT-Film übernimmt die Mosaikbreite senkrecht zur Oberfläche von etwa  $0,25^\circ$  des YBCO-Films. In der Substratebene ist die a-Achse des PZT parallel zur a- oder b-Achse des verzwilligten orthorhombischen YBCO, die entlang der STO-a-Achse ausgerichtet sind. Die Mosaikbreite parallel zur Oberfläche des PZT beträgt  $2,25^\circ$ . Die Ergebnisse zeigen, daß c-achsenorientierte, a-b-verzwilligte YBCO-Filme geeignete Unterlagen für die Epitaxie ferroelektrischer PZT-Filme sind.

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der PZT-Filme wurde an Testkondensatoren, bestehend aus einer Au / PZT / YBCO-Heterostruktur, durchgeführt. Ein gutes Isolationsverhalten der Filme ist für die Messung des hysteretischen Zusammenhangs zwischen der elektrischen Polarisation und dem anliegenden E-Feld erforderlich. Der spezifische Widerstand von  $6 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$  bei 77 K über eine Fläche von  $1 \text{ mm}^2$  und die elektrische Durchbruchfeldstärke von  $6 \times 10^5 \text{ V/cm}$ , die um einen Faktor 4 bis 5 größer als die Koerzitivfeldstärke ist, sind hierfür ausreichend. Die besten ferroelektrischen Eigenschaften werden in Filmen mit der höchsten Wachstumsqualität und der korrekten Bleistöchiometrie erreicht. Der Maximalwert der remanenten Polarisation der Filme liegt bei  $61 \mu\text{C/cm}^2$ . Ein Vergleich mit Literaturdaten verdeutlicht die hohe Qualität der Filme. Polykristalline PZT-Schichten [9-15] erreichten remanente Polarisationen von lediglich  $P_r \approx 10 \mu\text{C/cm}^2$ . Epitaktisch gewachsene Filme, die durch Laserablation deponiert wurden, hatten bis zu  $40 \mu\text{C/cm}^2$  [3], und PZT-Filme, die von Kanno et al. [4] durch Kathodenzerstäuben auf Platin bedecktem MgO hergestellt wurden, hatten ebenfalls den hohen Wert von  $60 \mu\text{C/cm}^2$ . Über höhere Werte wurde bisher nicht berichtet. Eine Besonderheit der Hysteresekurve der in dieser Arbeit hergestellten Filme liegt in einer Verschiebung entlang der Feldachse in positiver Richtung, die auf ein internes Biasfeld hindeutet. Da die Asymmetrie und die Koerzitivfeldstärke mit zunehmender Depositionstemperatur ansteigen, wird vermutet, daß das interne Biasfeld mit Bleifehlstellen korreliert ist, die orientierte Dipoldefekte erzeugen. Die Kleinsignaldielektrizitätszahl  $\epsilon_{1s}$ , die das lineare dielektrische Verhalten in den Sättigungsästen der Hysteresekurve beschreibt, hat einen typischen Wert von 700 bei Raumtemperatur und sinkt nahezu linear mit fallender Temperatur auf 450 bei 4,2 K.

Degradationseffekte an den ferroelektrischen PZT-Kondensatoren wurden ebenfalls untersucht. Drei Effekte können in den PZT-Filmen auftreten: Ermüdung (fatigue), Abnahme der Speicherfähigkeit (loss of retention) und Alterung (ageing). Die Ermüdungsuntersuchungen zeigen eine Abnahme der schaltbaren Polarisation von ca. 30 % nach  $10^8$  Schaltzyklen bei 77 K und damit eine relativ geringe Dauerbelastbarkeit der Kondensatoren. Mit oxidischen Elektroden wurde ein deutlich besseres Ermüdungsverhalten mit einer Abnahme von lediglich 1-2 % nach  $10^{12}$  Schaltzyklen [18,85-90] erreicht. Dagegen sind Abnahme der Speicherfähigkeit und Alterung in dieser Arbeit bei 77 K vernachlässigbar. Zusätzlich tritt während dem Sauerstoffbeladungsschritt der Heterostruktur in 800 mbar Sauerstoff bei  $400^\circ\text{C}$  eine Reaktion an der Grenzfläche PZT / YBCO auf, die zu einer Degradation der Transporteigenschaften des Supraleiters führt. Diese Reaktion kann durch eine dünne STO-Pufferschicht weitgehend vermieden werden. Die Pufferschicht bewirkt eine geringe Reduktion der remanenten Polarisation und eine Zunahme der effektiven Koerzitivfeldstärke der Kondensatoren.

Die auf (100) orientierten YBCO-Unterlagen hergestellten PZT-Filme erfüllen die Voraussetzungen zur Untersuchung des ferroelektrischen Feldeffektes auf dünne Schichten des Hochtemperatursupraleiters. Im weiteren wurden FSuFET-Strukturen mit YBCO-Kanaldicken zwischen 5 und 100 nm hergestellt. In dieser Arbeit wurden Feldeffekte nur an Filmen mit Dicken zwischen 7 und 20 nm, die Sprungtemperaturen zwischen 12 und 40 K haben, beobachtet. In FSuFETs mit Pufferschicht sind Filme, die dünner als 7 nm sind, nicht supraleitend, und an Filmen mit einer Dicke über 20 nm konnte keine Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch die Polarisation nachgewiesen werden. Ohne Pufferschicht sind die Eigenschaften der YBCO-Kanäle deutlich degradiert. In solchen Strukturen konnte nur bei einer Kanaldicke von 20 nm eine Beeinflussung der kritischen Temperatur und der kritischen Stromdichte beobachtet werden. Die kritische Temperatur liegt lediglich bei 12 K.

