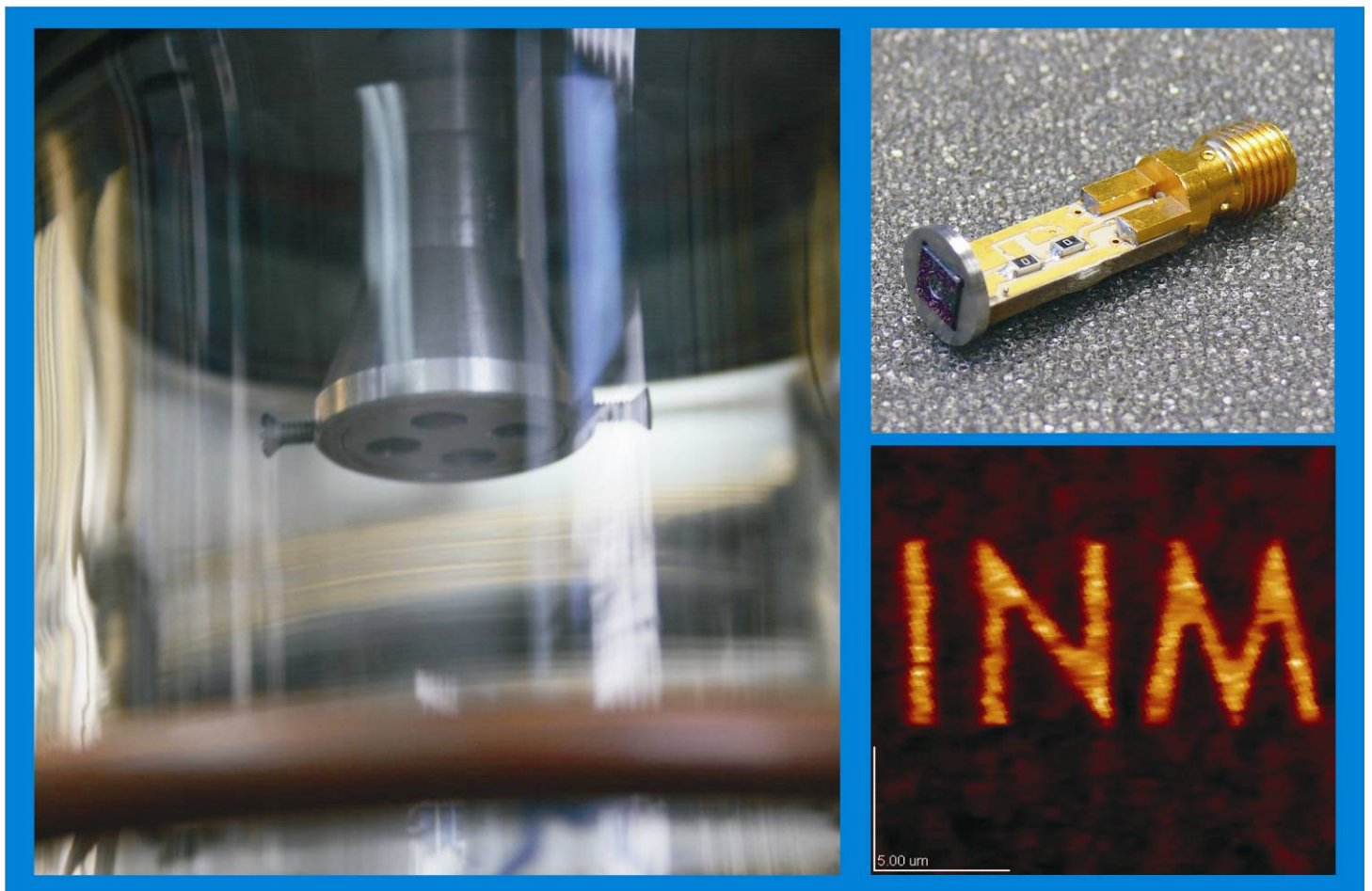


Synthese neuartiger Single-Source-Precursoren für die Abscheidung piezoelektrischer Bleizirkonattitanat(PZT)-Schichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD)

Dissertation zur Erlangung des Doktors der Ingenieurwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes



von Dipl. Ing. Michael Bender, Saarbrücken 2010



Synthese neuartiger Single-Source-Precursoren für die Abscheidung
piezoelektrischer Bleizirkonattitanat(PZT)-Schichten mittels
chemischer Gasphasenabscheidung (CVD)

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften

der

Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Dipl. Ing. Michael Bender

Saarbrücken

2010

Tag des Kolloquiums: 22.06.2010

Dekan: Prof. Dr. S. Diebels

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. M. Veith

Prof. Dr. G. Fuhr

Prof. Dr. H. Schnöckel

Vorsitz: Prof. Dr. W. Possart

Akad. Mitarbeiter: Dr. H. Kohlmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2006 bis Oktober 2009 am Institut für anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, am Leibniz Institut für neue Materialien gGmbH und am Fraunhofer Institut für biomedizinische Technik unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer und Förderer, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith, möchte ich herzlich für die uneingeschränkte Unterstützung bei der Bearbeitung der Themenstellung danken. Wissenschaftliche Diskussionen und persönliche Gespräche waren stets Ansporn für das Gelingen der vorliegenden Arbeit.

Ich möchte mich herzlich bei allen Freunden und Kollegen bedanken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich Herrn Dr. Andreas Rammo dafür danken, dass er mich, einen Werkstoffwissenschaftler, unbeschadet in das Gebiet der Synthesechemie eingeführt hat. Herrn Dr. Volker Huch danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse, Herrn Dr. Michael Zimmer für die Unterstützung bei der NMR-Spektroskopie sowie Frau Susanne Harling und Elfi Jungblut für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Horst Recktenwald, Frau Sylvia Beetz, Herrn Günther Berlin, Herrn Herbert Beermann, Herrn Dietmar Serwas, Herrn Klaus Schmitt und Herrn Uwe Magar möchte ich für die Unterstützung in technischen Fragen und die Umsetzung der CVD-Reaktorkonzepte danken.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Andreas Adolf für die Unterstützung bei der Synthese der Ätzlösungen und Herrn Thorsten Knoll für die Applikation dieser Lösungen. Frau Dr. Ingrid Grobelsek und Herrn Rudolf Karos möchte ich für die Unterstützung bei der Aufnahme der Röntgendiffraktogramme danken. Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Marcus Koch für die Hilfestellung am Rasterelektronenmikroskop und die stete Diskussionsbereitschaft. Herrn Tobias Lehnert danke ich für die Aufnahmen am Rasterkraftmikroskop und die elektrische Charakterisierung der PZT-Schichten.

Außerdem möchte ich Frau Anette Jakob, Herrn Dr. Frank Tiefensee, Herrn Dr. Robert Lemor und Prof. Dr. Günter R. Fuhr für die akustische Charakterisierung und die fortwährende Unterstützung meiner Arbeit meinen Dank aussprechen.

Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei meiner Schwester Nina Bender für die Durchsicht der vorliegenden Arbeit bedanken. Ich danke meiner Familie, meiner Freundin Anne Reimann und meinen Freunden, dass ich auch in schlechten Zeiten stets auf sie zählen konnte.

Meinen Laborkollegen am Lehrstuhl für anorganische Chemie, den Mitarbeitern der Gruppe CVD/Biomaterialien unter Leitung von Herrn Dr. Cenk Aktas am Leibniz Institut für neue Materialien und den Mitarbeitern der Abteilung Ultraschall am Fraunhofer Institut für biomedizinische Technik möchte ich darüber hinaus für zahlreiche Hilfestellungen und ein gutes Arbeitsklima danken.

Meiner Familie

INHALTSVERZEICHNIS.....	I
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	IV
ZUSAMMENFASSUNG	1
1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	2
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND STAND DER TECHNIK	5
2.1. Piezokeramik.....	5
2.1.1. Der piezoelektrische Effekt im keramischen Werkstoff	5
2.1.2. Piezoelektrische Werkstoffe.....	6
2.1.3. Zusammensetzung piezoelektrischer Keramiken	7
2.1.4. Strukturelle Eigenschaften von PbTiO_3 , PbZrO_3 und $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	9
2.1.5. Dielektrische Hysterese.....	12
2.1.6. Verhalten eines keramischen piezoelektrischen Körpers.....	14
2.1.7. Definition und Richtungsabhängigkeit piezoelektrischer Konstanten	15
2.1.8. Dielektrizitätskonstante.....	17
2.1.9. Piezoelektrische Ladungskonstante	18
2.1.10. Piezoelektrische Spannungskonstante.....	19
2.1.11. Kopplungsfaktor.....	20
2.2. Chemical Vapor Deposition (CVD).....	22
2.2.1. Arten der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD)	22
2.2.2. Reaktordesign	22
2.2.3. Thermische CVD	23
2.2.4. Laser und Photo-CVD.....	25
2.2.5. Plasma CVD.....	27
2.2.6. Thermodynamik der CVD	31
2.2.7. Kinetik und Massentransport-Mechanismen.....	32
2.2.8. Wachstumsmodelle und Struktur der Schichten	37
2.3. Grundlagen der numerischen Strömungsmechanik.....	39
2.3.1. Grundgleichungen der Strömungsmechanik	42
2.4. Schichttechnologien zur Herstellung von PZT-Filmen.....	57
2.4.1. Substrate zur Abscheidung von PZT-Schichten.....	57
2.4.2. Kathodenzerstäuben (Sputtern) von PZT.....	59
2.4.3. Precursoren zur Herstellung von PZT-Keramiken	60
2.4.4. Sol-Gel-Technologie zur Herstellung von PZT	61
2.4.5. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von PZT.....	64
2.5. Das Single-Source-Precursor-Konzept	65
2.6. Thermodynamische Umwandlung in die Perowskitphase	67
2.7. Photolithographische Strukturierung von PZT	70
2.8. Polarisierung von PZT	73
3. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	76
3.1. Molekülsynthese.....	76
3.1.1. Präparative Arbeitstechniken	76
3.1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen	76
3.1.3. Darstellung der Single-Source-Precursoren	85

3.2.	Konstruktion eines vertical cold-wall CVD-Reaktors	94
3.3.	Herstellung der Substrate	98
3.4.	CVD von PZT	100
3.4.1.	Vorbereiten der CVD-Anlage	100
3.4.2.	CVD von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Bu})_6$	101
3.4.3.	CVD von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$	101
3.4.4.	CVD von $\text{PbZr}(\text{O}^i\text{Bu})_6$	102
3.4.5.	CVD von $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$	102
3.4.6.	CVD von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^i\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$	102
3.4.7.	CVD von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^i\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$	103
3.4.8.	CVD der Quasi-Single-Source-Precursoren $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^i\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ / $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^i\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$	104
3.5.	Photolithographische Strukturierung der PZT-Keramik	105
3.5.1.	Ansetzen der Ätzlösung	105
3.5.2.	Design der Belichtungsmasken	106
3.5.3.	Aufbringen des Fotolacks auf die PZT-Keramik	106
3.5.4.	Belichten und Strukturieren des Fotolacks auf der PZT-Keramik	107
3.5.5.	Applikation der Ätzlösung zur Strukturierung von PZT	107
3.5.6.	Entfernen des Fotolacks von der strukturierten PZT-Schicht	107
3.6.	Aufbringen der Top-Elektrode	107
3.7.	Überführen der abgeschiedenen Schichten in die Perowskitphase	108
3.8.	Polarisierung der abgeschiedenen Schichten	109
3.9.	Charakterisierungsmethoden	110
3.9.1.	NMR-Spektroskopie	110
3.9.2.	CHN-Analyse	111
3.9.3.	ICP-Analyse	111
3.9.4.	Röntgenstrukturanalyse	111
3.9.5.	Rasterelektronenmikroskop mit EDX	111
3.9.6.	Piezomode-Kraftmikroskopie (PFM)	111
3.9.7.	Röntgendiffraktometrie (XRD)	113
3.9.8.	Netzwerk-Analysator	113
3.9.9.	Ellipsometrie	115
3.9.10.	Hysteresekurven nach der Sawyer-Tower-Schaltung und einer modifizierten PUND-Methode	115
3.9.11.	Akustische Messungen	119
3.10.	Simulationen des Precursorflusses	120
4.	DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	122
4.1.	Synthese und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen	122
4.1.1.	Synthese und Charakterisierung von $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$	122
4.1.2.	Synthese und Charakterisierung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	125
4.2.	Synthese und Charakterisierung der PZT-Single-Source-Precursoren	128
4.2.1.	Synthese und Charakterisierung von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Bu})_6$	128
4.2.2.	Synthese und Charakterisierung von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^i\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$	131
4.2.3.	Synthese und Charakterisierung von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^i\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$	133
4.2.4.	Synthese und Charakterisierung von $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	137
4.3.	Vorversuche zur chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) der hergestellten Single-Source-Precursoren	139
4.3.1.	CVD von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$	139
4.3.2.	CVD von $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$	140

4.3.3.	CVD von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$	141
4.3.4.	CVD von $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$	142
4.3.5.	CVD von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$	143
4.3.6.	CVD von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$	146
4.4.	CVD des Quasi-Single-Source-Precursors $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4/ \text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$	148
4.5.	Diskussion und Vergleich des real ablaufenden CVD-Prozesses mit der CFD-Simulation	154
4.6.	Überführen der abgeschiedenen PZT-Schichten in die Perowskitphase	157
4.6.1.	Umwandlung im konventionellen Ofen (CFA).....	157
4.6.2.	Umwandlung im RTA-Ofen	158
4.6.3.	Umwandlung eindimensionaler PZT-Strukturen in die Perowskitphase	164
4.6.4.	Reduzierung von thermischen Spannungen und Diffusion	165
4.7.	Abschließende Charakterisierung der PZT-Schichten.....	171
4.7.1.	Röntgendiffraktometrie.....	171
4.7.2.	Rasterelektronenmikroskop mit EDX	174
4.7.3.	Piezomode-Kraftmikroskopie (PFM).....	176
4.7.4.	Hysteresemessungen und Vergleich mit Sol-Gel- und Sputterschichten	179
4.8.	Fertigung einer akustischen Linse auf Basis der abgeschiedenen PZT-Schicht.....	181
4.8.1.	Ätzen der Linse	181
4.8.2.	Photolithographische Strukturierung der PZT-Keramik	182
4.8.3.	Polarisieren der PZT-Schichten und Analyse der sich einstellenden piezoelektrischen Parameter ..	184
5.	ZUSAMMENFASSENDE AUSBLICK	190
6.	LITERATURVERZEICHNIS	192
ANHANG	199

Abkürzungsverzeichnis

<i>PZT</i>	<i>Bleizirkonattitanat ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$)</i>
<i>CVD</i>	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
<i>SSP</i>	<i>Single-Source-Precursor</i>
<i>FeRAMs</i>	<i>Ferroelectric Random Access Memories</i>
<i>WLAN</i>	<i>Wireless local area network</i>
<i>UMTS</i>	<i>Universal mobile telecommunications system</i>
<i>PLZT</i>	<i>Blei-Lanthan-Zirkonat-Titanat</i>
<i>PVDF</i>	<i>Polyvinylidenfluorid</i>
<i>-M</i>	<i>Metall</i>
<i>-Me</i>	<i>Methyl</i>
<i>-Et</i>	<i>Ethyl</i>
<i>PECVD</i>	<i>Plasma enhanced CVD</i>
<i>PACVD</i>	<i>Plasma assisted CVD</i>
<i>PVD</i>	<i>Physical Vapor Deposition</i>
<i>CAD</i>	<i>Computer aided design</i>
<i>CFD</i>	<i>Computational fluid dynamics</i>
<i>RTA</i>	<i>Rapid thermal annealing</i>
<i>CFA</i>	<i>Conventional furnace annealing</i>
<i>RF</i>	<i>Radio Frequency</i>
<i>-DPM</i>	<i>Dipivaloylmethanat</i>
<i>-TMHD</i>	<i>2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionat</i>
<i>-IBPM</i>	<i>Isobutrylpivaloylmethanato</i>
<i>-TMOD</i>	<i>2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-octandionato</i>
<i>-OⁱPr</i>	<i>Isopropoxid</i>
<i>-O^tBu</i>	<i>Tert. Butoxid</i>
<i>XRD</i>	<i>X-ray Diffraction</i>
<i>DSC</i>	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
<i>BHF</i>	<i>Buffered hydrofluoric acid</i>
<i>EDX</i>	<i>Energidispersive Röntgenanalyse</i>
<i>NMR</i>	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
<i>REM</i>	<i>Rasterelektronenmikroskop</i>

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung eines Sensors auf Basis einer piezokeramischen Bleizirkonattitanat (PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$)-Schicht, abgeschieden im CVD (Chemical Vapour Deposition)-Verfahren. Ausgehend von Salzen der beteiligten Metallatome konnten gezielt bi- und trimetallische Moleküle, so genannte Single-Source-Precursoren synthetisiert werden, so dass es möglich war, erstmals PZT-Schichten mit einem einzigen Precursor abzuscheiden. Die als Flüssigkeit vorliegenden Precursoren wurden in einer hierfür entwickelten CVD-Anlage in die Gasphase überführt und bei Temperaturen um 400 °C auf mit Elektroden bedampften Siliziumsubstraten abgeschieden. Mit Hilfe von berechneten Strömungssimulationen konnte der Abscheideprozess visualisiert und optimiert werden. Die nach der chemischen Gasphasenabscheidung amorph vorliegenden Schichten wurden thermisch in die Perowskitphase überführt. Die hierbei auftretenden thermischen Spannungen konnten durch Vorbehandlung der Substrate erfolgreich reduziert werden. Die PZT-Schichten wurden nach der Wärmebehandlung photolithographisch strukturiert und mit einer Gegenelektrode versehen. Pro Abscheidung konnten so bis zu 64 Sensorvorstufen erzeugt werden. Diese wurden elektrisch charakterisiert, polarisiert und in einer akustischen Linse betrieben.

Abstract

This thesis is focused on the processing of a sensor based upon a lead-zirconate-titanate (PZT)-film, deposited in a CVD (Chemical Vapour Deposition)-process. Based on salts of the involved metal-species, it was possible to synthesize bi- and trimetallic molecules, known as Single-Source-Precursors. With the aid of these liquid chemical compounds, it was possible to achieve PZT-films by a single precursor for the first time. In a newly developed CVD-reactor, the precursor was evaporated and deposited at temperatures around 400 °C on electrode-coated silicon-substrates. By means of computational fluid simulations (CFD) the reactor design and the deposition process was visualized and optimized. After deposition, the films were amorphous. To achieve the desired perovskite-phase, they were thermally treated at temperatures above 550 °C. Thermal stress caused by the heat treatment was reduced by a pre-treatment of the substrates. Finally, the PZT-films were structured by photolithography and coated with a counter-electrode. Thus, it was possible to achieve up to 64 preliminary sensors per deposition. They were electrically characterized, polarized and driven in an acoustic lens.

1. Einleitung und Zielsetzung

Der Einsatz von integrierten ferroelektrischen Dünnschichten in Speicherbausteinen, im Fahrzeugbau, in Hochfrequenz- oder Mikrowellenkomponenten, ebenso als Sensoren oder Aktoren begründet das ungebrochen starke Interesse an diesen Materialien. So sind beispielsweise ferroelektrische Kondensatoren viel versprechende Kandidaten für nicht-flüchtige Schreib-Lese-Speicher (FeRAMs, **F**erroelectric **R**andom **A**ccess **M**emories), in welchen die Polarisationszustände gezielt eingestellt und wieder ausgelesen werden können, um so digitale Information zu speichern [1]. Die Dielektrizitätskonstante dieser Materialien ist ihrerseits abhängig vom eingestellten Polarisationszustand. Dies wird in Hochfrequenz- und Mikrowellenkomponenten in Geräten für die kabellose Datenübertragung (z.B. WLAN) ausgenutzt. Die pyroelektrischen Eigenschaften ferroelektrischer Dünnschichten macht man sich darüber hinaus in Infrarotsensoren zunutze [2].

In der Mikrosystemtechnik (MEMS-microelectromechanical systems) wird immer noch stark auf traditionelle Materialien wie Silizium, Siliziumdioxid, Siliziumnitrid, Platin oder Aluminium gesetzt. Ziel dieser Technologie ist die Entwicklung von Systemen, in welchen sensitive und steuernde Komponenten interagierend mit Signalverarbeitungs- und Kontrollelektronik auf einem einzigen Silizium-Wafer vereint sind. Die unübertroffenen piezoelektrischen Eigenschaften ferroelektrischer Keramiken machen diese zu idealen Kandidaten, das genannte Ziel zu erreichen [3].

Die Schallgeschwindigkeiten in piezoelektrischen Materialien liegen zwischen 4.000 und 11.000 m/s. Bei Schichtdicken um 1 μm werden daher Resonanzfrequenzen zwischen 1,5 GHz und 5,5 GHz erreicht. Genau in diesem Bereich arbeiten beispielsweise moderne Anwendungen wie UMTS (**u**niversal **m**obile **t**elecommunications **s**ystem) oder WLAN (**w**ireless **l**ocal **a**rea **n**etwork). In akustischen Mikroskopen werden diese Frequenzen genutzt, um in einem Scanverfahren die elastischen Eigenschaften der Oberfläche, aber auch vom Inneren von Materialien, zerstörungsfrei zu ermitteln und bildlich darzustellen. Akustische Mikroskope kommen zum Einsatz bei der Untersuchung von biologischen Proben, von Schichten und Substraten oder bei der zerstörungsfreien Prüfung in der Chipindustrie [4].

Kernstück solcher Mikroskope ist die akustische Linse. Ihr Aufbau hat sich seit 1973 nicht geändert [5]. Hierbei wird in einem Sputterverfahren auf ein einkristallines Silizium- oder

Saphir-Substrat eine piezoelektrische Zinkoxid(ZnO)-Schicht mit einer Elektrodenstruktur aufgebracht. Die piezoelektrischen Eigenschaften von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) liegen nun bei weitem über denen von ZnO. So erreicht der Kopplungsfaktor von PZT Werte, die um den Faktor 3 höher liegen als bei ZnO [6]. Die piezoelektrische Ladungskonstante von PZT liegt sogar um den Faktor 10 über den Werten für ZnO [7]. Die Vorteile eines Einsatzes von PZT-Schichten in akustischen Linsen können demnach in höheren Sendeamplituden bei gleichzeitig verminderter Impulslänge und höherer Sensitivität bei hohem Signal-Rausch-Verhältnis liegen.

Zur Erzeugung ferroelektrischer PZT-Dünnschichten werden derzeit primär das Sol-Gel-, das Sputter(Kathodenzerstäuben)- und das CVD(Chemical Vapour Deposition)-Verfahren herangezogen. Das Sol-Gel-Verfahren ist zwar ökonomisch vorteilhaft und einfach in der Durchführung, jedoch liegen die piezoelektrischen Eigenschaften aufgrund von prozessbedingten Verunreinigungen unter denen von im Sputter- oder CVD-Verfahren erzeugten Schichten. Im Sputterverfahren hingegen lassen sich dichte, vorzugsorientierte PZT-Schichten erzeugen. Damit verbunden sind jedoch hohe Prozesskosten und eine komplizierte Prozessführung, weswegen sich das Verfahren industriell nicht durchsetzen konnte. Die Eigenschaften der im CVD-Verfahren hergestellten PZT-Schichten liegen normalerweise etwas unterhalb derer aus dem Sputterverfahren, die Prozesskosten sind jedoch deutlich geringer als beim Kathodenzerstäuben. Allerdings ist auch in diesem Verfahren die Schichtenherstellung aufgrund der komplizierten Prozessführung nicht trivial.

Die beschriebenen Verfahren haben gemeinsam, dass für die Blei-, die Zirkon- und für die Titankomponente derzeit jeweils eine eigene Quelle verwendet werden muss. Dies wird auch als Multi-Komponenten-Prozess bezeichnet. Im CVD- und im Sol-Gel-Verfahren handelt es sich um drei verschiedene Precursoren (*engl.: precursor, lat.: prae-currere = vorlaufen*), im Sputterverfahren hingegen um drei verschiedene Targets. Während beim Sol-Gel-Verfahren die drei Precursoren in der gewünschten Stöchiometrie a priori gemischt werden können, muss beim CVD-Verfahren die Stöchiometrie in der Gasphase und beim Kathodenzerstäuben im Plasma, während der Schichtenherstellung, eingestellt werden. Aufgrund unterschiedlicher Verdampfungs- bzw. Sublimationspunkte der Precursoren bei der CVD bzw. aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten der verschiedenen Metallatome beim Kathodenzerstäuben ist die Einstellung der gewünschten Stöchiometrie sehr komplex. Hierzu ist eine genaue

Überwachung und Kontrolle der ablaufenden Prozesse nötig, was aus ökonomischer Perspektive zur Verteuerung des Vorgangs der Schichterzeugung führt.

Ziel dieser Arbeit ist es, die chemische Gasphasenabscheidung von Blei-Zirkonat-Titanat entscheidend zu vereinfachen und damit den beschriebenen ökonomischen Aufwand der bereits etablierten Verfahren zu minimieren. Hierzu soll die Zahl der Quellen von 3 auf 1 reduziert werden, indem gezielt so genannte Single-Source-Precursoren, welche sowohl Blei-, Zirkon- als auch Titanatome enthalten und darüber hinaus bei einem bestimmten Druck p und einer Temperatur T in die Gasphase überführt werden können, synthetisiert werden. Hierbei werden zwei Ansätze verfolgt. Einerseits die Synthese eines einzelnen Single-Source-Precursors mit einer Stöchiometrie nahe der morphotropen Phasengrenze des quasibinären Phasendiagramms von PZT mit der Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{Zr}_1\text{Ti}_1-(\text{OR})_x$ ($-\text{R}_x$: organische Reste) und andererseits die Synthese zweier Single-Source-Precursoren mit der Zusammensetzung $\text{Pb}_1\text{Zr}_1-(\text{OR})_x$ und $\text{Pb}_1\text{Ti}_1-(\text{OR})_x$ mit vollständiger Mischbarkeit und identischen Verdampfungs- bzw. Sublimationspunkten (Abbildung 1.1).

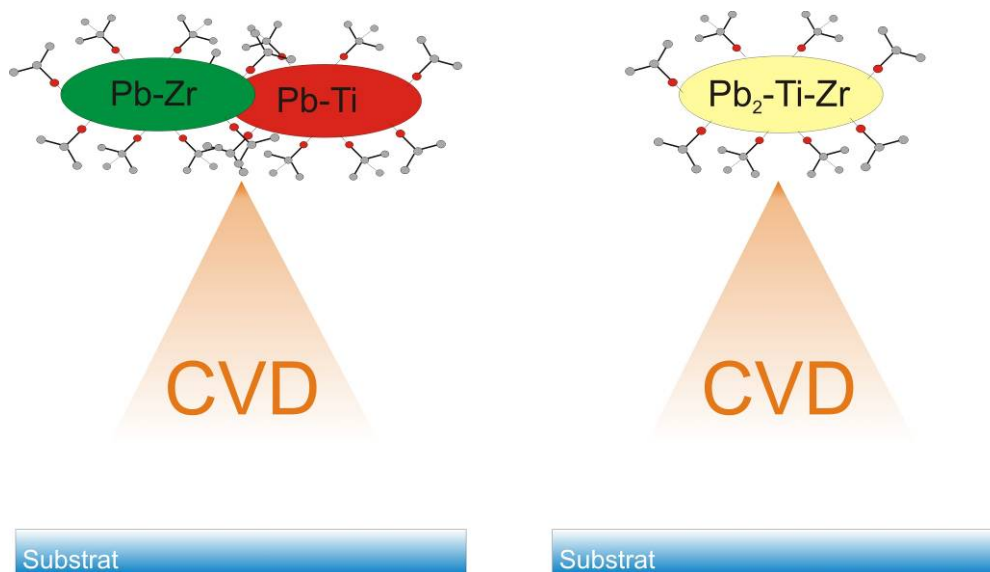


Abbildung 1.1: Grundlegende Ansätze zur Optimierung der chemischen Gasphasenabscheidung von PZT; links: Verwendung von 2 Single-Source-Precursoren mit vollständiger Mischbarkeit und identischen Verdampfungs- bzw. Sublimationstemperaturen, rechts: Verwendung eines einzelnen Single-Source-Precursors

Die erzeugten ferroelektrischen Schichten werden mit Schichten aus dem Sol-Gel- und dem Sputterverfahren verglichen. Darüber hinaus sollen die Schichten photolithographisch strukturiert, kontaktiert und in einer akustischen Linse betrieben werden.

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1. Piezokeramik

2.1.1. Der piezoelektrische Effekt im keramischen Werkstoff

Im Jahre 1880 entdeckten Jacques und Pierre Curie, dass bestimmte Kristalle bei äußerlicher mechanischer Beanspruchung hierzu proportionale elektrische Ladungen auf ihren Oberflächen erzeugen. Diese rufen im Kristall ein elektrisches Feld hervor. Auch die Umkehrung dieses so genannten piezoelektrischen Effektes, der inverse Piezoeffekt, bei welchem die gleichen Materialien unter Einfluss eines elektrischen Feldes ihre Abmessungen ändern, konnte in Experimenten beobachtet werden [8]. Der Piezoeffekt tritt bei Materialien mit azentrischem Kristallaufbau auf, d.h. es gibt kein Symmetriezentrum im Kristall (Abbildung 2.1).

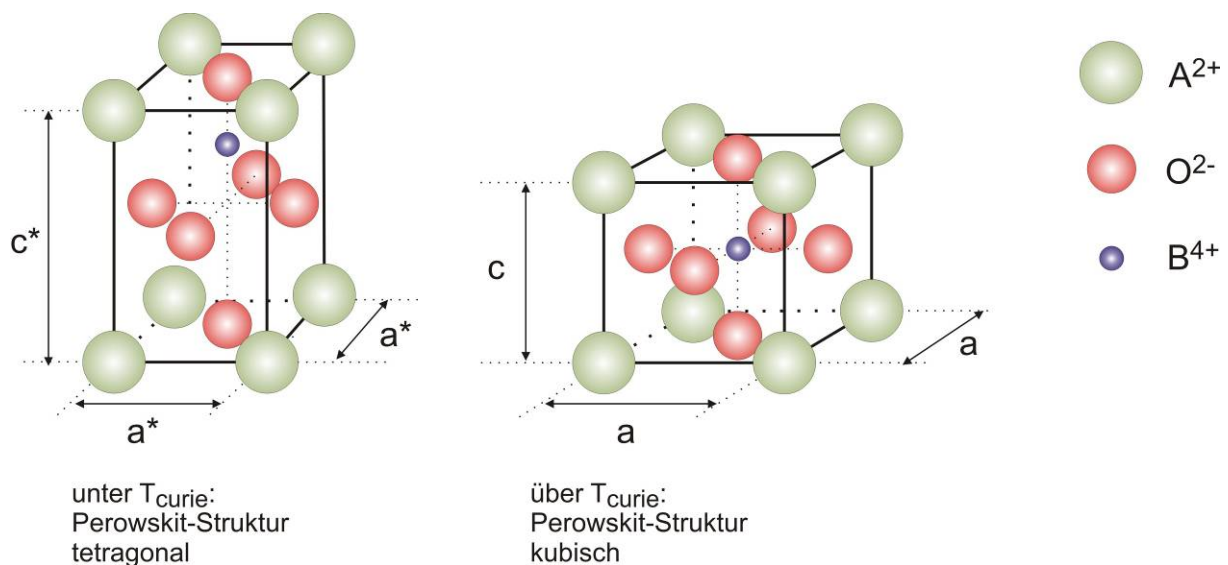


Abbildung 2.1: Perowskit-Struktur unter- (links) und oberhalb der Curietemperatur (rechts)

Bei piezoelektrischen Einkristallen, wie beispielsweise dem Quarz-Kristall, ist diese Bedingung erfüllt. Quarzkristalle besitzen die nicht-zentrosymmetrische, trigonale Kristallklasse 32 [108]. Jedes Silizium-Atom sitzt in der Mitte eines Tetraeders aus vier Sauerstoff-Atomen. Eine in Richtung Grundfläche-Spitze (Kristallografische Richtung: (111)) wirkende Kraft verformt nun diese Tetraeder derart, dass die zusammengedrückten Tetraeder elektrisch polarisiert sind und auf den Oberflächen des Kristalls (in (111)-Richtung) eine Netto-Spannung auftritt.

Dieser Effekt ist praktisch linear und richtungsabhängig, weshalb die durch Druck erzeugten Ladungen, Feldstärken und Spannungen ein entgegengesetztes Vorzeichen zu den entsprechenden, durch Zug erzeugten Größen besitzen.

2.1.2. Piezoelektrische Werkstoffe

Neben dem Quarz gibt es viele weitere Werkstoffe, die einen piezoelektrischen Effekt aufweisen, wie beispielsweise Blei-Zirkonat-Titanat (PZT), Bariumtitanat, Blei-Lanthan-Zirkonat-Titanat (PLZT) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) [8].

PZT ist ein Werkstoff, welcher dem Quarz zwar ähnelt, sich allerdings in wesentlichen Eigenschaften unterscheidet. Es ist ein keramisches Material, welches eine Perowskit-Struktur aufweist (Abbildung 2.1) mit der allgemeinen Formel $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$. Hier bedeutet A^{2+} ein zweifach positives Ion (Blei), B^{4+} ein vierfach positives Ion (Titan oder Zirkon) und O^{2-} ein zweifach negatives Sauerstoffion. PZT kann als feste Lösung der Perowskit-Strukturen von Bleizirkonat $PbZrO_3$ und Bleititanat $PbTiO_3$ aufgefasst werden.

Der Gitteraufbau hängt hierbei von der Umgebungstemperatur ab. So liegt oberhalb einer bestimmten Temperatur, der so genannten Curietemperatur, ein einfach kubisches, unterhalb der Curietemperatur ein tetragonales Gitter vor. Die kubische Perowskit-Modifikation selbst besitzt die zentrosymmetrische Kristallklasse $m\bar{3}m$ und ist somit nicht piezoelektrisch, das Material kann aber unterhalb der Curietemperatur in eine nicht-zentrosymmetrische Perowskit-Struktur übergehen [107]. Die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte werden getrennt und in jeder Elementarzelle entsteht ein elektrischer Dipol (Abbildung 2.1). Durch die wechselseitige Beeinflussung dieser Dipole werden spontan Bereiche einheitlicher Dipolausrichtung, die Weiss'schen Bezirke, gebildet. Ein Kristall kann hierbei aus einem oder mehreren Weiss'schen Bezirken aufgebaut sein. Durch Division des Dipolmomentes eines Weiss'schen Bezirkes durch sein Volumen ergibt sich seine spontane Polarisierung. Zwischen benachbarten Weiss'schen Bezirken innerhalb eines Kristalls unterscheidet sich die Polarisierungsrichtung um 90° oder 180° [9].

In einem makroskopischen Körper ist die Orientierung der Kristalle und damit der Weiss'schen Bezirke statistisch verteilt. Daher zeigt dieser weder eine Polarisierung, noch

einen piezoelektrischen Effekt. Dieser tritt erst dann auf, wenn die resultierenden Dipolmomente der Kristalle in eine bestimmte Richtung eingestellt, d.h. polarisiert worden sind [9]. Polarisiert wird der Werkstoff in der Regel am Ende der Fertigung. Hierbei wird knapp unterhalb der Curietemperatur eine Hochspannung angelegt. Im resultierenden elektrischen Feld richten sich die Dipole entlang der Feldlinien aus und es kommt zu einer Verlängerung des Körpers in Richtung des anliegenden Feldes. Kühlt man den Werkstoff bei angelegtem Feld ab, „frieren“ die Dipole ein und behalten ihre Richtung in etwa bei [9].

Obwohl piezoelektrische Werkstoffe im Allgemeinen kein Eisen als wesentlichen Bestandteil enthalten, werden sie trotzdem in Analogie zu den Ferromagnetika auch als Ferroelektrika oder ferroelektrische Werkstoffe bezeichnet. Diese Analogie erstreckt sich auch auf andere Eigenschaften, z.B. teilweise auf die beschriebene Polarisierung des Werkstoffes und auf Hystereserscheinungen. Weiterhin haben derartige Werkstoffe eine sehr hohe und temperaturabhängige Dielektrizitätszahl [9].

2.1.3. Zusammensetzung piezoelektrischer Keramiken

Als ferroelektrisches Material mit großer remanenter Polarisation und hoher Dielektrizitätszahl zeigen Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken einen großen piezoelektrischen Effekt. Die Besonderheit des Systems Blei-Zirkonat-Titanat als feste Lösung von Bleizirkonat PbZrO_3 und Bleititanat PbTiO_3 besteht darin, dass in Abhängigkeit von der Zusammensetzung Extremwerte dielektrischer und piezoelektrischer Kenngrößen auftreten. An der morphotropen Phasengrenze mit der Stöchiometrie $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ werden Maximalwerte der piezoelektrischen Ladungskonstante und des Kopplungsfaktors gemessen [10], weshalb diese Zusammensetzung vorwiegend zum Einsatz kommt.

Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) besitzen eine hohe Curie-Temperatur T_C . So werden in Abhängigkeit von x T_C -Werte zwischen 160 °C und 350 °C erreicht. Die einmalig vorteilhaften Merkmale des Systems der festen Lösungen von Bleizirkonat und Bleititanat (PZT) bestehen aber insbesondere darin, dass in einem bestimmten Zusammensetzungsbereich (nahe dem Zr/Ti-Verhältnis 52:48) eine morphotrope, nahezu temperaturunabhängige Phasenumwandlung mit einer trigonalen Struktur (Raumgruppe $R3m$) für $x > 0,52$ und einer tetragonalen Struktur (Raumgruppe $P4mm$) für $x < 0,52$ (Abbildung 2.3) vorliegt. In diesem Bereich sind beide nebeneinander existierenden Phasen an den Polungsmechanismen beteiligt. Bedingt durch die Koexistenz der beiden Phasen erreicht die

maximal mögliche remanente Polarisation P_r bei $x = 0,52$ Werte von bis zu $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dies ist ein Indiz für die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Dipolmomenten, welche ein Maximum der Dielektrizitätszahl ε an der morphotropen Phasengrenze mit sich bringt. Schon bei Abweichungen der Zusammensetzung von 10%, kommt es zu drastischen Reduzierungen von P_r und ε [11], [12], [13].

Im Bereich der morphotropen Phasenumwandlung finden sich auch die meisten piezoelektrischen Werkstoffe mit optimalen Eigenschaften für bestimmte Anwendungen. In diesem Bereich werden Maximalwerte der piezoelektrischen Kennwerte d_{33} , k_{eff} und e_r erreicht [96]. Mögliche Modifikationen von Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken sind Zusammensetzungen mit isovalenten Substitutionen der Kationen Pb^{2+} und Ti^{4+} und/oder Zr^{4+} . Die Ionen Ba^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+} können an die Stelle von Pb^{2+} treten und feste Lösungen mit der allgemeinen Formel $(\text{A}_1^{2+}\text{A}_2^{2+})(\text{B}_1^{4+}\text{B}_2^{4+})\text{O}_3$ bilden.

Werden anstelle einzelner Ionen Ionenkombinationen eingesetzt, so dass von den Grundbausteinen abweichende Wertigkeiten kompensiert werden, ergibt sich eine noch größere Vielfalt von Modifikationen.

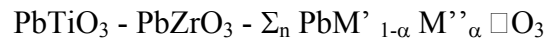
Donator- und Akzeptor-Dotierungen: „weiche“ und „harte“ Piezokeramiken

Durch den Einbau von Ionen abweichender Wertigkeit können in unterschiedlicher Weise Defekte in der Kristallstruktur des Blei-Zirkonat-Titanat erzeugt werden [14]. Bei der Substitution von z.B. höherwertigem Nb^{5+} für Ti^{4+} wirkt Nb^{5+} als Donator und es bilden sich Bleifehlstellen. Dotierungen wie diese (Donatoren) führen zu einer Erhöhung der Beweglichkeit der Domänen bzw. Verringerung der Koerzitivfeldstärke und tragen zu hohen Werten von dielektrischen und piezoelektrischen Koeffizienten der so genannten „weichen“ Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken bei.

Dotierungen mit Ionen geringerer Wertigkeit (Akzeptoren), wie Fe^{3+} für Ti^{4+} , führen hingegen zu Sauerstofffehlstellen in so genannten „harten“ Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken (erhöhte Koerzitivfeldstärke). Piezokeramiken wie diese zeichnen sich eher durch geringere dielektrische und mechanische Verluste als durch eine hohe piezoelektrische Aktivität aus. Aufgrund ihrer Dotierungsmöglichkeiten werden demnach Piezokeramiken des Bleititanat(PbTiO_3)-Bleizirkonat(PbZrO_3)-Systems in der industriellen Fertigung favorisiert.

Die gekoppelte Substitution (Doppel-Substitution) heterovalenter Ionen mit Donatorwirkung einerseits und Akzeptorwirkung andererseits ist geeignet, ferroelektrisch „weiche“ Keramiken zu stabilisieren [15].

Als piezokeramische Werkstoffe mit maximaler piezoelektrischer Aktivität sind in zunehmendem Maße Zusammensetzungen in Vielkomponentensystemen [16]



mit $n = 1, 2, 3$; M' : 5- und 6-wertige Kationen; M'' : 1- und 2-wertige Kationen; $\alpha = 1/4, 1/3$ oder $1/2$ in Abhängigkeit von der Wertigkeit des Kations M' (zum Ladungsausgleich) anzutreffen.

Die Synthese von ternären und quaternären komplexen Verbindungen erfolgt hier bevorzugt. Beispiele sind Zusammensetzungen mit $\text{M}' = \text{Nb, Sb, W}$ und $\text{M}'' = \text{Ni, Mg}$ [9]. Vorteile dieser Zusammensetzungen sind der Anstieg der elektromechanischen Effekte und die Erhöhung der thermischen Stabilität sowie die Verringerung von Alterungserscheinungen. Weiterhin lassen sich ternäre und quaternäre feste Lösungen leichter sintern und sind beständig gegenüber flüchtigen Komponenten (Verdampfung von PbO).

2.1.4. Strukturelle Eigenschaften von PbTiO_3 , PbZrO_3 und $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Im Folgenden sollen die kristallinen Eigenschaften der in dieser Arbeit behandelten Werkstoffe PbTiO_3 , PbZrO_3 und $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ besprochen werden [13].

2.1.4.1. PbTiO_3

Bei Raumtemperatur liegt Bleititanat in einer ferroelektrischen, tetragonalen Struktur vor. Bei 493°C durchläuft es einen Phasenübergang erster Ordnung zur kubischen Perowskitstruktur. Untersuchungen der Gitterstruktur ergaben a zu $3,9040 \text{ \AA}$ und c zu $4,1520 \text{ \AA}$ [97, 98, 99] (Abbildung 2.3, Abbildung 2.4). Hierbei sind die Ti- und O-Atome relativ zum Pb-Atom parallel zur (001)-Richtung um $dz(\text{Ti}) = 17 \text{ pm}$ und $dz(\text{O}) = 47 \text{ pm}$ ausgelenkt (Abbildung 2.2). Bleititanat ist ein einachsiges Ferroelektrikum mit zwei Polarisationszuständen $\pm P_r$ entlang der (001)-Richtung [13].

2.1.4.2. PbZrO_3

Bleizirkonat liegt bei Raumtemperatur im antiferroelektrischen Zustand vor. Bei 230 °C durchläuft es einen Phasenübergang erster Ordnung von der orthorhombischen Struktur [99, 100] zur kubischen Perowskitstruktur. Bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes wird ein Übergang zu einer trigonalen ferroelektrischen Phase induziert. Der Verkippungswinkel der trigonalen Phase beträgt etwa 0,5 ° bei einem Gitterparameter von $a = 4,110 \text{ \AA}$ (Abbildung 2.3, Abbildung 2.4). Die freien Energien der antiferroelektrischen und der ferroelektrischen Phase sind vermutlich sehr ähnlich. Durch Beimischung von Bleititanat kann auch ohne äußeres elektrisches Feld der Übergang von orthorhombischer zu trigonaler Phase erreicht werden. Die trigonale Phase des Bleizirkonats ist ein vielachsiges Ferroelektrikum mit acht möglichen Polarisationszuständen entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen [13].

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

In Abbildung 2.3 ist das Phasendiagramm für das PZT-System dargestellt. Bei $x = 0$ liegt das ferroelektrische PbTiO_3 und bei $x = 1$ das antiferroelektrische PbZrO_3 vor. Durch Zufügen von Bleizirkonat zu Bleititanat wird bei Raumtemperatur das tetragonale c/a -Verhältnis von PbTiO_3 von 1,056 im reinen Material zu etwa 1,020 bei der Zusammensetzung $x = 0,52$. Bei höheren PbZrO_3 -Anteilen wird die Struktur trigonal und geht bei 0,94 zur orthorhombischen Struktur des reinen Bleizirkonats über. 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 °C für Bleititanat auf 230 °C für Bleizirkonat [13].

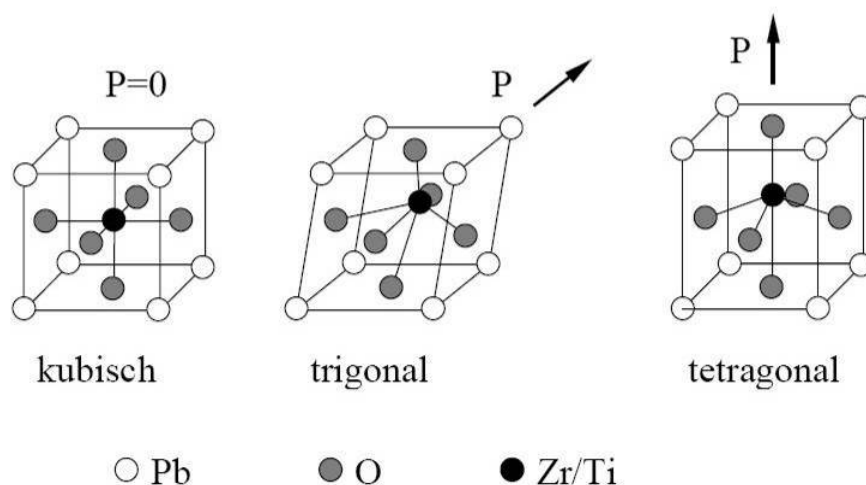


Abbildung 2.2: Verzerrung der Elementarzelle in kubischem, trigonalem und tetragonalem PZT

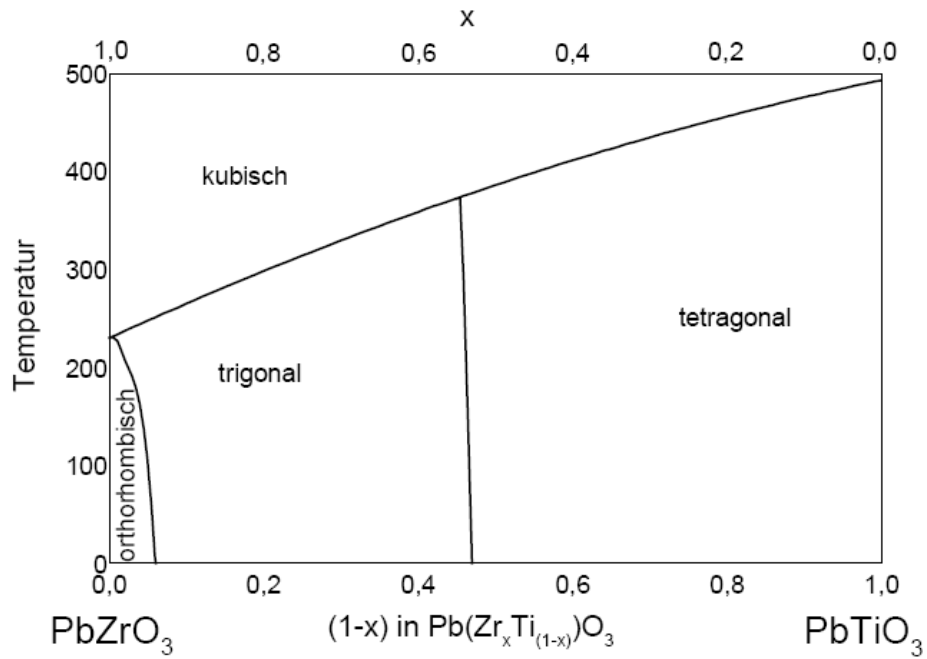


Abbildung 2.3: Phasendiagramm des PZT-Systems [11, 13]

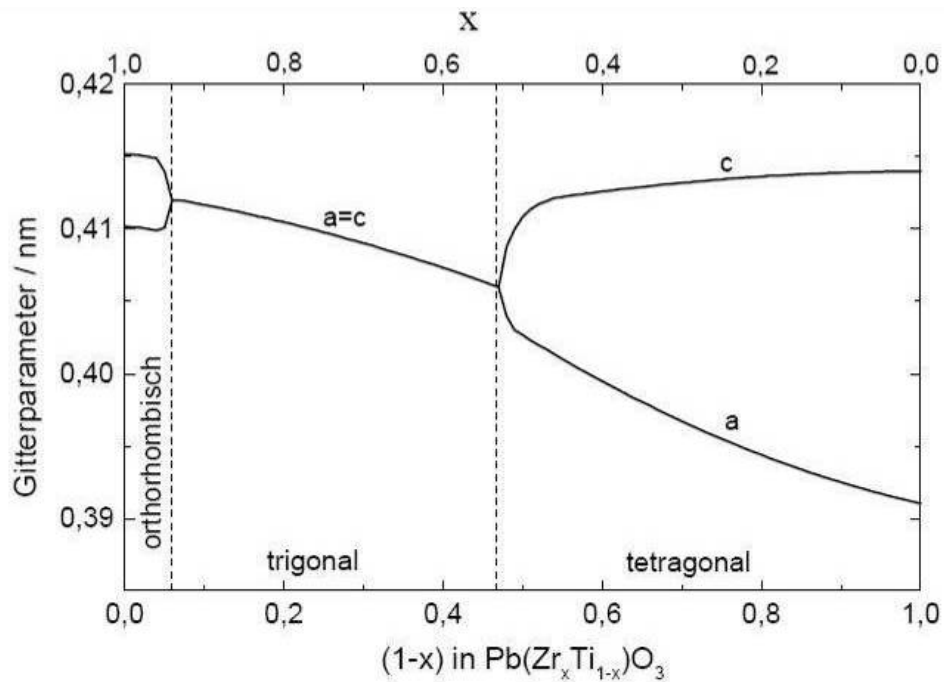


Abbildung 2.4: Gitterparameter von PZT-Massivproben in Abhängigkeit von der Zusammensetzung [13, 42]

2.1.5. Dielektrische Hysterese

Die Polarisation P und das polarisierende Feld E sind durch die Gleichung

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (\text{G. 2.1})$$

miteinander verknüpft [101]. Hierin bedeutet ε_0 die elektrische Feldkonstante (Dielektrizitätskonstante) und D die dielektrische Verschiebung. Ebenfalls ist P eine Funktion von E und zeigt die von den Ferromagnetika bekannten Hystereseerscheinungen. Diese erklären sich wie folgt:

An einer noch nicht polarisierten piezokeramischen Probe orientieren sich die Dipolmomente der Kristallite durch Anlegen eines ansteigenden Feldes bei hinreichend hoher Temperatur zunehmend in Feldrichtung. Die Zustandspunkte folgen hierbei dem in Abbildung 2.5 als Neukurve (rot) bezeichneten Kurvenzug. Bei genügend großem Feld wird die Sättigungspolarisation P_S erreicht, die mit der spontanen Polarisation in den Weiss'schen Bereichen praktisch identisch ist. Nach Abschalten des Feldes bleiben die Dipolmomente jedoch nicht vollständig in Feldrichtung stehen, da sie an bestimmte Vorzugsrichtungen in den einzelnen statistisch orientierten Kristalliten gebunden sind.

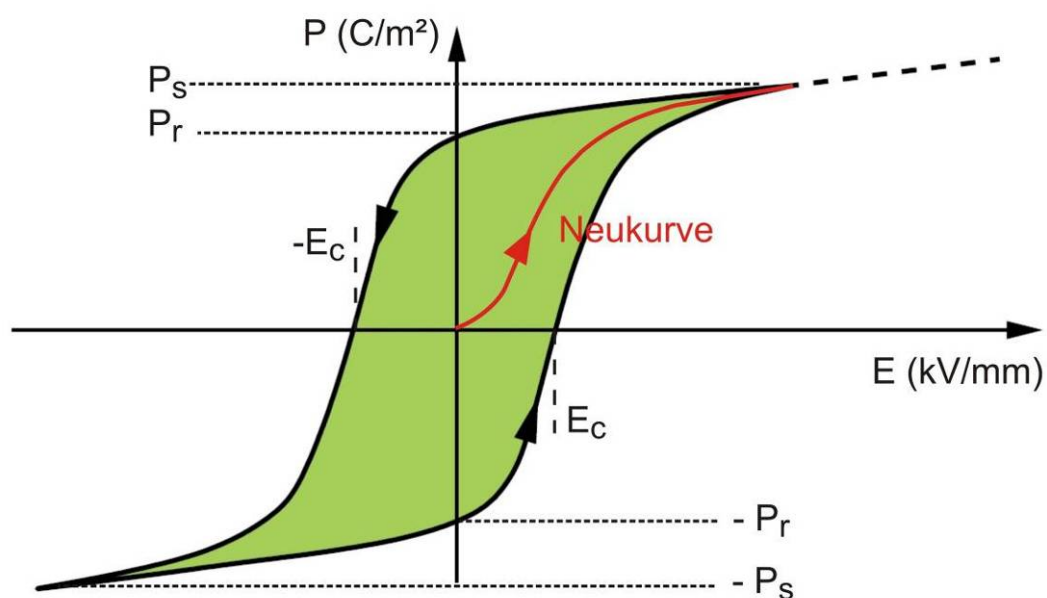


Abbildung 2.5: ferroelektrische P - E -Hysterese einer polykristallinen PZT-Probe [18, 42]

Da aber mehrere Vorzugsrichtungen im Kristall existieren, ist die Ausrichtung doch sehr weitgehend (Abbildung 2.7). Die sich auf diese Weise einstellende Polarisation wird als remanente Polarisation P_r bezeichnet.

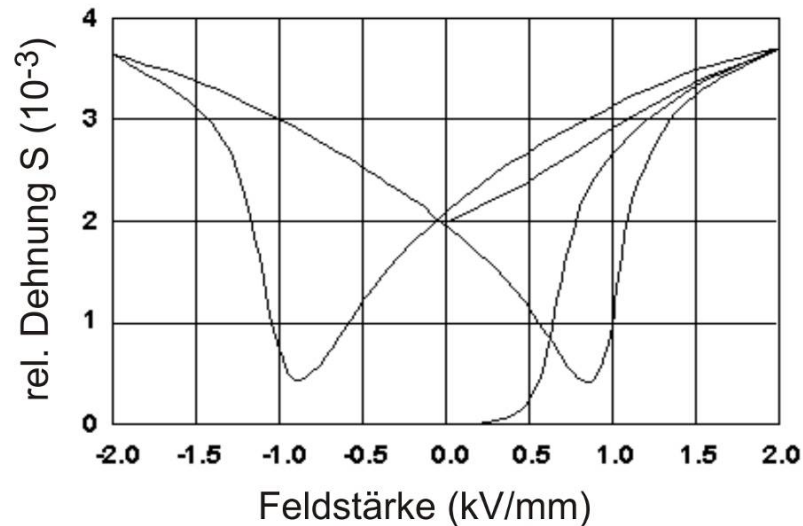


Abbildung 2.6: mechanische Deformation als Funktion der elektrischen Feldstärke gemessen an einer PZT-Probe nach [18]

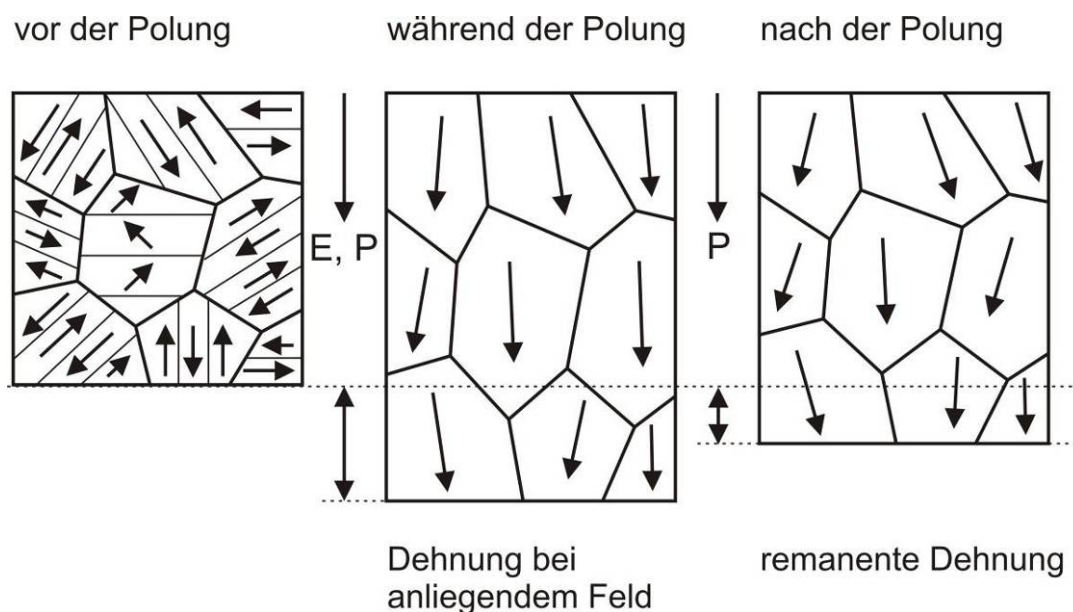


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Polarisation einer polykristallinen PZT-Probe nach [18]

Durch Anlegen eines Gegenfeldes nimmt die Polarisation weiter ab, bis sie bei der Koerzitivfeldstärke $-E_c$ ganz verschwindet. Durch weitere Erhöhung des Gegenfeldes ergibt sich nun eine Polarisation in der Gegenrichtung, bis sich die entsprechende Sättigungspolarisation $-P_s$ einstellt. Durch Abschalten des Gegenfeldes erhält man die remanente Polarisation $-P_r$ und durch Anlegen eines Feldes in der ursprünglichen Richtung

gelangt man wieder zur Sättigungspolarisation P_s , allerdings jetzt auf einem Kurvenzug, der sich von der Neukurve deutlich unterscheidet. Die auf diese Weise umfahrene Hysteresekurve ist für verschiedene Werkstoffe unterschiedlich, jedoch beträgt die remanente Polarisation im Allgemeinen etwa $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

In Abbildung 2.6, in welcher die relative Dehnung S (in Polarisationsrichtung) über der Feldstärke E aufgetragen ist, ist zu erkennen, dass die Polarisation durch eine elektrische Feldstärke zu einer Ausdehnung der vorher unpolarisierten Probe in Polarisationsrichtung führt. Da das Volumen der Probe in grober Näherung konstant bleibt, ergibt sich eine relative Verkürzung der hierzu senkrechten Abmessungen, und zwar um die Hälfte. Die aus der näherungsweise Volumenkonstanz resultierenden quantitativen Zusammenhänge von Ausdehnungen und Verkürzungen gelten ebenfalls bei Einwirkung einer mechanischen Kraft (Druck oder Zug). Nach dem Abschalten der Feldstärke verbleibt die Probe im remanenten Zustand P_r , und beim Durchlaufen der gesamten oben beschriebenen Hysteresekurve entsteht die in Abbildung 2.6 gezeigte „Schmetterlingskurve“. Ähnliche Kurven ergeben sich, wenn die mechanische Dehnung bzw. Verkürzung über der elektrischen Verschiebung D aufgetragen wird [18].

2.1.6. Verhalten eines keramischen piezoelektrischen Körpers

In Abbildung 2.8 lässt sich das Verhalten eines keramischen piezoelektrischen Körpers verfolgen [102]. Abbildung 2.8 (a) zeigt den unbelasteten Zylinder. Wirkt eine äußere Kraft – entweder durch Druck oder Zug – auf das Material ein, so verursacht die sich ergebende Deformation des Körpers eine Spannung an den Elektroden. Ist die mechanische Kraft so gerichtet, dass der keramische Körper seine ursprüngliche Form vor der Polarisierung – zumindest teilweise – wieder annimmt (Abbildung 2.8(b)), so hat die entstehende Spannung dieselbe Polarität wie die zur Polarisierung verwendete. Andernfalls, d.h. wenn in gleicher Richtung ein mechanischer Zug erfolgt, ergibt sich die entgegen gerichtete Polarität der elektrischen Spannung (Abbildung 2.8 (c)).

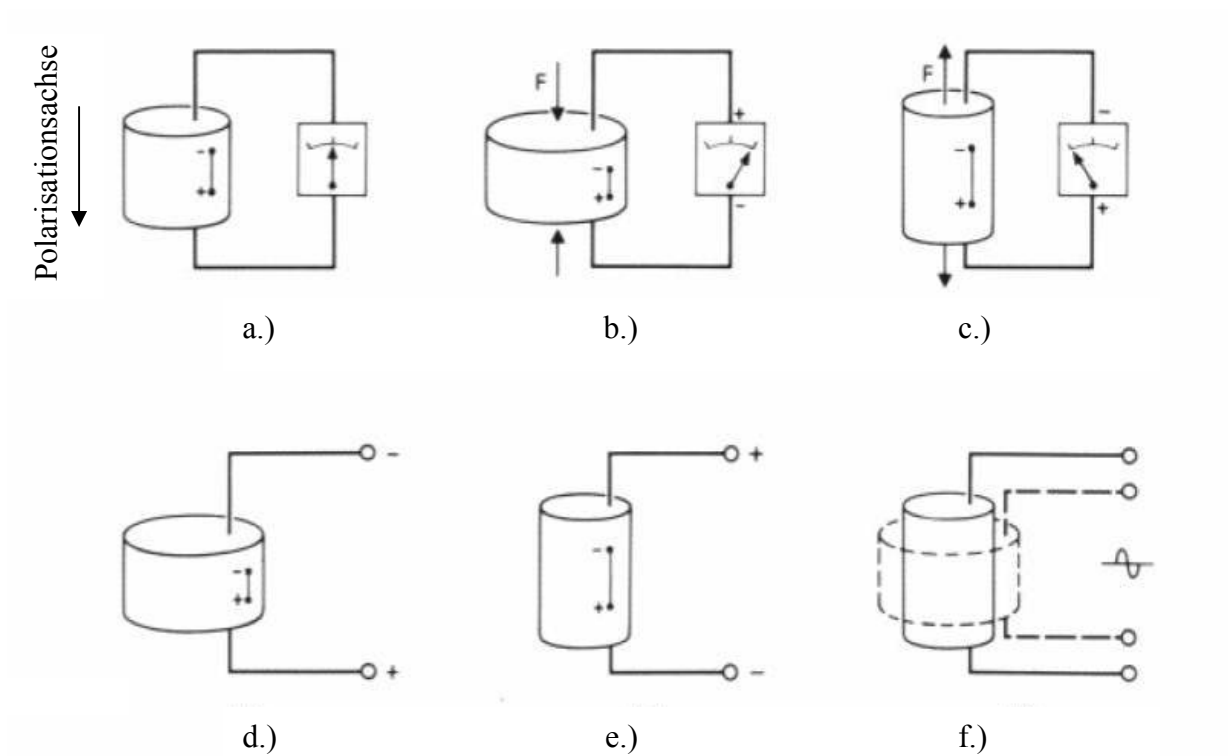


Abbildung 2.8: Der piezoelektrische Effekt in einem zylindrischen Körper: (a.) unbelasteter Zylinder (b.) Druckbelastung des Zylinders (c.) Zugbelastung des Zylinders (d.) Verkürzung des Zylinders unter el. Spannung (e.) Verlängerung des Zylinders unter el. Spannung (f.) Zylinder unter Wechselspannung

Wird eine Gleichspannung mit entgegen gesetzter Polarität, wie die zur Polarisierung verwendete, an die Elektroden gelegt, so verkürzt sich der Zylinder (Abbildung 2.8 (d)); im umgekehrten Fall findet eine weitere Verlängerung statt (Abbildung 2.8 (e)). Legt man eine Wechselspannung an die Elektroden, so wird sich der Zylinder abwechselnd – im Takte der Spannung – verlängern und verkürzen (Abbildung 2.8 (f)).

2.1.7. Definition und Richtungsabhängigkeit piezoelektrischer Konstanten

Gewöhnlich wird bei piezoelektrischen Werkstoffen die Richtung der positiven Polarisation so gewählt, dass sie mit der z-Achse eines rechtwinkligen Systems (x,y,z; Rechtssystem, Abbildung 2.9) zusammenfällt.

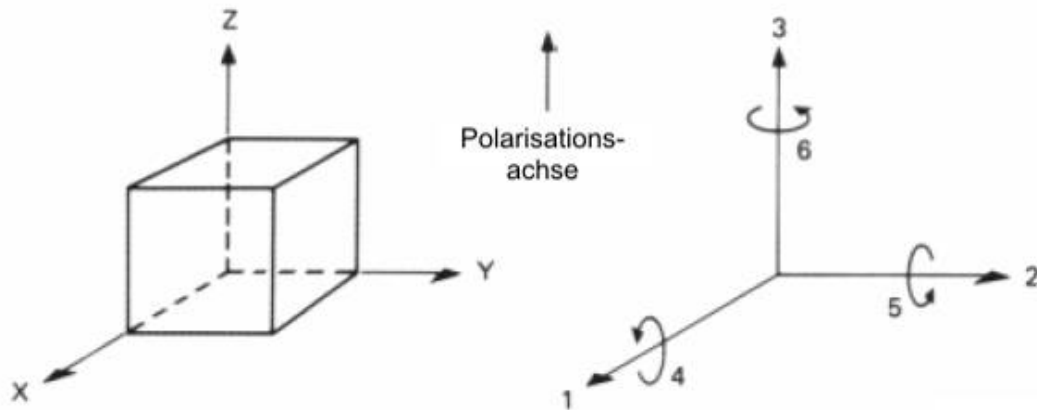


Abbildung 2.9: Kennzeichnung der Achsen und Deformationsrichtungen von piezoelektrischen Werkstoffen nach [17]

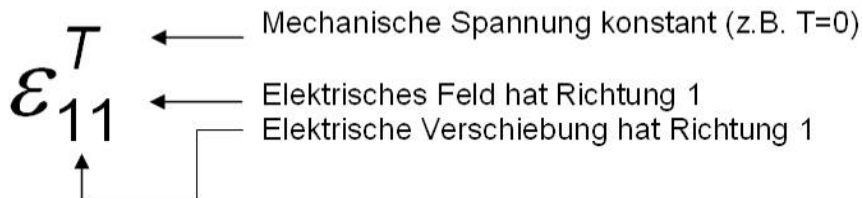
Diese Koordinaten werden allgemein mit den Ziffern 1, 2 bzw. 3 bezeichnet und entsprechend die mechanischen und elektrischen Größen in einer dieser Richtungen mit dem betreffenden Index versehen. Außerdem werden die Ziffern 4, 5 und 6 zur Kennzeichnung von Scherungen an den Achsen 1, 2 bzw. 3 verwendet [17].

Die für die piezoelektrischen Werkstoffe relevanten elektrischen und mechanischen Größen sind durch eine Reihe von Konstanten verknüpft. Da piezoelektrische Bauelemente bereits in einer bestimmten Richtung (3) polarisiert sind und sich daher anisotrop verhalten, hängen diese Konstanten von der Richtung des elektrischen Feldes, der elektrischen Verschiebung, der mechanischen Spannung und der Dehnung ab. Daher werden den Konstanten im Allgemeinen zwei untere Indizes angehängt, die sich auf die Richtung der beiden verknüpften Größen beziehen. Ein oberer Index zeigt an, welche Größe konstant bleibt.

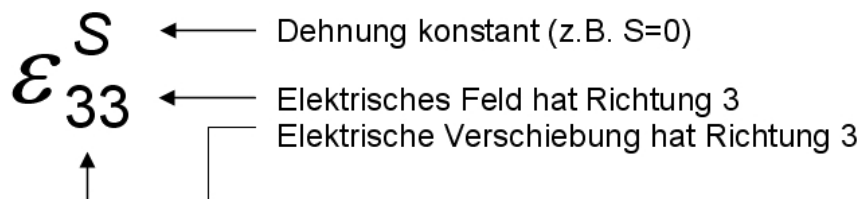
Im folgenden Kapitel soll die beschriebene Indizierung an einigen Beispielen der wichtigsten piezoelektrischen Konstanten erläutert werden.

2.1.8. Dielektrizitätskonstante

Die (absolute) Dielektrizitätskonstante ist das Verhältnis zwischen elektrischer Verschiebung und Feldstärke. Der erste Index gibt die Richtung der elektrischen Verschiebung an, der zweite die Richtung des elektrischen Feldes. Als Beispiele seien die Bedeutung von ϵ_{11}^T und ϵ_{33}^S beschrieben.



Die Elektroden sind demnach senkrecht zur Richtung 1 angebracht. Dividiert man ϵ_{11}^T durch die elektrische Feldkonstante $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, erhält man die Dielektrizitätszahlen (relative Dielektrizitätskonstante), deren Werte in Tabellen oder Datenblättern von Anbietern piezoelektrischer Werkstoffe angegeben werden.



Die Elektroden sind jetzt senkrecht zur Richtung 3 angebracht. Auch hier ergibt sich die zugehörige relative Dielektrizitätskonstante aus der Division durch $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m [18].

2.1.8.1. Einfluss der Mikrostruktur

Die Dielektrizitätskonstante ist stark abhängig von der Korngröße des vorliegenden Werkstoffes. In Abbildung 2.10 ist diese Abhängigkeit verdeutlicht.

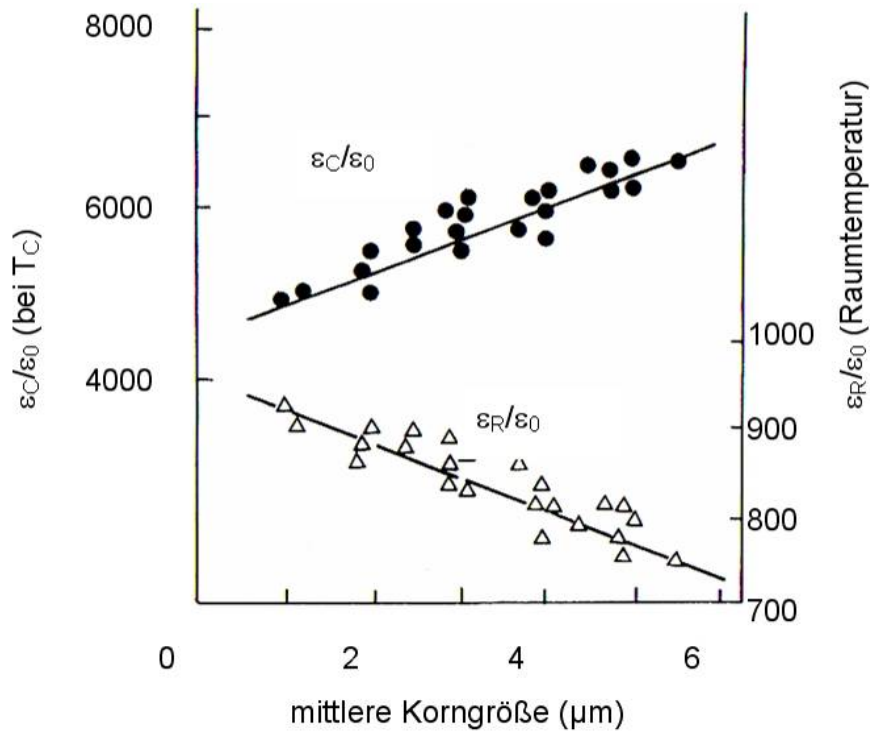
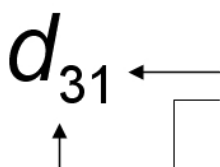


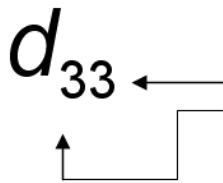
Abbildung 2.10: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Korngröße in polykristallinen PZT-Proben nach Xu [18]

2.1.9. Piezoelektrische Ladungskonstante

Die piezoelektrische Ladungskonstante d ist das Verhältnis zwischen elektrischer Verschiebung und mechanischer Spannung oder zwischen Dehnung und Feldstärke. Der erste Index bezieht sich auf die erzeugte elektrische Verschiebung (bei $E=0$) oder auf die angelegte Feldstärke, der zweite auf die angelegte mechanische Spannung bzw. die erzeugte Dehnung [18]. Beispiele sind:



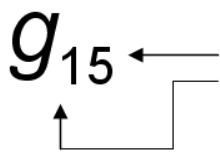
Angelegte mechanische Spannung oder erzeugte Dehnung hat Richtung 1
Erzeugte elektrische Verschiebung oder angelegtes Feld hat Richtung 3



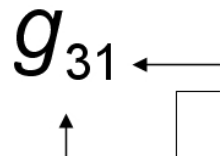
Angelegte mechanische Spannung oder erzeugte Dehnung hat Richtung 3
Erzeugte elektrische Verschiebung oder angelegtes Feld hat Richtung 3

2.1.10. Piezoelektrische Spannungskonstante

Die piezoelektrische Spannungskonstante g ist das Verhältnis zwischen Feldstärke und mechanischer Spannung bzw. zwischen Dehnung und elektrischer Verschiebung. Hierbei bezieht sich der erste Index auf die erzeugte Feldstärke oder die angelegte elektrische Verschiebung, der zweite auf die angelegte mechanische Spannung bzw. auf die erzeugte Dehnung [18]. Beispiele sind:



Angelegte mechanische Spannung oder erzeugte Dehnung sind um Achse in Richtung 2 geschert
Erzeugte Feldstärke oder angelegte elektrische Verschiebung hat Richtung 1



Angelegte mechanische Spannung oder erzeugte Dehnung hat Richtung 1
Erzeugte Feldstärke oder angelegte elektrische Verschiebung hat Richtung 3

2.1.10.1. Einfluss der Mikrostruktur

Sowohl die piezoelektrische Ladungskonstante d als auch die piezoelektrische Spannungskonstante g hängen von der Mikrostruktur des vorliegenden Werkstoffes ab. Abbildung 2.11 zeigt die Abhängigkeit der piezoelektrischen Ladungskonstante d_{31} und der piezoelektrischen Spannungskonstante g_{31} von der mittleren Korngröße. Demnach steigen deren Werte mit größer werdendem Korn.

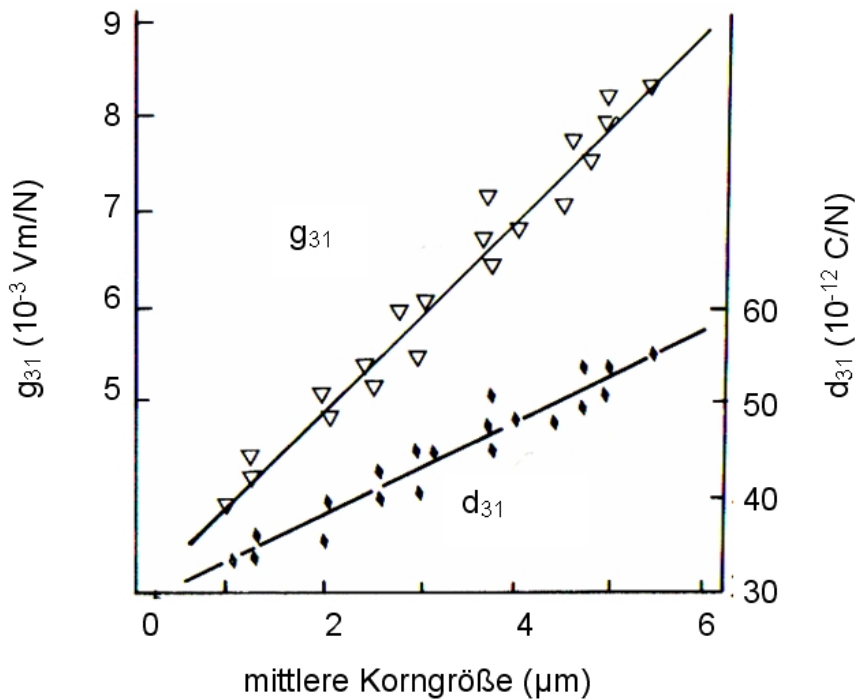


Abbildung 2.11: Abhängigkeit der piezoelektrischen Ladungskonstante d_{31} und der piezoelektrischen Spannungskonstante g_{31} von der mittleren Korngröße in polykristallinen PZT-Proben nach Xu [18]

2.1.11. Kopplungsfaktor

Eine weitere piezoelektrische Größe, die ein Maß für die Umsetzung elektrischer in mechanische Energie und umgekehrt darstellt, ist der so genannte effektive Kopplungsfaktor k_{eff} , dessen Quadrat das Verhältnis der maximal umgewandelten, gespeicherten (mechanischen) Energie zur gesamten gespeicherten Energie darstellt [101].

$$k_{\text{eff}}^2 = \frac{\text{umgewandelte, gespeicherte Energie}}{\text{gesamte gespeicherte Energie}} \quad (\text{G. 2.2})$$

Diese Formel gilt sowohl für Umwandlungen von elektrischer in mechanische Energie als auch umgekehrt. Für k_{eff}^2 lassen sich heute Werte bis zu 50 % erreichen. Die in Katalogen angegebenen k -Werte stellen mittlere Materialkonstanten dar. In der Praxis sind die effektiven Kopplungsfaktoren jedoch im Allgemeinen niedriger, was im Einzelnen vom Aufbau und von der Belastung des Wandlers abhängt [18]. Obwohl ein hoher k_{eff}^2 -Wert für eine wirksame Umwandlung wünschenswert ist, darf k_{eff}^2 nicht als Wirkungsgrad betrachtet werden, da in den zu seiner Herleitung verwendeten Gleichungen keine Verluste berücksichtigt sind. Die nicht umgewandelte Energie braucht nämlich nicht verloren zu sein

(Umsetzung in Wärme); sie wird in manchen Fällen auch zurück gewonnen. Beispielsweise bleibt sie bei Umwandlungen von elektrischer in mechanische Energie in Form von Ladung erhalten. Der effektive Kopplungsfaktor bezieht sich stets auf einen realen, piezoelektrischen Körper mit bestimmten Abmessungen, der vorzugsweise in einem bestimmten Modus schwingt. In Datenbüchern, Katalogen etc. werden jedoch Kopplungsfaktoren genau definierter Schwingungsformen angegeben. So gibt k_{33} beispielsweise den Kopplungsfaktor zwischen der gespeicherten mechanischen Eingangsenergie und der umgewandelten, gespeicherten elektrischen Energie wieder (beide in Richtung 3). Somit ist k_{33} der Kopplungsfaktor der longitudinalen Grundschiwingung des longitudinal angeregten langen Stabes. Entsprechend ist k_{31} der Kopplungsfaktor zwischen der gespeicherten mechanischen Eingangsenergie (Richtung 1) und der umgewandelten, gespeicherten elektrischen Energie (Richtung 3), d.h. k_{31} ist der Kopplungsfaktor der longitudinalen Grundschiwingung des transversal angeregten langen Stabes.

2.1.11.1. Einfluss der Mikrostruktur

Der Kopplungsfaktor hängt von der Korngröße im vorliegenden Werkstoff ab. Diese Abhängigkeit beschreibt Abbildung 2.12.

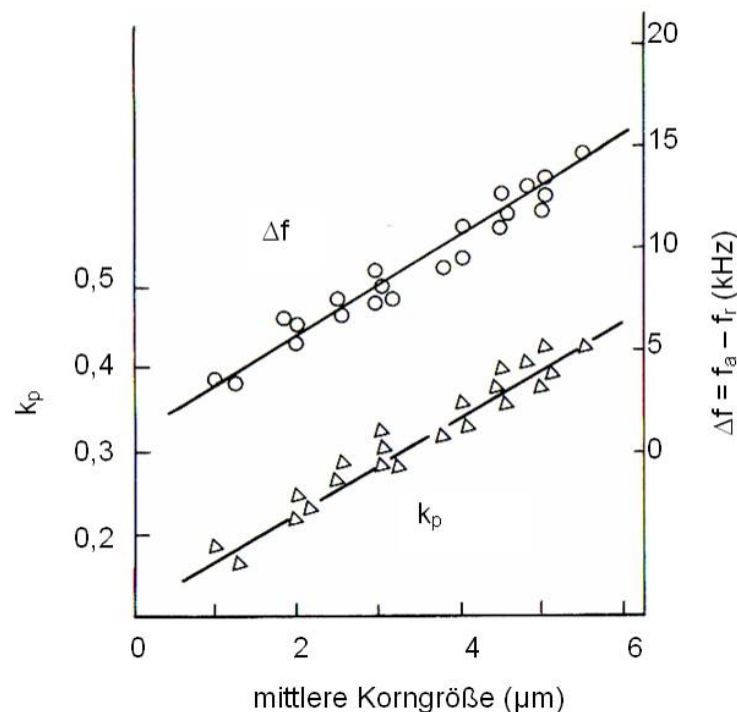


Abbildung 2.12: Abhängigkeit des Kopplungsfaktors und der Differenz von Antiresonanz- und Resonanzfrequenz von der Korngröße in einer polykristallinen PZT-Probe nach Xu [18]

Hierin bedeuten f_a die Antiresonanzfrequenz, f_r die Resonanzfrequenz und k_p der Kopplungsfaktor. Demnach erhöht sich der Kopplungsfaktor, wie auch die Differenz von Antiresonanz- und Resonanzfrequenz mit zunehmender Korngröße.

2.2. Chemical Vapor Deposition (CVD)

2.2.1. Arten der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD)

Es wird heute neben der ursprünglichen Form der CVD, der thermischen CVD, zwischen viele weitere Arten der chemischen Gasphasenabscheidung unterschieden. So entwickelten sich im Laufe der Zeit unter anderem die Laser- und Photo-CVD oder die weitaus wichtigere Plasma-CVD. Der Unterschied der Prozesse liegt in der Energiezuführung zum Starten der Oberflächenreaktionen während des Prozesses. Auf den folgenden Seiten findet sich eine Auswahl der wichtigsten CVD-Verfahren [21].

2.2.2. Reaktordesign

Die verschiedenen CVD-Verfahren unterscheiden sich vor allem im Anlagendesign. Ein einfacher CVD-Reaktor besteht grob gesehen aus drei Baugruppen. Eine Gruppe dient der Versorgung mit den Reaktanten bzw. Precursoren und Trägergasen, die zweite Baugruppe stellt die Reaktionskammer dar und die dritte ein Pumpensystem zur Evaporation der Precursoren und Trocknung der Anlage. Unabhängig vom CVD-Verfahren ist die Auslegung des Versorgungssystems in erster Linie abhängig vom Aggregatzustand der Precursoren. Im Falle von gasförmigen Reaktanten ist die Hinleitung zum Substrat ein vergleichsweise leicht lösbares Problem. Mit Hilfe von Kontrolleinheiten zur Messung und Einstellung von Drücken, Gas- oder Massefluss kann ohne großen Aufwand die Versorgung der Reaktionskammer mit Reaktionsgas gewährleistet werden.