Die Abhängigkeiten des Widerstandes, der Sprungtemperatur und der kritischen Stromdichte von der angelegten Spannung spiegeln deutlich die ferroelektrische Hysteresekurve wider. Sie weisen je zwei lineare Sättigungsäste entsprechend der feldinduzierten Polarisation und je zwei steile Sprünge bei der Koerzitivfeldstärke entsprechend der Umorientierung der spontanen Polarisation auf. Relative Widerstandsänderungen bei 100 K von 11 % und relative  $j_C$ -Modulationen bei 4,2 K von 17 % wurden beobachtet. Die maximale  $T_C$ -Verschiebung lag bei etwa 1 K. Aus dem linearen Zusammenhang zwischen relativer Widerstandsänderung und relativer Ladungsträgerdichteänderung, der im Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung vorhergesagt wird, ergibt sich eine Ladungsträgerdichte der ultradünnen Filme mit Pufferschicht von etwa  $1,6$  bis  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  und ohne Pufferschicht von etwa  $1,0$  bis  $4,4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Der Zusammenhang zwischen  $\Delta T_C/T_C$  und  $\Delta n/n_0$  ist ebenfalls linear mit einem Proportionalitätsfaktor  $\beta \approx 0,25$ . Der Feldeffekt auf  $j_C$  ist stärker ausgeprägt. Der Proportionalitätsfaktor  $\gamma$  des linearen Zusammenhanges von  $\Delta j_C/j_C$  und  $(\Delta n/n_0)$  liegt bei etwa 1,6.

Die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen [20-22,114], die in FSuFETs einen Einfluß des remanenten Polarisationszustandes auf die Eigenschaften von 100 nm dicken Filmen beobachteten, konnten in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Die Beobachtung von Effekten ausschließlich an Filmen, die dünner 20 nm sind, stimmt vielmehr mit der geringen Eindringtiefe des elektrischen Feldes, die durch die phänomenologische Thomas-Fermi Theorie der Abschirmung des Feldes vorhergesagt wird, überein. Ein Zusammenhang zwischen ferroelektrischer Hysterese und den Modulationen der elektrischen Eigenschaften des Supraleiters wurde nachgewiesen. Die gemessenen Effekte sind konsistent mit dem Modell der feldinduzierten Ladungsträgerdichteänderung.

## Anhang A

### Berechnung der Ortsabhängigkeiten des elektrischen Feldes $E(z)$ und der induzierten Ladungsdichte $\rho(z)$ innerhalb eines YBCO-Kanals

In diesem Abschnitt werden die Ortsabhängigkeiten des elektrischen Feldes  $E(z)$  und der induzierten Ladungsdichte  $\rho(z)$  innerhalb eines YBCO-Kanals mit Hilfe der Maxwellgleichungen [120] und der Thomas-Fermi Abschirmtheorie [96] berechnet. Vereinfachend wird angenommen, daß der YBCO-Kanal homogen ist, d.h. er hat eine einheitliche Dicke und eine einheitliche Ladungsträgerdichte  $n_0$ . Die Änderung der Ladungsträgerdichte wird als klein gegen  $n_0$  angenommen:  $\Delta n(z) \ll n_0$ . Auf Konsequenzen in Fällen, in denen diese Vereinfachungen nicht gelten, wird in Abschnitt 4.1.1 hingewiesen. Der betrachtete Parallelplattenkondensator ist in Abbildung A.1(a) skizziert. Die Ortskoordinate  $z$  bezieht sich auf die Tiefe in der YBCO-Elektrode. An der Grenzschicht PZT / YBCO ist  $z = 0$ . An der Grenzschicht YBCO / Substrat ist  $z = d$ . Die für die Berechnung benötigten Gleichungen lauten:

$$\text{Maxwellgleichung:} \quad \text{div}D = \rho \quad (\text{A.1})$$

$$\text{Elektrisches Potential:} \quad E = -\text{grad}\phi \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Elektrische Verschiebungsdichte:} \quad D_{\text{PZT}} = \epsilon_{\text{PZT}}\epsilon_0 E_{\text{PZT}} \pm P_r \quad (\text{A.3})$$

$$D_{\text{YBCO}} = \epsilon_{\text{YBCO}}\epsilon_0 E \quad (\text{A.4})$$

Grenzbedingung an der Trennfläche PZT / YBCO:

$$D_{\text{PZT}} = D_{\text{YBCO}} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{Kondensatorgleichung:} \quad |Q| = D_{\text{PZT}} A \quad (\text{A.6})$$

$$\text{Thomas-Fermi Abschirmtheorie:} \quad \Delta n(z) = -e\phi(z)N(E_F) \quad (\text{A.7})$$

$$\rho(z) = -e^2\phi(z)N(E_F) \quad (\text{A.8})$$

$$\text{Thomas-Fermi Abschirmlänge:} \quad \lambda_{\text{el}} = \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{YBCO}}\epsilon_0}{e^2 N(E_F)}} \quad (\text{A.9})$$

$D_{\text{PZT}}, D_{\text{YBCO}}$ : Elektrische Verschiebungsdichte in PZT, YBCO,

$\epsilon_{\text{PZT}}, \epsilon_{\text{YBCO}}$ : Dielektrizitätszahl von PZT, YBCO,

$E_{\text{PZT}}, E$ : Elektrische Feldstärke in PZT, YBCO,

$P_r$ : remanente Polarisation des PZT,

$\phi$ : Elektrisches Potential in YBCO,

$|Q|$ : Betrag der Ladung einer Elektrode,

$A$ : Fläche einer Elektrode,

$N(E_F)$ : Zustandsdichte an der Fermienergie des YBCO,

$\lambda_{\text{el}}$ : Thomas-Fermi Abschirmlänge.