Flüssige Precursoren müssen hingegen zunächst mit Hilfe von Temperatur und Unterdruck verdampft werden. Die Hinführung zum Substrat kann entweder allein durch einen Druckgradienten oder mit Hilfe eines inerten Trägergases wie Argon oder Stickstoff erfolgen. Problematisch kann eine verfrühte Kondensation der ehemals flüssigen Precursoren sein, was dazu führt, dass eine vollständige Hinleitung des Precursors zum Substrat nicht mehr gewährleistet ist. Abhilfe kann hier eine Beheizung der gesamten Anlage schaffen.

Im Falle von Feststoffen wird dieses Problem noch schwerwiegender. Das Reaktordesign muss an die oftmals sehr hohen Sublimationstemperaturen angepasst werden. Eine Rekrystallisation des sublimierten Precursors innerhalb der Zuführung führt in Folge einer Reduzierung des Massestroms zu verminderter oder inhomogener Schichtbildung und kann in Ventilen eine Beschädigung der Anlage verursachen.

2.2.3. Thermische CVD

Bei der klassischen thermischen CVD wird die Oberflächenreaktion auf dem Substrat durch erhöhte Temperaturen initiiert. In der Regel werden die Substrate mittels Hochfrequenz-Induktion, Widerstandsheizung oder Wärmestrahlung auf Temperaturen zwischen 400 °C und 2000 °C erhitzt. Bei der thermischen CVD unterscheidet man generell zwischen zwei Basiskonfigurationen des Reaktoraufbaus. Einerseits die Hot-Wall-Reaktoren, andererseits die Cold-Wall-Reaktoren in entweder horizontaler oder vertikaler Bauweise. Ein Hot-Wall-Reaktor ist im Grunde ein isotherm mit Widerständen beheizter Ofen. In diesem Ofen befinden sich die zu beschichtenden Substrate entweder horizontal oder vertikal gelagert (Abbildung 2.13).

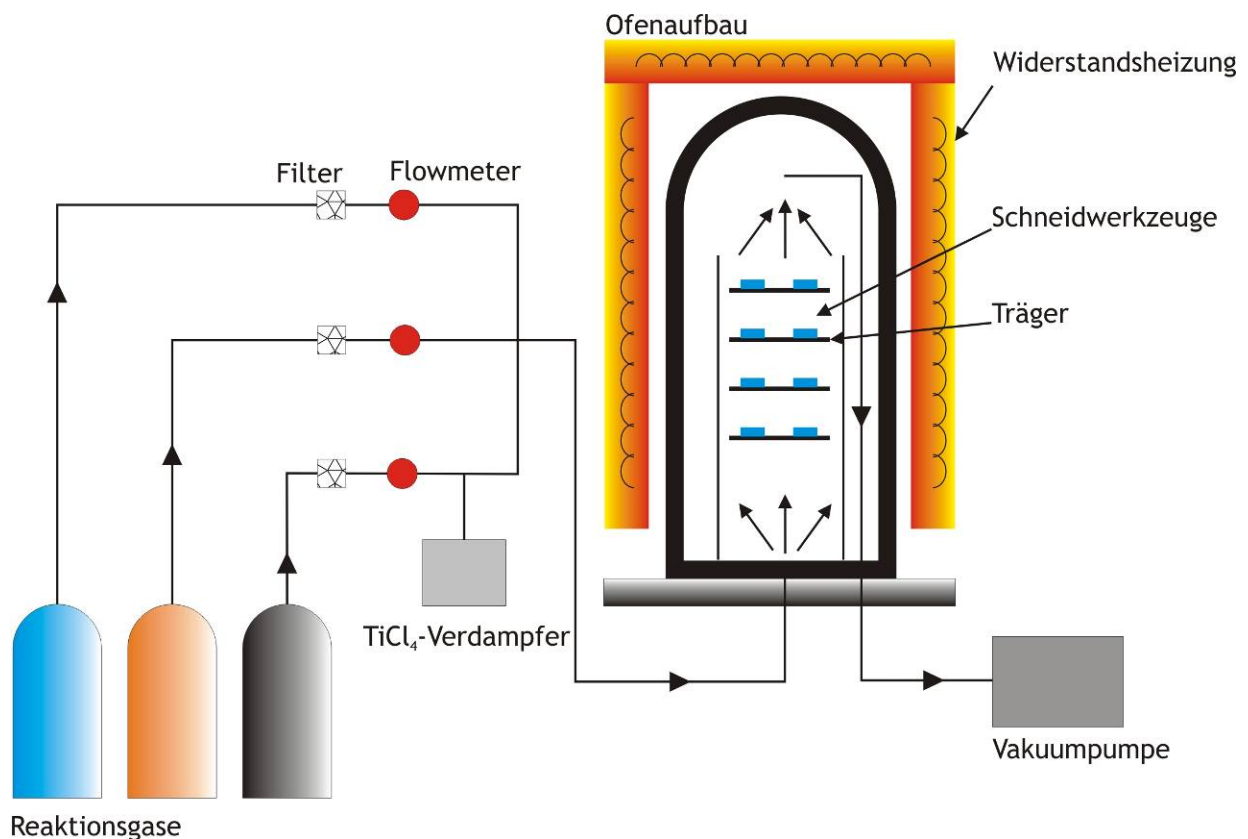


Abbildung 2.13: Hot-Wall-Reaktor zur Beschichtung von Schneidwerkzeugen nach [21]

Bei Einleiten des Precursorstromes kommt es zur thermisch initiierten Oberflächenreaktion auf den Substraten und somit zum Schichtwachstum. Die Auslegung eines solchen Reaktors macht dessen Nachteile offensichtlich. Da hier nicht nur lokal die Substrate beheizt werden, sondern auch sämtliche Ofenelemente und -aufbauten, werden auch diese beschichtet. Dieser Umstand führt zu einem vergleichsweise hohen Precursorverbrauch.

Hot-Wall-Reaktoren kommen in der Regel bei der Beschichtung von Schneidwerkzeugen mit TiC, TiN oder Ti(CN) zum Einsatz. Sie besitzen ein hohes Fassungsvermögen und ermöglichen somit die gleichzeitige Beschichtung von hunderten Bauteilen.

Im Falle von Cold-Wall-Reaktoren werden die Substrate bzw. die Substraträger lokal mittels Hochfrequenz-Induktion oder Wärmestrahlung indirekt beheizt. Dies hat zur Folge, dass andere Bauteile des Reaktors vergleichsweise kalt bleiben. Da es sich bei den meisten CVD-Schichtwachstumsreaktionen um endotherme Prozesse handelt, wachsen die Schichten demnach vorzugsweise auf den beheizten Elementen, wie den Substraten und Substraträgern. Die kalten Wände des Reaktors bleiben unbeschichtet. Abbildung 2.14 zeigt einen Standard-Cold-Wall-CVD-Reaktor, wie er am Lehrstuhl für anorganische Chemie der Universität des Saarlandes zum Einsatz kommt [95].

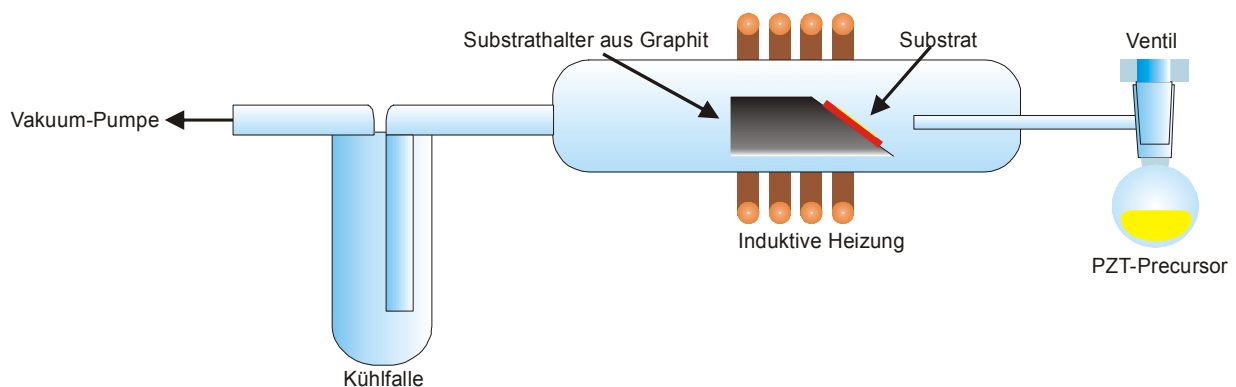


Abbildung 2.14: Standard-Cold-Wall-CVD-Reaktor nach Veith und Kneip [95]

Eine Weiterentwicklung eines solchen Reaktors ist in Abbildung 2.15 skizziert. Der hier dargestellte Reaktor ist für die epitaktische Abscheidung von Silizium in Halbleiterkomponenten konzipiert. Die thermische Energie wird auch hier mittels einer HF-Spule induziert. Ein Wärmereflektor erhöht in diesem Verfahren die Effizienz und die Homogenität der Abscheidung. Der Druck wird auf Werte zwischen 100 mbar und 1 atm eingestellt.

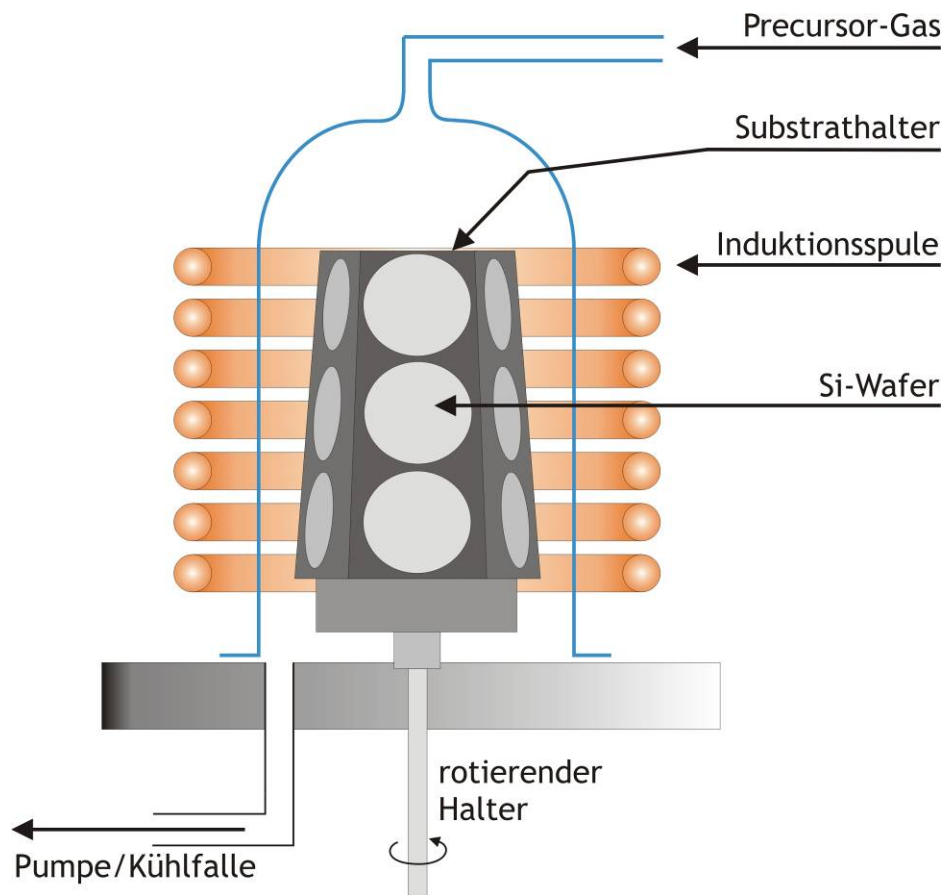


Abbildung 2.15: Skizze eines cold-wall-Produktionsreaktors für epitaktisches Silizium nach [21]

2.2.4. Laser und Photo-CVD

Bei der Laser- und Photo-CVD handelt es sich um Abscheidungsverfahren, bei denen die Schichterzeugung mit Hilfe von Photonen aktiviert wird. Im Folgenden sollen diese Techniken näher erläutert werden [21].

2.2.4.1. Laser CVD

Ein Laser produziert einen kohärenten monochromatischen Photonenstrahl, welcher effizient dazu genutzt werden kann, eine CVD-Reaktion zu aktivieren. Bei der Laser-CVD wird der einfallende Laserstrahl von einem Substrat absorbiert. Die hierbei entstehende thermische Energie wird genutzt, um die Gasphasenabscheidung in Gang zu setzen. Die Wellenlänge des Lasers wird so gewählt, dass nahezu keine Energie von den Molekülen des Precursorgases absorbiert wird. Das Laserlicht wird dabei derart auf das Substrat fokussiert, dass es nur zu lokaler Erhitzung und damit lokaler Abscheidung des Precursorgases kommt. Auf diese

Weise können beispielsweise Punkte oder Linien gezielt abgeschieden werden (Abbildung 2.16).

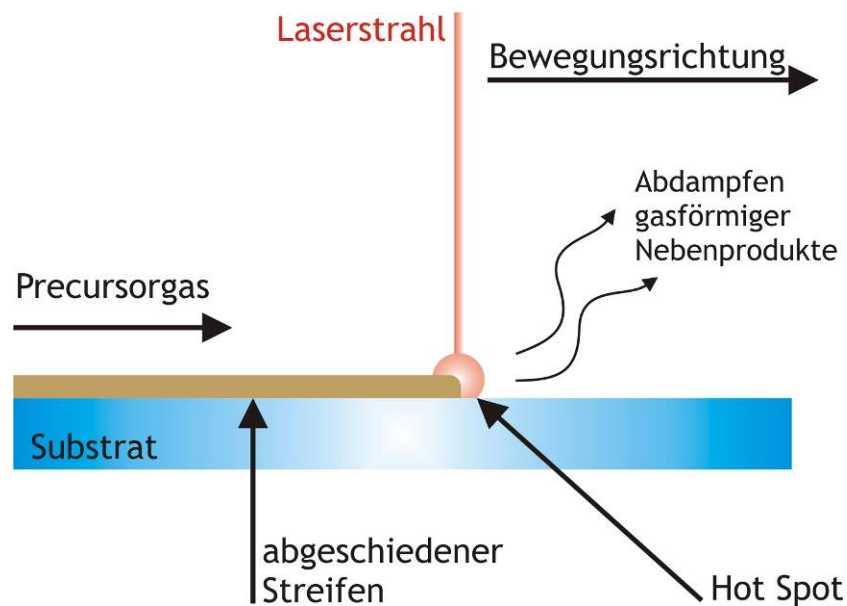


Abbildung 2.16: schematische Darstellung der Laser-CVD einer Streifengeometrie nach [21]

Der Mechanismus der Abscheidung ist demnach analog zur konventionellen thermischen Abscheidung. Zur experimentellen Anwendung kommt das Verfahren bei der Abscheidung von Mustern im sub- μm -Bereich auf Halbleitern und der Herstellung von Stäbchen oder Hohlfasern aus Bor- und Siliziumkarbid.

2.2.4.2. Photo CVD

Bei der Photo-CVD wird die chemische Reaktion durch die Wechselwirkung der Precursormoleküle mit Photonen aktiviert. Die verwendete ultraviolette Strahlung stellt hierbei ausreichend Energie zur Verfügung, um die chemischen Bindungen innerhalb der Moleküle des Precursorgases aufzubrechen. Bei der Photo-CVD kommen UV-Lampen oder UV-Laser, wie beispielsweise Excimer-Laser mit Photonenenergien von 3,4 eV (XeF-Laser) bis 6,4 eV (ArF-Laser) zum Einsatz. In Abbildung 2.17 ist ein typischer Photo-CVD-Reaktoraufbau skizziert.

In der Regel ist keine zusätzliche Erhitzung des Substrates erforderlich. Die Art des Substrates spielt bei der Photo-CVD eine untergeordnete Rolle. Es kann absorbierend, lichtundurchlässig oder transparent sein. Ein Nachteil der Photo-CVD stellt die geringe

Abscheiderate dar, welche bis heute den Grund für die begrenzte Anwendungsmöglichkeit dieses Verfahrens darstellt. Auf experimenteller Basis werden heute SiO_2 , Si_3N_4 , Metalloxide, Aluminium, Wolfram und andere Metalle über die Photo-CVD abgeschieden.

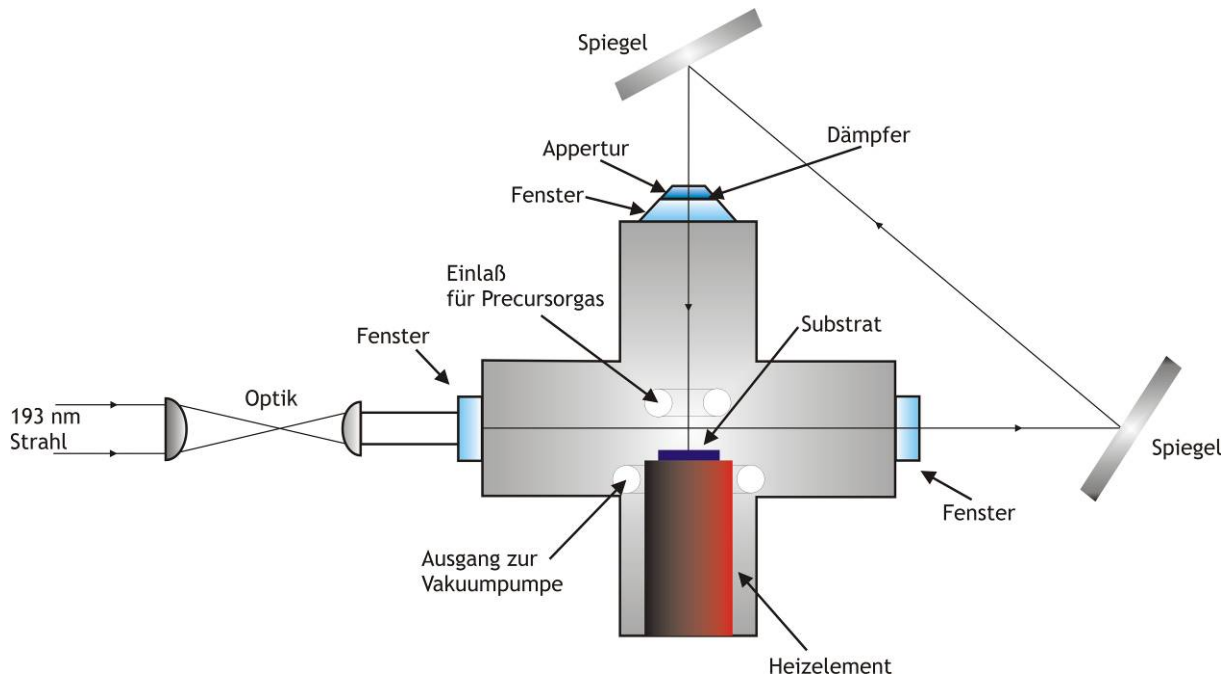


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung einer Photo-CVD-Anlage nach [21]

2.2.5. Plasma CVD

Beim Plasma-CVD-Verfahren, auch als „plasma enhanced CVD“ (PECVD) oder „plasma assisted CVD“ (PACVD) bekannt, wird die Oberflächenreaktion mit Hilfe eines Plasmas aktiviert. Die Abscheidetemperatur ist hierbei deutlich niedriger als bei der thermischen CVD. Die Plasma-CVD vereint chemische und physikalische Prozesse und stellt somit das Bindeglied zwischen CVD und PVD dar. Erstmals kam sie in den sechziger Jahren bei der Abscheidung von Siliziumnitrid in der Halbleitertechnologie zum Einsatz [21].

2.2.5.1. Prinzipien der Plasma-CVD

Wird ein biatomares Gas, wie beispielsweise Wasserstoff über eine bestimmte Temperatur erhitzt, dissoziieren nahezu alle Moleküle ($\text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{H}$ und primär: $\text{H}\cdot \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ oder sekundär: $\text{H}\cdot + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-$) zu ihren jeweiligen Ionen. Das dem Wasserstoff-Atom nun fehlende Elektron führt zu einem Plasma, bestehend aus positiv geladenen Wasserstoff-Ionen, Elektronen und nicht ionisierten Atomen. In der Regel sind die Ionisierungstemperaturen

außerordentlich hoch (> 5000 K), weswegen mit rein thermischer Energie nur ein Bruchteil des Gases tatsächlich ionisiert werden kann. Mittels elektrischer Energie kann das Plasma weitaus einfacher hergestellt werden. Hierzu wird die elektrische Energie in einem bestimmten Gasvolumen bis zur vollständigen Ionisierung erhöht [21].

2.2.5.2. Plasmaarten

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung kommen zwei Plasmaarten zum Einsatz, einerseits das Glimmentladungsplasma (nicht isotherm), andererseits das Lichtbogenplasma (isotherm). Deren Eigenschaften werden in der nachstehenden Tabelle (Tabelle 1) sowie den nachfolgenden Seiten genauer beschrieben [21].

2.2.5.3. Glimmentladungs- (Mikrowellen-) Plasma

Ein Glimmentladungsplasma wird mit Hilfe eines hochfrequenten elektrischen Feldes (Mikrowellen, 2,45 GHz) in einem Gas bei relativ niedrigem Druck erzeugt. In einem solchen Plasma laufen folgende Vorgänge ab:

In einem hochfrequenten elektrischen Feld werden die Gase ionisiert. Es entstehen Elektronen und Ionen. Die Elektronen werden aufgrund ihrer extrem geringen Masse auf Energieniveaus entsprechend 5000 K oder höher beschleunigt.

Tabelle 1: Eigenschaften der Plasmas nach [21]

	Glimmentladung	Lichtbogen
Art des Plasmas	Nicht isotherm (Ungleichgewicht)	Isotherm (Gleichgewicht)
Frequenz	3,45 MHz und 2,45 GHz (Mikrowellen)	Etwa 1 MHz
Leistung	1-100 kW	1-20 MW
Flußrate	mg/s	-
Elektronendichte	10^9 - 10^{12} cm ⁻³	10^{14} cm ⁻³
Druck	200 Pa – 0,15 atm	0,15 - 1 atm
Temperatur der Elektronen	10^4 K	10^4 K
Temperatur der Atome	500 K	10^4 K

Die schwereren und damit trägeren Ionen können dem Wechselfeld nicht folgen, was dazu führt, dass deren Temperatur sowie die des Plasmas im Vergleich zur Elektronentemperatur relativ niedrig bleibt. Das Plasma wird daher auch als nicht-isothermes Plasma bezeichnet. Die angeregten Elektronen kollidieren mit den Gasmolekülen. Dies führt zu Dissoziation und Generierung chemisch reaktiver Spezies, wodurch die chemische Reaktion initiiert wird.

Gewöhnlich nutzt man hierzu Frequenzen im Mikrowellen- (MW, 2,45 GHz) oder Radiowellenbereich (RF, 13,45 MHz). Abbildung 2.18 beschreibt schematisch eine Anlage zur Abscheidung von Mikrowellenplasma (hier: Abscheidung einer polykristallinen Diamantschicht).

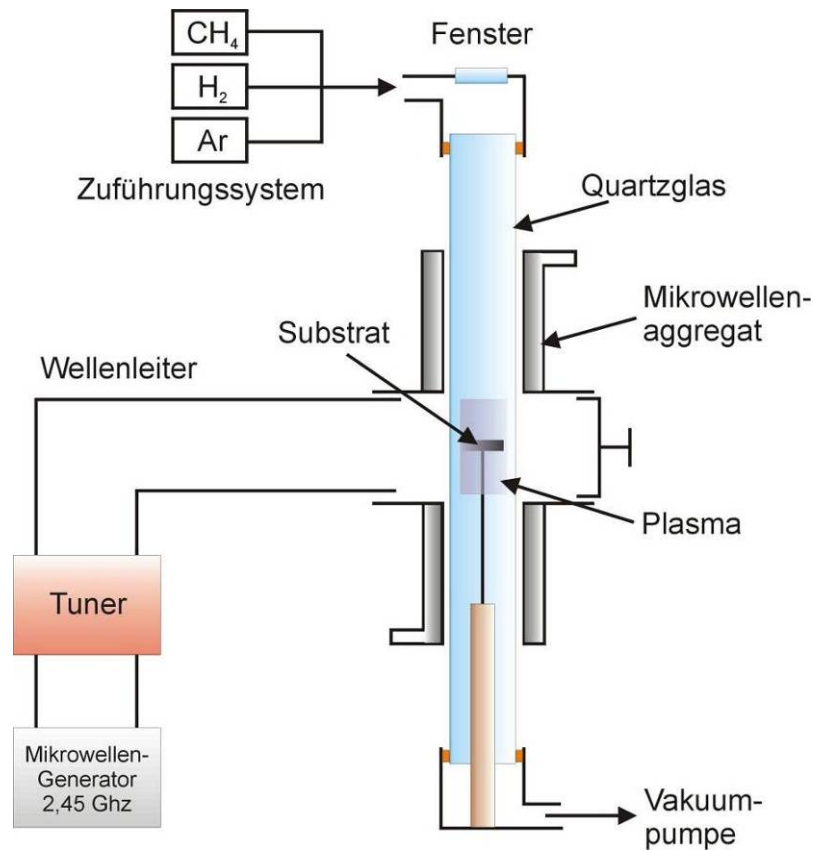


Abbildung 2.18: Mikrowellenplasmaanlage für die Abscheidung polykristalliner Diamantschichten nach [21]

2.2.5.4. RF Plasma

RF Plasma wird bei einer Frequenz von 13,56 MHz erzeugt. Zur Abscheidung nutzt man in der Regel eine Anlage mit parallel angeordneten Elektroden, wie in Abbildung 2.19 dargestellt. Beschrieben ist hier ein cold-wall-Reaktor, wie er bei der Abscheidung von Siliziumnitrid und Siliziumdioxid zum Einsatz kommt.

2.2.5.5. Vorteile der Plasma CVD:

In Tabelle 2 sind Abscheidetemperaturen verschiedener Materialien für die thermische CVD und die Plasma CVD gegenübergestellt [21]. Die niedrigeren Abscheidetemperaturen im Fall der Plasma-CVD stellen den größten Vorteil dieses Verfahrens dar. Temperaturempfindliche Substrate, wie Aluminium, Polymere oder Legierungen, welche bei hohen Temperaturen

Phasenumwandlungen zeigen, können so beschichtet werden. Weiterhin werden unerwünschte Diffusionsprozesse aus dem Schichtmaterial in das Substrat unterdrückt.

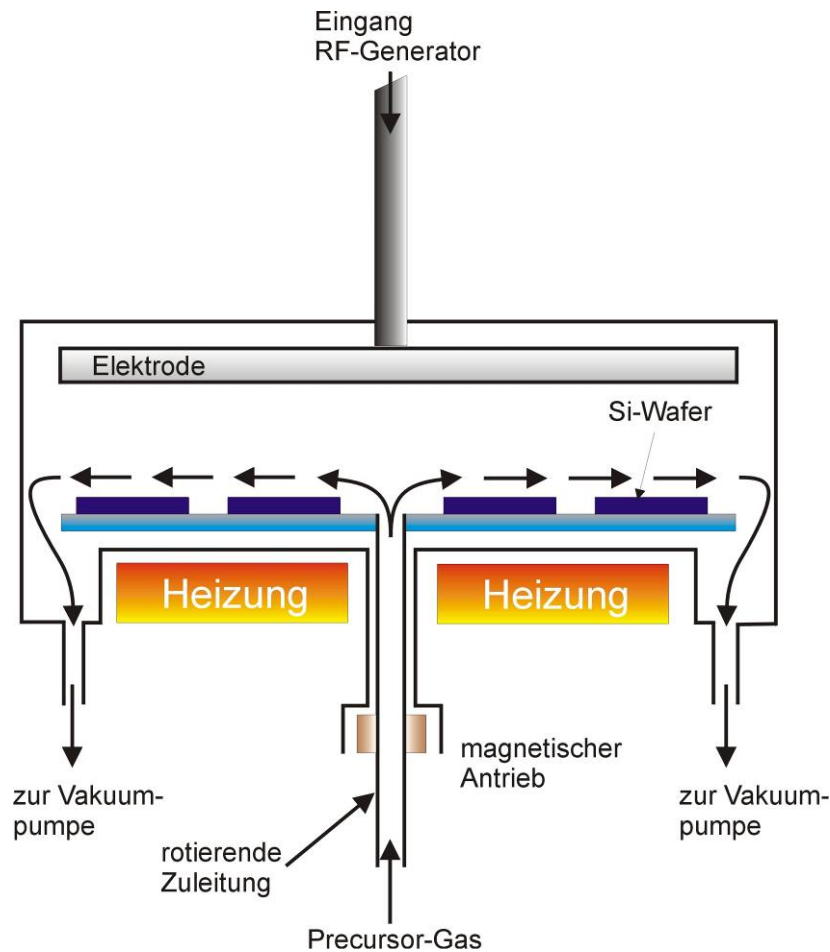


Abbildung 2.19: RF-Plasma-Anlage nach [21]

Tabelle 2: typische Abscheidetemperaturen für die thermische CVD und die Plasma CVD nach [21]

	Abscheidetemperatur (°C)	
	Thermische CVD	Plasma CVD
Epitaktisches Silizium	1000-1250	750
Polykristallines Silizium	650	200-400
Siliziumnitrid	900	300
Siliziumdioxid	800-1100	300
Titancarbid	900-1100	500
Titannitrid	900-1100	500
Wolframcarbid	1000	325-525

Der in der klassischen thermischen CVD oftmals beobachtete Einfluss der Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und abzuscheidendem Material und die damit einhergehenden Spannungen zwischen den Materialien kommen aufgrund der niedrigeren Temperaturen bei der Plasma CVD weniger zum Tragen. Weitere Vorteile der Plasma CVD sind die höheren Abscheideraten, die starke Homogenität der Schichten und die

mit den niedrigeren Temperaturen verbundene Feinkristallinität der Schichten, welche oftmals zu besseren Schichteigenschaften führt.

2.2.5.6. Nachteile der Plasma CVD:

Die bei der Plasma CVD abgeschiedenen Schichten sind oftmals nicht von hoher Reinheit. In den meisten Fällen ist aufgrund der niedrigen Temperatur die Abspaltung der Nebenprodukte (z.B. organische Liganden) unvollständig, so dass Kohlenwasserstoffe als Einschlüsse in der Schicht zurückbleiben. Außerdem kann im Falle von Mehrkomponentensystemen aus Oxiden, Nitriden, Karbiden oder Siliziden nur selten die gewünschte Schicht-Stöchiometrie eingestellt werden. Es gibt nur wenige Fälle, bei denen der Einbau derartiger Verunreinigungen tatsächlich erwünscht ist. Bei der Solarzellenproduktion beispielsweise führen Wasserstoffverunreinigungen in der amorphen Siliziumschicht zur Verbesserung der optoelektronischen Eigenschaften [21].

Ein weiterer Nachteil sind die bei der Plasma CVD in der Schicht auftretenden unerwünschten Druckspannungen, speziell bei niedrigen Frequenzen. In der Halbleiterfertigung und hier speziell der Dünnschichttechnologie spielen diese Spannungen eine eher untergeordnete Rolle. Bei der Herstellung von Dickschichten können diese allerdings zum Ablösen der Schicht vom Substrat oder Rissbildung innerhalb der Schicht führen. Erreicht die Ionen-Energie Werte von 20 eV und höher kann es beim Plasma CVD-Verfahren außerdem zur Beschädigung der verwendeten Substrate aufgrund des starken Ionenbeschusses aus dem Plasma kommen. Die hohen Anschaffungs- und Betriebskosten stellen zurzeit ebenfalls einen klaren Nachteil des Verfahrens dar [21].

2.2.6. Thermodynamik der CVD

Die treibende Kraft der Wachstumsprozesse aus der Gasphase wird durch eine thermodynamische Betrachtung zugänglich. Die Reaktionen während des Abscheidvorgangs finden nur dann statt, wenn mit ihnen eine Minimierung der freien Energie (Gibbs-Energie) des betrachteten Systems einhergeht. Mit anderen Worten muss die Änderung der freien Energie ΔG_r ein negatives Vorzeichen tragen. Voraussetzung zur Berechnung von ΔG_r ist die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften aller beteiligten Spezies, insbesondere deren freie Bildungsenergien. Zu finden sind diese in der Literatur, wie beispielsweise den JANAF-Tabellen [19] oder dem CRC Handbook of Chemical Data [20]. Die freie Bildungsenergie ist

hierbei kein fixer Wert. Vielmehr hängt sie von vorliegenden Parametern, wie Art der Reaktanten, Stöchiometrie, Prozesstemperatur und Prozessdruck ab [21, 22].

Demnach berechnet sich ΔG_r zu

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_f (\text{PRODUKTE}) - \sum \Delta G_f (\text{REAKTANTEN}) \quad (\text{G. 2.3})$$

mit

$$\Delta G_f (T) = \Delta H_f^0 + \int_{T^0=298K}^T C_p dT S^0 - \int_{T^0=298K}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{G. 2.4})$$

Hierbei stehen ΔH_f^0 und S^0 für die Standard-Bildungsenthalpie bzw. Entropie bei 298 K und C_p für die Wärmekapazität bei konstantem Druck. Sollten nun thermodynamisch gesehen mehrere Reaktionen möglich sein, wird die Reaktion mit dem negativsten ΔG_r -Wert dominieren, da diese zu den stabilsten Reaktionsprodukten führt. Die Gleichgewichtskonstante K kann gemäß Gleichung 2.5 ermittelt werden. Hierin steht R für die Gaskonstante und T für die Abscheidetemperatur:

$$K = \exp(\Delta G_r / RT) \quad (\text{G. 2.5})$$

Ist die Gleichgewichtskonstante K bekannt, so lässt sich die Aktivität (bzw. der Partialdruck) der gasförmigen Spezies und der Produkte nach dem Massenwirkungsgesetz berechnen:

$$K = \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} \quad (\text{G. 2.6})$$

Die Aktivitäten werden hierin mit a , der stöchiometrische Koeffizient mit ν_i beschrieben.

2.2.7. Kinetik und Massentransport-Mechanismen

Zur Optimierung von Wachstumsraten und Reaktordesign ist es notwendig, den Massentransportmechanismus in den Blick zu nehmen. Dieser beschreibt, wie die Precursormoleküle die Substratoberfläche erreichen. In Abbildung 2.20 ist ein Ausschnitt sowie der Druckverlauf eines Standard-CVD-Reaktors skizziert. Der eingestellte Druckgradient dient hierbei einerseits zur Verdampfung der festen oder flüssigen Precursoren,

andererseits ist er die treibende Kraft zur Bewegung der gasförmigen Reaktanten innerhalb des Reaktors und proportional zur Beschleunigung der Reaktanten hin zum Substrat.

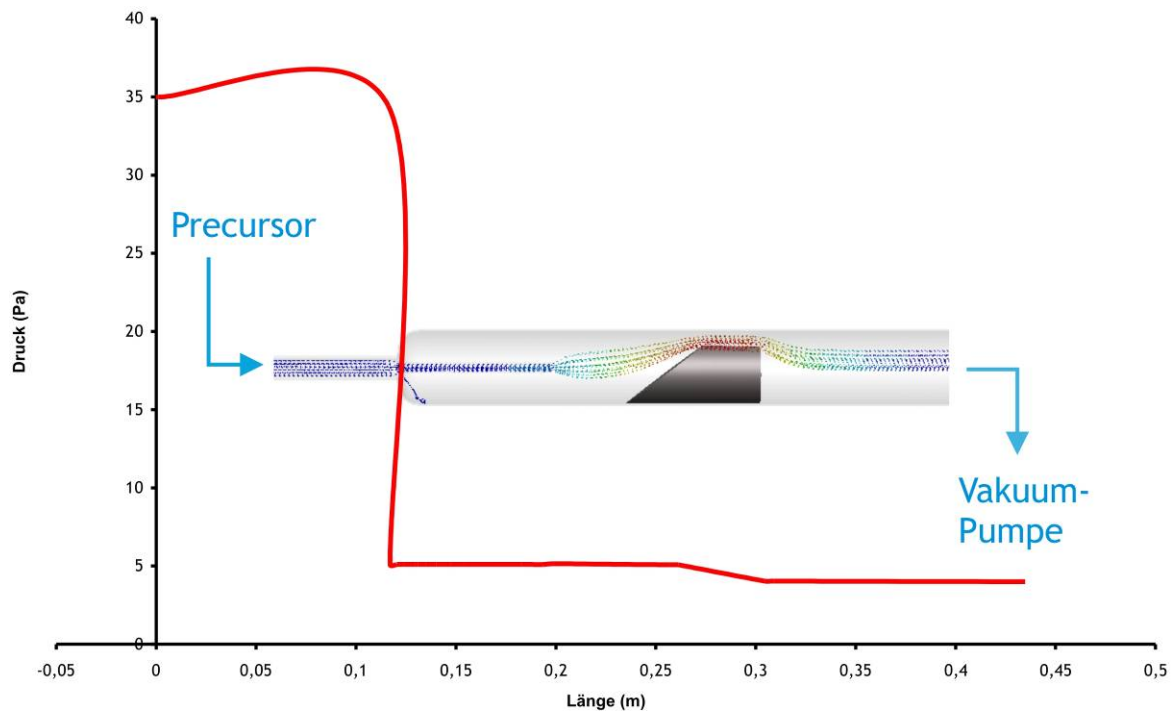
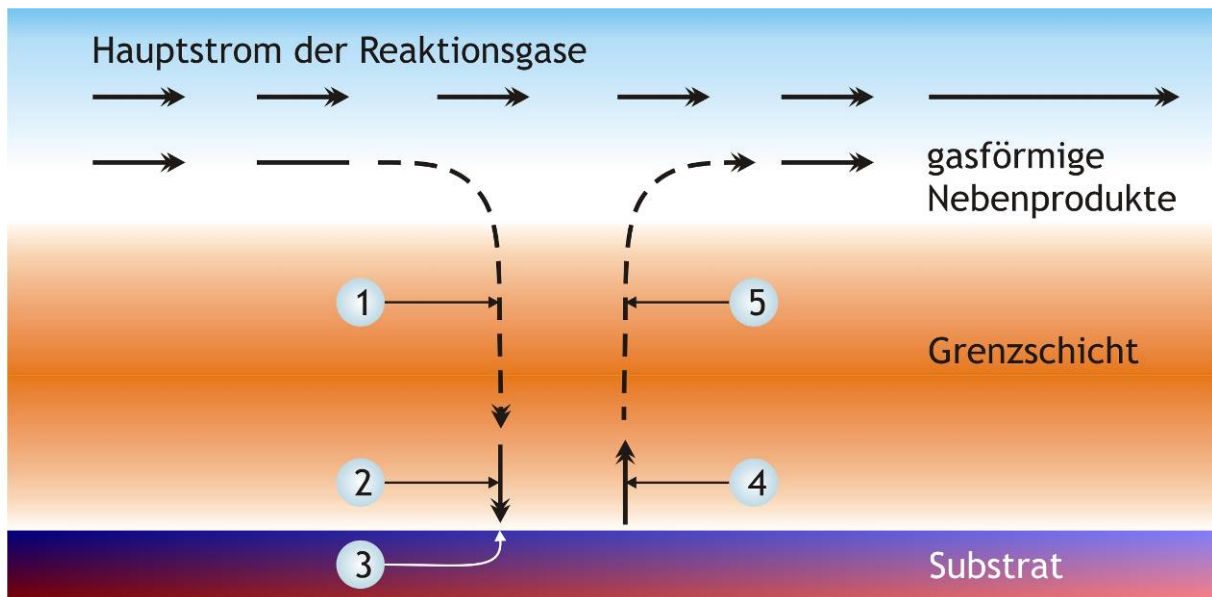


Abbildung 2.20: Simulation des Druckverlaufes in einem Standard-CVD-Reaktor

In CVD-Prozessen wird in der Regel von laminaren Precursorströmungen ausgegangen [85, 86]. Gelangt dieser laminare Hauptstrom in die Nähe des Substrates (Abbildung 2.21), so bildet sich zwischen ihm und der Substratoberfläche eine Grenzschicht aus, durch welche die Precursormoleküle zur Substratoberfläche hin diffundieren können (1). Hier werden die Precursormoleküle adsorbiert (2) und die chemische Reaktion findet statt (3). Während die Reaktionsprodukte durch Oberflächendiffusion an geeigneten Gitterplätzen in die Schicht eingebaut werden, gelangen die entstehenden Nebenprodukte (4) über Diffusion (5) durch die Grenzschicht zurück in den Hauptstrom der Reaktionsgase, wo sie dem Prozess entzogen werden können [21].

Das Schichtwachstum wird aufgrund der sequentiellen Prozessführung durch den langsamsten Teilschritt bestimmt. Die Schritte 1 und 2 sind hierbei transport- bzw. diffusionskontrollierte Prozesse, während es sich bei den Schritten 3 und 4 um reaktionskontrollierte Prozesse handelt.



- 1.) Diffusion der Precursor-Moleküle durch die Grenzschicht
- 2.) Adsorption der Precursormoleküle auf dem Substrat
- 3.) chemische Reaktion der Precursormoleküle
- 4.) Abspaltung der Liganden
- 5.) Diffusion der Nebenprodukte

Abbildung 2.21: schematischer Ablauf des CVD-Prozesses nach [21]

Ob nun transport- bzw. diffusionskontrollierte Prozesse oder aber reaktionskontrollierte Prozesse das Schichtwachstum bestimmen, hängt im Wesentlichen von der Dicke der Grenzschicht und somit von der Geschwindigkeit des Hauptstromes der Reaktionsgase ab. Im Falle eines laminaren Flusses ist die Geschwindigkeit der Reaktionsgase direkt über der Substratoberfläche gleich null. Die Grenzschicht ist nun als das Volumen definiert, in welchem die gasförmigen Reaktanten von null bis zur Geschwindigkeit des Hauptstromes weg von der Substratoberfläche beschleunigen.

Die Reaktionsgase müssen, wie in Abbildung 2.21 dargestellt, durch diese Grenzschicht hindurch diffundieren, um die Substratoberfläche zu erreichen. Die mittlere Dicke Δ der Grenzschicht über der Substratlänge L kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\Delta = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\eta L}{\rho v}} \quad (\text{G. 2.7})$$

Hierin steht η für die Viskosität des Reaktionsgases, ρ für die Dichte des Gases und v für dessen Geschwindigkeit [23]. Der Diffusionsstrom wird beschrieben durch den Diffusionskoeffizienten D und den Konzentrationsgradienten:

$$j = -D \nabla c$$

Im eindimensionalen Fall wird daraus

$$j = -D \frac{dc}{ds}$$

Demnach verhält sich die Wachstumsrate R entsprechend

$$R \propto D \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\rho v}{\eta L}} \cdot (c_{gas} - c_{surf.}) \quad (\text{G. 2.8})$$

Die Konzentrationen an Oberfläche bzw. Gasstrom werden in der Formel durch $c_{surf.}$ und c_{gas} beschrieben [23]. Im Falle von reaktionskontrolliertem Wachstum ist die Wachstumsrate durch die Menge des zur Verfügung stehenden Reaktionsgases limitiert. Reaktionskontrolliertes Wachstum tritt normalerweise bei CVD-Prozessen mit niedrigen Substrattemperaturen und niedrigen Drücken, also hohen Flussgeschwindigkeiten auf. Die niedrige Substrattemperatur führt zur Verlangsamung chemischer Oberflächenreaktionen und es stellt sich ein Überschuss von Reaktanten auf der Substratoberfläche ein. In Verbindung mit der hohen Flussgeschwindigkeit führt dies zu einer dünnen Grenzschicht bei hohen Diffusionskoeffizienten. In der Folge erreichen die Reaktanten schnell und einfach die Substratoberfläche (Abbildung 2.22). Demnach bestimmt die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion an der Substratoberfläche die Wachstumsrate der Schicht.

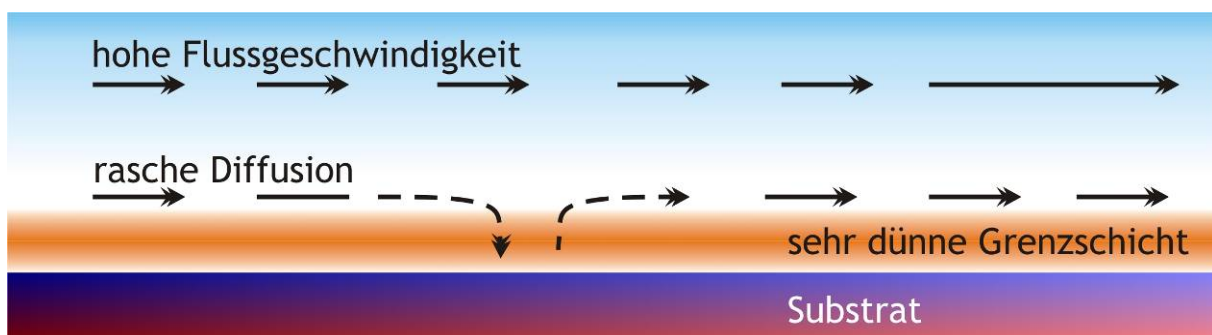


Abbildung 2.22: reaktionskontrolliertes Schichtwachstum bei niedrigen Drücken und niedrigen Temperaturen nach [21]

Bei transportkontrolliertem Schichtwachstum ist der limitierende Faktor die Diffusionsrate der Reaktanten und der gasförmigen Nebenprodukte durch die Grenzschicht. Dieser Fall tritt in der Regel bei CVD-Prozessen unter hohen Drücken, wie beispielsweise Atmosphärendruck und hohen Temperaturen auf. Unter diesen Bedingungen liegt eine niedrige Fluss-

geschwindigkeit des Reaktionsgases vor und die Grenzschicht wird dicker. Da bei hohen Temperaturen die Abscheidereaktion sehr schnell abläuft, wird die Schichtwachstumsgeschwindigkeit in erster Linie durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanten durch die Grenzschicht hin zur Oberfläche begrenzt (Abbildung 2.23).

Es kann konstatiert werden, dass bei niedrigen Temperaturen vorwiegend reaktionskontrolliertes Wachstum vorliegt, bei höheren Temperaturen hingegen diffusionskontrolliertes Wachstum. Demnach ist es durch Änderung der Temperatur möglich, reaktions- oder diffusionskontrolliertes Wachstum einzustellen [21].

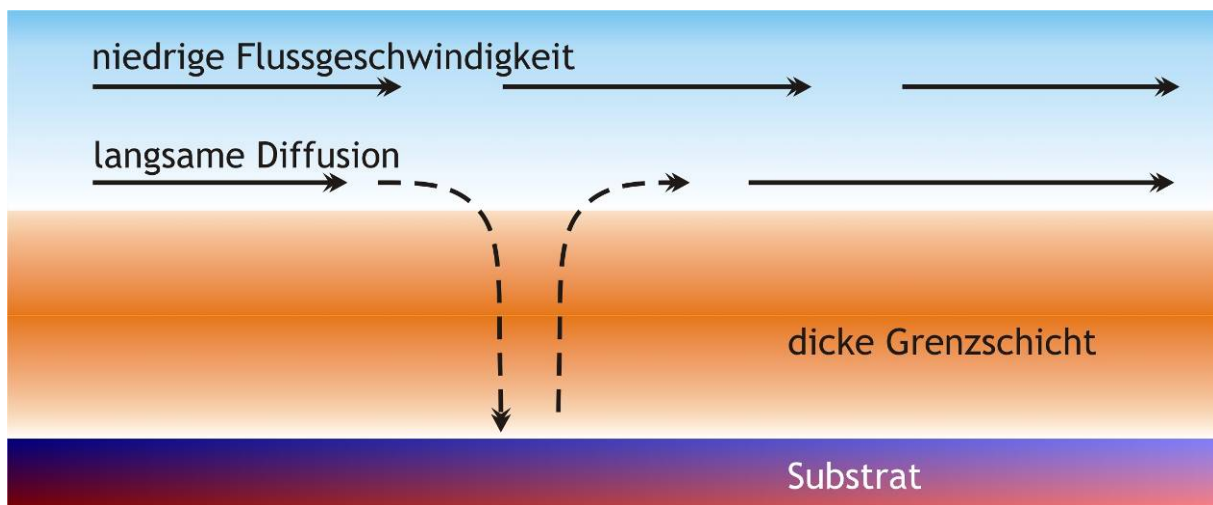


Abbildung 2.23: diffusions-/transportkontrolliertes Schichtwachstum bei hohen Drücken und hohen Temperaturen nach [21]

Dieser Umstand ist in Abbildung 2.24 dargestellt, einer Arrhenius-Darstellung für verschiedene Reaktionen zur Abscheidung von Silizium. Als Siliziumquellen dienen hierbei SiH_4 , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 oder SiCl_4 . Die Abscheidung findet in einer Wasserstoffatmosphäre statt.

In Bereich A erfolgt das Schichtwachstum reaktionskontrolliert, in Bereich B hingegen transport- bzw. diffusionskontrolliert und die Wachstumsrate hängt linear vom Partialdruck der Reaktanten im Trägergas ab. Der Übergang von Bereich A nach Bereich B ist hierbei fließend [21].

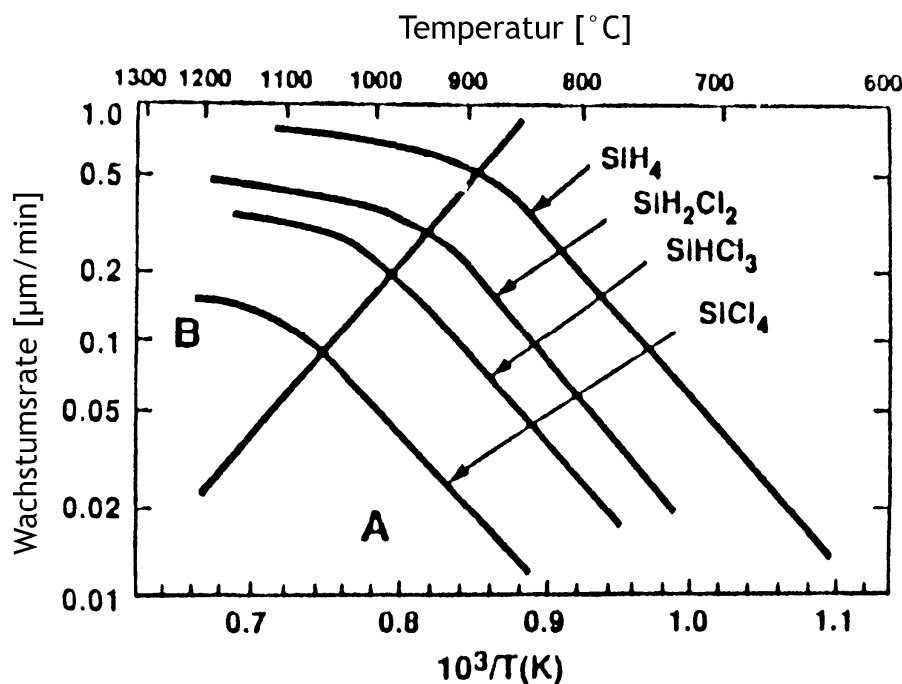


Abbildung 2.24: Arrhenius-Darstellung für die Abscheidung von Silizium mittels verschiedener Precursoren nach [21]

2.2.8. Wachstumsmodelle und Struktur der Schichten

Um die bei der CVD ablaufenden Wachstumsprozesse verstehen zu können, bedarf es einer näheren Betrachtung der elementaren Oberflächenprozesse. Abbildung 2.25 skizziert die elementaren Reaktionen an einer idealisierten Grenzfläche fest-gasförmig [23].

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie und der idealen Gasgleichung kann der aus der Gasphase auftreffende Teilchenstrom j_i durch den Partialdruck p , die Teilchenmasse m , die Temperatur T und die Boltzmann-Konstante wie folgt beschrieben werden:

$$j_i = \frac{p}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (\text{G. 2.9})$$

In Konkurrenz hierzu steht ein abdampfender Teilchenstrom j_e , welcher durch den Gleichgewichtsdampfdruck p_e gegeben ist:

$$j_e = \frac{p_e}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (\text{G. 2.10})$$

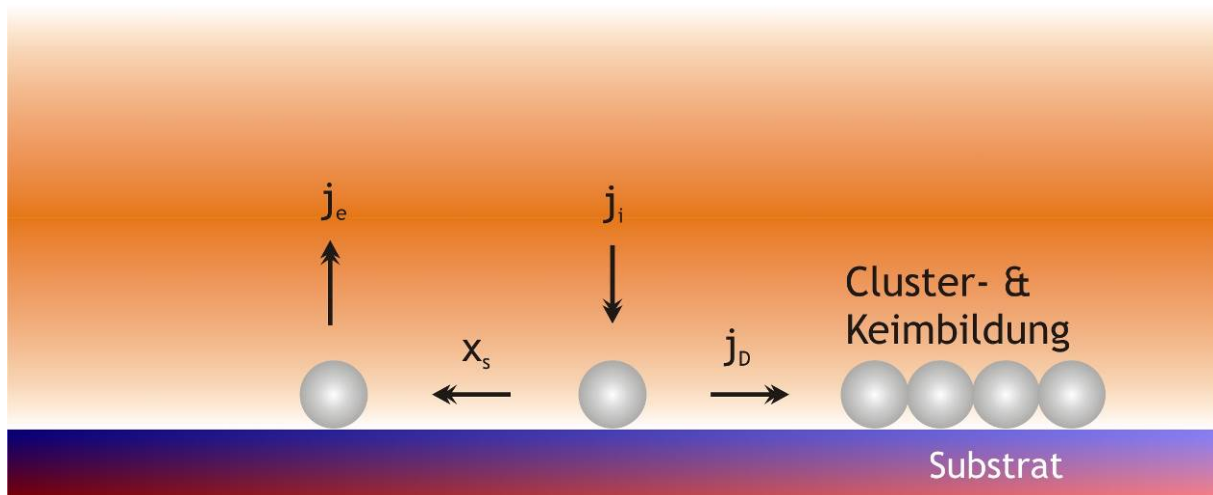


Abbildung 2.25: elementare Prozesse auf einer idealisierten Oberfläche

Die eintreffenden Teilchen können zunächst absorbiert werden und nach einer mittleren Verweilzeit τ wieder desorbieren. τ wird hierbei durch die Desorptionsenthalpie E_{Des} und der Eigenfrequenz des Teilchens bestimmt:

$$\tau = \frac{1}{\nu_D} \exp\left(\frac{E_{Des}}{k_B T}\right) \quad (\text{G. 2.11})$$

Weiterhin ist ein lateraler Teilchenstrom durch die Oberflächendiffusion gegeben:

$$j_D = -D_s \nabla n_s \quad (\text{G. 2.12})$$

D_s steht hierbei für den temperaturabhängigen Oberflächendiffusionskoeffizienten und n_s für die Adteilchendichte. Innerhalb der Verweilzeit τ kann ein adsorbiertes Teilchen die so genannte mittlere quadratische Wegstrecke x_s^2 mittels Oberflächendiffusion zurücklegen, um beispielsweise an einer Wachstumsfront in den entstehenden Festkörper eingebaut zu werden, oder zusammen mit anderen Teilchen einen keimfähigen Cluster zu bilden. Die mittlere quadratische Wegstrecke x_s^2 ist definiert als:

$$x_s^2 = 2D_s \tau \quad (\text{G. 2.13})$$

Die erläuterten elementaren Oberflächenprozesse helfen uns nun, die vorherrschenden Modelle zur mikroskopischen Beschreibung des Schichtwachstums aus der Gasphase zu verstehen. Kinetische Modelle hierzu wurden insbesondere von Burton, Cabrera und Frank in der nach ihnen benannten BCF-Theorie entwickelt [87].

2.3. Grundlagen der numerischen Strömungsmechanik

Zur Konstruktion des in der vorliegenden Arbeit verwendeten CVD-Reaktors wurde auf die numerische Strömungsmechanik zurückgegriffen [26]. So konnten mit Hilfe numerischer Simulationen von Strömungen innerhalb verschiedener Reaktormodelle sowohl die Entwicklungskosten, als auch die Entwicklungszeit deutlich minimiert werden. Hierzu wurde zunächst eine einfache Skizze auf Papier erstellt, welche im darauf folgenden Schritt mittels einer 3D-CAD-Software digitalisiert und ausgearbeitet wurde. Mit Hilfe des 3D-Modells war es möglich Simulationen des Precursorgases am virtuellen Bauteil durchzuführen und gegebenenfalls Verbesserungen vorzunehmen.

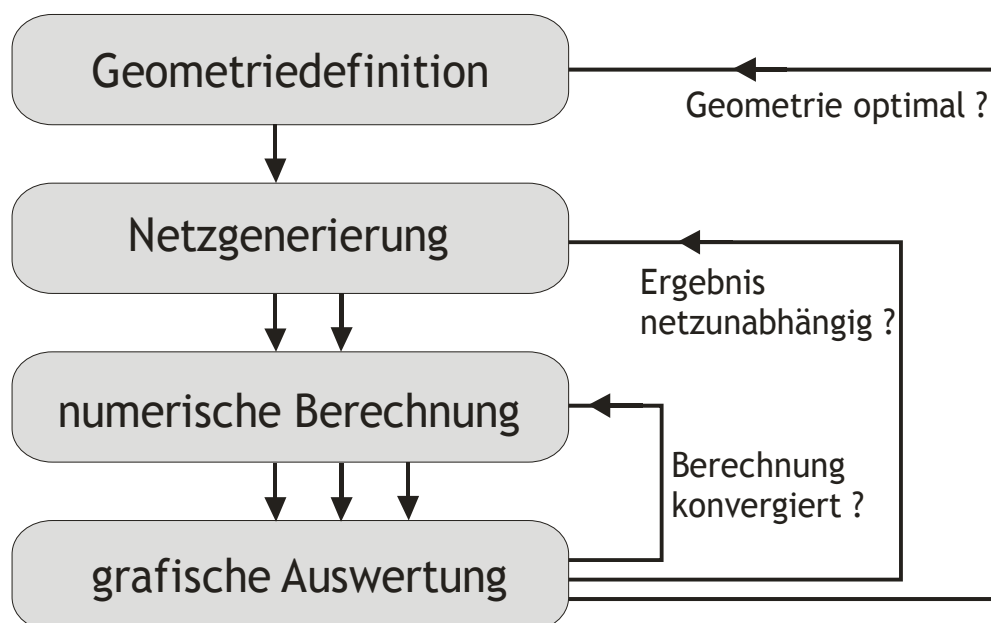


Abbildung 2.26: Arbeitsschritte einer numerischen Berechnung mit Geometrieoptimierung nach [26]

Nach vollständiger Optimierung wurden technische Zeichnungen angefertigt und anhand dieser die Einzelteile des Reaktors gefertigt. Nach Fertigstellung und Inbetriebnahme des Reaktors können die experimentellen und numerischen Ergebnisse miteinander verglichen und gegebenenfalls Randbedingungen angepasst werden. Die Simulation erlaubt darüber hinaus eine a posteriori-Fehleranalyse, da sie die Vorgänge innerhalb der Reaktionskammer verbildlicht. Abbildung 2.26 zeigt, wie eine typische Strömungsberechnung abläuft. Am Beispiel eines Standard-CVD-Reaktors nach Veith und Kneip [95], wie er am Lehrstuhl für anorganische Chemie der Universität des Saarlandes verwendet wird, sollen darüber hinaus die Einzelschritte verdeutlicht werden. Zunächst wird die Geometrie einer Oberfläche definiert. Die dazu erforderlichen Geometriedaten werden in einem Datensatz gespeichert (Abbildung 2.27). Um diese Geometrie wird dann ein numerisches Netz generiert, d.h. es

werden diejenigen Punkte im Raum festgelegt, an denen Variablen (z.B. Geschwindigkeit, Druck, Temperatur) definiert sein sollen (Abbildung 2.28).

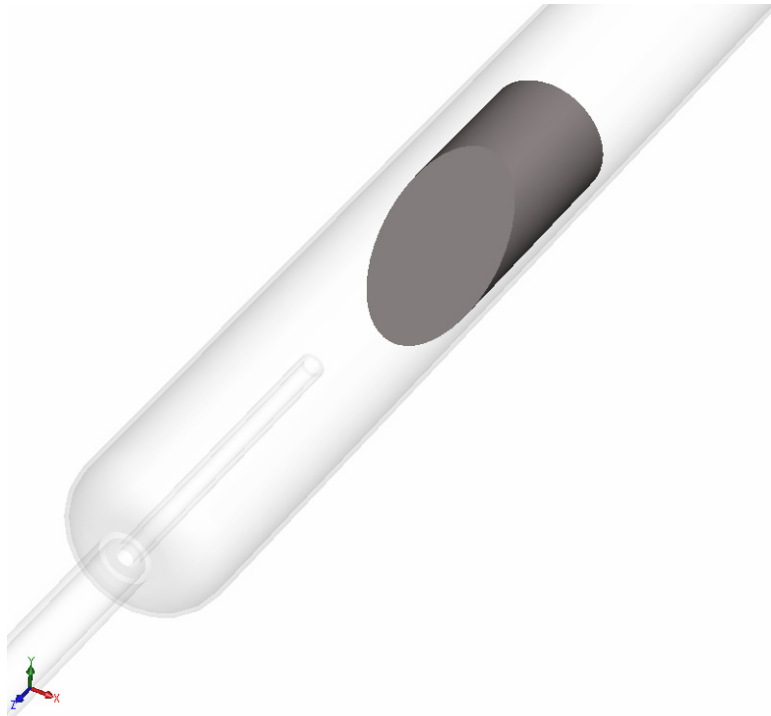


Abbildung 2.27: CAD-Modell eines Standard-CVD-Reaktors (Ausschnitt)

Das Netz wird hierbei entweder von der entsprechenden Software vollautomatisch oder vom Anwender nach empirischen Gesichtspunkten gestaltet.

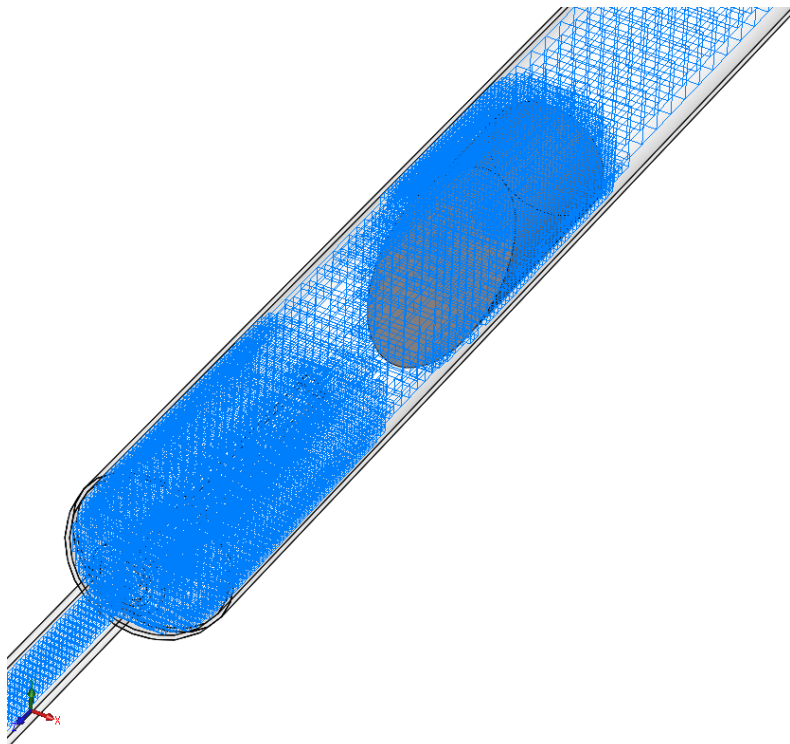


Abbildung 2.28: Netzgenerierung an einem Standard-CVD-Reaktor

Es folgt die numerische Integration der Grundgleichungen mit einem zuvor ausgewählten numerischen Verfahren.

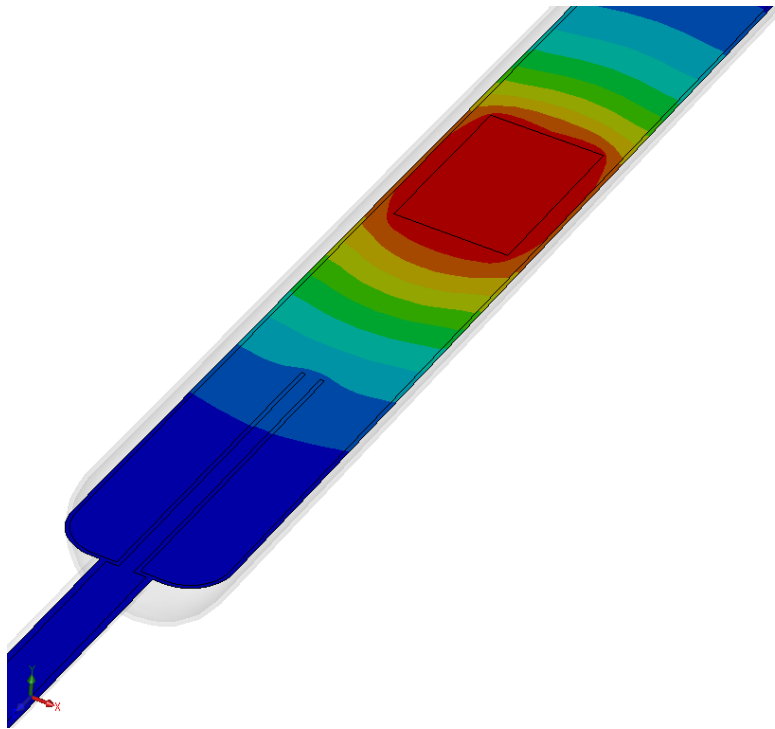


Abbildung 2.29: Isofläche des Temperaturverlaufs in einem Standard-CVD-Reaktor

Bei der Integration müssen bestimmte verfahrensimmanente Parameter gesetzt werden, z.B. die Zeitschrittweite oder Parameter der numerischen Dissipation. Werden die numerischen Parameter falsch gewählt, so können unphysikalische Oszillationen auftreten oder die Berechnung wird instabil. Eine Lösung, welche die Genauigkeitsanforderungen erfüllt, wird als stabil oder konvergiert bezeichnet. Die Auswertung der Berechnung erfolgt durch grafische Visualisierungsverfahren, die als Anwendungssoftware allgemein verfügbar sind. Diese Software stellt die in den Zellen des numerischen Netzes berechneten Zustandsvariablen grafisch, z.B. durch Zuordnung der Zahlenwerte in den Zellen zu einer Farbskala oder durch Isolinien oder Isoflächen dar (Abbildung 2.29). Auch Stromlinien, Streichlinien oder andere Ergebnisse experimenteller Visualisierungsverfahren können berechnet werden (Abbildung 2.30). Ist die Lösung konvergiert, so muss nachgewiesen werden, ob sie unabhängig gegenüber einer Verfeinerung des numerischen Netzes ist. Dazu wird die Anzahl der Netzpunkte vergrößert und die Berechnung wiederholt. Erst wenn man davon ausgehen kann, dass die Lösung innerhalb einer bestimmten geforderten Genauigkeit netzunabhängig ist, darf sie als Lösung des Strömungsproblems betrachtet werden. Schließlich erfolgen Veränderung und Optimierung der Geometrie. Diese Prozedur wiederholt sich, bis die für die vorgegebenen Projektanforderungen optimierte Geometrie erreicht ist.

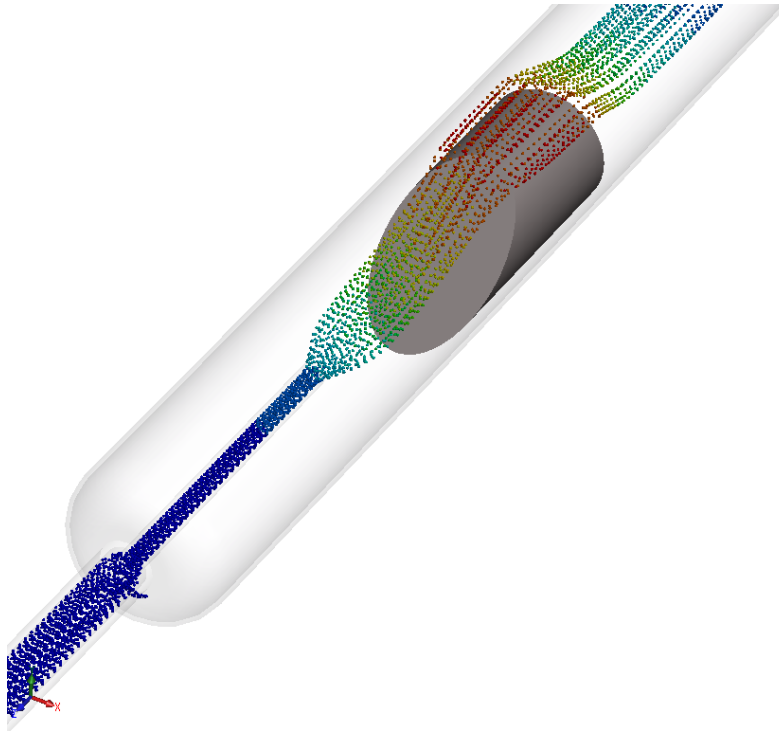


Abbildung 2.30: simulierter Strömungsverlauf des Precursorgases in einem Standard-CVD-Reaktor

Im vorliegenden Kapitel sollen die Grundgleichungen der numerischen Strömungsmechanik, auf deren Grundlage Strömungsprobleme im Allgemeinen gelöst werden, kurz und anschaulich erläutert werden.

2.3.1. Grundgleichungen der Strömungsmechanik

Für die Berechnungen von Strömungen gelten die kontinuumsmechanischen Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie [26]. Es werden die drei Geschwindigkeitskomponenten u , v und w des Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v} , die Dichte ρ , der Druck p und die Temperatur T in Abhängigkeit der drei kartesischen Koordinaten und der Zeit ermittelt. Da bei Simulationen der chemischen Gasphasenabscheidung von laminaren Strömungen ausgegangen wird, werden die Reynolds-Gleichungen für turbulente Strömungen in diesem Kapitel nicht behandelt.

2.3.1.1. Kontinuitätsgleichung

Die Masseerhaltung am Volumenelement $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ lässt sich allgemein wie folgt formulieren:

*Die zeitliche Änderung der Masse im Volumenelement =
 Σ der einströmenden Massenströme in das Volumenelement –
 Σ der ausströmenden Massenströme aus dem Volumenelement*

Das Volumenelement dV ist in Abbildung 2.31 dargestellt. Die Kantenlängen betragen dx , dy und dz . Durch die linke Oberfläche des Volumenelements mit der Fläche $dy \cdot dz$ tritt der Massenstrom $\rho \cdot u \cdot dy \cdot dz$ ein. Die Größe $\rho \cdot u$ ändert ihren Wert von der Stelle x zur Stelle $x + dx$ in x -Richtung um $\partial(\rho \cdot u) / \partial x \cdot dx$, so dass sich der durch die rechte Oberfläche $dy \cdot dz$ des Volumenelements austretende Massenstrom folgendermaßen ausdrücken lässt:

$$\left(\rho \cdot u + \frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial x} \cdot dx \right) \cdot dy \cdot dz$$

Für die y - und z -Richtung gelten die analogen Größen auf den entsprechenden Oberflächen $dx \cdot dz$ und $dx \cdot dy$.

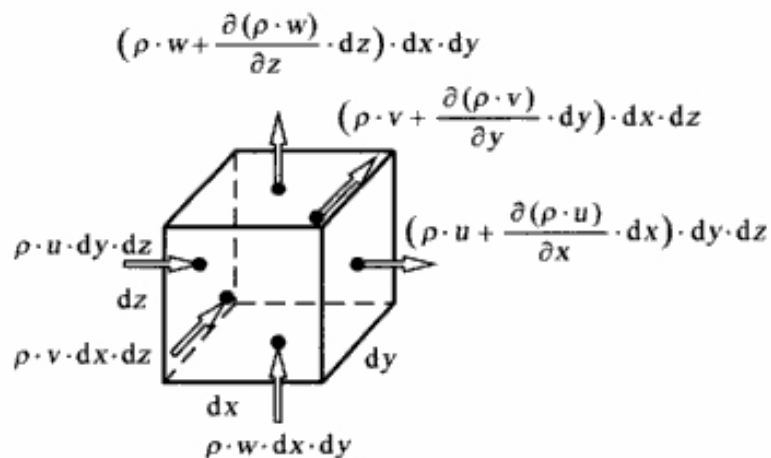


Abbildung 2.31: Ein- und ausströmende Massenströme am Volumenelement dV nach [26]

Die zeitliche Änderung der Masse innerhalb des betrachteten Volumenelements entspricht nach der Erhaltung der Masse der Differenz aus eintretenden und austretenden Massenströmen. Der Term

$$\frac{\partial(\rho \cdot dx \cdot dy \cdot dz)}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot dx \cdot dy \cdot dz$$

entspricht dem mathematischen Ausdruck für die zeitliche Änderung der Masse im Volumenelement. Demnach folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot dx \cdot dy \cdot dz = & \left(\rho \cdot u - \left(\rho \cdot u + \frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial x} \cdot dx \right) \right) \cdot dy \cdot dz + \\ & \left(\rho \cdot v - \left(\rho \cdot v + \frac{\partial(\rho \cdot v)}{\partial y} \cdot dy \right) \right) \cdot dx \cdot dz + \\ & \left(\rho \cdot w - \left(\rho \cdot w + \frac{\partial(\rho \cdot w)}{\partial z} \cdot dz \right) \right) \cdot dx \cdot dy \end{aligned}$$

Damit erhält man die Kontinuitätsgleichung für kompressible Strömungen:

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot w)}{\partial z} = 0} \quad (\text{G. 2.14})$$

Für ein inkompressibles Fluid gilt:

$$\boxed{\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0} \quad (\text{G. 2.15})$$

In koordinatenfreier Vektorschreibweise lauten die hergeleiteten Gleichungen:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot v) = 0 \quad \text{bzw.} \quad \nabla \cdot v = 0 \quad (\text{G. 2.16})$$

mit dem Operator $\nabla \cdot$ der Divergenz des jeweiligen Vektors. Der Nabla-Operator enthält die folgenden Komponenten:

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)^T$$

2.3.1.2. Impulsgleichungen für laminare Strömungen

Aus der Impulserhaltung am Volumenelement dV ergibt sich die Navier-Stokes-Gleichung. Analog zur Herleitung der Kontinuitätsgleichung betrachtet man für das Volumenelement aus Abbildung 2.31 die zeitliche Änderung des Impulses innerhalb des Volumenelements. Der Impuls entspricht dem Produkt aus Masse und Geschwindigkeit. Demnach besitzt das Fluid innerhalb des Volumens den Impuls $\rho \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot v$, dessen zeitliche Änderung sich mit folgendem Ausdruck beschreiben lässt:

$$\frac{\partial(\rho \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot v)}{\partial t} = \frac{\partial(\rho \cdot v)}{\partial t} \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad (\text{G. 2.17})$$

Allgemein gilt:

*Die zeitliche Änderung des Impulses im Volumenelement =
 Σ der eintretenden Impulsströme in das Volumenelement –
 Σ der austretenden Impulsströme aus dem Volumenelement +
 Σ der auf das Volumenelement wirkenden Scher- und Normalspannungen +
 Σ der auf die Masse des Volumenelementes wirkenden Kräfte.*

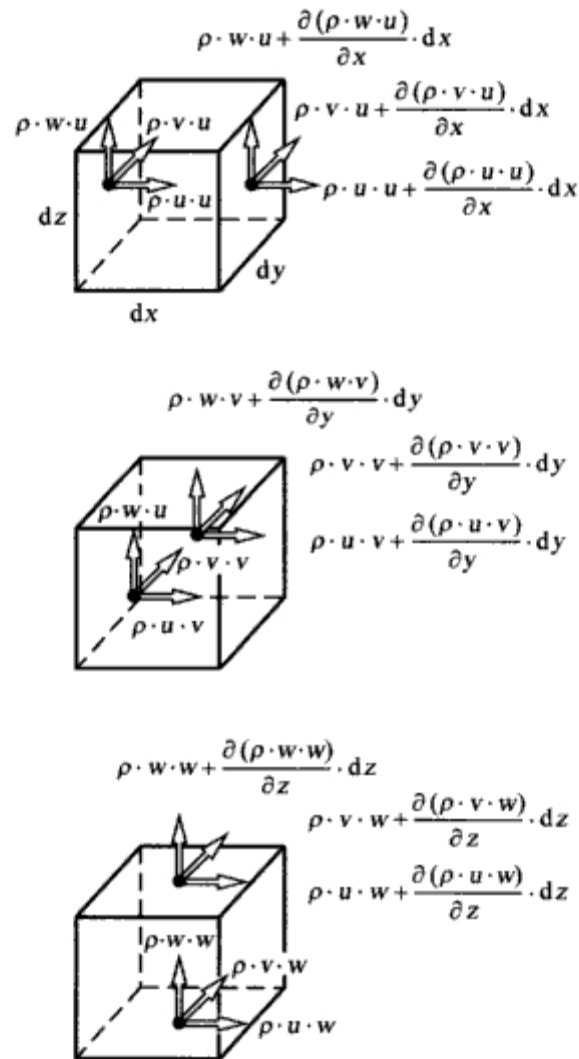
Zunächst soll nur eine Komponente des Impulsvektors $\rho \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot v$ betrachtet werden und zwar die Komponente, die in x -Richtung zeigt.

Ihre zeitliche Änderung lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$\frac{\partial(\rho \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot u)}{\partial t} = \frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial t} \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad (\text{G. 2.18})$$

Ähnlich wie bei der Betrachtung der Massenströme tritt pro Zeiteinheit durch die Oberflächen des Volumenelementes ein Impuls in das Volumen ein bzw. aus. Bei der Herleitung der Kontinuitätsgleichung wurde die Größe ρ (Masse pro Volumen) verwendet. Nun wird die Größe $(\rho \cdot u)$ (Impuls pro Volumen) betrachtet. Analog zur Herleitung der Kontinuitätsgleichung werden die ein- und ausströmenden Impulsströme angegeben.

Es wird das Volumenelement, das zusammen mit den Impulsströmen in Abbildung 2.32 dargestellt ist, betrachtet. Weiterhin beschränkt man sich zunächst auf die x -Richtung der zeitlichen Änderung des Impulses $\rho \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot v$.

Abbildung 2.32: Ein- und ausströmende Impulsströme am Volumenelement dV nach [26]

Durch die linke Oberfläche $dy \cdot dz$ des Volumenelementes tritt der Impulsstrom

$$(\rho \cdot u) \cdot u \cdot dy \cdot dz = \rho \cdot u \cdot u \cdot dy \cdot dz \quad (\text{G. 2.19})$$

Die Größe $\rho \cdot u \cdot u$ ändert ihren Wert in x -Richtung um

$$\frac{\partial(\rho \cdot u \cdot u)}{\partial x} \cdot dx \quad (\text{G. 2.20})$$

Demnach lässt sich der auf der rechten Oberfläche $dy \cdot dz$ des Volumenelementes austretende Impulsstrom mit folgendem Ausdruck bezeichnen:

$$\left(\rho \cdot u \cdot u + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot u)}{\partial x} \cdot dx \right) \cdot dy \cdot dz \quad (\text{G. 2.21})$$

Es tritt der in x -Richtung wirkende Impuls ($\rho \cdot u$) auch über die verbleibenden Oberflächen $dx \cdot dz$ und $dx \cdot dy$ ein bzw. aus, allerdings strömt er jeweils mit der Geschwindigkeitskomponente v bzw. w durch die entsprechenden Oberflächen. Für die y - und z -Richtungen gelten analoge Überlegungen, so dass sich insgesamt auf jeder Oberfläche drei Impulsströme angeben lassen (Abbildung 2.32). Die ein- und ausströmenden Impulsströme sind allerdings nicht die alleinige Ursache für die zeitliche Änderung des Impulses innerhalb des Volumenelements.

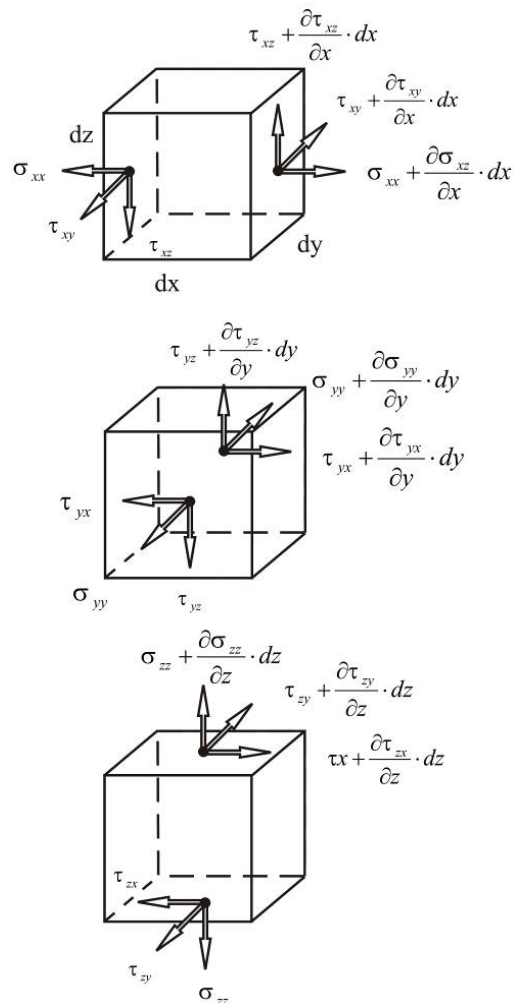


Abbildung 2.33: Normal- und Schubspannungen am Volumenelement dV nach [26]

Der Impuls innerhalb des Volumens wird zusätzlich durch die am Volumen angreifenden Kräfte geändert. Zu diesen Kräften gehören die Normal- und Schubspannungen. Sie sind in Abbildung 2.33 dargestellt. Ihre Größen ändern sich in x -, y - und z -Richtung, so dass an den Stellen $x + dx$, $y + dy$ und $z + dz$ jeweils ihre Größen und die entsprechenden Änderungen eingezeichnet sind.

Bezüglich der Bezeichnung und des Vorzeichens der Normal- und Schubspannungen gilt, dass der erste Index angibt, auf welcher Oberfläche die Spannung wirkt. Zeigt die Normale der Oberfläche, auf der die betrachtete Spannung wirkt, z.B. in x -Richtung, so wird dies mit einem x als erstem Index gekennzeichnet. Der zweite Index gibt an, in welche Koordinatenrichtung die aus der Spannung resultierende Kraft wirkt.

Eine Kraft zeigt zur Herleitung der Gleichungen in positive Koordinatenrichtung, wenn die Normale der Oberfläche in positive Koordinatenrichtung zeigt. Sie zeigt in die negative Richtung, wenn die Normale in negative Koordinatenrichtung weist. Die Volumenkräfte wirken auf die Masse des Volumenelementes. Zu ihnen gehören die Schwerkraft sowie elektrische und magnetische Kräfte, die auf eine Strömung wirken. Man bezeichnet sie mit $F = (F_x, F_y, F_z)^T$.