Aus den Gleichungen (A.1), (A.2), (A.8) und (A.9) erhält man die Differentialgleichung (vergleiche Gleichung (4.5)) für das elektrische Potential  $\phi$  innerhalb des Supraleiters:

$$\frac{d^2\phi(z)}{dz^2} = \frac{1}{\lambda_{el}^2} \phi(z). \quad (A.10)$$

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung lautet:

$$\phi(z) = \tilde{c}_1 e^{-\frac{z}{\lambda_{el}}} + \tilde{c}_2 e^{\frac{z}{\lambda_{el}}} \quad (A.11)$$

mit zwei Konstanten  $\tilde{c}_1$  und  $\tilde{c}_2$ , die aus den Randbedingungen bestimmt werden müssen. Aus dem elektrischen Potential  $\phi$  ergibt sich mit (A.2) das elektrische Feld in der YBCO-Elektrode:

$$E(z) = c_1 e^{-\frac{z}{\lambda_{el}}} + c_2 e^{\frac{z}{\lambda_{el}}} \quad (A.12)$$

mit den Konstanten  $c_1 = \frac{\tilde{c}_1}{\lambda_{el}}$  und  $c_2 = -\frac{\tilde{c}_2}{\lambda_{el}}$ .

Die Randbedingung an der Grenzfläche PZT / YBCO erhält man aus der Grenzbedingung an der Trennfläche zweier Medien (A.4):

$$E(0) = \frac{\epsilon_{PZT} \epsilon_0 E_{PZT} \pm P_r}{\epsilon_{YBCO} \epsilon_0} \equiv E_0. \quad (A.13)$$

An der Grenzfläche YBCO / Substrat muß das elektrische Feld verschwinden, da sonst weitere Ladungen auf die YBCO-Elektrode fließen würden:

$$E(d) = 0. \quad (A.14)$$

Die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes lautet demnach:

$$E(z) = E_0 \left[ \frac{e^{\frac{2d}{\lambda_{el}}}}{e^{\frac{2d}{\lambda_{el}}}-1} e^{-\frac{z}{\lambda_{el}}} - \frac{1}{e^{\frac{2d}{\lambda_{el}}}-1} e^{\frac{z}{\lambda_{el}}} \right]. \quad (A.15)$$

Mit der Maxwellgleichung (A.1) und (A.4) ist die induzierte Ladungsverteilung:

$$\rho(z) = -\frac{1}{\lambda_{el}} \epsilon_{YBCO} \epsilon_0 E_0 \left[ \frac{e^{\frac{2d}{\lambda_{el}}}}{e^{\frac{2d}{\lambda_{el}}}-1} e^{-\frac{z}{\lambda_{el}}} + \frac{1}{e^{\frac{2d}{\lambda_{el}}}-1} e^{\frac{z}{\lambda_{el}}} \right]. \quad (A.16)$$

Das elektrische Potential berechnet sich mit der Thomas-Fermi Abschirmtheorie (A.8) und (A.9) aus der Ladungsverteilung  $\rho(z)$ :

$$\phi(z) = \lambda_{el} E_0 \left[ \frac{e^{\frac{2d}{\lambda_{el}}}}{e^{\frac{2d}{\lambda_{el}}}-1} e^{-\frac{z}{\lambda_{el}}} + \frac{1}{e^{\frac{2d}{\lambda_{el}}}-1} e^{\frac{z}{\lambda_{el}}} \right]. \quad (A.17)$$

Für den Fall  $d \gg \lambda_{el}$ , der bei den in dieser Arbeit verwendeten FSuFET-Strukturen gilt, vereinfachen sich die Gleichungen (A.15) bis (A.17) zu (vergleiche Abschnitt 4.1.1):

$$E(z) = E_0 e^{-\frac{z}{\lambda_{el}}} \quad (A.18)$$

$$\rho(z) = -\frac{\epsilon_{YBCO} \epsilon_0 E_0}{\lambda_{el}} e^{-\frac{z}{\lambda_{el}}} \quad (A.19)$$

$$\phi(z) = \lambda_{el} E_0 e^{-\frac{z}{\lambda_{el}}} . \quad (A.20)$$

Die Ladung  $Q$  der YBCO-Elektrode kann aus der induzierten Ladungsdichte  $\rho(z)$  durch Integration über das Volumen der Elektrode gewonnen werden:

$$Q = \iiint_{\text{Volumen der YBCO-Elektrode}} \rho \, dV = A \int_0^d \rho(z) \, dz . \quad (A.21)$$

Mit der Gleichung (A.16) ergibt das Integral:

$$Q = -A \epsilon_{YBCO} \epsilon_0 E_0 . \quad (A.22)$$

Im Falle eines zur YBCO-Elektrode gerichteten elektrischen Feldes  $E_{PZT}$  ( $E_{PZT} > 0$ ) und einer zur Elektrode gerichteten remanenten Polarisation ( $+P_r$ ) ist die induzierte Ladung des Supraleiters negativ. Ihr Betrag ist mit Gleichung (A.13) in Übereinstimmung mit der Kondensatorgleichung (A.6):

$$|Q| = A D_{PZT} . \quad (A.23)$$

In Abbildung A.1 sind die Ortsabhängigkeiten der elektrischen Verschiebungsdichte  $D(z)$ , des elektrischen Feldes  $E(z)$ , des elektrischen Potentials  $\phi(z)$  und der induzierten Ladungsdichte  $\rho(z)$  für den Fall  $d \approx 2 \lambda_{el}$  skizziert. Im Fall  $d \gg \lambda_{el}$  vereinfacht sich der Verlauf dieser Größen zu einem exponentiellen Abklingen innerhalb der YBCO-Elektrode. Der Verlauf innerhalb der Goldelektrode kann ebenfalls mit den oben angegebenen Gleichungen berechnet werden.