Für die zeitliche Änderung des Impulses $\rho \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot u$ gilt nun:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial t} \cdot dx \cdot dy \cdot dz = & \left(\rho \cdot u \cdot u - \left(\rho \cdot u \cdot u + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot u)}{\partial x} \cdot dx \right) \right) \cdot dy \cdot dz + \\
 & \left(\rho \cdot u \cdot v - \left(\rho \cdot u \cdot v + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot v)}{\partial y} \cdot dy \right) \right) \cdot dx \cdot dz + \\
 & \left(\rho \cdot u \cdot w - \left(\rho \cdot u \cdot w + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot w)}{\partial z} \cdot dz \right) \right) \cdot dx \cdot dy + \\
 & F_x \cdot dx \cdot dy \cdot dz + \\
 & \left(-\sigma_{xx} + \left(\sigma_{xx} + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} \cdot dx \right) \right) \cdot dy \cdot dz + \\
 & \left(-\tau_{yx} + \left(\tau_{yx} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} \cdot dy \right) \right) \cdot dx \cdot dz + \\
 & \left(-\tau_{zx} + \left(\tau_{zx} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \cdot dz \right) \right) \cdot dx \cdot dy
 \end{aligned} \tag{G. 2.22}$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot w)}{\partial z} = F_x + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \tag{G. 2.23}$$

Analog ergeben sich für die y- und z-Richtung:

$$\frac{\partial(\rho \cdot v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot v \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot v \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot v \cdot w)}{\partial z} = F_y + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z}$$

$$\frac{\partial(\rho \cdot w)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot w \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot w \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot w \cdot w)}{\partial z} = F_z + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z}$$

Der Druck p schreibt sich als Spur des Spannungstensors:

$$p = -\frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} \quad (\text{G. 2.24})$$

Hierbei drückt das Minuszeichen aus, dass der Druck als negative Normalspannung wirkt.

Die drei Normalspannungen σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} werden jeweils in zwei Anteile aufgespalten, den Druck p und die Reibungsanteile des Fluids τ_{xx} , τ_{yy} und τ_{zz} .

$$\sigma_{xx} = \tau_{xx} - p \quad , \quad \sigma_{yy} = \tau_{yy} - p \quad , \quad \sigma_{zz} = \tau_{zz} - p \quad (\text{G. 2.25})$$

Setzt man σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} gemäß der Gleichungen (3.24) in (3.22) ein, so erhält man:

$$\frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot w)}{\partial z} = F_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \quad , \quad (\text{G. 2.26})$$

$$\frac{\partial(\rho \cdot v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot v \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot v \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot v \cdot w)}{\partial z} = F_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \quad , \quad (\text{G. 2.27})$$

$$\frac{\partial(\rho \cdot w)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot w \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot w \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot w \cdot w)}{\partial z} = F_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \quad . \quad (\text{G. 2.28})$$

Für Newton'sche Fluide gilt ($\mu = \text{dynamische Viskosität}$):

$$\begin{aligned}\tau_{xx} &= 2 \cdot \mu \cdot \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \cdot \mu \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right), \\ \tau_{yy} &= 2 \cdot \mu \cdot \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \cdot \mu \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right), \\ \tau_{zz} &= 2 \cdot \mu \cdot \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \cdot \mu \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right), \\ \tau_{yx} = \tau_{xy} &= \mu \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right), \tau_{yz} = \tau_{zy} = \mu \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right), \tau_{zx} = \tau_{xz} = \mu \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)\end{aligned}\quad (\text{G. 2.29})$$

mit der Symmetriebedingung

$$\tau_{yx} = \tau_{xy}, \tau_{yz} = \tau_{zy}, \tau_{zx} = \tau_{xz} \quad (\text{G. 2.30})$$

Setzt man Normal- und Schubspannungen gemäß der Gleichungen (G. 2.29) in die Impulserhaltungsgleichungen (G. 2.26), (G. 2.27) und (G. 2.28) ein, erhält man:

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot u \cdot w)}{\partial z} &= F_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \cdot \left(2 \cdot \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{v}) \right) \right] + \\ \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] &+ \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right],\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\rho \cdot v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot v \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot v \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot v \cdot w)}{\partial z} &= F_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + \\ \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \cdot \left(2 \cdot \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{v}) \right) \right] &+ \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \right],\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\rho \cdot w)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot w \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot w \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot w \cdot w)}{\partial z} &= F_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right] + \\ \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \right] &+ \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \cdot \left(2 \cdot \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{v}) \right) \right].\end{aligned}$$

Für inkompressible Strömungen erhält man mit der Kontinuitätsgleichung (G. 2.15) $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ die Navier-Stokes-Gleichungen in konservativer Schreibweise:

$$\begin{aligned} \rho \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial(u \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(v \cdot u)}{\partial y} + \frac{\partial(w \cdot u)}{\partial z} \right) &= F_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \\ \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \cdot \left(2 \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{G. 2.31})$$

$$\begin{aligned} \rho \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial(u \cdot v)}{\partial x} + \frac{\partial(v \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(w \cdot v)}{\partial z} \right) &= F_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \\ \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \cdot \left(2 \cdot \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{G. 2.32})$$

$$\begin{aligned} \rho \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial(u \cdot w)}{\partial x} + \frac{\partial(v \cdot w)}{\partial y} + \frac{\partial(w \cdot w)}{\partial z} \right) &= F_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \\ \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \cdot \left(2 \cdot \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{G. 2.33})$$

Diese lassen sich ebenfalls mit der Kontinuitätsgleichung in die nicht konservative Form umschreiben. Für konstante Viskosität gilt:

$$\rho \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial u}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial u}{\partial z} \right) = F_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \cdot \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right),$$

$$\rho \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial v}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial v}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial v}{\partial z} \right) = F_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \cdot \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right), \quad (\text{G. 2.34})$$

$$\rho \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial w}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial w}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial w}{\partial z} \right) = F_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \cdot \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right),$$

Zusammengefasst in koordinatenfreier Schreibweise:

$$\boxed{\rho \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = \mathbf{F} - \nabla p + \mu \cdot \Delta \mathbf{v}} \quad (\text{G. 2.35})$$

mit ∇p für den Gradienten von p und $(\mathbf{v} \cdot \nabla)$ für das Skalarprodukt aus Geschwindigkeitsvektor und Nabla-Operator. Dies ergibt den Konvektionsoperator, der auf jede Komponente des Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v} angewandt wird. $\Delta \mathbf{v}$ steht für den auf \mathbf{v} angewandten Laplace-Operator.

$$\nabla p = \left(\frac{\partial p}{\partial x}, \frac{\partial p}{\partial y}, \frac{\partial p}{\partial z} \right)^T, \quad \mathbf{v} \cdot \nabla = u \cdot \frac{\partial}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial}{\partial z}, \quad \Delta \mathbf{v} = \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial z^2} \quad (\text{G. 2.36})$$

Die Gleichungen (G. 2.34) bilden zusammen mit der Kontinuitätsgleichung (G. 2.15) ein Gleichungssystem von vier partiellen nichtlinearen Differentialgleichungen von zweiter Ordnung für die vier Unbekannten u , v , w und p . Dieses muss für vorgegebene Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden.

Betrachtet man hingegen ein kompressibles Fluid, so muss als zusätzliche Unbekannte noch die Dichte ρ berücksichtigt werden. Dazu wird eine weitere Gleichung, die Energiegleichung benötigt.

2.3.1.3. Energiegleichung für laminare Strömungen

Für die dreidimensionale Energiebilanz am Volumenelement dV der Abbildung 2.31 gilt der Leitsatz:

*Die zeitliche Änderung der Gesamtenergie im Volumenelement =
 Σ der durch die Strömung ein- und ausfließenden Energieströme +
 Σ der durch die Wärmeleitung ein- und ausfließenden Energieströme +
 Σ der durch die Druck-, Normalspannungs- und Schubspannungskräfte am Volumenelement geleisteten Arbeiten pro Zeit + der Energiezufuhr von außen + Arbeit pro Zeit, die durch das Wirken der Volumenkräfte verursacht wird.*

Die im Volumenelement befindliche Gesamtenergie setzt sich aus der inneren Energie $\rho \cdot e \cdot dx \cdot dy \cdot dz$ und der kinetischen Energie $\rho \cdot (V^2 / 2) \cdot dx \cdot dy \cdot dz = (1/2) \cdot \rho \cdot (u^2 + v^2 + w^2) \cdot dx \cdot dy \cdot dz$ zusammen ($\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = V^2$).

Die zeitliche Änderung der Energie im Volumenelement lässt sich schreiben:

$$\frac{\partial \left[\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \right]}{\partial t} = \frac{\partial \left[\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \right]}{\partial t} \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad (\text{G. 2.37})$$

Die Energie im Volumenelement wird durch die mit der Strömung in das Volumenelement hinein- und heraustransportierte innere Energie pro Zeit verändert. Dieser Anteil wird mit $d\dot{E}$ bezeichnet. In Abbildung 2.34 sind die ein- und ausfließenden Energieströme dargestellt. Mit einer analogen Betrachtung wie bei der Herleitung der Navier-Stokes-Gleichung erhält man für den Term $d\dot{E}$:

$$d\dot{E} = \left[\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot u - \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot u + \frac{\partial \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot u \right)}{\partial x} \cdot dx \right) \right] \cdot dy \cdot dz +$$

$$\left[\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot v - \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot v + \frac{\partial \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot v \right)}{\partial y} \cdot dy \right) \right] \cdot dx \cdot dz +$$

$$\left[\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot w - \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot w + \frac{\partial \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot w \right)}{\partial z} \cdot dz \right) \right] \cdot dx \cdot dy ,$$

$$d\dot{E} = \left(\frac{\partial \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot u \right)}{\partial x} + \frac{\partial \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot v \right)}{\partial y} + \frac{\partial \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot w \right)}{\partial z} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz . \quad (\text{G. 2.38})$$

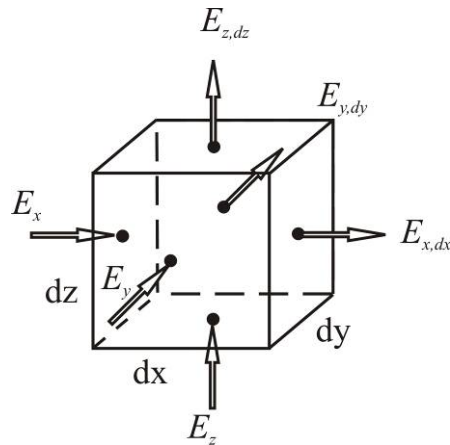


Abbildung 2.34: Konvektive Energieströme am Volumenelement dV nach [26]

Die Energie im Volumenelement verändert sich durch den Transport von Energie, die pro Zeiteinheit durch Wärmeleitung in das Volumen ein- bzw. austritt. Dieser Anteil der Änderung wird nachfolgend mit $d\dot{Q}$ bezeichnet. Gemäß des Fourier'schen Wärmeleitungsgesetzes fließt die Wärmeenergie in Richtung abnehmender Temperaturen. So gilt für ein eindimensionales Wärmeleitungsproblem die Gleichung $\dot{q} = -\lambda \cdot (dT/dx)$. \dot{q} steht für den Wärmefluss pro Fläche und λ für die Wärmeleitfähigkeit, die im Allgemeinen von dem jeweiligen Fluid, dem Druck und der Temperatur abhängig ist. Wendet man das Fourier'sche Wärmeleitungsgesetz zu Berechnung des Anteils $d\dot{Q}$ an, so erhält man für den gesamten Energiefluss durch Wärmeleitung in bzw. aus dem Volumenelement:

$$d\dot{Q} = \left(-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} - \left[-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) \cdot dx \right] \right) \cdot dy \cdot dz +$$

$$\left(-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} - \left[-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left(-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) \cdot dy \right] \right) \cdot dx \cdot dz + \quad (\text{G. 2.39})$$

$$\left(-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} - \left[-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) \cdot dz \right] \right) \cdot dx \cdot dy \quad ,$$

$$d\dot{Q} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad . \quad (\text{G. 2.40})$$

Nachfolgend werden die Beziehungen für die durch Druck-, Normalspannungs- und Schubspannungskräfte am Volumenelement geleisteten Arbeiten aufgestellt. Auf jeder Oberfläche des Volumenelements wirken drei Spannungen, die auf Reibung zurückzuführen sind und der statische Druck. Die durch den Druck und die Spannungen resultierenden Kräfte leisten Arbeit an dem Volumenelement. Die Arbeit pro Zeit, auch als Leistung bezeichnet,

ergibt sich jeweils aus dem Produkt der Geschwindigkeit und der Kraft, die in Richtung der jeweiligen Geschwindigkeitskomponente wirkt. Eine Arbeit pro Zeit wird mit einem positiven Vorzeichen versehen, wenn die Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Druck-, Normalspannungs- bzw. Schubspannungskraft zeigt. Trifft dies nicht zu, wird die Arbeit pro Zeit mit einem negativen Vorzeichen versehen.

Zunächst wird die Leistung $d\dot{A}_x$, die dem Volumenelement über die beiden Oberflächen mit dem Flächeninhalt $dy \cdot dz$ zu- bzw. abgeführt wird, dargestellt:

$$\begin{aligned}
 d\dot{A}_x = & p \cdot dy \cdot dz \cdot u - \left(p \cdot dy \cdot dz \cdot u + \frac{\partial(p \cdot dy \cdot dz \cdot u)}{\partial x} \cdot dx \right) - \\
 & \tau_{xx} \cdot dy \cdot dz \cdot u + \left(\tau_{xx} \cdot dy \cdot dz \cdot u + \frac{\partial(\tau_{xx} \cdot dy \cdot dz \cdot u)}{\partial x} \cdot dx \right) - \\
 & \tau_{xy} \cdot dy \cdot dz \cdot v + \left(\tau_{xy} \cdot dy \cdot dz \cdot v + \frac{\partial(\tau_{xy} \cdot dy \cdot dz \cdot v)}{\partial x} \cdot dx \right) - \\
 & \tau_{xz} \cdot dy \cdot dz \cdot w + \left(\tau_{xz} \cdot dy \cdot dz \cdot w + \frac{\partial(\tau_{xz} \cdot dy \cdot dz \cdot w)}{\partial x} \cdot dx \right) , \tag{G. 2.41}
 \end{aligned}$$

$$d\dot{A}_x = \left(-\frac{\partial(p \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\tau_{xx} \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\tau_{xy} \cdot v)}{\partial x} + \frac{\partial(\tau_{xz} \cdot w)}{\partial x} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \tag{G. 2.42}$$

Für die y- und z-Richtung erhält man entsprechende Ausdrücke für $d\dot{A}_y$ und $d\dot{A}_z$

$$d\dot{A}_y = \left(-\frac{\partial(p \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\tau_{yx} \cdot u)}{\partial y} + \frac{\partial(\tau_{yy} \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\tau_{yz} \cdot w)}{\partial y} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz , \tag{G. 2.43}$$

$$d\dot{A}_z = \left(-\frac{\partial(p \cdot w)}{\partial z} + \frac{\partial(\tau_{zx} \cdot u)}{\partial z} + \frac{\partial(\tau_{zy} \cdot v)}{\partial z} + \frac{\partial(\tau_{zz} \cdot w)}{\partial z} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz . \tag{G. 2.44}$$

$d\dot{A}$ ergibt sich nun aus der Summe von $d\dot{A}_x$, $d\dot{A}_y$ und $d\dot{A}_z$.

Gemäß des Leitsatzes und den Gleichungen (G. 2.37), (G. 2.38), (G. 2.40), (G. 2.42), (G. 2.43), (G. 2.44) sowie $(\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}) \cdot dx \cdot dy \cdot dz$ für die Leistung der Volumenkräfte lautet der Energiesatz mit dem Ansatz für die Normal- und Schubspannungen (G. 2.29):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \left(\rho \cdot \left[e + \frac{V^2}{2} \right] \right)}{\partial t} = & - \left(\frac{\partial \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot u \right)}{\partial x} + \frac{\partial \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot v \right)}{\partial y} + \frac{\partial \left(\rho \cdot \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \cdot w \right)}{\partial z} \right) + \\
& \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right) + \\
& \left(- \frac{\partial (p \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial (\tau_{xx} \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial (\tau_{xy} \cdot v)}{\partial x} + \frac{\partial (\tau_{xz} \cdot w)}{\partial x} \right) + \\
& \left(- \frac{\partial (p \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial (\tau_{yx} \cdot u)}{\partial y} + \frac{\partial (\tau_{yy} \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial (\tau_{yz} \cdot w)}{\partial y} \right) + \\
& \left(- \frac{\partial (p \cdot w)}{\partial z} + \frac{\partial (\tau_{zx} \cdot u)}{\partial z} + \frac{\partial (\tau_{zy} \cdot v)}{\partial z} + \frac{\partial (\tau_{zz} \cdot w)}{\partial z} \right) + \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} ,
\end{aligned}$$

(G. 2.45)

Bei der Herleitung der Energiegleichung wurden bisher noch keine Einschränkungen gemacht. Sie gilt allgemein und beschreibt den Energiehaushalt in einem kleinen Volumenelement auch für Strömungen, in denen z.B. chemische Prozesse ablaufen. Es wurde vorausgesetzt, dass die Strömung homogen ist und dass das Fluid ein Newton'sches Medium ist. Nachfolgend wird die Energiegleichung für inkompressible Strömungen aufgestellt. Man erhält:

$$\rho \cdot c_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial T}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right) + \mu \cdot \Phi ,$$

(G. 2.46)

mit der Dissipationsfunktion Φ

$$\begin{aligned}
\Phi = & 2 \cdot \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 \\
& - \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2
\end{aligned}$$

(G. 2.47)

Sie enthält nur quadratische Glieder und ist daher an jeder Stelle im Strömungsfeld größer als Null.

2.4. Schichttechnologien zur Herstellung von PZT-Filmen

Im vorliegenden Kapitel soll eine Auswahl von verschiedenen Methoden zur Abscheidung von PZT-Schichten nach derzeitigem Stand der Technik vorgestellt werden. Hierbei werden die Verfahren hinsichtlich der Schichtqualität miteinander verglichen.

2.4.1. Substrate zur Abscheidung von PZT-Schichten

Zur Auswahl eines für die Abscheidung von PZT-Schichten geeigneten Substrates müssen schon im Voraus Gegebenheiten bei der Schichterzeugung, Wechselwirkungen der verwendeten Materialien untereinander sowie das Anwendungsgebiet der hergestellten Schicht bzw. des fertigen Sensors berücksichtigt werden. So werden die Substrate beispielsweise bei der PZT-Schichterzeugung im Sol-Gel-Verfahren wesentlich höheren Temperaturen ausgesetzt, als beim Sputter-Verfahren. Aufgrund von Unterschieden in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Materialien können erhöhte Temperaturen zu erheblichen Spannungen innerhalb des Schichtaufbaus führen, welche unter Umständen auch die Zerstörung desselben nach sich ziehen können. Außerdem werden Diffusionsprozesse begünstigt, welche die Stöchiometrie und damit auch die Funktion der abgeschiedenen Schichten beeinflussen. Durch geschickte Auswahl des Substrataufbaus können andererseits das Kornwachstum und damit die Eigenschaften der abgeschiedenen PZT-Schicht gezielt beeinflusst werden. Im Folgenden werden die nach derzeitigem Stand gebräuchlichsten Substrate und deren Schichtfolgen diskutiert.

Die Nachfrage nach ferroelektrischen Schichten in integrierten Schaltkreisen stieg über die letzten Dekaden stark an. Neben Dickschichtanwendungen wie Beschleunigungssensoren, Aktuatoren oder Ultraschallwandlern fanden ferroelektrische Materialien als Dünnschichten Anwendung auf dem Gebiet der Speicherbausteine (FeRAM). Demnach finden sich diese Schichten verstärkt in auf Silizium basierenden Systemen [27, 28] wieder, weshalb auch im Bereich der Forschung fast ausschließlich mit Substraten auf Siliziumbasis gearbeitet wird. Auf den Silizium-Wafern werden vorrangig 80 nm bis 200 nm dicke Platin- oder Iridiumelektroden zum Betrieb der piezoelektrischen Schichten verwendet [29]. Platin zeigt eine hohe Beständigkeit gegenüber oxidierenden Atmosphären. Da es darüber hinaus diffusionsbedingte Wechselwirkungen zwischen PZT-Schicht und Siliziumwafer weitgehend blockiert, ist Platin das bis dato weitest verbreitete Elektrodenmaterial. Wegen der schlechten Haftung von Platin auf Silizium kommt in der Regel eine dünne Titanschicht (8-20 nm) als Haftvermittler zwischen Silizium und Platin zum Einsatz [27, 28]. Titan seinerseits diffundiert

ab Temperaturen von 400 °C entlang der Korngrenzen in die Platinschicht und wird dort oxidiert. Hierdurch geht einerseits die haftungssteigernde Wirkung verloren und andererseits kommt es zu einer Volumenvergrößerung und damit zu Druckspannungen in der Pt-Schicht. In Verbindung mit der thermischen Ausdehnung führen diese Druckspannungen zu so genannten Hillocks, kreisrunden Bereichen, in welchen sich die Platinschicht vom Silizium-Wafer abhebt. Dies kann zum Abplatzen der Schicht oder zu Kurzschlüssen im piezoelektrischen Film führen [27, 28, 30]. Abhilfe kann hier durch Sputtern der Platinschicht bei 400 °C geschaffen werden [31, 32]. Durch das Aufbringen der Schicht bei erhöhten Temperaturen kommt es bei Abkühlung zu Zugspannungen, welche den bei der Wärmebehandlung entstehenden Druckspannungen entgegenwirken können [31]. Alternativ hierzu kann der diffusionsbedingte Volumensprung in der Platinschicht bereits vor der Abscheidung von PZT durch Behandlung der Schicht bei Temperaturen von 400 °C und höher herbeigeführt werden. Auf bei Raumtemperatur gesputterten Platinelektroden wächst PZT in der Regel polykristallin auf. Wird die Platinelektrode allerdings vor der PZT-Schichterzeugung bei Temperaturen zwischen 400 °C und 600 °C in einem RTA (rapid thermal annealing)-Ofen wärmebehandelt, wachsen die PZT-Schichten während der Abscheidung vorzugsorientiert in (100)-Richtung auf. Dieses Verhalten konnte bisher nicht vollständig geklärt werden [31]. Vasiliu et al. machen den Oxidationsgrad des Titan verantwortlich für die Orientierung der aufwachsenden PZT-Schicht. Demnach diffundieren die Titanatome aus der Haftvermittlerschicht an den Korngrenzen der Platinschicht entlang bis zu deren Oberfläche, wo sie oxidiert werden [33, 34]. Auf kubischem TiO wachsen die PZT-Schichten dann in (111)-Richtung, auf TiO₂ in (100)-Richtung [33]. Um diesen Effekt zu verstärken, kann zusätzlich mit so genannten Seedlayern (Keimbildnern) gearbeitet werden, welche die Keimbildungsrate zudem stark erhöhen. Üblich sind hier TiO₂-Schichten mit Dicken zwischen 1,5 nm und 5 nm [35].

Nicht nur die Titanatome der Schichtfolge unterliegen Diffusion bei erhöhten Temperaturen. Nach Abscheidung der PZT-Schicht und deren Umwandlung in die Perowskitphase bei Temperaturen oberhalb 600 °C, können Bleiatome durch die Platinelektrode in den Silizium-Wafer unter Bildung von Bleisilikaten wie PbSiO₄ diffundieren, was zu Stöchiometrieänderungen innerhalb der PZT-Schicht und schlimmstenfalls zur Ablösung der Elektrode führt. Um dies zu verhindern, wird mit Barrierschichten aus SiO₂, Si₃N₄ oder TiO₂ unter der Platinschicht gearbeitet. Überdies wird so die Bildung unerwünschter PtSi-Legierungen unterdrückt. Während der Wärmebehandlung der PZT-Schichten kommt es überdies zur

Ausbildung intermetallischer Phasen wie Pt_3Pb , welche die Umwandlung in die vorzugsorientierte Perowskitphase erschweren [34].

Ähnliche Probleme sind bei der Verwendung von Iridiumelektroden zu beobachten. Im Unterschied zu Platinelektroden wachsen die PZT-Schichten allerdings in (101)-Richtung und die Werte für deren remanente Polarisation liegen unterhalb derer auf Platinelektroden. Vorteilhaft auf Iridiumelektroden hingegen ist ein verbessertes Ermüdungs- und Imprintverhalten der PZT-Schichten [29].



Abbildung 2.35: Typischer Aufbau eines Substrates zur Abscheidung von PZT

Demnach ist ein Substrat zur Abscheidung von PZT derzeit aufgebaut, wie in Abbildung 2.35 dargestellt. Der Siliziumwafer wird in der Regel thermisch oxidiert, um eine mehrere 100 nm dicke SiO_2 -Schicht zu erzeugen. Über einen Sputterprozess wird hierauf zunächst eine 8 nm – 20 nm dicke Haftvermittlerschicht, dann die 80 nm – 200 nm dicke Grundelektrode abgeschieden. In einigen Veröffentlichungen wird zusätzlich mit TiO_2 -Seedlayern zwischen 2 nm und 5 nm gearbeitet.

2.4.2. Kathodenzerstäuben (Sputtern) von PZT

Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung epitaktisch wachsender PZT-Schichten. Im RF-Sputterverfahren werden Argon und ein PZT-Target mit einem Zr:Ti-Verhältnis nahe der morphotropen Phasengrenze genutzt [36, 37]. Alternativ hierzu ist die Verwendung mehrerer Oxid-Targets für Pb, Zr und Ti möglich, wie in [38] beschrieben. Als Substrate kommen meist Si-Wafer, beschichtet mit Elektroden aus Platin oder Iridium bzw. Iridiumoxid zum Einsatz. Abgeschieden wird bei Raumtemperatur, durch den Ionenbeschuss kann sich das Substrat allerdings auf Temperaturen von über 100 °C aufheizen. In der Regel entsteht hierbei ein amorpher PZT-Film auf der Substrat- bzw. Elektrodenoberfläche, welcher

in der Folge in einem Ofen bei Temperaturen zwischen 500 °C und 750 °C in die Perowskitstruktur des PZT überführt werden muss [36, 37, 39, 40]. Mit dem Verfahren können Schichtdicken bis 4 µm erzeugt werden. Abhängig hiervon liegt die remanente Polarisation bei Werten zwischen 10 µC/cm² und 50 µC/cm² [36, 38]. Typische Parameter zum Sputtern von PZT sind in Tabelle 3 [38] dargestellt. Die allgemeinen Grundlagen des Kathodenzerstäubens sind in [24] und [25] ausführlich beschrieben.

Tabelle 3: typische Parameter zum Sputtern von PZT nach [38]

Target Durchmesser	76 mm
R.F. Leistungsdichte	3 W/cm ²
Gasdruck (Ar)	30 mT
Elektrodenabstand	60 mm
Substrattemperatur (Ionenbeschuss)	150 °C

2.4.3. Precursoren zur Herstellung von PZT-Keramiken

Im Gegensatz zum Kathodenzerstäuben von PZT werden im Sol-Gel- und im CVD-Verfahren chemische Vorstufen, auch bekannt als Precursoren (*engl.: precursor, lat.: prae-currere = vorlaufen*) eingesetzt. Hierbei handelt sich meist um metallorganische Verbindungen der abzuscheidenden Metalle Pb, Zr und Ti. Durch chemische Reaktion bei hohen Temperaturen werden diese Vorstufen zur Zielsubstanz Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ umgesetzt.

Die Precursormoleküle bestehen demnach aus Metallkomplexen, die sich aus dem metallischen Zentralatom und meist über Sauerstoff angebundene organische Liganden zusammensetzen. Die Precursoren für die CVD von elektrokeramischen Oxiden unterteilt man in vier Klassen: β-Diketonate, Alkoxide, Alkylamide und Alkyle [41]. Derzeit werden zwei dieser Klassen zur Herstellung von PZT benutzt. Verwendete Precursoren sind (*M-* steht für das zentrale Metallatom, während die Liganden vereinfacht dargestellt sind):

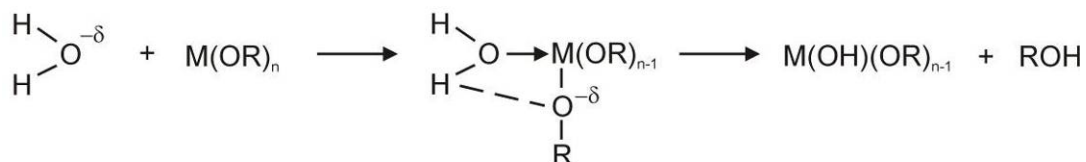
- *M*-DPM (Dipivaloylmethanat), ebenso THD oder TMHD (2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionat). Summenformel: C₁₁H₁₉O₂, ein β-Diketonat.
- *M*-IBPM (Isobutrylpivaloylmethanato). Summenformel: C₁₀H₁₇O₂, ein β-Diketonat
- *M*-TMOD (2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-octandionato). Summenformel: C₁₂H₂₁O₂, ein β-Diketonat
- *M*-[OPrⁱ] (Isopropoxid). Summenformel: C₃H₇O, ein Alkoxid

β -Diketonate sind eher unempfindlich gegenüber Reaktionen mit Luft oder Feuchtigkeit. Um Oxide bilden zu können, ist eine Zuführung zusätzlichen Sauerstoffs notwendig, ansonsten gilt eine Kontamination der Schicht mit Kohlenstoff als wahrscheinlich. Alkoxide, welche auch beim Sol-Gel-Prozess [43, 44] zum Einsatz kommen, bilden hingegen bei relativ niedrigen Temperaturen ohne die Zugabe von Sauerstoff Oxide, viele sind jedoch sehr feuchtigkeitsempfindlich, was die Arbeit mit ihnen erschwert [41, 42].

2.4.4. Sol-Gel-Technologie zur Herstellung von PZT

Beim Sol-Gel-Prozess kommen normalerweise Alkoxide als Precursoren zum Einsatz. Diese Alkoxide werden zunächst zu einem Sol hydrolisiert. Aus diesem Sol wird über eine Kondensationsreaktion ein Gel gebildet. Hierbei kann die Kondensationsreaktion, je nach Anzahl der beteiligten Alkoholgruppen unterschiedlich stark ablaufen. Nach der Gelbildung sind in Abhängigkeit von der sich anschließenden Prozessführung verschiedenste Formen fester Produkte herstellbar. So können neben Pulvern, Röhrchen, Fibern und Filmen auch Bulk-Materialien produziert werden. Die Hydrolyse und die anschließende Kondensation der Alkoxide laufen hierbei nach folgendem Schema ab:

1. Hydrolyse



2. Kondensation



Hierin stehen OR (bzw. RO) für die Alkoholgruppen mit der Anzahl n oder $n-1$ und M für das Metalkation. Während der Hydrolyse kommt es zur Anbindung von OH-Gruppen an die Kationen. Bei der sich anschließenden Kondensation unter Abspaltung von Wasser oder Alkohol bilden sich die M-O-M-Bindungen. Mit fortschreitender Kondensation bilden sich so

Vorstufen der Metall-Oxide, welche in einer sich anschließenden Wärmebehandlung in die gewünschte Phase überführt werden können.

Die meisten Metall-Alkoxide zeigen eine sehr hohe Reaktivität mit Wasser. Um die Hydrolyse-Reaktion zu verlangsamen und somit homogene, transparente Gele statt einer Ausfällung von Pulvern zu erreichen, müssen die Alkoxide zunächst stabilisiert werden. Hierfür werden in der Regel nukleophile Karbonsäuren oder β -Diketone herangezogen.

Abhängig von ihren Liganden sind Alkoxid-Precursoren in verschiedensten Lösemitteln löslich. Je nach Lösemittel koordinieren die Alkoxid-Moleküle zu Clustern. Die Kondensationsreaktion wird in der Regel über den pH-Wert in wässriger Lösung kontrolliert. Die genaue Justage des pH-Wertes stellt hierbei den Schlüssel zur Herstellung von Strukturen der gewünschten Verbindung dar. Abhängig vom pH-Wert verbrücken Alkoxid-Gruppen mit unterschiedlichen Metallkationen zu verschiedensten Hetero-Alkoxiden, den Precursoren für Multikomponent-Oxide (z.B. PZT).

Die Herstellung eines PZT-Dünnsfilms über die Sol-Gel-Route wird in der Übersicht aus Abbildung 2.36 von den Ausgangsstoffen bis hin zur kristallinen PZT-Schicht Schritt für Schritt beschrieben. Die Dünnsfilme werden hierbei via Tauchbeschichtung (dip coating), Aufsprühen (spraying) oder Aufschleudern (spin coating) auf die jeweiligen Substrate aufgebracht [44]. Alternativ hierzu kann die Precursor-Lösung in einem abgewandelten CVD-Prozess (liquid injection CVD) zu einem Aerosol versprüht werden, welches über eine erhitzte Probe geleitet wird und sich dort niederschlägt [43]. Mit dem Verfahren können in der Regel Schichtdicken bis 1 μm erzeugt werden. Höhere Schichtdicken sind durch Mehrfachbeschichtungen oder Einarbeitung von PZT-Partikeln möglich [45]. Abhängig von der Prozessführung liegt die remanente Polarisation bei Werten zwischen 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [46].

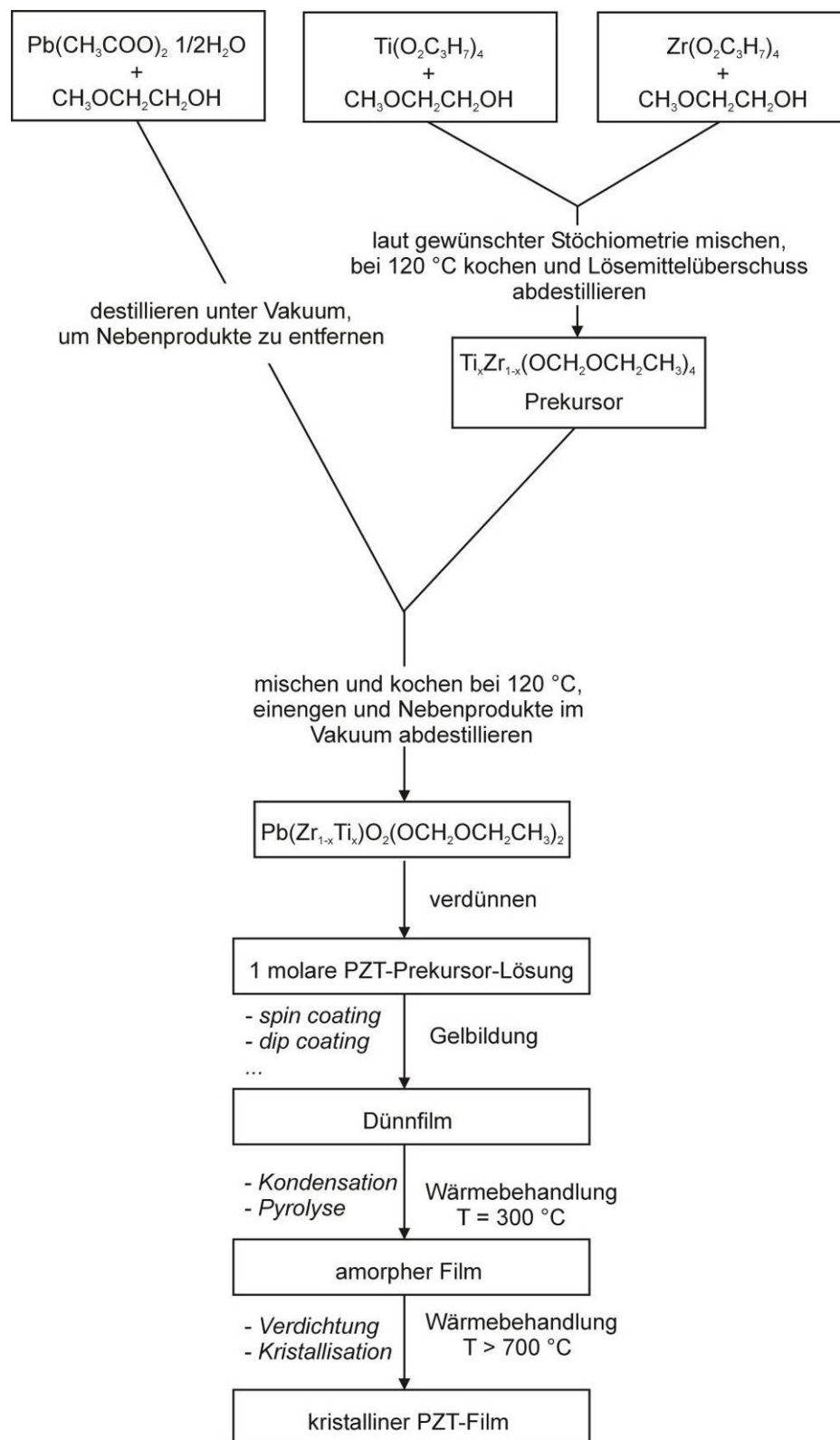


Abbildung 2.36: Typischer Sol-Gel-Prozess zur PZT-Schichtherzeugung nach [44]

2.4.5. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von PZT

Im Folgenden werden Techniken zur chemischen Gasphasenabscheidung von PZT dargestellt. Diskutiert werden Ergebnisse der thermischen und der Plasma-CVD.

2.4.5.1. Thermische CVD von PZT

Zur Abscheidung von PZT via CVD wird derzeit mit unterschiedlichen Precursoren für die am PZT-Gitter beteiligten Metallatome Pb, Zr und Ti gearbeitet. Demnach müssen drei Precursoren bei verschiedenen Temperaturen verdampft oder sublimiert und über Zuleitungssysteme über ein erhitztes Substrat gelenkt werden. Abbildung 2.37 stellt den typischen Aufbau einer CVD-Anlage dar, wie er beispielsweise von Young-Min Kim et al. genutzt wird [47].

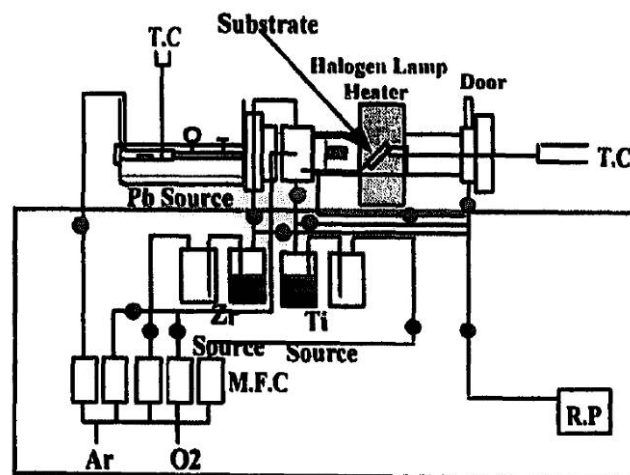


Abbildung 2.37: Schema des von Young-Min Kim genutzten CVD-Reaktors [47] zur Abscheidung von PZT (R.P.: Vakuumpumpe, T.C.: Thermoelement)

Zum Einsatz kommen hierbei die Precursoren $\text{Pb}(\text{DPM})_2$, $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ und $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$. Während der Pb-Precursor auf 140 °C erhitzt werden muss, werden die Precursoren für Zr und Ti auf 15 °C abgekühlt. Es wurde mit Sauerstoff und dem Trägergas Argon bei einem Druck von 2-3 Torr gearbeitet. In anderen Arbeiten kommen in modifizierten CVD-Verfahren darüber hinaus Precursoren wie $\text{Pb}(\text{TMOD})_2$, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$, $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ oder $\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{TMHD})_2$ zum Einsatz [42, 48, 49]. Allgemein werden Substrattemperaturen zwischen 390 °C und 620 °C eingestellt. Abhängig hiervon können auf Pt- oder Iridiumelektroden Vorzugsorientierungen in (100)/(001)- bzw. (111)-Richtung erzielt werden. Die Schichten sind nach der Abscheidung in der Regel amorph und müssen bei Temperaturen zwischen 550°C und 750 °C getempert werden, um die gewünschte Perowskitphase einzustellen. Nach derzeitigem

Stand wird diese Temperung in so genannten RTA-Öfen (Rapid Thermal Annealing) durchgeführt, in welchen innerhalb von wenigen Sekunden die Zieltemperatur erreicht werden kann. Vorteil dieses Verfahrens ist die thermodynamische Unterdrückung der unerwünschten Pyrochlor-Phase [50]. Die Thermodynamik der Phasenumwandlung von PZT wird in Kapitel 2.6. eingehend erklärt. Die remanente Polarisation erreicht zum derzeitigen Stand Werte bis $37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Abhängig von der Schichtdicke liegen die Koerzitivfeldstärken zwischen $50 \text{ kV}/\text{cm}$ und $82 \text{ kV}/\text{cm}$ [42].

2.4.5.2. PE-CVD von PZT

Bei der Plasma-CVD von PZT kommen die Precursoren $\text{Pb}(\text{DPM})_2$, $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ und $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ zum Einsatz. Diese werden, wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben, verdampft bzw. sublimiert und über ein auf $450 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitztes Siliziumsubstrat mit Platin- oder Iridiumelektrode geleitet. Die Parameter für die Abscheidung von PZT im Plasma-CVD-Verfahren sind in Tabelle 4 übersichtlich dargestellt. Auch hier müssen die Schichten nach der Abscheidung getempert werden, um die gewünschte Perowskit-Phase einzustellen.

Tabelle 4: Abscheideparameter für die Plasma-CVD von PZT nach [51]

Substrattemperatur	$450 \text{ }^\circ\text{C}$
Flussrate $\text{Pb}(\text{DPM})_2$	$0,17\text{-}0,27 \text{ sccm}$
Flussrate $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$	$0,12\text{-}0,20 \text{ sccm}$
Flussrate $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	$0,16\text{-}0,18 \text{ sccm}$
Flussrate O_2	30 sccm
Druck	2 mTorr
Mikrowellen-Leistung	520 W

In diesem Verfahren werden derzeit Schichtdicken bis 400 nm erreicht. Die remanente Polarisation liegt bei Werten zwischen 15 und $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und Koerzitivfeldstärken um $50 \text{ kV}/\text{cm}$ [51].