(a) Parallelplattenkondensator:

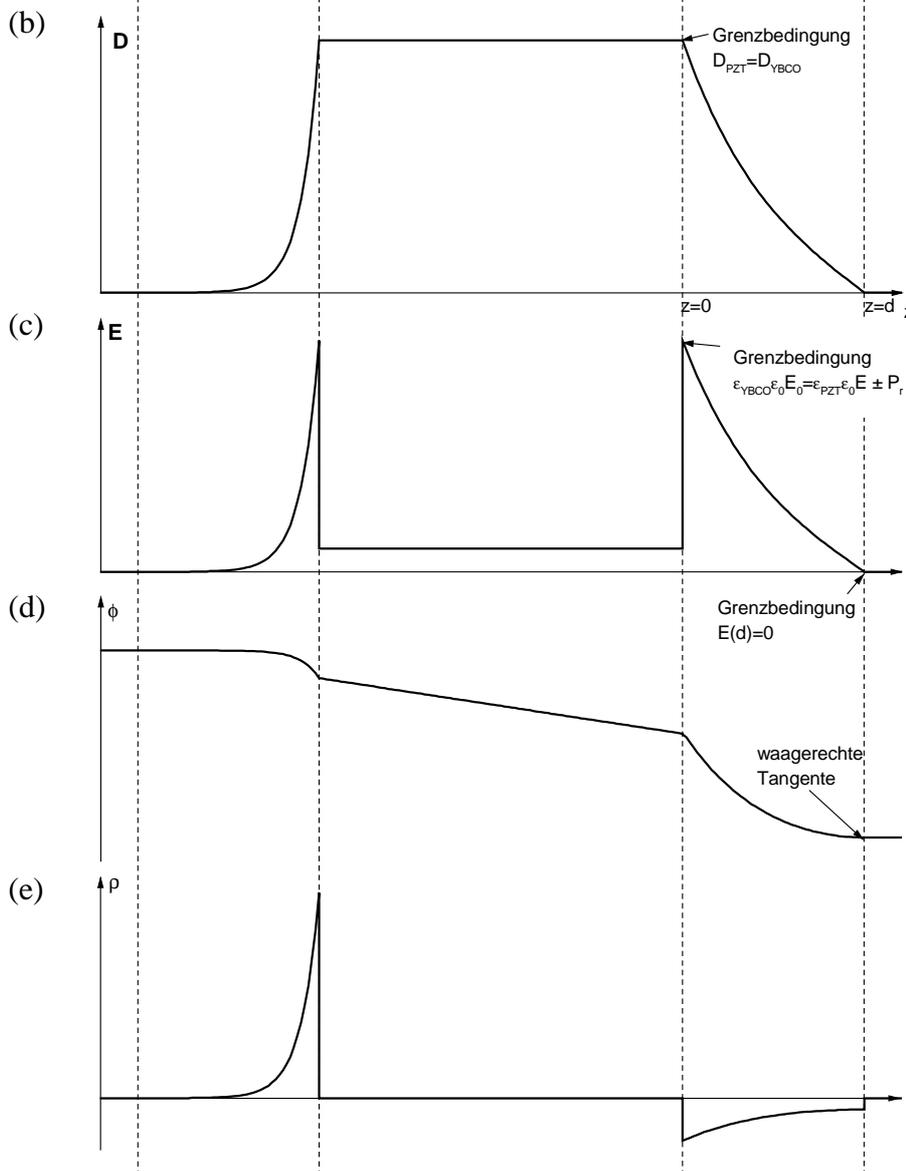
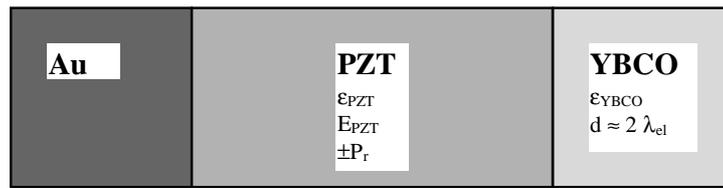


Abbildung A.1:

(a) Schematische Darstellung des bei der Berechnung zugrunde gelegten Parallelplattenkondensators bestehend aus einer Au / PZT / YBCO-Dünnschichtheterostruktur. Darunter sind die Ortsabhängigkeiten folgender Größen skizziert:

(b) elektrische Verschiebungsdichte  $D$

(c) elektrische Feldstärke  $E$

(d) elektrisches Potential  $\phi$

(e) induzierte Ladungsdichte  $\rho$

## Anhang B

### Berechnung des Kanalwiderstandes $R_{DS}$ bei vorgegebener Ladungsträgerdichte $n(z)$

In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß die elektrische Eindringtiefe keinen Einfluß auf die normalleitenden Transporteigenschaften des Kanals hat, falls er eine homogene Dicke und eine einheitliche Ladungsträgerdichte  $n_0$  besitzt. Dazu wird der Strom  $I_{DS}$  durch den Kanal bei anliegender Spannung  $U_{DS}$  zwischen den Kontakten berechnet. Betrachtet wird ein quaderförmiger Kanal der Dicke  $d$ , der Breite  $b$  und der Länge  $l$  (Abbildung B.1).

Die Stromdichte  $j$  ist mit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  durch das ohmsche Gesetz verknüpft:

$$j = \sigma E_{\text{long}}, \quad (\text{B.1})$$

$E_{\text{long}}$ : E-Feld zwischen Source- und Drainelektrode.

Den Strom  $I_{DS}$  erhält man durch Integration über die Querschnittsfläche  $A$ :

$$I_{DS} = \iint_{\text{Querschnittsfläche}} j \, dA. \quad (\text{B.2})$$

Die Leitfähigkeit  $\sigma(z)$  wird proportional zur Ladungsträgerdichte  $n(z)$  angenommen. Diese Proportionalität wird vom Modell des freien Elektronengases vorhergesagt:

$$\sigma(z) = c \, n(z), \quad (\text{B.3})$$

$c$ : Proportionalitätsfaktor.

Damit ist der Strom:

$$I_{DS} = c \, E \iint_{\text{Querschnittsfläche}} n \, dA. \quad (\text{B.4})$$

Das Integral kann in ein Volumenintegral über die Ladungsträgerdichte umgewandelt werden, da  $n(z)$  durch die Polarisation des PZT nur entlang der  $z$ -Achse variiert wird:

$$I_{DS} = \frac{c \, E}{l} \iiint_{\text{Kanal}} n(z) \, dV. \quad (\text{B.5})$$

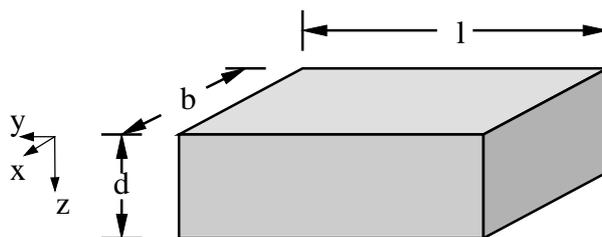


Abbildung B.1: Idealer quaderförmiger Kanal der Dicke  $d$ , Breite  $b$  und Länge  $l$ .

Dieses Integral ist unabhängig von der elektrischen Eindringtiefe

$$I_{DS} = \frac{c E N}{l} \quad (\text{B.6})$$

mit

$$N = N_0 + \Delta N \quad (\text{B.7})$$

N: Zahl der Ladungsträger im Kanal,  
N<sub>0</sub>: ursprüngliche Zahl der Ladungsträger im Kanal,  
ΔN: Zahl der induzierten Ladungsträger.

Der Kanalwiderstand ist umgekehrt proportional zur Ladungsträgerdichte:

$$R_{DS} = \frac{U_{DS}}{I_{DS}} = \frac{E_{\text{long}} l}{I_{DS}} \quad (\text{B.8})$$

$$R_{DS} \propto \frac{1}{N_0 + \Delta N} \propto \frac{1}{n_0 + \Delta n} \quad (\text{B.9})$$

mit

$$\Delta n = \frac{\Delta N}{b d l} \quad (\text{B.10})$$

n<sub>0</sub>: ursprüngliche Ladungsträgerdichte des Kanals.

Unter der Annahme, daß die Leitfähigkeit  $\sigma(z)$  proportional zur Ladungsträgerdichte  $n(z)$  ist, hat die Eindringtiefe des elektrischen Feldes  $\lambda_{el}$  keinen Einfluß auf den Kanalwiderstand  $R_{DS}$ . Er ist nur von der Zahl der induzierten Ladungsträger abhängig. Es spielt keine Rolle, ob sich diese Ladungsträger homogen über den Kanal verteilen oder sich in einer Grenzschicht der Dicke  $\lambda_{el}$  anreichern.

## Literaturverzeichnis

- 1 B. Jaffe, W.R. Cook und H. Jaffe,  
Piezoelectric Ceramics (Academic Press, New York, 1971)
- 2 M. Sayer und V. Chivukula,  
Ferroelectric materials, in Handbook of thin film process technology; ed. D.A. Glocker  
und S.I. Shah (Institute of Physics publishing, Bristol and Philadelphia, 1995)
- 3 R.E. Leuchtner und K.S. Grabowski,  
Ferroelectrics, in Pulsed laser deposition of thin films, ed. D.B. Chrisey and G.K. Hubler  
(John Wiley Sons, Inc., 1994)
- 4 I. Kanno, S.Fujii, T. Kamada und R. Takayama,  
Appl. Phys. Lett. **70** 11 (1997)
- 5 J.F.Scott und C.A. Paz de Araujo,  
Science **246** 1400 (1989)
- 6 S.Y. Wu,  
IEEE Trans. Electron Devices ED-21 499 (1974)
- 7 S. Sinharoy, H. Buhay, M.H. Francombe, W.J. Takei, N.J. Doyle, J.H. Rieger,  
D.R. Lampe und E. Stepke,  
J. Vac. Sci. Technol. **A9** 409 (1991)
- 8 M.H. Francombe und S. Krishnaswany,  
J. Vac. Sci. Technol. **A8** 1382 (1990)
- 9 C.K. Chiang, L.P. Cook, P.K. Schenck, P.S. Brody und J.M. Benedetto,  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **200** 133 (1990)
- 10 S. Otsubo, T. Maeda, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto und T. Shimizu,  
Jpn. J. Appl. Phys. **29** 133 (1990)
- 11 G. Yi, Z. Wu und M. Sayer,  
J. Appl. Phys. **64** 2717 (1988)
- 12 M. Oikawa und K. Toda,  
Appl. Phys. Lett. **29** 491 (1976)
- 13 K. Sreenivas, M. Sayer und P. Garrett,  
Thin Solid Films **172** 251 (1989)
- 14 R.N. Castellano und L.G. Feinstein,  
J. Appl. Phys. **50** 4406 (1979)
- 15 M. Okada, K. Tominaga, T. Araki, S. Katayama und Y. Sakashita,  
Jpn. J. Appl. Phys. **29** 718 (1990)