2.5. Das Single-Source-Precursor-Konzept

Während sich einphasige Schichtmaterialien, wie beispielsweise Metallschichten aus den entsprechenden organischen Metallverbindungen über das Sol-Gel- oder das MOCVD (metal-organic chemical vapour deposition)-Verfahren herstellen lassen [88], müssen zur Herstellung binärer Schichtmaterialien, wie Metallnitride, -oxide oder -carbide meistens zwei Precursoren oder ein Precursor mit einer vorgeformten Metall-Nichtmetallbindung herangezogen werden [21]. Mit dem Einzug von Precursoren mit Metall-Nichtmetallbindungen und Metall-

Halbmetallbindungen kam es zu einem Aufweichen des Begriffes „MOCVD“, weshalb auch bei der chemischen Gasphasenabscheidung dieser Art von Precursoren in der Literatur oft von MOCVD [49] gesprochen wird.

Werden bei der CVD zwei oder mehr verschiedene Precursoren zur Herstellung binärer oder multinärer Schichtsysteme eingesetzt (Multiple-Source-Precursoren), ist ein homogener Einbau der beteiligten Spezies in den erzeugten Film aufgrund von Unterschieden in Flüchtigkeit, Fragmentierungsverhalten sowie den Physiko- und Chemiesorptions-eigenschaften der verwendeten Precursoren nicht gewährleistet. Die Parameter zur Verdampfung der verwendeten Quellenkomponenten müssen für jede Einzelquelle gesondert eingestellt und überwacht werden. Bereits im Gasstrom kann es hierbei zu Reaktionen der Precursoren untereinander und somit zur Entstehung von unerwünschten Nebenprodukten kommen. Die Unterschiede im Physiko- und Chemiesorptionsverhalten auf dem zu beschichtenden Substrat können überdies zum Verlust bestimmter Komponenten (Bsp.: Abdampfen von Blei bei PZT(Bleizirconattitanat)) und somit zu Änderungen der gewünschten Stöchiometrie führen [89].

Das Konzept des so genannten Single-Source-Precursors (SSP) stellt eine revolutionäre Alternative zur Herstellung binärer oder multinärer Schichtzusammensetzungen im CVD- oder im Sol-Gel-Verfahren dar. Der Single-Source-Precursor ist in der Regel eine molekulare Verbindung, welche alle notwendigen Elemente des Endproduktes mit sich bringt. Veith schlägt in [90] eine Unterteilung der Single-Source-Precursoren in 3 Klassen vor. Erstens Single-Source-Precursoren, welche die Elemente des Endproduktes in der gewünschten Stöchiometrie mit sich bringen (SSP-I), zweitens Single-Source-Precursoren, in welchen die chemische Reaktion zum Endprodukt über die Molekülgeometrie gewissermaßen vorgegeben ist (SSP-II) und drittens Single-Source-Precursoren, mit denen es möglich ist, Multiphasensysteme mit mindestens zwei verschiedenen koexistierenden festen Phasen bei einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis zu erzeugen (SSP-III). Allgemein bringen Single-Source-Precursoren den Vorteil mit sich, dass die Stöchiometrie des zu erzeugenden Endproduktes, ein Pulver oder eine Schicht, über ein einziges Molekül vorgegeben wird. Im Falle der chemischen Gasphasenabscheidung kann dieses bei einem bestimmten Parameter-satz (p, T) in die Gasphase überführt werden. Bei der sich anschließenden Oberflächenreaktion auf dem Substrat, werden die durch die Molekülgeometrie vorgegebenen Elemente homogen in die aufwachsende Schicht eingebaut.

Darüber hinaus kann die für die Initiierung der chemischen Reaktion zum Endprodukt notwendige Aktivierungsenergie bei Verwendung von Single-Source-Precursoren der Klasse II erheblich gesenkt werden. Beim Einsatz von Single-Source-Precursoren in der thermischen CVD bedeutet dies, dass die Schichterzeugung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen möglich ist, wodurch Nachteilen des klassischen thermischen CVD-Verfahrens, wie beispielsweise Spannungen aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat, begegnet werden kann. Außerdem können relativ niedrige Prozesstemperaturen zu einer reduzierten Phasenwachstumsgeschwindigkeit führen, was bei der Herstellung von Strukturen im Nanometerbereich von großem Vorteil ist [90].

Für einen erfolgreichen Einsatz in der thermischen CVD müssen die verwendeten Single-Source-Precursoren bestimmte Voraussetzungen erfüllen [91]. Zunächst werden niedrige Verdampfungs- bzw. Sublimationstemperaturen zur Überführung des Precursors in die Gasphase angestrebt. Dies kann durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden, wie tert.-Butyl-Gruppen, die eine maximale sterische und koordinative Abschirmung der Metallzentren erlauben, erreicht werden [91]. Durch geschickte Wahl der Liganden kann darüber hinaus die thermodynamische Stabilität in der Gasphase, die Flüchtigkeit und die Löslichkeit der Precursormoleküle gezielt beeinflusst werden. Über Modifikationen der Molekülgeometrie kann außerdem die Aktivierungsenergie für die Oberflächenreaktion reduziert und somit substratschonend gearbeitet werden (Bsp.: SSP-II) [90].

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. M. Veith wird seit einigen Jahren das beschriebene Single-Source-Precursor-Konzept verfolgt [92]. Hier wurden erfolgreich maßgeschneiderte Single-Source-Precursoren für den Einsatz im Sol-Gel- oder im CVD-Verfahren synthetisiert. Nach Synthese des Single-Source-Precursors $[\text{Mg}\{\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_2\text{H}_2\}_2]$ (SSP-II) konnte im CVD-Prozess beispielsweise der Spinell MgAl_2O_4 abgeschieden werden [93]. Ein weiteres Beispiel ist die Synthese von Bariumtitanaten und verwandten Perowskiten über den Single-Source-Precursor $[\text{BaTi}(\text{OH})(\text{O}^i\text{Pr})_5(\text{HO}^i\text{Pr})_3]_2$ (SSP-I) [94].

2.6. Thermodynamische Umwandlung in die Perowskitphase

Bei allen in Kapitel 2.4 beschriebenen Schichttechnologien müssen die PZT-Schichten nach dem Abscheideprozess in die Perowskit-Phase überführt werden. Hierzu wurden die Schichten noch bis in die neunziger Jahre in konventionellen Öfen langsam mit Aufheizraten

von 1 – 10 °C/min. auf Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C erhitzt und bei dieser Temperatur dann für mindestens eine Stunde gehalten. Mit dem verstärkten Einzug ferroelektrischer Dünnschichten in die Halbleitertechnologie, mussten Wege gefunden werden, das Substrat und dessen Umgebung bei der thermodynamischen Umwandlung möglichst zu schonen. Demnach mussten die Phasenumwandlungstemperatur, sowie die Haltezeiten stark reduziert werden. Die ursprünglich für die Halbleiterindustrie entwickelte RTA-Methode (rapid thermal annealing) schien diesen Ansprüchen gerade im Fall von PZT gerecht werden zu können. Hierbei werden die Proben mit Hilfe von Infrarotlampen in wenigen Sekunden auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Mit einem Pyrometer wird die Temperatur kontrolliert und die Leistung gegebenenfalls angepasst (Abbildung 2.38). In diesem Verfahren sind Aufheizraten von über 100 °C/s realisierbar.

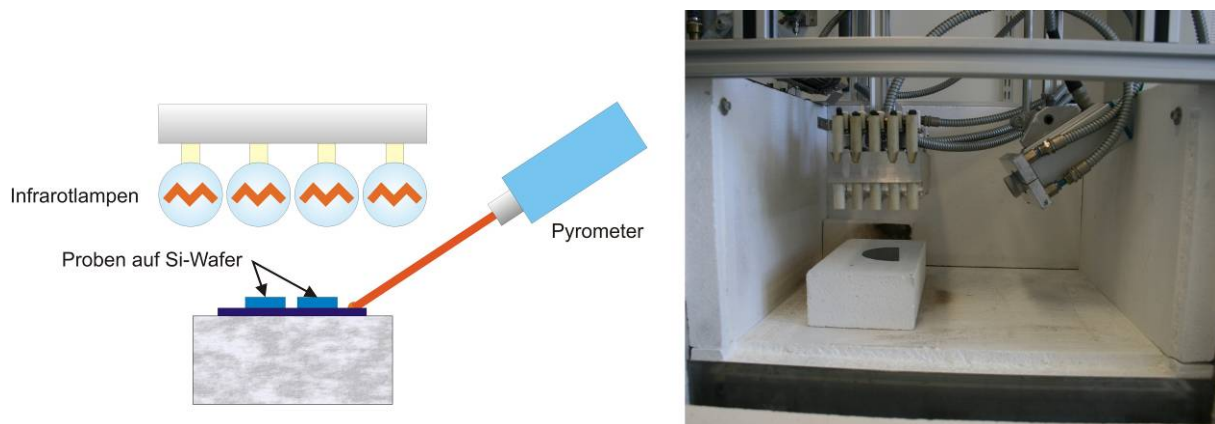


Abbildung 2.38: RTA-Ofen schematisch (links) und Aufnahme eines RTA-Ofens der Firma Industrie-Servis, Model VIR-01 (rechts)

Die Vorteile der RTA-Methode gegenüber der Wärmebehandlung in konventionellen Öfen (CFA, conventional furnace annealing) liegen in

- a.) niedrigeren Phasenumwandlungstemperaturen
- b.) höheren Aufheiz- bzw. Abkühlraten
- c.) niedrigerer thermischer Belastung der Substrate und deren Umgebung
- d.) der Minimierung von Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Dünnschicht
- e.) verbesserten elektrischen Eigenschaften.

Die höhere Effizienz der RTA-Methode gegenüber der CFA-Methode kann mit einem Modell von Hu et al., abgeleitet aus XRD- und DSC-Messungen (Differential-Scanning-Kalorimeter)

erklärt werden [37]. In Abbildung 2.39 ist eine DSC-Kurve für die Umwandlung von amorphem PZT in die Perowskit-Phase dargestellt. Der breite exotherme Peak bei etwa 300 °C wird Relaxationsmechanismen in der amorphen Phase zugeschrieben. Ein endothermes Tal bei 450 °C und der darauf folgende zweite exotherme Peak bei 490 °C werden der Keimbildung und dem Kornwachstum der nicht-ferroelektrischen Pyrochlor-Phase zugeordnet [37, 50].

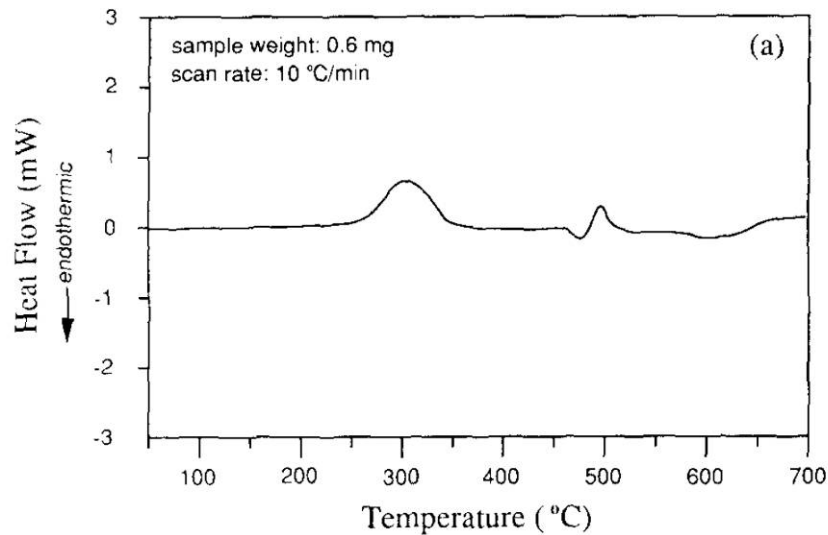


Abbildung 2.39: DSC-Kurve (Aufheizen) einer abgeschiedenen PZT-Schicht nach Hu [37]

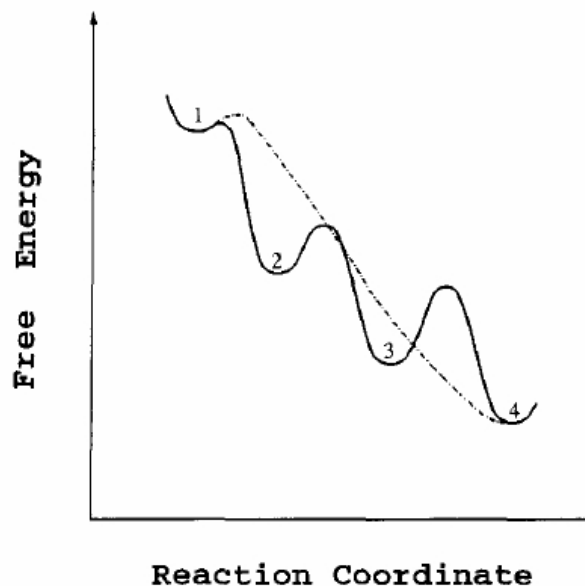


Abbildung 2.40: Reaktionsschema der sich bildenden Perowskit-Phase (RTA: - - -, CFA: —) nach Hu [37]. (1.) amorpher Ausgangszustand (2.) relaxierter amorpher Zustand (3.) Pyrochlor-Phase (4.) Perowskit-Phase

Die Umwandlung in die ferroelektrische Perowskitphase zeigt sich an einem breiten endothermen Peak beginnend bei 580 °C und dem sich anschließenden exothermen Bereich, welcher sich bis über 700 °C erstreckt. In Abbildung 2.40 ist die Umwandlung in die PZT-Phase sowohl für das RTA-Verfahren (unterbrochene Linie), als auch für das CFA-Verfahren (durchgehende Linie) gegen die freie Energie dargestellt. Aufgrund der niedrigen Aufheizraten ist die Umwandlung beim CFA-Verfahren thermodynamisch kontrolliert. Der Dünnsfilm durchläuft hierbei ausgehend vom amorphen Ausgangszustand eine Relaxation (1→2), dann die Bildung der Pyrochlor-Phase (2→3) und schließlich die Umwandlung in die Perowskit-Phase (3→4). Beim RTA-Verfahren ist die Phasenumwandlung hingegen kinetisch kontrolliert. Die Abgabe von Energie aus dem amorphen Zustand heraus kann verzögert und die Bildung der metastabilen Pyrochlor-Phase unterdrückt werden. Auf diese Weise kommt es zu einer direkten Umwandlung von der amorphen Ausgangsphase in die kristalline Perowskit-Phase[37]. Bereits ab Temperaturen um 450 °C kann so die anfangs amorphe PZT Phase in kürzester Zeit (1 Minute und weniger) vollständig in die kristalline Perowskit-Phase überführt werden.

2.7. Photolithographische Strukturierung von PZT

Bei der so genannten Litographie wird ein vorgegebenes Muster auf einen reaktiven Polymerfilm transferiert, welcher im folgenden Schritt dazu benutzt wird, dieses Muster auf darunter liegende Dünnsfilme oder Substrate zu übertragen [52]. Die Photolithographie ist hierbei die weitest verbreitete Technik in der Mikroelektronik, speziell für die Massenproduktion integrierter Schaltkreise. Bei diesem Prozess wird zunächst eine Maske des gewünschten Musters erstellt, ehe dieses mittels einer Optik auf ein photoaktives Polymer, wie beispielsweise UV-aushärtende Materialien, übertragen wird.

Abbildung 2.41 beschreibt die grundlegenden Schritte eines photolithographischen Prozesses. Hierbei wird zunächst ein dünner Fotolackfilm auf das Substrat bzw. die Schicht aufgebracht.

Mit Hilfe einer zuvor gedruckten Fotomaske wird im folgenden Schritt erreicht, dass nur bestimmte Bereiche des Fotolacks belichtet werden. In einem sich anschließenden Entwicklungsschritt werden je nach Art des Fotolacks (Positiv- oder Negativlack) die belichteten Bereiche stärker (Positivbild) oder aber weniger stark (Negativbild) als die unbelichteten Bereiche des Fotolacks in der Entwicklerflüssigkeit gelöst.

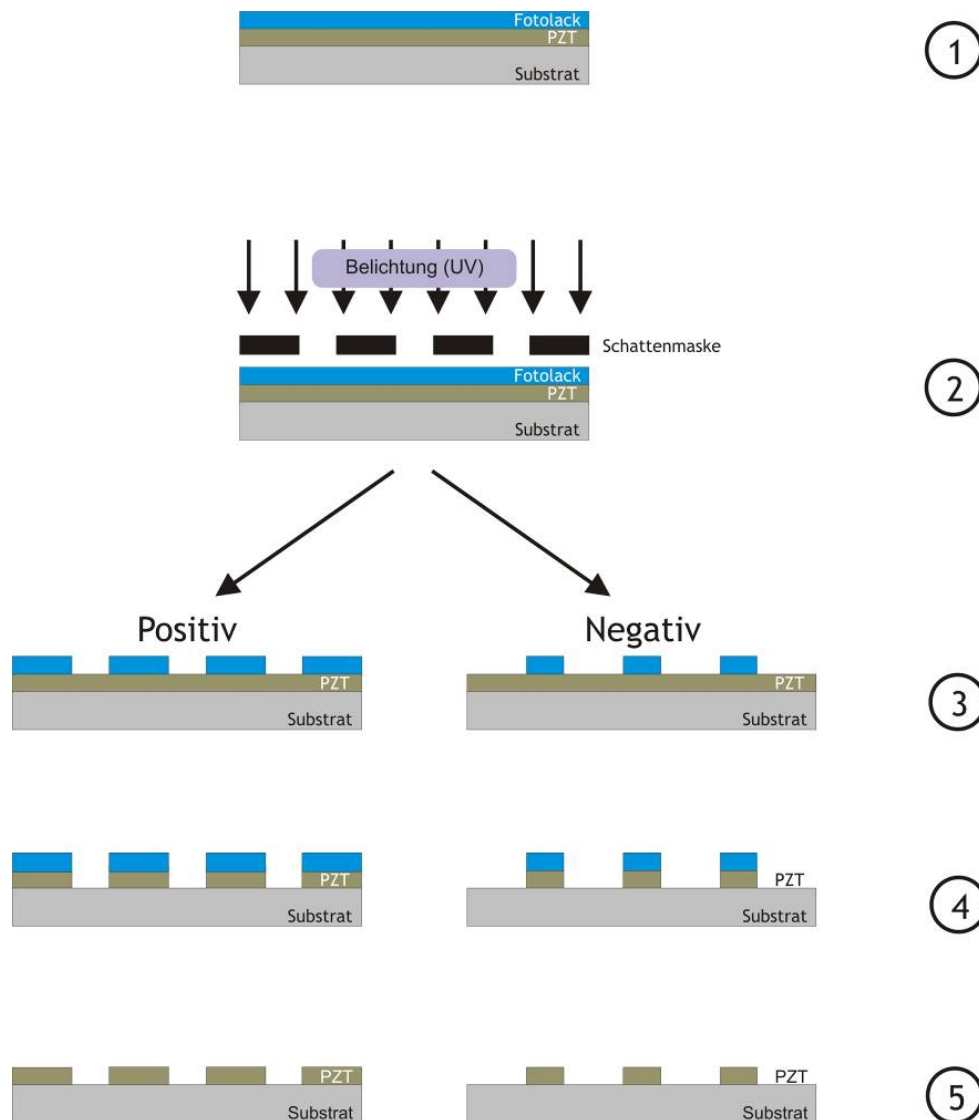


Abbildung 2.41: Prinzip der photolithographischen Strukturierung nach [52]

- 1. Aufbringen eines Fotolacks (blau)**
- 2. Belichtung bestimmter Bereiche mit Hilfe einer Fotomaske**
- 3. Entwicklung als Positiv- oder Negativbild je nach Art des Fotolacks**
- 4. Ätzen der PZT-Schicht**
- 5. Ablösen des Fotolacks nach dem Ätzprozess (z.B. mit Aceton)**

Ergebnis ist ein dreidimensionales Abbild der Strukturen der eingesetzten Fotomaske, welches seinerseits als Maske für den nun folgenden Ätzprozess dient. Der verbliebene Fotolack schützt während des Ätzens die darunter liegende Schicht vor der Ätzlösung. Nach Abschluss des Ätzprozesses wird der Fotolack mit einem Lösungsmittel (Bsp. Aceton)

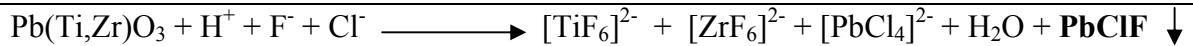
entfernt. Erzeugt wurde demnach ein dreidimensionales Abbild der gewünschten Struktur bestehend aus dem Schicht- und/oder Substratmaterial [52].

Zur Strukturierung ferroelektrischer Materialien wurden in der Vergangenheit verschiedene Trocken-Ätz-Prozesse, wie beispielsweise das Ionenstrahlätzen [53] oder das reaktive Ionenätzen [54] herangezogen. Hierbei hat sich das Ionenstrahlätzen als die bevorzugte Technologie herauskristallisiert. Diese kann herangezogen werden, um fast jedes bekannte ferroelektrische Material inklusive PZT-Schichten ohne Unterätzungen zu strukturieren. Gleichwohl erschweren die stark unterschiedlichen Selektivitäten (Verhältnis der Ätzraten) von Blei, Zirkonium, Titan, Fotolack und Platinelektrode die Prozessführung [55]. Nach Langzeiteinwirkung des Ionenstrahls konnte des Weiteren eine Verkohlung des Fotolacks festgestellt werden. Zwar kann mit Hilfe des reaktiven Ionenätzens die Selektivität deutlich verbessert werden, allerdings kann es bei diesem Prozess zu einer Verschlechterung der Schichtqualität aufgrund von Ablagerungen chemischer Nebenprodukte kommen [56].

Eine weitaus kostengünstigere Alternative hierzu stellt das Nassätzen dar, welches sich durch gute Selektivität und hohe Ätzraten auszeichnet. In den vergangenen Jahren wurden unterschiedlichste Nassätz-Prozesse zur photolithographischen Strukturierung von PZT entwickelt. Hierbei kamen überwiegend Ätzlösungen mit verschiedenen Anteilen von HCl, HF und Wasser zum Einsatz. Je nach Zusammensetzung konnten auf diese Weise unterschiedliche Ätzraten eingestellt werden. Zu den hierbei immer wieder auftretenden Problemen gehörte einerseits die Unterätzung [57], andererseits die Entstehung von Nebenprodukten, welche sich nach dem Ätzprozess auf der Pt-Elektrode fanden [57, 58]. Zheng et al. entwickelte ein Verfahren zur Minimierung von Unterätzungen und Entfernung von entstandenen Nebenprodukten [58]. Er geht hierbei von einer wässrigen Ätzlösung bestehend aus einer gepufferten Fluorwasserstoffsäure (BHF: buffered hydrofluoric acid) und Salzsäure, gemäß $1\text{BHF}:2\text{HCl}:4\text{H}_2\text{O}$ aus. Um nun Unterätzungen zu minimieren wird NH_4Cl zur beschriebenen Ätzlösung hinzu gegeben. Bei Anstieg der Cl^- -Konzentration in der Lösung während des Ätzens, steigt auch die Löslichkeit von Pb und es entsteht $(\text{PbCl}_4)^{2-}$. Durch Zugabe von NH_4Cl kommt es zu einem Absinken der BHF-Konzentration, wodurch der ätzende Effekt von BHF auf den Fotolack abgeschwächt wird. Demnach besteht die Ätzlösung aus einer wässrigen Lösung zweier gepufferter Säuren (Salz- und Fluorwasserstoffsäure), gemäß $\text{BHF}:\text{HCl}:\text{NH}_4\text{Cl}:\text{H}_2\text{O} = 1:2:4:4$. Die beim Ätzen entstehenden Nebenprodukte, welche nach

dem Ätzprozess auf der Pt-Elektrode gefunden werden konnten, wurden von Zheng mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersucht.

Auf den Ergebnissen beruhend stellte er folgende Gesamtgleichung für den Ätzprozess von PZT auf:



Zur Entfernung des entstandenen Bleisalzes von der Pt-Elektrode wurde ein zusätzlicher Ätzprozess mit einer HNO_3 -Lösung (konzentrierte HNO_3 -Lösung (68 Gew.%) mit destilliertem Wasser im Volumenverhältnis 2:1 gemischt) vorgeschlagen:



Die hierbei entstehenden Produkte sind wasserlöslich und können demnach recht einfach mit destilliertem Wasser weggespült werden. Auf diese Weise werden PZT-Strukturen auf einer sauberen Pt-Elektrode mit minimaler Unterätzung (1,5:1) erzeugt.

2.8. Polarisierung von PZT

In Kapitel 2 wurden die theoretischen Grundlagen der Polarisierung erklärt. Im vorliegenden Kapitel soll die praktische Vorgehensweise näher erörtert werden. Grundsätzlich werden bei der Polarisierung von PZT-Proben Verfahren mit direktem elektrischem Kontakt zwischen Polarisierungselektroden und PZT-Keramik (Abbildung 2.42) und Verfahren, bei denen in einem elektrischen Feld berührungslos polarisiert wird, den so genannten Corona-Verfahren, unterschieden (Abbildung 2.43).

In der Regel werden die zu polarisierenden Proben auf Temperaturen um 140 °C aufgeheizt, um die Beweglichkeit der Domänenwände zu erhöhen [61]. Abhängig von der Koerzitivfeldstärke der Proben wird nun entweder ein statisches oder dynamisches [2] elektrisches Feld angelegt und für eine bestimmte Zeit t gehalten. Nach der Haltezeit wird die Heizung abgeschaltet und die Probe im anstehenden elektrischen Feld abgekühlt.

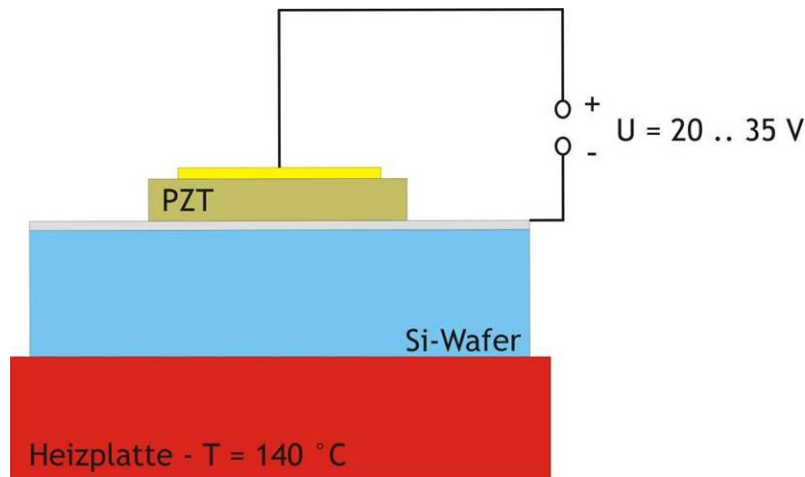


Abbildung 2.42: Polarisieren über direkte Kontaktierung nach [61]

Die Art der Polarisierung spielt eine wichtige Rolle für die Einstellung piezoelektrischer Kennwerte. Die Coronapolarisierung sowie die Polarisierung über einen direkten Kontakt wurden an porösen [59] PZT-Keramiken sowie an flexiblen PZT-Keramik-Kompositen [60] untersucht.

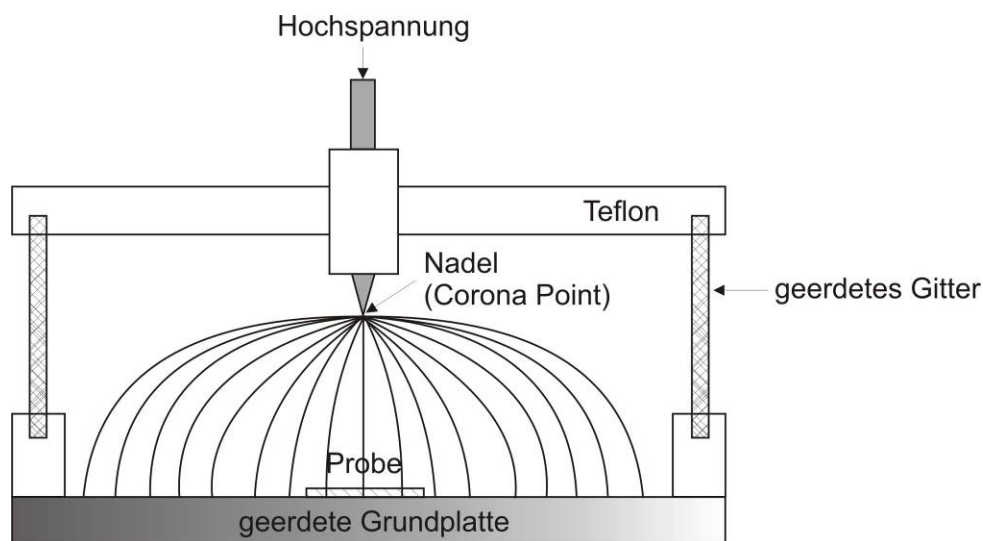


Abbildung 2.43: Corona-Verfahren zur Polarisierung piezoelektrischer Schichten nach [61]

Gerade bei dünnen feinkörnigen Schichten führen hohe Koerzitivfeldstärken dazu, dass es bei der Polarisierung zum elektrischen Durchschlag durch die PZT-Schicht kommt. Um dem entgegenzuwirken, kann neben der Corona-Polarisation auch mit Spannungspulsfolgen, wie in Abbildung 2.44 dargestellt, gearbeitet werden. Demnach werden entweder 100 Pulse bei einer Frequenz von 1 Hz, einer Pulsdauer von 50 ms und einer Amplitude von 40 V (entspricht einem el. Feld von 667 kV/cm) oder eine Folge von 40 Pulsen mit einer Frequenz von 1 Hz, einer Pulsdauer von 50 ms und einer in 1 V-Schritten ansteigenden Amplitude aufgebracht. Li et al. [2] konnten zeigen, dass die Effizienz der Polarisierung so um bis zu 31 % gesteigert werden konnte.

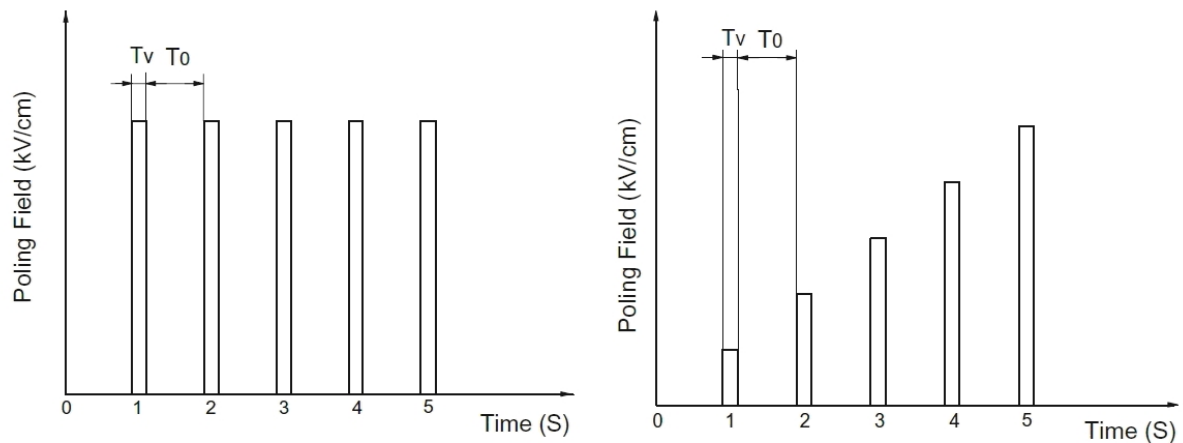


Abbildung 2.44: Pulsformen bei der dynamischen Polarisierung von PZT-Schichten. T_v : Pulsdauer, T_0 : Pulsunterbrechung

Im Vergleich zu Bulk-Keramiken sind PZT-Schichten wesentlich schwieriger zu polarisieren. Grund hierfür ist deren feste Verbindung zum Substrat, welche mit einem „pinnen“ der Domänenwände einhergeht, was einer Umkehr der Polarisationsrichtung entgegenwirkt. Da die Abscheidung von PZT in der Regel bei erhöhten Temperaturen ($> 400^\circ\text{C}$) erfolgt, kommt es aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von PZT-Schicht und Substrat bei der Abkühlung auf Raumtemperatur außerdem zur Ausbildung von Spannungen in der PZT-Schicht. Ändert man während der Polarisierung die Polarisationsrichtung innerhalb der Kristallite beispielsweise von (100) zu (001), führt dies zur Kontraktion der Schicht parallel zum Substrat, was zu zusätzlichen Zugspannungen in der Schicht und im ungünstigsten Fall zu Rissbildungen innerhalb dieser führen kann [61].

3. Experimentelle Durchführung

3.1. Molekülsynthese

3.1.1. Präparative Arbeitstechniken

Fast sämtliche beschriebenen und verwendeten Substanzen zeigen eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit. Deshalb erfolgten Synthesen und Umsetzungen in einer modifizierten Hochvakuumapparatur nach Alfred Stock unter dem Schutzgas Stickstoff, welches zuvor in Magnesiumperchlorat- und Phosphorpentoxidkolonnen getrocknet wurde. Die verwendeten Lösemittel wurden durch Refluxieren und Destillieren mit Natriumdraht getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Im sich anschließenden Kapitel werden die Synthesen bzw. die Reinigung und Trocknung wichtiger Ausgangsverbindungen kurz dargestellt. Alle nicht näher beschriebenen Chemikalien wurden über den Fachhandel bezogen und je nach Reinheitsgrad durch Destillation oder Sublimation gereinigt.

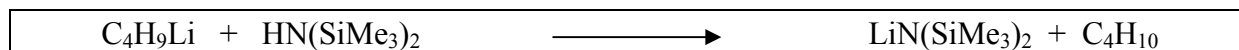
3.1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Im Folgenden wird die Synthese der in der vorliegenden Arbeit genutzten Ausgangsverbindungen beschrieben. Die in der Literatur bekannten Verbindungen werden hierbei nicht eingehend charakterisiert. Neue Synthesewege und Verbindungen werden in Kapitel 4 ausführlich diskutiert.

3.1.2.1. Synthese von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

Die Herstellung von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ erfolgt, wie in [62] beschrieben über die Lithiierung von Hexamethyldisilazan.

Reaktionsgleichung



Darstellung

Vorgelegt werden etwa 35 ml $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ im Überschuss (0,1691 mol). Nun werden in einem Tropftrichter langsam 100 ml einer 1,6 molaren Butyl-Lithium-n-Hexan-Lösung zugetropft. Unter starker Erwärmung entsteht $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, wobei Butan freigesetzt wird. Um die Reaktion vollständig zum Abschluss zu bringen, wird die Reaktionslösung unter Rückfluss auf 70°C erhitzt. Nach etwa 30 Minuten wird kein Butan mehr freigesetzt. Die

Reaktion ist abgeschlossen. Während der nächsten 16 Stunden bei -20°C kommt es zur Kristallisation von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ im Reaktionskolben. N-Hexan wird soweit wie möglich vorsichtig abdekantiert und abschließend bei 0,01 mbar in eine Kühlfalle überkondensiert.

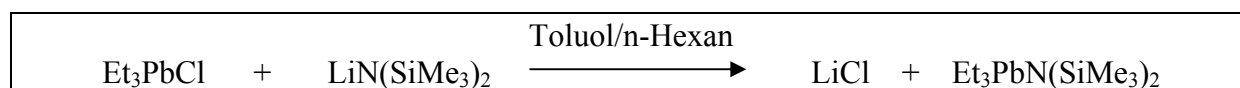
Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{LiNSi}_2$

Molmasse: 167,3276 g/mol

3.1.2.2. Synthese von $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$

Abweichend von der in der Literatur [63] beschriebenen Synthese entsteht $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ in der vorliegenden Arbeit bei einer Salzeliminierungsreaktion unter Umsetzung von Et_3PbCl mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ [109].

Reaktionsgleichung



Darstellung

Zu 2,284 g Et_3PbCl (ABCR GmbH & Co. KG, 0,007 mol, in 20 ml Toluol dispergiert) wird unter Rühren eine Lösung von 1,15 g $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,007 mol, in 20 ml Toluol gelöst) getropft. Spontan trübt sich die Reaktionslösung. Nach 16 h rühren wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid (LiCl) abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck (0,01 mbar) in eine Kühlfalle überkondensiert. Die verbleibende gelbe, klare Lösung wird bei 0,01 mbar und 115°C destilliert. Hierbei entsteht ein klares gelbes Öl: $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ bei einer Ausbeute von 34 %. Es existieren leider keine Literaturwerte zum Vergleich der NMR-Spektren.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{NPbSi}_2$

Molmasse: 454,7617 g/mol

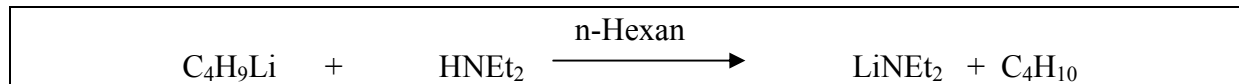
Dichte: $1,32\text{ g/cm}^3$

NMR-Spektroskopie:	^1H -NMR-Spektrum	0,14 ppm (s, CH_3) 1,42 ppm (t, CH_3) 1,68 ppm (q, CH_2)
	^{13}C -NMR-Spektrum	6,05 ppm (CH_3) 24,28 ppm ($\text{CH}_2(\text{CH}_3)$) 13,06 ppm ($\text{CH}_2(\text{CH}_3)$)

3.1.2.3. Synthese von LiNEt₂

Die Herstellung von LiNEt₂ erfolgt über die Lithiierung von Diethylamin [64].

Reaktionsgleichung



Darstellung

In 20 ml n-Hexan werden 20 ml HNEt₂ (0,193 mol, Überschuss!) gelöst. Die Verdünnung mit n-Hexan führt dazu, dass die stark exotherme Reaktion etwas kontrollierter abläuft. Jetzt werden über den Tropftrichter langsam 100 ml einer 1,6 molaren Butyl-Lithium-n-Hexan-Lösung zugetropft. Hierbei ist eine heftige exotherme Reaktion zu beobachten. Ein Feststoff, LiNEt₂ fällt aus. Nach Abschluss der Reaktion wird LiNEt₂ abfiltriert und unter Unterdruck das Lösemittel abkondensiert. Das Produkt ist sehr reaktiv. Es empfiehlt sich die direkte Weiterverarbeitung. Ausbeute: 83,75 %.

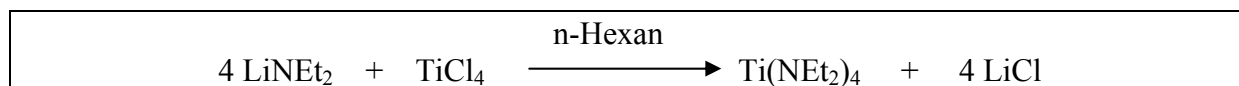
Summenformel: C₄H₁₀LiN

Molmasse: 79,0711 g/mol

3.1.2.4. Synthese von Ti(NEt₂)₄

Wie in [65] beschrieben, entsteht Ti(NEt₂)₄ in einer Salzeliminierungsreaktion bei der Umsetzung von TiCl₄ mit LiNEt₂.

Reaktionsgleichung



Darstellung

Zu einer Suspension von 17,4 g LiNEt₂ (0,0550 mol in 50 ml n-Hexan) werden unter Rühren 6 ml TiCl₄ getropft (0,0544 mol, Unterschuss!). Zu beobachten ist eine sehr heftige, exotherme Reaktion. Während der Reaktion wechselt die Farbe der Lösung von gelb über braun bis schwarz-grün. Nach 16 h Rühren ist die Reaktion abgeschlossen und der Feststoff wird abfiltriert und verworfen. Von der gefilterten Lösung wird in der Folge zunächst bei 80°C n-Hexan abdestilliert. Ein leichter Unterdruck hilft gegen Ende der Destillation die

Produktlösung gänzlich von n-Hexan zu befreien. Das nun vorliegende Endprodukt $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ wird zur Reinigung bei 140 °C (Dampf Temperatur 80°C) unter starkem Unterdruck (0,01 mbar) destilliert. Es ist eine klare orange Flüssigkeit entstanden, $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$. Die Reaktion muss sehr sorgfältig durchgeführt werden, da es schnell zur Bildung weiterer Substitutionsprodukte wie $\text{TiCl}_3(\text{NEt}_2)$, $\text{TiCl}_2(\text{NEt}_2)_2$ oder $\text{TiCl}(\text{NEt}_2)_3$ kommen kann. Eine nachträgliche Trennung der Reaktionsprodukte ist aufgrund der eng zusammen liegenden Siedepunkte via Destillation sehr schwierig. Die Reinheit lässt sich grob bereits über die Farbe des entstandenen Produktes beurteilen. So liegt $\text{TiCl}_3(\text{NEt}_2)$ rot, $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ orange vor. Die aufgenommenen NMR-Spektren der Verbindung zeigen verglichen mit der Literatur [104] folgende Peaklagen:

NMR-Spektroskopie:	Gefunden (C_6D_6):	Literatur ($CDCl_3$):
^1H -NMR-Spektrum	1,10 ppm (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)	1,00 ppm
	3,55 ppm (q, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)	3,50 ppm
^{13}C -NMR-Spektrum	45,43 ppm (s, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)	45,45 ppm
	15,20 ppm (s, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)	15,67 ppm

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Ti}_4\text{N}$

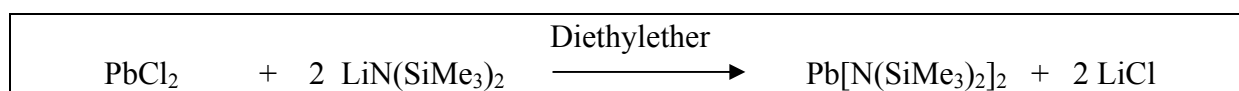
Molmasse: 336,4004 g/mol

Dichte: 0,93 g/cm³

3.1.2.5. Synthese von $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

$\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ entsteht in einer Salzeliminierungsreaktion bei der Umsetzung von PbCl_2 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ [66].