- 16 R. Ramesh, A. Inam, W.K. Chan, B. Wilkens, K. Myers, K. Remschnig, D.L. Hart und J.M. Tarascon,  
Science **252** 944 (1991)
- 17 J.S. Horwitz, K.S. Grabowski, D.B. Chrisey und R.E. Leuchtner,  
Appl. Phys. Lett. **59** 1565 (1991)
- 18 R. Ramesh, W.K. Chan, B. Wilkens, H. Gilchrist, T. Sands, J.M. Tarascon, V.G. Keramidas, D.K. Fork, J. Lee und A. Safari,  
Appl. Phys. Lett. **61** 1537 (1992)
- 19 A.M. Hermann, R.M. Yandrofski, J.F. Scott, A. Naziripour, D. Galt, J.C. Price, J. Cucharro und R.K. Ahrenkiel,  
Journal of Superconductivity **7** 463 (1994)
- 20 G.L. Larkins, M. Avello, J.B. Boyce und D.K. Fork,  
in Applied Superconductivity, Vol. 2, Proc. 1<sup>st</sup> European Conf. on Applied Superconductivity, ed. H.C. Freyhardt, 1637, (DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1993)
- 21 N.J. Wu, H. Lin, T.Q. Huang, S. Endicter, D.Liu und A. Ignatiev,  
Proc. SPIE **2697** 502 (1996)
- 22 Z.W. Dong, Z. Trajanovic, T. Boettcher, I. Takeuchi, V. Talyansky, C.-H. Chen, R. Ramesh und T. Venkatesan,  
Proc. 3<sup>rd</sup> HTS-Workshop on Digital Applications, Josephson Junctions and 3-Terminal Devices, 95, (University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1996)
- 23 Glover und Sherrill,  
Phys. Rev. Lett. **5** 248 (1960)
- 24 H.L. Stadler,  
Phys. Rev. Lett. **14** 979 (1965)
- 25 J.G. Bednorz und K.A. Müller,  
Z. Phys. B **64** 189 (1986)
- 26 A.T. Fiory, A.F. Hebard, R.H. Eick, P.M. Mankiewich, R.E. Howard und M.L. O'Malley,  
Phys. Rev. Lett. **65** 3441 (1990)
- 27 J. Mannhart, D.G. Schlom, J.G. Bednorz und K.A. Müller,  
Phys. Rev. Lett. **67** 2099 (1991)
- 28 X.X.Xi, C. Doughty, A. Walkenhorst, C. Kwon, Q. Li und T. Venkatesan,  
Phys. Rev. Lett. **68** 1240 (1992)
- 29 R. Auer und R. Schneider,  
J. Appl. Phys. **81** 7 (1997)

- 30 X.X.Xi, G.Linker, O. Meyer, E. Nold, B. Obst, F. Ratzel, R. Smithey, B Strehlau, F. Weschenfelder und J. Geerk,  
Z. Phys. B **74** 13 (1989)
- 31 J. Mannhart,  
Mod. Phys. Lett. B **6** 555 (1992)
- 32 J.J. Kingston, F.C. Wellstood, P. Lerch, A.H. Miklich und J. Clarke,  
Appl. Phys. Lett. **56** 189 (1990)
- 33 T. Freltoft, Y.Q. Shen und P. Vase,  
IEEE Trans. on Appl. Supercond., **3** 2937 (1993)
- 34 X.X. Xi, G. Linker, O. Meyer und J. Geerk,  
J. Less Common Metals **150** 150 (1989)
- 35 R. Schneider und R. Auer,  
Appl. Phys. Lett. **67** 2075 (1995)
- 36 J.-P. Zhou, R.-K. Lo, S.M. Savoy, M. Arent, J. Armstrong, D.-Y. Yang, J. Talvacchio und J.T. Mc Devitt,  
Physica C **273** 223 (1997)
- 37 D. Fuchs, C.W. Schneider, R. Schneider und H. Rietschel  
to be published
- 38 W.K. Chu, J.W. Mayer und M.A. Nicolet,  
Backscattering Spectroskopy, Academic Press, New York (1978)
- 39 J.F. Ziegler und W.K. Chu,  
Energy Loss and Backscattering of He-Ions in Matter, RC 4288 (1973)
- 40 G. Linker,  
KfK-Bericht **3146** (1981)
- 41 K. Kopitzki,  
Einführung in die Festkörperphysik, Teubner Stuttgart (1989)
- 42 A. Seidel,  
KfK-Bericht **4665** (1989)
- 43 Int. Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Bermingham (1968)
- 44 G. Linker, E. Brecht, J. Geerk, R. Henn, O. Meyer, F. Ratzel, J. Reiner, J. Remmel, R. Smithey und M. Strikovsky,  
J. Alloys Compounds **195** 263 (1993)
- 45 S. Poelders,  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)