Reaktionsgleichung



Darstellung

Zunächst wird 25 g $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,074 mol) in Diethylether dispergiert. Bei Zugabe von 10,26 g PbCl_2 (0,037 mol) färbt sich die Dispersion unter Wärmeentwicklung zunächst gelb, dann dunkelgrün. Nach 16 h rühren ist eine schwarz-rote Lösung entstanden. Das entstandene LiCl wird abfiltriert und das Produkt durch Destillation bei etwa 55 °C vom Diethylether

getrennt. Nach Entfernen des Lösemittels wird das Produkt zur Reinigung bei 130 °C und 0,01 mbar (Dampftemperatur 95 °C) destilliert. Es ist eine orange-rote Flüssigkeit entstanden, $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 0,21 ppm. Dieser Wert lässt sich auch in der Literatur finden [105].

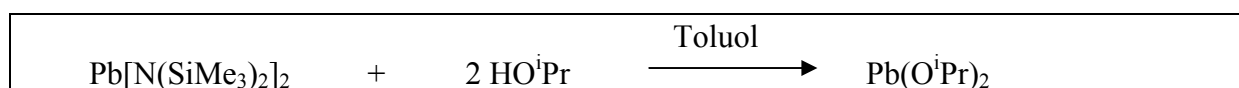
Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{PbSi}_4$

Molmasse: 527,9904 g/mol

3.1.2.6. Synthese von $\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2$

Die Herstellung von $\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ ist in [67] beschrieben.

Reaktionsgleichung



Darstellung

In Toluol werden 24,869 g $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0,047 mol) gelöst. Unter Rühren werden 20 ml Isopropanol (0,260 mol, Überschuss) zutropft. Es entstehen zunächst Kristalle. Nun unter Rückfluss 30 Minuten bei 100 ° C kochen und anschließend abkühlen lassen. Das Produkt $\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ rekristallisiert. Nach Überkondensieren des Lösemittels bei 0,01 mbar in eine Kühlfalle, kann dieses zur Aufreinigung erneut in Isopropanol rekristallisiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum findet sich ein Doublett bei 1,25 ppm und ein Multiplett bei 3,51 ppm. Diese Signale sind den iso-Propoxy-Gruppen am Blei zuzuordnen.

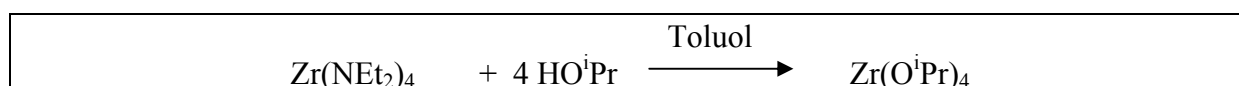
Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Pb}$

Molmasse: 325,3746 g/mol

3.1.2.7. Synthese von $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Abweichend von der in [68] beschriebenen Syntheseroute, wird $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ über die Alkoholyse von $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ synthetisiert.

Reaktionsgleichung



Darstellung

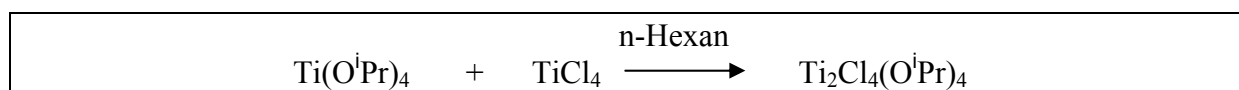
Zunächst werden 20 ml $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ (0,054 mol) in Toluol gelöst. Nun werden 25 ml Isopropanol unter Rühren (0,324 mol, Überschuss) zugetropft. Hierbei kommt es zu einer starken Erwärmung des Gemisches (eventuell mit Wasserbad kühlen). Das Gemisch rührt anschließend 14 Stunden, ehe das Lösemittel bei 0,01 mbar in eine Kühlfalle überkondensiert und das entstandene Produkt $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bei 0,01 mbar und 45 °C zur Aufreinigung sublimiert werden kann.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$

Molmasse: 327,5708 g/mol

3.1.2.8. Synthese von $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$

$\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ entsteht durch Umsetzung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit TiCl_4 . Die Reaktion ist auch in [84] beschrieben.

Reaktionsgleichung**Darstellung**

Zu 2,96 ml $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (0,010 mol, in 20 ml n-Hexan) werden unter Rühren vorsichtig 1,1 ml TiCl_4 (0,010 mol) getropft, wobei sich die Reaktionslösung stark erwärmt. Diese wird weitere 10 Minuten gerührt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert die Verbindung $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ farblos aus. Nach Überkondensieren des n-Hexan in eine Kühlfalle, lässt sich das Produkt zur Reinigung n-Hexan rekristallisieren.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{Ti}_2$

Molmasse: 473,89432 g/mol

NMR-Spektroskopie:

	Gefunden (C_6D_6):	Literatur ($\text{D}_8\text{-Toluol}$):
^1H -NMR-Spektrum	1,03 ppm (d, CH_3)	1,10 ppm
	4,34 ppm (m, CH)	4,04 ppm

3.1.2.9. Synthese von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$

$\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ wird mit vier Äquivalenten Lithiumhexamethyldisilazan umgesetzt. Demnach werden zu 0,824 g $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (0,0017 mol, in 20 ml Toluol) 1,164 g $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (0,007 mol, in 20 ml Toluol) getropft, wobei eine Gelbfärbung unter starker Erwärmung der Reaktionslösung festzustellen ist. Im weiteren Reaktionsverlauf kommt es zum Ausfall eines Feststoffes, LiCl . Unter Rückfluss wird die entstandene Lösung nun 48 Stunden lang gekocht. Vom ausgefallenen LiCl wird abfiltriert. Nach Überkondensieren aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck (0,01 mbar) in eine Kühlfalle bleiben etwa 1,1 g kristalliner Feststoff zurück (Ausbeute: 84,5 %). Bei 140 °C und 0,01 mbar lässt sich $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ohne Zersetzung sublimieren und somit reinigen und isolieren. Alternativ kann das entstandene Produkt in Toluol oder n-Hexan gelöst und rekristallisiert werden.

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{TiSi}_4$

Molmasse: 486,8292 g/mol

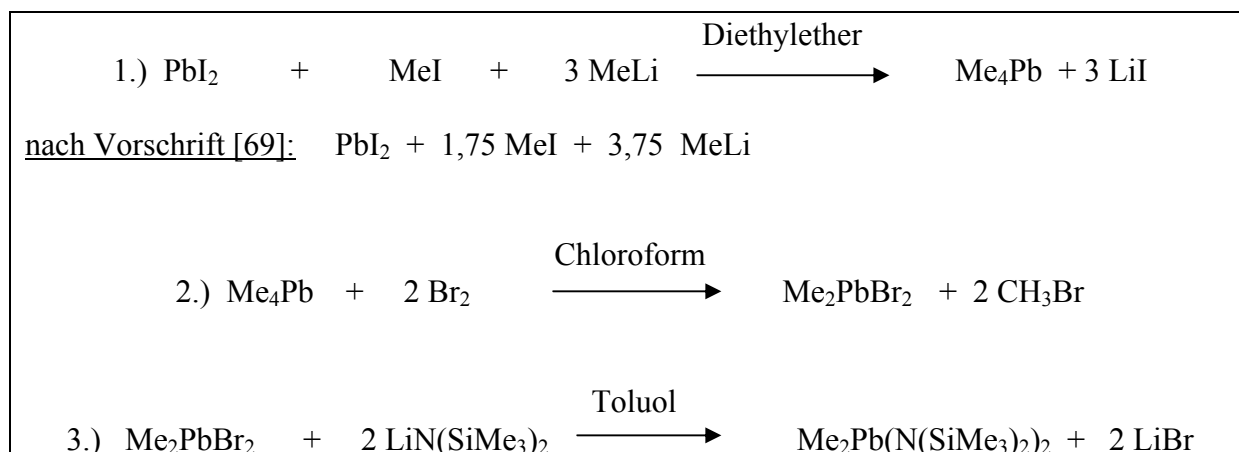
NMR-Spektroskopie:	^1H -NMR-Spektrum	1,22 ppm (d, CH_3)
		4,55 ppm (m, CH)
		0,37 ppm (s, $-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$)
	^{13}C -NMR-Spektrum	5,81 ppm (s, $-\text{CH}_3$)
		26,35 ppm (s, $-\text{CH}_3$)
		67,81 ppm (s, $-\text{CH}$)

Elementaranalyse:

	C	H	N
Berechnet (mol%)	44,41	10,35	5,75
Gefunden (mol%)	44,24	8,81	5,66

3.1.2.10. Synthese von $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$

Bei der Herstellung von $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ wird zunächst, wie von Henry Gilman et al. in [69] beschrieben Me_2PbBr_2 synthetisiert. $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ entsteht bei einer Salzeleminierungsreaktion der Edukte Me_2PbBr_2 und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$.

Reaktionsschritte:**Darstellung****Reaktionsschritt 1: Herstellung von Me_4Pb**

Zunächst werden 5 g PbI_2 (0,011 mol) abgewogen und in einen Kolben gegeben. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether entsteht eine Suspension. Mittels einer Spritze werden 1,2 ml MeI (0,019 mol) zugegeben. Die Suspension wird 10 Minuten gerührt. Währenddessen werden 25 ml MeLi (0,04 mol) in 20 ml Diethylether verdünnt und in einen Tropftrichter gegeben. Diese Lösung wird langsam zur $\text{PbI}_2/\text{MeI}/\text{Diethylether}$ -Suspension zugetropft. Hierbei beobachtet man zunächst die Entstehung von schwarzem elementarem Pb und es kommt zu einer starken Erwärmung der Mischung. Nach vollständiger Zugabe des gelösten MeLi verschwindet die Schwarzfärbung. Es ist eine klare Lösung entstanden. Während die Lösung für weitere 20 Minuten rührt, wird ein Scheidetrichter vorbereitet. In diesen wird im Anschluss die Lösung überführt, ehe 200 ml einer stark verdünnten Salzsäure hinzu gegeben werden. Der Scheidetrichter wird verschlossen und geschüttelt („waschen“). Hierbei kommt es zu einer Gasentwicklung, weshalb der Stopfen hin und wieder zum Entlüften abgenommen werden muss. Bei diesem Verfahren bilden sich im Scheidetrichter 2 Phasen. Die wässrige Phase wird vorsichtig abgelassen, ehe die Lösung mit destilliertem Wasser erneut gewaschen wird. Nach Ablassen der wässrigen Phase wird die verbleibende Etherphase in ein Becherglas abgefüllt und mittels MgSO_4 getrocknet. Über einen Faltenfilter wird die Lösung abschließend in einen Kolben gefiltert. Die Etherlösung wird unter Unterdruck (0,01 mbar) eingeengt.

Summenformel: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Pb}$

Molmasse: 267,3293 g/mol

Reaktionsschritt 2: Umsetzen von Me_4Pb zu Me_2PbBr_2

In einem Tropftrichter wird entsprechend der vorgegebenen Stöchiometrie aus Reaktionsschritt 1 eine Br_2 /Chloroform-Lösung (0,011 mol Br_2) angesetzt. Hierbei geht man von einer vollständigen Umsetzung des PbI_2 zu Me_4Pb aus. Unter Rühren bei -82 °C (Trockeneis/Isopropanol-Mischung) wird die Br_2 -Lösung langsam zur Me_4Pb -Etherlösung zugegeben. Hierbei entsteht eine orangefarbene Suspension. Nach vollständiger Zugabe der Br_2 -Lösung und 30 Minuten rühren, wird das Eisbad entfernt. In einer Glasfritte wird das Produkt Me_2PbBr_2 , ein weißer Feststoff, abfiltriert und anschließend mit Ether und Ethylacetat gespült. Überschüssige Lösemittel werden abkondensiert.

Summenformel: $\text{C}_2\text{H}_6\text{Br}_2\text{Pb}$

Molmasse: 397,0676 g/mol

Elementaranalyse:

	Br	Pb
Literatur (mol%)	40,2	52,2
Gefunden (mol%)	39,35	53,9

Reaktionsschritt 3: Darstellung von $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$

Hergestellt wird zunächst eine Me_2PbBr_2 -Toluol-Suspension. Hierzu werden 2,012 g Me_2PbBr_2 (0,005 mol) in 25 ml Toluol gelöst. In einem weiteren Kolben werden 1,696 g $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,010 mol) in 25 ml Toluol gelöst. Die Me_2PbBr_2 -Suspension wird in einem Eisbad gekühlt, ehe die $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Lösung zugetropft wird. Hierbei entsteht eine gelbe Lösung. In vorangegangenen Versuchen konnte eine Disproportionierung des Pb bei dieser Reaktion beobachtet werden. Ein Herunterkühlen der Lösung wirkt einer Disproportionierung erheblich entgegen. Die Lösung wird nun in einem Wasserbad für 16 h gerührt, ehe das Nebenprodukt LiBr abfiltriert werden kann. Das Lösemittel der verbleibenden Lösung wird bei 0,01 mbar abkondensiert. $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ kann bei etwa 32 °C und 0,01 mbar destilliert werden. Bei der Destillation sollte der Kolben, in welchen destilliert wird, unbedingt gekühlt werden, da $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ bereits bei Raumtemperatur verdampft. Als Nebenprodukt entsteht $\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, dessen Verdampfungstemperatur mit 135 °C bei 0,01 mbar aber deutlich höher liegt, als die des gewünschten Produktes. Da das entstandene Produkt $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ sehr reaktionsfreudig ist, empfiehlt es sich, dieses direkt weiterzuverarbeiten. Die aufgenommenen NMR-Spektren der Verbindung zeigen verglichen mit der Literatur [103] folgende Peaklagen:

NMR-Spektroskopie:	Gefunden (C_6D_6):	Literatur (C_6D_6):
1H -NMR-Spektrum	0,18 ppm (s, $-CH_3$)	0,21 ppm
	0,91 ppm (s, $-CH_3$)	1,24 ppm
^{13}C -NMR-Spektrum	6,0 ppm (s, $-CH_3$)	6,1 ppm
	11,3 ppm (s, $-CH_3$)	11,6 ppm

Summenformel: $C_{14}H_{42}N_2PbSi_4$

Molmasse: 558,0329 g/mol

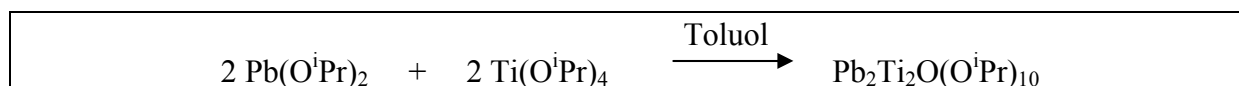
3.1.3. Darstellung der Single-Source-Precursoren

Im vorliegenden Abschnitt sollen die Ansätze zur Herstellung von Bleititanat-, Bleizirkonat- und Bleizirkonattitanat-Single-Source-Precursoren dargestellt werden. Hierbei werden zunächst die aus der Literatur bekannten Precursoren $Pb_2Ti_2O(O^iPr)_{10}$, $Pb_4Zr_2(O^iPr)_{16}$ und $PbZr(O^iBu)_6$ synthetisiert. Anschließend werden eigene Syntheseansätze vorgestellt.

3.1.3.1. Synthese von $Pb_2Ti_2O(O^iPr)_{10}$

Bei folgenden Ansätzen wird von Blei(II)-Verbindungen auf der Eduktseite ausgegangen. In [70] beschreibt L. Hubert-Pfalzgraf die Synthese des Bleititanat-Single-Source-Precursors:

Reaktionsgleichung



Darstellung

Zu 1,18 g $Pb(O^iPr)_2$ (3,63 mmol, gelöst in 50 ml Toluol) wird unter Rühren 1 ml $Ti(O^iPr)_4$ (3,63 mmol) getropft und das Gemisch bei 122 °C 20 Stunden unter Rückfluss gekocht. Bei Abkühlung auf Raumtemperatur bilden sich Kristalle und schwarze Rückstände, wahrscheinlich elementares Blei. Die Kristalle werden abfiltriert. Sie bestehen zum größten Teil aus überschüssigem $Pb(O^iPr)_2$. Die verbleibende Lösung enthält den Single-Source-Precursor $Pb_2Ti_2O(O^iPr)_{10}$. Um diesen zu isolieren, wird das Lösemittel bei 0,01 mbar langsam abkondensiert. Hierbei entsteht ein grünliches viskoses Öl. Nach Lösen des Öls in 25 ml Isopropanol, wird die Lösung über Nacht bei 4 °C ausgelagert, wobei das Produkt $Pb_2Ti_2O(O^iPr)_{10}$ auskristallisiert. Im Anhang (Abbildung A. 4) ist die Molekülstruktur von

$\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$ nach Literaturangaben [70] dargestellt. Die aufgenommenen NMR-Spektren der Verbindung zeigen verglichen mit der Literatur [70] folgende Peaklagen:

NMR-Spektroskopie:	Gefunden (C_6D_6):	Literatur (C_6D_6):
^1H -NMR-Spektrum	5,02 ppm (m, - CH)	5,1 ppm
	4,55 ppm (m, - CH)	4,8 ppm
	- (spt, - CH)	4,53 ppm
	1,27 ppm (d, - CH ₃)	1,26 ppm
^{13}C -NMR-Spektrum	26,2 ppm (s, - CH (CH ₃) ₂)	26,4 ppm
	26,8 ppm (s, - CH (CH ₃) ₂)	27,0 ppm
	- (s, - CH (CH ₃) ₂)	27,6 ppm
	76,0 ppm (s, - CH (CH ₃) ₂)	75,0 ppm
	76,6 ppm (s, - CH (CH ₃) ₂)	76,1 ppm
	77,3 ppm (s, - CH (CH ₃) ₂)	77,3 ppm

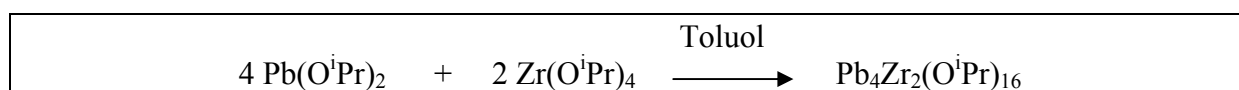
Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{70}\text{O}_{11}\text{Pb}_2\text{Ti}_2$

Molmasse: 1101,0198 g/mol

3.1.3.2. Synthese von $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$

Die Verbindung wird, wie von Daniel J. Teff in [71] beschrieben, synthetisiert.

Reaktionsgleichung



Darstellung

Zu 2 g $\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ (6,14 mmol, gelöst in 50 ml Toluol) werden unter Rühren 2 g $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (6,11 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Bedarf leicht erhitzt, bis alle Isopropanolate aufgelöst sind. Bei Abkühlen auf Raumtemperatur entstehen farblose Kristalle aus der Lösung. Das Lösemittel wird vorsichtig bei 0,01 mbar abkondensiert. Zurück bleibt das Produkt $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$. Zur Aufreinigung kann dieses in Isopropanol rekristallisiert werden. Im Anhang (Abbildung A. 5) ist die Molekülstruktur von $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$ anhand von Literaturdaten [71] dargestellt. Die aufgenommenen NMR-Spektren der Verbindung zeigen verglichen mit der Literatur [71] nahezu identische Peaklagen:

NMR-Spektroskopie:	Gefunden (C_6D_6):	Literatur (C_6D_6):
^1H -NMR-Spektrum	5,02 ppm (m, $-\text{CH}$)	5,02 ppm
	1,39 ppm (d, $-\text{CH}_3$)	1,37 ppm
^{13}C -NMR-Spektrum	68,5 ppm (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)	68,5 ppm
	28,5 ppm (s, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)	28,5 ppm

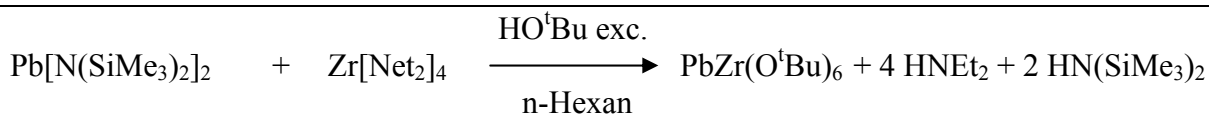
Summenformel: $\text{C}_{48}\text{H}_{112}\text{O}_{16}\text{Pb}_4\text{Zr}_2$

Molmasse: 1956.6077 g/mol

3.1.3.3. Synthese von $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$

Abweichend von der Literatur [71] wurde für diesen Precursor eine alternative Syntheseroute untersucht. Hierbei wird nicht von den Alkoxid-Ausgangsverbindungen $[\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$ und $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ausgegangen, sondern von den entsprechenden Aminen der beteiligten Metallkationen.

Reaktionsgleichung



Darstellung

Zu 2 ml $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (4,14 mmol, in 50 ml n-Hexan gelöst) werden 1,53 ml $\text{Zr}[\text{Net}_2]_4$ (4,14 mmol) getropft. In einem weiteren Kolben werden 4,36 ml tert. Butanol in 20 ml n-Hexan verdünnt (46 mmol, Überschuss!) und langsam zur $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ -Lösung getropft. Das Gemisch wird zunächst rot, dann gelb und nach vollständiger Zugabe der tert. Butanol-Lösung farblos. Beim Abkondensieren des überschüssigen Lösemittels und der Nebenprodukte unter leichter Erwärmung und 0,01 mbar entstehen farblose Kristalle, $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$. Zur Aufreinigung kann das Produkt in n-Hexan rekristallisiert werden. Die Ausbeute liegt bei 86 %. Im Anhang (Abbildung A. 6) ist die Molekülstruktur von $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$ dargestellt. Die aufgenommenen NMR-Spektren der Verbindung zeigen verglichen mit der Literatur [71] folgende Peaklagen:

NMR-Spektroskopie:	Gefunden (C_6D_6):	Literatur (C_6D_6):
^1H -NMR-Spektrum	1,55 ppm (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	1,59 ppm
	1,40 ppm (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	1,41 ppm
^{13}C -NMR-Spektrum	75,1 ppm (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	75,0 ppm
	72,3 ppm (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	72,3 ppm
	35,1 ppm (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	35,1 ppm
	33,8 ppm (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	33,8 ppm

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{O}_6\text{PbZr}$

Molmasse: 737,0992 g/mol

3.1.3.4. Synthese von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$

Zu 0,5 ml $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (1,23 mmol, gelöst in 12 ml Toluol) werden 0,599 g $\text{Ti}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{O}^i\text{Pr})_2$ (1,23 mmol, gelöst in 12 ml Toluol) getropft. Zu beobachten ist hierbei ein Farbwechsel der Reaktionslösung von orange nach gelb. Nach Zutropfen von tert. Butanol im Überschuss (0,82 ml, 8,65 mmol) wird die Reaktionslösung farblos. Das Reaktionsgemisch wird im Anschluss 40 Stunden bei 115 °C unter Rückfluss gekocht. Hierbei fällt elementares Blei aus (schwarzer Niederschlag), welches abfiltriert wird. Aus der verbleibenden Lösung wird das Lösemittel bei 0,01 mbar in eine Kühlfalle überkondensiert. Es bleibt ein grünliches Öl. Nun werden 12 ml Isopropanol zugegeben. Hierbei fällt das Produkt $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$ in Form von kleinen farblosen Kristallen aus.

Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{82}\text{O}_{11}\text{Pb}_2\text{Ti}_2$

Molmasse: 1201,1805 g/mol

NMR-Spektroskopie:	^1H -NMR-Spektrum
	1,18 ppm (d, CH_3)
	4,50 ppm (m, CH)
	1,25 ppm (d, CH_3)
	5,01 ppm (m, CH)
	1,34 ppm (s, CH_3)

3.1.3.5. Synthese von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Alternativ zu den bisherigen Ansätzen wird in folgenden Ansätzen von Blei(IV)-Verbindungen ausgegangen. Die nachstehenden Syntheserouten sind in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Zu 5 ml $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ (14,51 mmol, in 15 ml Toluol gelöst) werden unter Rühren 5,368 ml $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ (14,51 mmol) getropft. Anschließend werden 6,87 ml (72,49 mmol) tert. Butanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich hierbei und zeigt eine Farbänderung von orange nach farblos. Den NMR-Daten aus der Reaktionskontrolle zufolge, kommt die Reaktion nach etwa 30 Minuten Rühren zum Erliegen. Es sind sowohl Produkt-, als auch Eduktpeaks im Spektrum nachweisbar. Um das Gleichgewicht der Reaktion auf die rechte Seite zu verlagern und die Reaktion zum Produkt zu vervollständigen, werden die Nebenprodukte auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung bei 0,01 mbar in eine Kühlfalle überkondensiert, ehe erneut 5 ml (52,75 mmol, in 10 ml Toluol) tert. Butanol-Lösung zugetropft werden. Nach weiteren 30 Minuten Rühren ist die Reaktion abgeschlossen. Die Nebenprodukte und das Lösemittel werden bei 0,01 mbar abkondensiert. Es ist ein gelbes Öl entstanden, $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$. Zur Aufreinigung wird das Produkt nun bei 30 °C und 0,01 mbar destilliert (Dampf Temperatur: 25 °C). Das Destillat ist eine klare viskose Flüssigkeit. Bei -4 °C bildet diese Flüssigkeit einen amorphen Feststoff. Eine Kristallisation war auch nach mehreren Ansätzen erfolglos. Die Ausbeute lag hier bei 85,8 %.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{O}_5\text{PbZr}$

Molmasse: 751,1694 g/mol

NMR-Spektroskopie:	^1H -NMR-Spektrum	1,36 ppm (s, CH_3)
		1,37 ppm (s, CH_3)
		1,45 ppm (t, CH_3)
		1,63 ppm (q, CH_2)
		^{13}C -NMR-Spektrum
		34,76 ppm (CH_3)
		70,69 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
		33,01 ppm (CH_3)
		75,28 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
		25,86 ppm ($\text{CH}_2(\text{CH}_3)$)
		12,68 ppm ($\text{CH}_2(\text{CH}_3)$)

NMR-Spektroskopie:	^1H -NMR-Spektrum	0,04 ppm (s, CH_3)
(Nebenprodukte,		0.96 ppm (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)
Reaktionskontrolle)		2,52 ppm (q, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

Elementaranalyse:

	C	H	N	Pb	Zr
Berechnet (mol%)	41,57	8,05	-	27,58	12,14
Gefunden (mol%)	39,56	7,98	-	27,58	12,15

3.1.3.6. Synthese von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Analog zur Herstellung von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ wurde der Ansatz zur Synthese von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ gewählt. Demnach werden zu 5 ml $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ (14,51 mmol, gelöst in 15 ml Toluol) 5,25 ml $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ (14,51 mmol) getropft. Anschließend werden 6,87 ml (72,49 mmol) tert. Butanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich und zeigt eine Farbänderung von orange nach farblos. Den NMR-Daten aus der Reaktionskontrolle zufolge, kommt die Reaktion nach etwa 30 Minuten Rühren zum Erliegen. Es sind sowohl Produkt-, als auch Eduktpeaks im Spektrum nachweisbar. Um das Gleichgewicht der Reaktion auf die rechte Seite zu verlagern und die Reaktion zum Produkt zu vervollständigen, werden die Nebenprodukte auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung bei 0,01 mbar in eine Kühlfalle überkondensiert, ehe erneut 5 ml (52,75 mmol, in 10 ml Toluol) tert. Butanol-Lösung zugetropft werden. Nach weiteren 30 Minuten Rühren ist die Reaktion abgeschlossen. Die Nebenprodukte und das überschüssige Lösemittel werden bei 0,01 mbar abkondensiert. Es ist ein gelbes Öl entstanden, $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$. Zur Aufreinigung wird das Produkt nun bei 30 °C und 0,01 mbar destilliert (Dampf Temperatur: 25 °C). Das Destillat ist eine klare viskose Flüssigkeit. Auch hier konnte bislang keine klare Kristallstruktur erhalten werden. Bei der Röntgenstrukturanalyse konnten lediglich kristallisierte Zerfallsprodukte nachgewiesen werden. Überdies konnte im Rahmen der Untersuchungen erstmals die Struktur von $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ in der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Die Produktausbeute lag bei dieser Reaktion bei 85,9 %.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{O}_5\text{PbTi}$

Molmasse: 707,8294 g/mol

NMR-Spektroskopie:	^1H -NMR-Spektrum	1,33 ppm (s, CH_3)
		1,28 ppm (s, CH_3)
		1,45 ppm (t, CH_3)
		1,63 ppm (q, CH_2)
	^{13}C -NMR-Spektrum	34,89 ppm (CH_3)
		70,68 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
		32,41 ppm (CH_3)
NMR-Spektroskopie: (Nebenprodukte, Reaktionskontrolle)	^1H -NMR-Spektrum	0,04 ppm (s, CH_3)
		0,95 ppm (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)
		2,44 ppm (q, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

Elementaranalyse:

	C	H	N	Pb	Ti
Berechnet (mol%)	44,12	8,54	-	29,27	6,76
Gefunden (mol%)	41,71	8,13	-	29,27	6,50

3.1.3.7. Synthese von $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}_2(\text{O}^t\text{Bu})_5$

Auf den folgenden Seiten werden die aktuellsten Ansätze zur Herstellung von PZT-Single-Source-Precursoren vorgestellt. Aufgrund der positiven Erfahrungen mit Blei(IV)-Verbindungen, speziell mit $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$, wurde die Idee verfolgt, das Bleiatom mit einer weiteren funktionellen Gruppe zu versehen, um so die Bildung eines trimetallischen Single-Source-Precursors zu ermöglichen.

Zu 0,83 g $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (1,49 mmol, gelöst in 15 ml Toluol) werden unter Rühren 1,076 g $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ (2,98 mmol) getropft. Jetzt werden 2,5 ml tert. Butanol (26,38 mmol, Überschuss) zugegeben, wobei die Lösung sich erwärmt und farblos wird. Auch hier muss die Reaktion zum Endprodukt in 2 Schritten durchgeführt werden, da sie nach 30 Minuten laut NMR-Analyse (Reaktionskontrolle) zum Erliegen kommt. Deshalb werden die Nebenprodukte und das Lösemittel nach 30 Minuten Rühren bei 0,01 mbar abkondensiert und erneut 2,5 ml tert. Butanol zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten Rühren ist die Reaktion abgeschlossen und sowohl Nebenprodukte, als auch Lösemittel können bei 0,01 mbar abkon-

densiert werden. Es bleibt das Produkt $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Ti}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$, eine viskose chemisch sehr instabile Flüssigkeit im Kolben zurück. Leider war es auch hier nicht möglich, das Produkt zu kristallisieren. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute bei der Herstellung der Verbindung und deren sehr starker Hydrolyseanfälligkeit war es bisher nicht möglich, diese eingehend zu charakterisieren.

3.1.3.8. Synthese von $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Folgende Reaktion beschreibt den Versuch der Synthese eines PZT-Single-Source-Precursors mit bisher viel versprechenden Ergebnissen.

Darstellung

In einem ersten Reaktionsschritt werden zu 0,88 g $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (1,59 mmol, gelöst in 15 ml Toluol) unter Rühren 0,547 ml $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ (1,51 mmol) getropft. Jetzt werden 0,733 ml HO^iPr (9,51 mmol, Überschuss) zugegeben. Hierbei wird die Lösung klar. Nach 30 Minuten Rühren kommt die Reaktion laut der NMR-Reaktionskontrolle zum Erliegen. Nebenprodukte und Lösemittel werden bei 0,01 mbar abkondensiert und es wird erneut 1 ml (12,98 mmol) Isopropanol zugetropft. Nach 16 h Rühren ist die Reaktion abgeschlossen. Nebenprodukte und Lösemittel werden bei 0,01 mbar abkondensiert.

Im zweiten Reaktionsschritt wird das Produkt (1,51 mmol) aus Reaktionsschritt 1 in Toluol gelöst und 1 ml Isopropanol (12,98 mmol, Überschuss) hinzu gegeben. Nun werden 0,51 ml $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ (1,38 mmol, Unterschuss) zugetropft, wobei es zu einer starken Erhitzung des Reaktionsgemisches kommt. Nach 2 Stunden Rühren werden die Nebenprodukte und das Lösemittel bei 0,01 mbar vorsichtig abkondensiert.

Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{76}\text{O}_{10}\text{PbTiZr}$

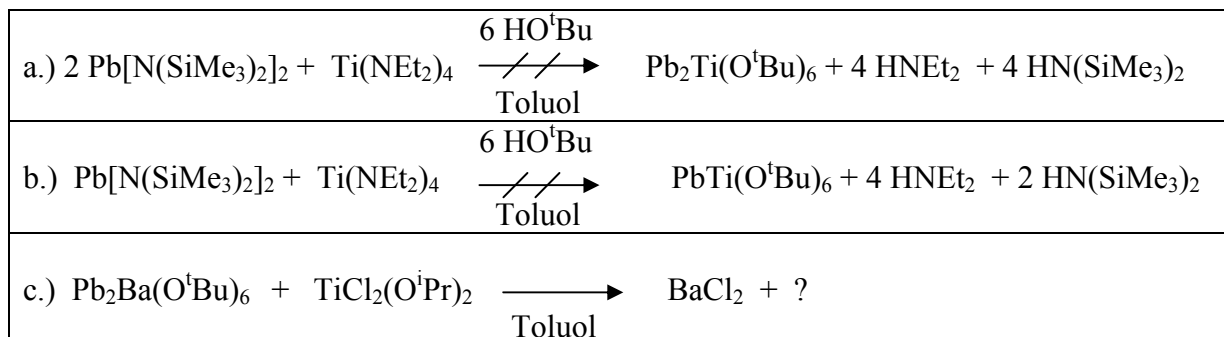
Molmasse: 967,2394 g/mol

NMR-Spektroskopie: ^1H -NMR-Spektrum

1,24 ppm (d, CH_3)
1,45 ppm (d, CH_3)
4,00-4,90 ppm (m, CH)
1,50 ppm (d, CH_3)
0,93 ppm (s, CH_3)

3.1.3.9. Verworfenene Ansätze zur Herstellung von PZT-Single-Source-Precursoren

Abschließend werden Syntheseansätze, welche kein Ergebnis lieferten, der Vollständigkeit halber skizziert.



Ansatz c.) lieferte noch die vielversprechendsten Ergebnisse. Das Produkt konnte allerdings nicht sublimiert werden, ohne dabei zu zerfallen. Da aber die Sublimierbarkeit der Precursoren Voraussetzung für den klassischen CVD-Prozess ist, wurde die Arbeit an diesem Ansatz eingestellt. Daniel J. Teff vergleicht in [72] die Reaktionsfreudigkeit von Titan- und Zirkoniumalkoxiden mit Blei(II)-Alkoxiden zu heterometallischen Alkoxiden. Demnach ist die geringere Reaktivität der Titan-, verglichen mit den Zirkoniumverbindungen, durch die geringere Größe des Titanatoms und damit dessen Unfähigkeit hohe Koordinationszahlen anzunehmen, erklärbar. Bei abnehmender Größe des Metalatoms wird dessen Koordinationssphäre stärker besiedelt und koordinative Metall-Sauerstoff-Bindungen werden geopfert. Wegen des Platzbedarfes der Liganden wird laut Teff eine sechsfach-Koordination des Titanatoms auch im Falle von (OⁱPr)-Liganden nicht erreicht.

3.2. Konstruktion eines vertical cold-wall CVD-Reaktors

Die Vorversuche zur chemischen Gasphasenabscheidung von PZT wurden noch in einem Standard-CVD-Reaktor, wie in Kapitel 2 (Abbildung 2.14) beschrieben, durchgeführt. Mit Blick auf die Herstellung einer Kleinserie akustischer Linsen wurde ein neuer Reaktor konzipiert, welcher folgenden Voraussetzungen genügen musste:

- *Um gezielt kreisrunde Flächen abscheiden zu können, muss eine Möglichkeit zur Nutzung von Schattenmasken vorgesehen werden*
- *Um die Anzahl der pro Abscheidung hergestellten Linsen zu erhöhen, muss mit größeren Substraten gearbeitet werden, d.h. der Durchmesser der Anlage muss dementsprechend angepasst werden*
- *Da nicht klar ist, wie viele Precursorzuführungen für die Abscheidung von PZT-Schichten nötig sein werden, wird zunächst mit zwei Zuführungen plus einer optionalen Zuführung für Dotierungen oder Trägergase geplant*
- *Das Handling der Anlage soll vereinfacht werden, speziell der Probeneinbau und der Probenausbau.*
- *Die Prozessparameter müssen sehr genau überwacht werden*

Um mit Schattenmasken arbeiten zu können und den Probeneinbau möglichst einfach zu gestalten, wurde von einem horizontalen zu einem vertikalen Reaktoraufbau gewechselt. Außerdem wurde der Reaktorinnendurchmesser von 35 mm auf 60 mm vergrößert, um größere Substrate aufnehmen zu können. Das Reaktor-Konzept ist in Abbildung 3.1 skizziert.

Die Parameter werden hier über die Drucksensoren S1 bis S4, dem Thermoelement und einem zusätzlichen Pyrometer überwacht. Die Drucksensoren S3 und S4 werden über Ventile (V1 und V3) vor dem Precursorstrom geschützt. Mittels einer Vakuumpumpe wird die Reaktionskammer evakuiert. Die Induktionsspule erhitzt einen Graphitträger samt Substrat auf Temperaturen um 450 °C und wird über das Thermoelement oder wahlweise mit dem Pyrometer gesteuert. Die Haltevorrichtung für den Graphitträger wird hierbei durch eine MACOR-Glaskeramik vor abstrahlender Wärme geschützt, so dass die Abscheidung des Precursors vorrangig auf dem Graphit und dem Substrat erfolgt.

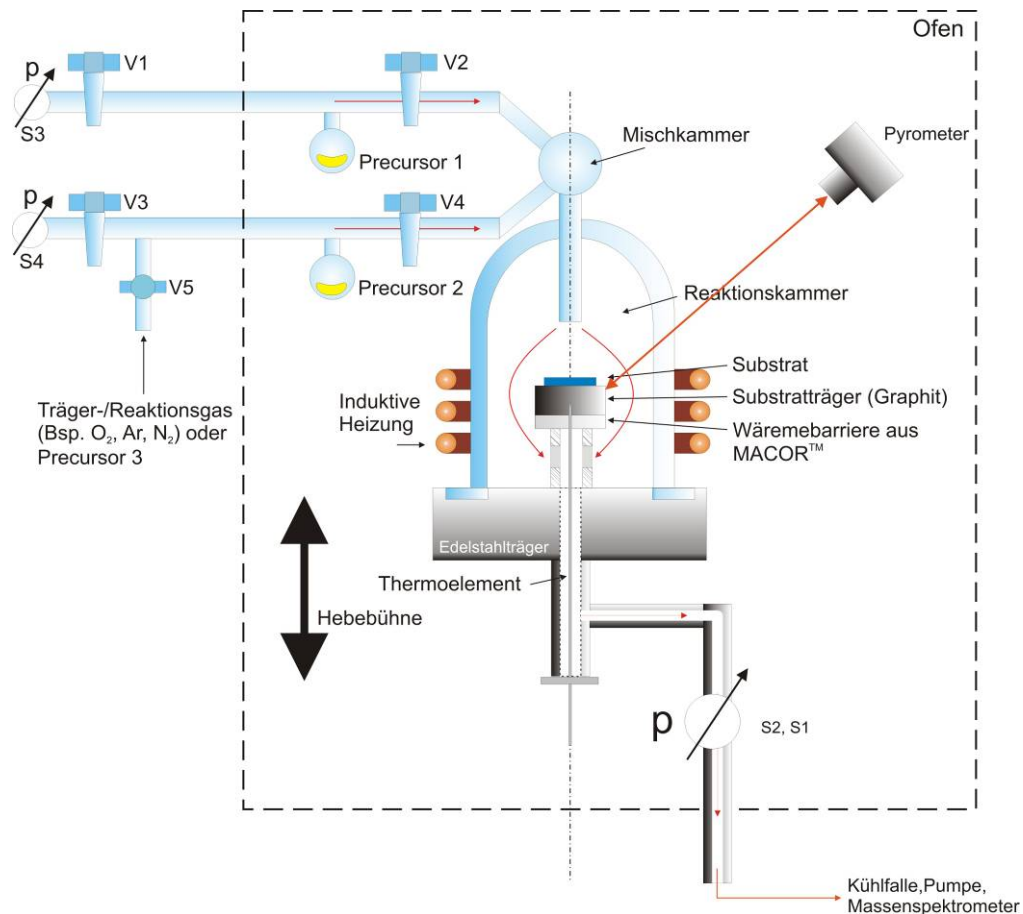


Abbildung 3.1: Konzept einer CVD-Anlage (vertical cold wall-Reaktor)

Werden nun die Precursorventile (V2 oder V4) langsam geöffnet, wird der Precursor einem Unterdruck ausgesetzt und er wandert in Richtung Vakuumpumpe. Auf seinem Weg passiert er das Substrat auf dem Graphitträger, wo es zur Oberflächenreaktion kommt. Die abgespaltene Organik verlässt die Reaktionskammer und wird in einer Kühlfalle vor der Pumpe eingefangen. Wahlweise können diese Reste auch einem Massenspektrometer zugeführt und analysiert werden. Nach der Abscheidung wird die Anlage mit Stickstoff gespült. Mit Hilfe einer Hebebühne (modifizierter Laborboy) kann der Substrathalter nach unten aus der Reaktionskammer herausgefahren und entnommen werden. Der Anlagenkern befindet sich in einem Ofen, welcher dazu genutzt wird, den Precursor auf die gewünschte Verdampfungstemperatur zu erhitzen und eine vorzeitige Rekondensation auf Bauteilen der Anlage zu unterdrücken.