- 46 M. Sayer und V. Chivukula,  
Handbook of Thin Film Process Technology, IOP Publishing Ltd. (1995)
- 47 C. Hamann und M. Hietschel,  
Raster-Tunnel-Mikroskopie, Akademie-Verlag Berlin 1991
- 48 P. Schneider,  
FZKA-Bericht **5563** (1995)
- 49 S.K. Mishra, D. Pandey und P. Singh,  
Appl. Phys. Lett. **69** 12 (1996)
- 50 C.M. Foster, G.-R. Bai, Z. Li, R. Jammy, L.A. Wills und R. Hiskes,  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **401** 139 (1996)
- 51 G. Shirane, R. Pepinsky und B.C. Frazer,  
Acta Cryst. **9** 131 (1956)
- 52 F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi und R. Pepinsky,  
Phys. Rev. **105** 849 (1957)
- 53 G. Shirane, K. Suzuki und A. Takeda,  
J. Phys. Soc. Japan, **7** 12 (1952)
- 54 G. Shirane und K. Suzuki,  
J. Phys. Soc. Japan, **7** 333 (1952)
- 55 E. Sawaguchi,  
J. Phys. Soc. Japan, **8** 615 (1953)
- 56 R. Takayama und Y. Tomita,  
J. Appl. Phys. **65** 4 (1989)
- 57 C. Michel, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson und W.J. James,  
Commun. solid st. Phys. **7** 865 (1969)
- 58 D. Berlincourt, H.H.A Krueger und B. Jaffe,  
J. Phys. Chem. Solids, **25** 659 (1964)
- 59 J.F.M. Cillessen, M.W.J. Prins und R.M. Wolf,  
J. Appl. Phys. **81** 2777 (1997)
- 60 J.-M. Triscone, L. Frauchinger, M. Decroux, L. Miéville, O. Fischer, C. Beeli,  
P. Stadelmann und G.-A. Racine,  
J. Appl. Phys. **79** 4298 (1996)
- 61 R. Fromknecht, R. Aidam und O. Meyer,  
Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B, **141** 387 (1998)

- 62 M. Kurzmeier,  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1995)
- 63 L.D. Landau,  
Phys. Z. Sowjun. **11** 26545 (1937)
- 64 W.L. Ginzburg,  
Theorie der ferroelektrischen Erscheinungen, Fortschr. physik. Wiss. **38**, 490 (1949)
- 65 W.J. Merz,  
Phys. Rev. **95** 690 (1954)
- 66 C. Weißmantel und C. Hamann,  
Grundlagen der Festkörperphysik, Johann Ambrosius Barth Verlag (1995)
- 67 C.B. Sawyer und C.H. Tower,  
Phys. Rev. **35** 269 (1930)
- 68 RT6000S System, Operating manual (Radiant Technologies, Inc. Albuquerque, 1997)
- 69 H. Diamant, K. Drenck und R. Pepinsky,  
Rev. Sci. Instr. **28** 30 (1957)
- 70 H. Roetschi,  
J. Sci. Instrum. **39** 152 (1962)
- 71 J. K. Sinha,  
J. Sci. Instrum. **42** 696 (1965)
- 72 W.J. Merz,  
J. Appl. Phys. **27** 938 (1956)
- 73 C.R. Miller und A. Savage,  
Phys. Rev. **112** 755 (1958)
- 74 R. Schneider, R. Auer und D. Hüttner,  
Proc. SPIE **2697** 551 (1996)
- 75 T. Frey, J. Mannhart, J.G. Bednorz und E.J. Williams,  
Jpn. J. Appl. Phys. **35** L384 (1996)
- 76 A.I. Kingon, S.K. Streiffer, C. Basceri und S.R. Summerfelt,  
MRS Bulletin, **46** (1996)
- 77 D.J. Wouters, G.J. Wilems und H.E. Maes,  
Proc. EMF-8, Ferroelectrics (in press)
- 78 J.F. Scott, C.A. Araujo, B.M. Melnick, L.D. McMillan und R. Zuleeg,  
J. Appl. Phys. **70** 382 (1991)

- 79 C. Kittel,  
Einführung in die Festkörperphysik, Oldenburg (1993)
- 80 J.F. Scott, F.M. Ross, C.A. Paz de Araujo, M.C. Scott und M. Huffman,  
MRS Bulletin, **33** (1996)
- 81 W.L. Warren, G.E. Pike, B.A. Tuttle und D. Dimos,  
Appl. Phys. Lett. **70** 2010 (1997)
- 82 A.M. Grishin, M. Yamagata und K. Ebihara,  
Appl. Phys. Lett, **72** 620 (1998)
- 83 M. E. Lines, A. M. Glass,  
Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Oxford (1977)
- 84 H.M. Duiker, P. D. Beale, J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, B.M. Melnick, J.D. Cuchiaro  
und L.D. McMillan,  
J. Appl. Phys. **68** 5783 (1990)
- 85 H. Buhay, S. Simharoy, M.H. Francombe, W.H. Kasner, J. Talvacchio, B.K. Park,  
N.J. Doyle, D.R. Lampe und M. Polinsky,  
Proceedings of the Third International Symposium on Integrated Ferroelectrics, 1013,  
(Colorado Springs, 1991)
- 86 A. Gruverman, O. Auciello und H. Tokumoto,  
Appl. Phys. Lett. **69** 3191 (1996)
- 87 C.B. Eom, P.B. Van Dover, J.M. Phillips, D.J. Werder, J.H. Marshall, C.H. Chen,  
R.J. Cava, R.M. Fleming und D.K. Fork,  
Appl. Phys. Lett., **63** 2570 (1993)
- 88 F. Wang und S. Leppävuori,  
J. Appl. Phys., **82** 1293 (1997)
- 89 A. Li, C. Ge, P. Lü und N. Ming,  
Appl. Phys. Lett. **69** 161 (1996)
- 90 R.M. Bowman, D. O'Neill, M. McCurry und J.M. Gregg,  
Appl. Phys. Lett., **70** 2622 (1997)
- 91 D.M. Smyth,  
Ferroelectrics **116** 117 (1991)
- 92 D. Hüttner, U. Günther, O. Meyer, J. Reiner und G. Linker,  
Appl. Phys. Lett., **65** 2863 (1994)
- 93 J.R. Cooper,  
International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide  
Superconductors (MOS'96), Program and Abstracts No. 414, Karlsruhe, Germany (1996)

- 94 V.L. Ginzburg und L.D. Landau,  
JETP USSR **20** 1064 (1950)
- 95 W. Buckel,  
Supraleitung, Grundlagen und Anwendungen (Physik Verlag, Weinheim 1972)
- 96 N.W. Ashcroft und N.D. Mermin,  
Solid State Physics, London (1976)
- 97 D. Reagor, E. Ahrens, S.-W. Cheong, A. Migliori und Z. Fisk,  
Phys. Rev. Lett. **62** 2048 (1989)
- 98 Y.J. Uemura, G.M. Luke, B.J. Sternlieb, J.H. Brewer, J.F. Carolan, W.N. Hardy,  
R. Kadono, J.R. Kempton, R.F. Kiefl, S.R. Kretzmann, P. Mulhern, T.M. Riseman, D.L.  
Williams, B.X. Yang, S. Uchida, H. Takagi, J. Gopalakrishnan, A.W. Sleight, M.A.  
Subramanian, C.L. Chien, M.Z. Cieplak, G. Xiao, V.Y. Lee, B.W. Statt, C.E. Stronach,  
W.J. Kossler und X.H. Yu,  
Phys. Rev. Lett. **62** 2317, (1989)
- 99 N.P. Ong,  
in Physical Properties of High Temperature Superconductors II, ed. by D.M. Ginsberg,  
656, (World Scientific, Singapore, 1990)
- 100 A.M. Kechiantz,  
Physica C **196** 48 (1992)
- 101 N. Chandrasekhar, O.T. Valls und A.M. Goldman,  
Phys. Rev. Lett. **71** 1079 (1993)
- 102 N. Chandrasekhar, O.T. Valls und A.M. Goldman,  
Phys. Rev. B **49** 6220 (1994)
- 103 T.Frey, J. Mannhart, J.G. Bednorz und E.J. Williams,  
Phys. Rev. B **51** 3257 (1995)
- 104 R.A. Buhrman,  
in SQUID'85, Walter de Gruyter & Co, Berlin (1985)
- 105 A. Rothwarf und B.N. Taylor,  
Phys. Rev. Lett., **19** 27 (1967)
- 106 L. Shi, G.L. Huang, C. Lehaene, D.H. Kim, H.S. Kwok,  
Appl. Phys. Lett. **63** 2831 (1993)
- 107 C. Meingast, B. Blank, H. Bürkle, B. Obst, T. Wolf, H. Wühl, V. Selvamanickam und K.  
Salama,  
Phys. Rev. B **41** 11299 (1990)
- 108 A. Walkenhorst, C. Doughty, S.N. Mao, X.X. Xi, Q. Li und T. Venkatesan,  
IEEE Trans. Appl. Supercond. **3** 2929 (1993)

- 109 A. Walkenhorst, K. Petersen, M. Schmitt und H. Adrian,  
Appl. Phys. Lett **64** 1871 (1994)
- 110 X.X.Xi, J. Geerk, G. Linker, Q. Li und O. Meyer,  
Appl. Phys. Lett. **54** 2367 (1989)
- 111 D. Hüttner,  
FZKA-Bericht **5558** (1995)
- 112 F. Nakamura, M. Kodama, N. Kikugawa, S. Sakita, Y. Maeno, T. Fujita, H. Takahashi  
und N. Môri,  
International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide  
Superconductors (MOS'96), Program and Abstracts No. 244, Karlsruhe, Germany (1996)
- 113 R. Lenk.  
Fachlexikon ABC Physik, Harri Deutsch Verlag (1989)
- 114 H. Lin, N.J. Wu, K. Xie, X.Y. Li, und A. Ignatiev,  
Appl. Phys. Lett. **65** 953 (1994)
- 115 Y. Iye,  
in Physical Properties of High Temperature Superconductors III, ed. D.M. Ginsberg,  
(World Scientific Publishing, Singapore 1992)
- 116 S.-C. Zhang,  
Science **275** 1089 (1997)
- 117 J. Mannhart und A. Kleinsasser,  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **275** 549 (1992)
- 118 J.M. Kosterlitz und D.J. Thouless,  
J. Phys. C **6** 1181 (1973)
- 119 B.I. Halperin und D.R. Nelson,  
J. Low Temp. Phys. **36** 599 (1979)
- 120 J. D. Jackson,  
Klassische Elektrodynamik, Walter de Gruyter, Berlin (1983)