Unter Zuhilfenahme der CAD-Software SolidworksTM sowie der eingebetteten CFD-Software COSMOS FloWorksTM konnte das Konzept praktisch umgesetzt werden (Abbildung 3.2).

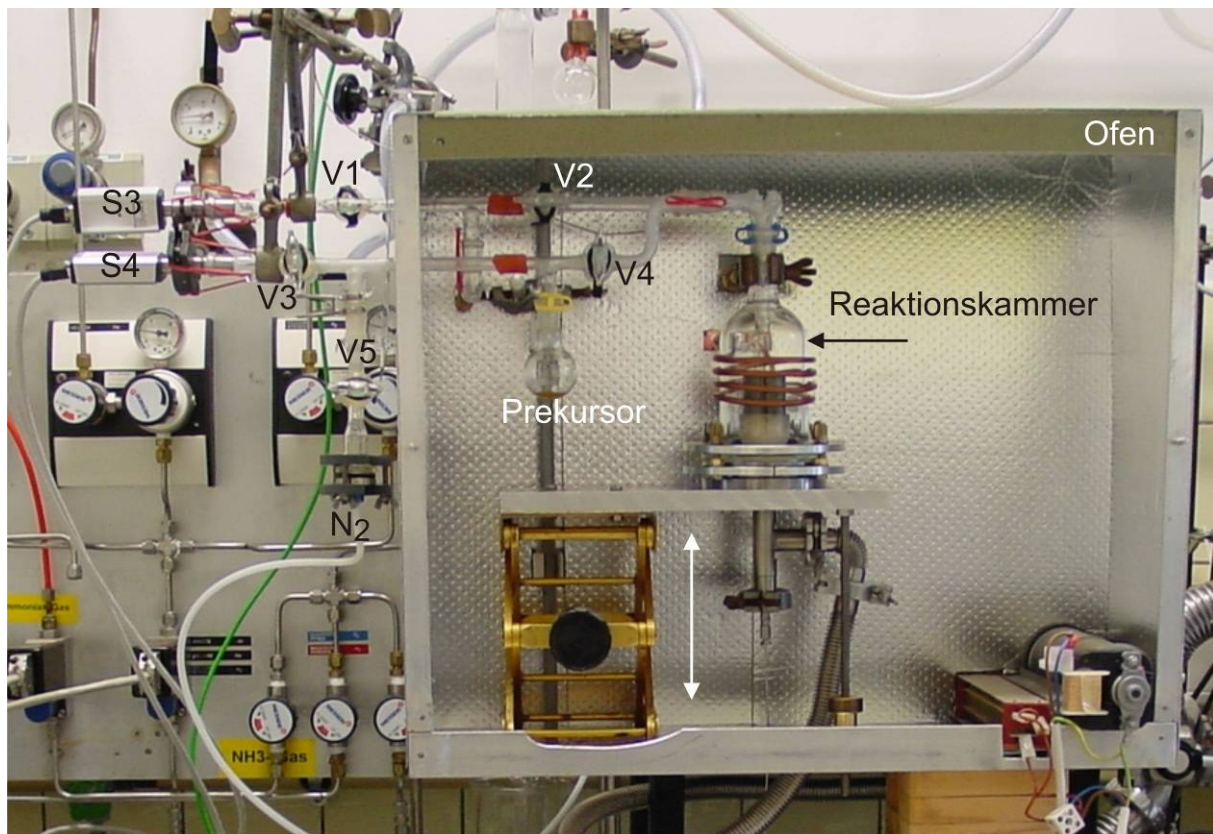


Abbildung 3.2: praktische Umsetzung des Anlagenkonzeptes: vertical-cold-wall CVD-Reaktor. Über das Zuleitungssystem können bis zu 3 verschiedene Precursoren in die Reaktionskammer geleitet werden. Der an den Precursoren anliegende Druck wird hierbei über die Sensoren S3 und S4 überwacht und über die Ventile V2 und V4 geregelt. Über Ventil V5 kann die Anlage mit Stickstoff gespült werden. Die Vakuumpumpe befindet sich unterhalb des Ofens.

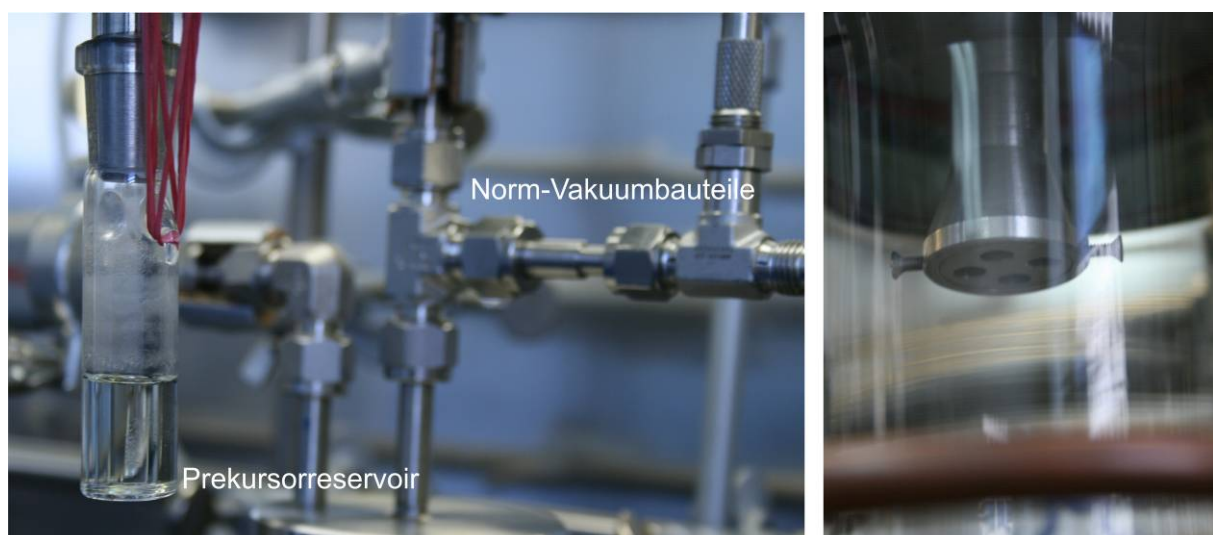


Abbildung 3.3: Bildausschnitt der überarbeiteten CVD-Anlage (links) und Precursorauslass (rechts). Die verwendeten Norm-Vakuumbauteile erleichtern Modifikationen der Anlage. Speziell angefertigte Precursorreservoirs (links) sorgen für eine konstante Oberfläche des zu verdampfenden Precursors. Der überarbeitete Precursorauslass (rechts) ähnelt einem Duschkopf und soll eine gleichmäßige Verteilung des Precursorgases über dem Substrat gewährleisten.

Nach Optimierung des CVD-Verfahrens konnten die gesammelten Erfahrungen genutzt werden, um das Anlagenkonzept zu verfeinern. So stellte sich heraus, dass eine einzige Precursor-Zuführung für die Abscheidung von PZT ausreicht. Statt auf Glas wurde in der Folge vermehrt auf Norm-Vakuumbauteile aus Edelstahl zurückgegriffen (Abbildung 3.3).

Die Kompatibilität dieser Bauteile sowie die im Vergleich zu Glas stark vereinfachte Formgebung der Materialien, führte zu einer erhöhten Designflexibilität, so dass mit vergleichsweise geringem Aufwand Einzelteile zur Anlage hinzugefügt, geändert oder entfernt werden konnten.

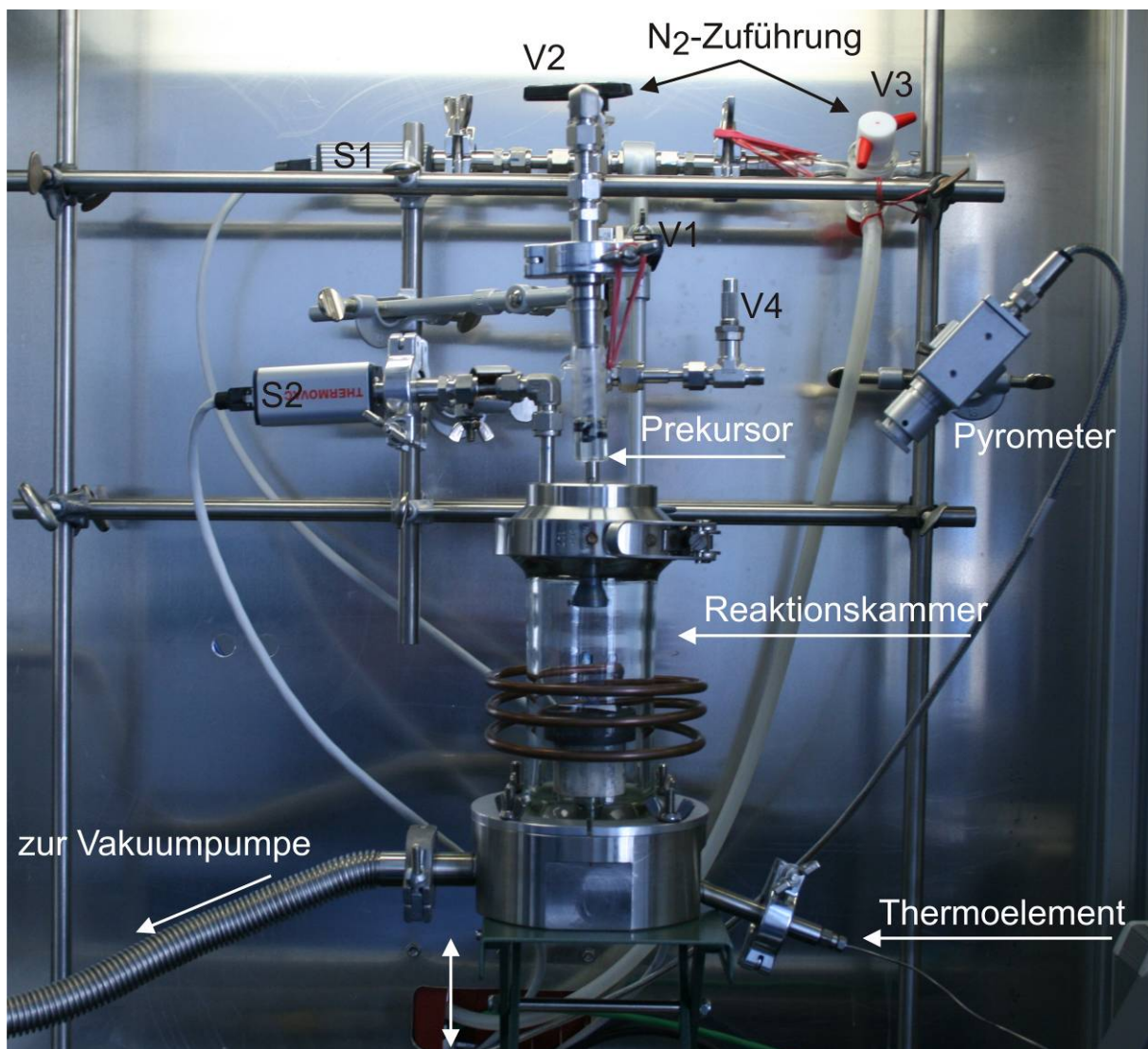


Abbildung 3.4: überarbeitete CVD-Anlage zur Abscheidung von PZT. Das Zuleitungssystem wurde aus Norm-Vakuumbauteilen aus Edelstahl angefertigt. Neben dem Thermoelement, welches die Temperatur im Kern des induktiv erhitzten Graphitblocks erfasst, wird ein Pyrometer zu Bestimmung der Oberflächentemperatur genutzt. Der am Precursor anliegende Druck wird mit Hilfe des Drucksensors S1 gemessen, der Druck in der Reaktionskammer mit Sensor S2.

Ein Beispiel hierfür ist der „Duschkopf“ am Ausgang der Precursorzuführung, welcher eine gleichmäßige Verteilung des Precursors über dem Substrat gewährleisten soll. Letztlich bestehen nur noch Reaktionskammer und Precursorreservoir aus Glas. In Abbildung 3.4 ist die optimierte CVD-Anlage zur Abscheidung von PZT dargestellt. Drucksensor S1 bestimmt den Druck in der Precursorzuleitung und damit den unmittelbar am Precursor anliegenden Druck. S2 bestimmt den Druck in der Reaktionskammer. Durch Öffnen von V2 und V3 kann die Anlage bis zu V1 mit Stickstoff gespült werden. V1 öffnet den Weg in die Reaktionskammer für Stickstoff oder den Precursor. Hinzugefügt wurde überdies Ventil V4, welches dazu genutzt wird, dem Precursorgas Umgebungsluft beizumischen.

3.3. Herstellung der Substrate

Die verwendeten Substrate basieren alle auf (100)-Si-Wafern mit einer Dicke von 0,5 mm. Auf diese Si-Wafer wurden über das Sputterverfahren Platin- oder Iridiumelektroden aufgebracht. Zur Haftverbesserung wurde mit Titanschichten im Falle von Platin, sowie Chromschichten im Falle von Iridium gearbeitet. Zur Verbesserung der Haftung der abgeschiedenen PZT-Schichten wurde weiterhin mit einem TiO_2 -Seedlayer gearbeitet. Ein Großteil der Si-Wafer wurde thermisch oxidiert, um eine SiO_2 -Schicht als Diffusionsbarriere auf dem Silizium wachsen zu lassen. Alternativ wurde mit einer TiO_2 -Schicht als Diffusionsbarriere gearbeitet. In Abbildung 3.5 ist der resultierende Multilayer-Aufbau der Substrate skizziert. Die Parameter zur Abscheidung der verschiedenen Schichten sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 übersichtlich dargestellt.



Abbildung 3.5: schematischer Aufbau der verwendeten Substrate: Auf einen Siliziumwafer wird zunächst eine Diffusionsbarriere (TiO_2 oder SiO_2) abgeschieden und thermisch oxidiert. Im darauf folgenden Sputter-Verfahren wird hierauf zunächst eine Haftvermittlerschicht (grün, Chrom oder Titan) und dann die Grundelektrode (grau, Iridium oder Platin) abgeschieden. Wahlweise kann ein Seedlayer (rot) aus TiO_2 aufgedampft werden.

Tabelle 5: Abscheideparameter (Sputterprozess) für die Substratherstellung

Abgeschiedene Schicht	Leistung	Gasdruck	Elektrodenabstand
Ti	250 W	$1,2 \times 10^{-2}$ mbar	70 mm
TiO ₂	250 W	$1,2 \times 10^{-2}$ mbar	45 mm
Pt	350 W	$1,2 \times 10^{-2}$ mbar	70 mm
Ir	350 W	$1,2 \times 10^{-2}$ mbar	70 mm
Cr	250 W	$1,2 \times 10^{-2}$ mbar	70 mm

Um die durch die Diffusion von Titan in die Platinschicht hervorgerufene Volumenergrößerung der Platinschicht vorwegzunehmen und die hiermit verbundenen thermischen Spannungen zwischen Elektrode und PZT-Schicht während der Überführung in die Perowskitphase zu reduzieren, wurden einige Substrate vor der CVD von PZT in einem RTA-Ofen bei 700 °C für 5 Minuten wärmebehandelt.

Tabelle 6: Aufbau der verwendeten Substrate

Substrat	Si-Wafer	Diffusionsbarriere	Haftvermittler	Elektrode	Seedlayer
Wafer 1	Si (100), 500 µm	-	20 nm Ti, bei Raumtemperatur gesputtert	100 nm Pt, bei Raumtemperatur gesputtert	-
Wafer 445	Si (100), 500 µm	20 nm TiO ₂ , bei 200 °C gesputtert, im Ofen 30 min. bei 650 °C an Luft oxidiert	8 nm Ti, bei Raumtemperatur gesputtert	80 nm Pt, bei Raumtemperatur gesputtert	-
Wafer B	Si (100), 500 µm	500 nm SiO ₂ thermisch oxidiert	8 nm Ti, bei 400 °C gesputtert	80 nm Pt, bei 400 °C gesputtert	-
Wafer 484	Si (100), 500 µm	500 nm SiO ₂ thermisch oxidiert	8 nm Ti, bei 400 °C gesputtert	80 nm Pt, bei 400 °C gesputtert	-
Wafer 516	Si (100), 500 µm	500 nm SiO ₂ thermisch oxidiert	8 nm Ti, bei Raumtemperatur gesputtert	80 nm Pt, bei Raumtemperatur gesputtert	-
Wafer 564	Si (100), 500 µm, Kalotte rückseitig geätzt	500 nm SiO ₂ thermisch oxidiert	8 nm Ti, bei 400 °C gesputtert	80 nm Pt, bei 400 °C gesputtert	-
Wafer IrCr	Si (100), 500 µm	500 nm SiO ₂ thermisch oxidiert	8 nm Cr, bei Raumtemperatur gesputtert	80 nm Ir, bei Raumtemperatur gesputtert	-
Wafer U1	Si (100), 500 µm	1 µm SiO ₂ , thermisch oxidiert	20 nm Ti, bei Raumtemperatur gesputtert	150 nm Pt, bei Raumtemperatur gesputtert	-
Wafer U2 Seed	Si (100), 500 µm	1 µm SiO ₂ , thermisch oxidiert	20 nm Ti, bei Raumtemperatur gesputtert	150 nm Pt, bei Raumtemperatur gesputtert	2 nm TiO ₂ , bei 400 °C gesputtert

Es wurden Substrate mit den Abmessungen 4 mm x 4 mm x 0,5 mm, 25 mm x 25 mm x 0,5 mm und 36 mm x 36 mm x 0,5 mm hergestellt. Im Umgang mit den Substraten musste stets sehr sauber gearbeitet werden, da bereits kleinste Verunreinigungen zu starken Änderungen der Schichtmorphologie und im ungünstigsten Fall zur Zerstörung der Schichten

fürten. Demnach wurde bei der Herstellung der Substrate unter Reinraumbedingungen gearbeitet. Vor der abschließenden Wärmebehandlung und der chemischen Gasphasenabscheidung auf die Substrate wurden diese dann erneut nach folgender Vorschrift (Abbildung 3.6) gereinigt.

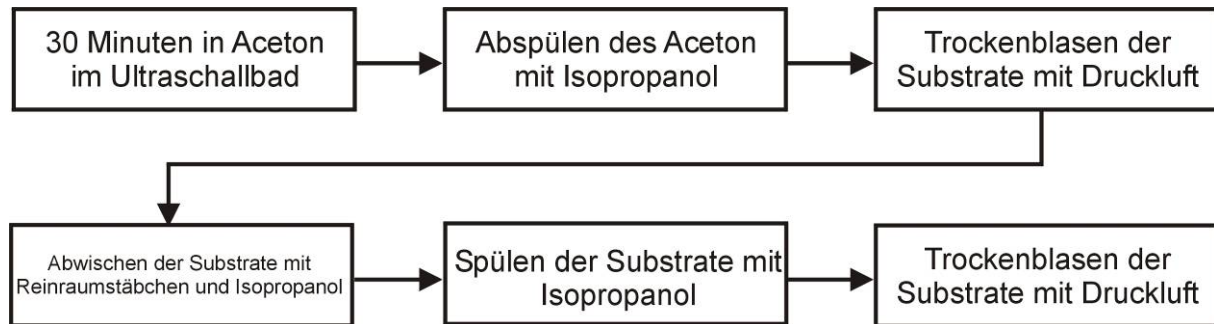


Abbildung 3.6: Reinigungsvorschrift für die verwendeten Substrate

Die Reihenfolge spielt hierbei eine erhebliche Rolle. Aceton eignet sich zwar gut zum Entfernen hydrophober Verunreinigungen wie Fette oder Öle, sein großer Dampfdruck jedoch bewirkt ein rasches Antrocknen, verbunden mit einer Resorption der Verunreinigungen auf dem Substrat. Deshalb empfiehlt sich ein unmittelbar nachfolgender Reinigungsschritt mit einem höher siedenden Lösemittel wie Isopropanol.

3.4. CVD von PZT

Bei der thermischen CVD von PZT kommen die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Single-Source-Precursoren $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$, $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$, $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$, $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$, $\text{Et}_3\text{PbOTi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ und $\text{Et}_3\text{PbOZr}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ zum Einsatz. Sie werden sowohl in Standard-CVD-Systemen als auch in den weiterentwickelten Varianten zur Schichterzeugung genutzt.

3.4.1. Vorbereiten der CVD-Anlage

Alle Bauteile der CVD-Anlage werden mit Aceton und dann mit Isopropanol sorgfältig gereinigt. Sollte es zur Abscheidung auf Teile der Anlage gekommen sein, müssen diese zunächst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Aceton und Isopropanol behandelt werden. Nachdem die gereinigten Bauteile getrocknet und wieder zusammengesetzt wurden, wird die gesamte Anlage mehrmals mit Druckluft gespült, um so den größtmöglichen Teil an Staub und loser Rückstände zu entfernen. Erst jetzt wird der Substratträger mit den gereinigten

Substraten eingebaut und die Anlage luftdicht verschlossen. Nun wird langsam das Ventil zur Vakuumpumpe geöffnet. Ein schnelles Öffnen führt zu starken Strömungen, welche Rückstände losreißen und auf die Substrate wirbeln können. Schlimmstenfalls ist die Strömung so stark, dass sich die Substrate vom Substratträger lösen. Die Anlage wird über Nacht evakuiert.

3.4.2. CVD von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$

1 g der festen Ausgangsverbindung wird unter Stickstoff in einen 10 ml-Kolben gegeben. Nach Evakuieren und Spülen der CVD-Anlage mit Stickstoff wird der Precursor unter fließendem Stickstoff angehängt. Die Substrattemperatur wird auf 500 °C eingestellt. Das Substrat ist ein poliertes Stück eines Si-Wafers mit den Maßen 1 cm x 1 cm. Nachdem der Druck in der Anlage auf 0,02 mbar gefallen ist, wird das Ventil zum Precursor hin geöffnet. Der Druck innerhalb der Anlage steigt auf einen Wert von 0,35 mbar. Die Abscheidedauer wird auf 30 Minuten festgelegt. Bereits bei einer Precursortemperatur von 25 °C beobachtet man nun eine Abscheidung. Dem Unterdruck der CVD-Anlage ausgesetzt, kommt es außerdem zu einer Verflüssigung des Precursors. Nach wenigen Minuten sinkt der Druck und die Abscheidung kommt zum Erliegen. Die Precursortemperatur wird nun schrittweise bis auf 45 °C erhöht, um einen konstanten Precursorfluss aufrecht zu erhalten. Bei Ausschalten der Precursorheizung nach 30 Minuten kommt die Abscheidung zum Stillstand. Beim Abkühlen der Substrate platzt die Schicht an vielen Stellen ab. Nachdem die CVD-Anlage mit Stickstoff gespült wurde, können die beschichteten Substrate entnommen werden.

3.4.3. CVD von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$

1 g der festen Ausgangsverbindung wird unter Stickstoff in einen 10 ml-Kolben gegeben. Nach Evakuieren und Spülen der CVD-Anlage mit Stickstoff wird der Precursor unter fließendem Stickstoff angehängt. Die Substrattemperatur wird auf Werte zwischen 300 °C und 500 °C eingestellt. Das Substrat ist ein poliertes Stück eines Si-Wafers mit den Maßen 1 cm x 1 cm. Nachdem der Druck in der Anlage auf 0,02 mbar gefallen ist, wird das Ventil zum Precursor hin geöffnet. Der Druck innerhalb der Anlage steigt auf einen Wert von 0,35 mbar. Die Abscheidedauer wird auf 30 Minuten festgelegt. Ab einer Precursortemperatur von 52 °C und einer Substrattemperatur von 400 °C beobachtet man eine Abscheidung. Dem Unterdruck der CVD-Anlage ausgesetzt, kommt es außerdem zu einer Verflüssigung des Precursors. Nach wenigen Minuten sinkt der Druck und die Abscheidung kommt zum Erliegen. Die Precursortemperatur wird nun schrittweise bis auf 82 °C erhöht, um einen konstanten Precursorfluss aufrecht zu erhalten. Bei Ausschalten der Precursorheizung nach 30

Minuten kommt die Abscheidung zum Stillstand. Nachdem die Anlage mit Stickstoff gespült wurde, können die beschichteten Substrate entnommen werden.

3.4.4. CVD von $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$

1 g der festen Ausgangsverbindung wird unter Stickstoff in einen 10 ml-Kolben gegeben. Nach Evakuieren und Spülen der CVD-Anlage mit Stickstoff wird der Precursor unter fließendem Stickstoff angehängt. Die Substrattemperatur wird auf 350 °C eingestellt. Das Substrat ist ein poliertes Stück eines Si-Wafers mit den Maßen 1 cm x 1 cm. Nachdem der Druck in der Anlage auf 0,01 mbar gefallen ist, wird das Ventil zum Precursor hin geöffnet. Zunächst ist weder eine Druckerhöhung noch eine Abscheidung auf dem Substrat erkennbar. Erst bei Erhöhen der Precursor-Temperatur auf Temperaturen zwischen 150 °C und 160 °C steigt der Druck und es kommt zur Abscheidung. Nach 15 Minuten wird die Abscheidung beendet, die Heizung wird abgeschaltet und die CVD-Anlage letztlich mit Stickstoff gespült, ehe die beschichteten Substrate entnommen werden können.

3.4.5. CVD von $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$

1 g der festen Ausgangsverbindung wird unter Stickstoff in einen 10 ml-Kolben gegeben. Nach Evakuieren und Spülen der CVD-Anlage mit Stickstoff wird der Precursor unter fließendem Stickstoff angehängt. Die Substrattemperatur wird auf 500 °C eingestellt. Das Substrat ist ein poliertes Stück eines Si-Wafers mit den Maßen 1 cm x 1 cm. Nachdem der Druck in der Anlage auf 0,01 mbar gefallen ist, wird das Ventil zum Precursor hin geöffnet. Zunächst ist keine Abscheidung auf dem Substrat erkennbar. Erst bei Erhöhen der Precursor-Temperatur auf Temperaturen zwischen 100 °C und 120 °C steigt der Druck und es kommt zur Abscheidung. Nach 50 Minuten wird die Abscheidung beendet, die Heizung wird abgeschaltet und die CVD-Anlage letztlich mit Stickstoff gespült, ehe die beschichteten Substrate entnommen werden können.

3.4.6. CVD von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$

1 ml der flüssigen Ausgangsverbindung wird unter Stickstoff zunächst in einen 10 ml-Rundkolben und bei späteren Versuchen in ein 10 ml-Röhrchen, eine Sonderanfertigung der Glaswerkstatt, gegeben. Bei Versuchen mit flüssigen Precursoren verringert sich bei Verdampfen die Oberfläche in einem gewöhnlichen Rundkolben, was zu einem Absinken des

Precursorflusses führt. Bei den angefertigten 10 ml-Röhrchen mit festem Querschnitt konnte dieser Effekt erfolgreich unterdrückt werden (Abbildung 3.7).

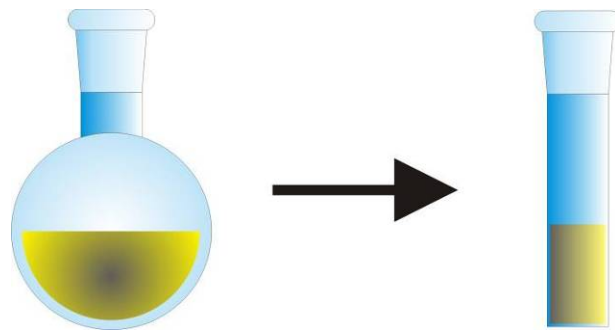


Abbildung 3.7: Standard-Reaktionskolben (links) und speziell für die CVD angefertigter Kolben (rechts). Die Geometrie der Spezialanfertigung führt zu einer konstanten Oberfläche des zu verdampfenden Precursors während der Abscheidung.

Bei der CVD dieses Precursors wurde mit Substrat-Temperaturen zwischen 350 °C und 500 °C gearbeitet. Nach dem Anschluss des Precursors unter fließendem Stickstoff wird das Precursorventil langsam geöffnet, wobei sich ein Druck von 0,1 mbar einstellt. Nach wenigen Minuten bilden sich kleine Tröpfchen im Zuleitungsrohr zur Precursorkammer. Die Precursortemperatur wird auf Werte zwischen 25 °C und 30 °C eingestellt. Auf dem erhitzten Si-Substrat kommt es daraufhin zur Abscheidung. Diese wird nach 25 Minuten beendet, die Substratheizung wird abgeschaltet und nach Abkühlung wird die CVD-Anlage mit Stickstoff gespült.

3.4.7. CVD von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$

1 ml der flüssigen Ausgangsverbindung wird unter Stickstoff zunächst in einen 10 ml-Rundkolben und bei späteren Versuchen in ein 10 ml-Röhrchen, eine Sonderanfertigung der Glaswerkstatt, gegeben. Bei der CVD dieses Precursors wird mit Substrat-Temperaturen um 500 °C gearbeitet. Nach dem Anschluss des Precursors unter fließendem Stickstoff wird das Precursorventil langsam geöffnet, wobei sich ein Druck von 0,2 mbar einstellt. Nach wenigen Minuten bilden sich kleine Tröpfchen im Zuleitungsrohr zur Precursorkammer. Die Precursortemperatur wird auf Werte zwischen 25 °C und 30 °C eingestellt. Auf dem erhitzten Si-Substrat kommt es daraufhin zur Abscheidung. Diese wird nach 15 Minuten beendet, die Substratheizung wird abgeschaltet und nach Abkühlung wird die CVD-Anlage mit Stickstoff gespült.

3.4.8. CVD der Quasi-Single-Source-Precursoren $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4 / \text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Wegen der nahezu identischen Verdampfungspunkte und der vollständigen Mischbarkeit liegt es nahe, Quasi-Single-Source-Precursoren auf Basis von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ und $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ mit verschiedenen Zr:Ti-Verhältnissen herzustellen. Hierzu werden die jeweiligen Precursor-Anteile in einer Stickstoffatmosphäre gemischt. Die Verhältnisse werden entsprechend der Stöchiometrie von PZT im Bereich der morphotropen Phasengrenze gewählt. Tabelle 7 gibt eine Übersicht, über die hergestellten Precursoren.

Tabelle 7: hergestellte Quasi-Single-Source-Precursoren für die CVD

Name	Zr/Ti-Verhältnis
Precursor 1	55:45
Precursor 2	65:35
Precursor 3	62:38
Precursor 4	63:37
PT-Precursor	0:100
PZ-Precursor	100:0

Aufgrund der positiven Ergebnisse mit diesem Precursor sowie der hohen Reproduzierbarkeit der hergestellten PZT-Schichten, ergab sich nach zahlreichen Versuchen nachstehende Abscheideprozedur.

Nachdem die vertical cold-wall-CVD-Anlage evakuiert und mit Stickstoff gespült wurde, wird etwa 1 ml des Precursors in einem 10 ml-Röhrchen (Abbildung 3.7, rechts) unter fließendem Stickstoff angeschlossen. Jetzt wird das Ventil zur Abscheidekammer langsam geöffnet und ein Druck von 10 mbar eingestellt. Das Ventil zur Anlage wird wieder geschlossen. Nun wird die Heizung auf eine Temperatur von 430 °C geregelt. Aufgrund von kondensiertem Wasser und Rückständen von Aceton oder Isopropanol kommt es beim Aufheizen zu einem Druckanstieg im Inneren der Reaktionskammer. Nach etwa 2 Stunden unterschreitet der Druck einen Wert von 0,07 mbar. Jetzt wird zunächst ein Ventil geöffnet, welches einen konstanten Luftfluss in die Kammer regelt. Der Luftfluss wird so eingestellt, dass der Druck in der Kammer auf 0,09 mbar ansteigt. Jetzt kann das Precursorventil langsam geöffnet werden. Anhand dieses Ventils wird der Gesamtdruck in der Kammer auf 0,15 mbar geregelt. Während der gesamten Abscheidedauer müssen diese Parameter kontrolliert und gegebenenfalls nachjustiert werden. Nach Abschluss der Abscheidung wird das Ventil zur Reaktionskammer geschlossen. Die Temperatur wird auf 460 °C geregelt und der Precursor

wird unter fließendem Stickstoff abgehängt. Nun wird das Ventil zur Vakuumpumpe geschlossen und die Heizung kühlt mit 1 °C/min bis auf Raumtemperatur ab. Bei noch offenem Luftventil steigt der Druck in der Kammer sehr langsam auf Normaldruck (1 bar) an.

Um eine weitgehend systemunabhängige Auswertung zu ermöglichen, werden die Druckangaben in der Folge relativ zum Basisdruck der verwendeten CVD-Anlage angegeben. Bei einem Basisdruck von $p_{\text{Basis}} = 7 \times 10^{-2}$ mbar, werden Precursor- und Luftfluss (Umgebungsluft) bzw. deren Partialdruck wie folgt berechnet:

$$\text{Precursorfluss: } \Delta p_p = p_{P\text{-Ventil offen}} - p_{P\text{-Ventil geschlossen}} = p_{P\text{-Ventil offen}} - p_{\text{Basis}}$$

$$\text{Luftfluss: } \Delta p_{O_2} = p_{O_2\text{-Ventil offen}} - p_{O_2\text{-Ventil geschlossen}} = p_{O_2\text{-Ventil offen}} - p_{\text{Basis}}$$

3.5. Photolithographische Strukturierung der PZT-Keramik

3.5.1. Ansetzen der Ätzlösung

Zum Ätzen der abgeschiedenen PZT-Schichten werden 250 ml der in Kapitel 2 beschriebenen Ätzlösung nach Zheng et al. hergestellt [58]. Diese besteht im Wesentlichen aus einer gepufferten Flusssäurelösung und einer gepufferten Salzsäurelösung. Anschließend wird eine Spüllösung, verdünnte Salpetersäure, angesetzt. Hierzu wird eine konzentrierte HNO₃-Lösung (68 Gew.%) mit destilliertem Wasser im Volumenverhältnis 2:1 gemischt.

3.5.1.1. Herstellung der gepufferten Flusssäurelösung

In einer Plastikflasche (PE) werden 18,6 g NH₄F (0,502 mol) in 12,5 ml destilliertem Wasser gelöst. Es entsteht eine gesättigte Lösung (Löslichkeit NH₄F in Wasser: 820 g/l bei 20 °C). Nun werden 10,2 ml Flusssäure (10 Gew.%, 0,058 mol) zugetropft.

3.5.1.2. Herstellung der gepufferten Salzsäurelösung

Vorgelegt werden 33,6 g (0,628 mol) NH₄Cl. Hinzu gegeben werden nun 90,9 ml destilliertes Wasser, so dass eine gesättigte Lösung entsteht (Löslichkeit von NH₄Cl in Wasser: 370 g/l bei 20 °C). Nun werden weitere 89,7 ml destilliertes Wasser zugefügt. Zu diesem Reaktionsgemisch werden in der Folge 46,7 ml Salzsäure (37 Gew.%, 0,564 mol) getropft.

3.5.1.3. Herstellen der Ätzlösung

Zur Herstellung der Ätzlösung werden die hergestellten Pufferlösungen komplett miteinander vereinigt, so dass 250 ml Ätzlösung entstehen.

3.5.2. Design der Belichtungsmasken

Zunächst werden relativ einfache, kostengünstige Masken mit Hilfe eines Grafikprogramms und eines Tintenstrahldruckers auf A4-Folien gedruckt. Die Masken bilden im Wesentlichen 24 kreisrunde PZT-Flächen ab. In der ersten und letzten Reihe wurden Teststrukturen aufgebracht, um die Güte der Ätzung besser beurteilen zu können (Abbildung 3.8, links). Weiterhin wurde eine Maske gefertigt, welche nach der eigentlichen PZT-Strukturierung dazu genutzt wird, die oberen Elektroden zu strukturieren (Abbildung 3.8, rechts).

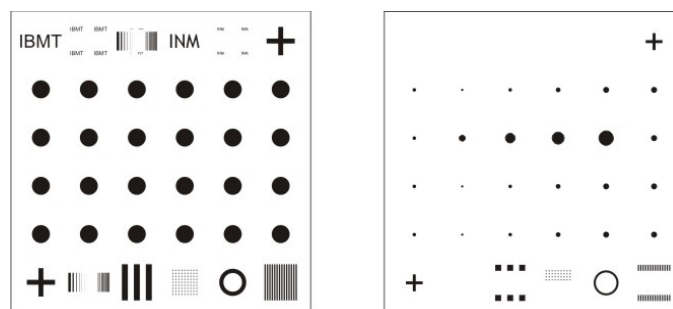


Abbildung 3.8: Fotomasken für die Strukturierung der PZT-Schicht (links) und der Topelektrode mit variierendem Durchmesser (rechts). Aus den PZT-Schichten sollen hiermit 24 kreisrunde Flächen sowie die Teststrukturen der obersten und untersten Reihe (links) geätzt werden.

Zur Verbesserung der Abbildungsgenauigkeit wurde nach Abschluss der Vorversuche mit den Folienmasken bei der Firma TOPPAN FOTOMASK Inc. eine so genannte Chrome-on-Glass-Maske bestellt. Diese besteht aus einem 2,5 mm dicken Glassubstrat und einer aufgedampften, lichtundurchlässigen Chromschicht. Anhand von Designvorgaben wird diese Chromschicht mit Hilfe der Elektronenstrahlitographie strukturiert.

3.5.3. Aufbringen des Fotolacks auf die PZT-Keramik

Nach der Abscheidung von PZT auf die Substrate werden diese mit Aceton und Isopropanol gereinigt und mit Druckluft trocken geblasen. Nun wird ein Positiv-Fotolack (AZ 4562) bei 3.500 U/min für 40 s aufgeschleudert. Im sich anschließenden „Softbake“ wird das Substrat mit dem Fotolack 2 Minuten bei 100 °C wärmebehandelt. Nach der Beschichtung besitzt die Lackschicht eine stark schichtdickenabhängige Restlösemittelkonzentration. Der „Softbake“

verringert diese, um eine Maskenschmutzung bzw. ein Verkleben mit der Maske zu vermeiden und um Blasenbildung oder Aufschäumen durch freiwerdendes N_2 beim Belichten zu unterdrücken.

3.5.4. Belichten und Strukturieren des Fotolacks auf der PZT-Keramik

Nach dem „Softbake“ werden die Fotomasken mittels einer Vorrichtung (Mask Aligner AL 6-2, EVG) über dem Substrat positioniert. Der Fotolack wird nun mit UV-Licht (365 nm), bei einer Belichtungs-dosis von 200 mJ/cm^2 belichtet und anschließend 60 s mit dem Entwickler (AZ 400 K) behandelt.

3.5.5. Applikation der Ätzlösung zur Strukturierung von PZT

20 ml Ätz- und 20 ml Spüllösung werden in Bechergläser gegeben. Mit einer Wafer-Pinzette wird das Substrat vorsichtig in die Ätzlösung gegeben. Während des Ätzvorgangs wird das Becherglas in kleinen kreisenden Bewegungen geschwenkt, um Konzentrationsgradienten innerhalb der Lösung vorzubeugen. Der Ätzfortschritt wird einerseits optisch und andererseits mit Hilfe eines Multimeters überwacht. Bei Erreichen der Masselektrode sinkt der gemessene Widerstand auf dem Substrat auf Werte im Bereich von 5 Ohm. Das Substrat wird nun entnommen und ca. 20 s mit der Spüllösung behandelt, ehe es abschließend mit destilliertem Wasser von Rückständen der Ätzmedien befreit wird.

3.5.6. Entfernen des Fotolacks von der strukturierten PZT-Schicht

Nach dem Ätzprozess wird der Fotolack mit Aceton entfernt. Das Substrat wird dann mit Isopropanol gespült und mit Stickstoff trockengeblasen.

3.6. Aufbringen der Top-Elektrode

Für eine Dauer von 40 Sekunden wird bei 3.500 U/min der Fotolack TI35 ES (MicroChemicals) auf die Substrate aufgeschleudert. Nach 4 Minuten Soft-Bake bei $95 \text{ }^\circ\text{C}$ wird der Lack mit Hilfe der Elektrodenfotomasken mit einer Belichtungs-dosis von 180 mJ/cm^2 belichtet. Bei der anschließenden Relaxation bei Raumtemperatur kommt es innerhalb von 10 Minuten zum Ausdiffundieren des bei der Belichtung generierten Stickstoffes aus dem Fotolack. Jetzt wird die Probe im so genannten Umkehrbackschrift (*engl.: reversal bake*) 2 Minuten bei $125 \text{ }^\circ\text{C}$ wärmebehandelt. Das Substrat wird dann ohne die Fotomaske einer Belichtungs-dosis von 600 mJ/cm^2 ausgesetzt und der Fotolack anschließend mit dem

Entwickler AZ 726 (MicroChemicals) 60 Sekunden entwickelt. Es wird zunächst eine 10 nm Cr-Haftvermittlerschicht aufgesputtert, ehe eine 300 nm Goldschicht aufgetragen wird. Für die Temperversuche wird statt der Gold/Chrom-Kombination eine 10 nm Ti-Haftvermittlerschicht unter einer 150 nm Pt-Schicht, ebenfalls im Sputterverfahren aufgebracht, verwendet. Die Lackschicht und die darüber liegende Metallschicht werden abschließend mit Aceton entfernt (Lift-Off). In einer Wafersäge (DAD321, DISCO) wird das Substrat in einzelne Sensorvorstufen mit den Maßen 4 mm x 4 mm getrennt.

3.7. Überführen der abgeschiedenen Schichten in die Perowskitphase

Um die gewünschte Perowskitphase einzustellen, wird einerseits mit konventionellen Öfen (CFA, conventional furnace annealing; Nabertherm, Model L 9/S) und langsamen Aufheiz- bzw. Abkühlraten gearbeitet. Andererseits kommt die in Abschnitt 2.6. beschriebene RTA-Methode (rapid thermal annealing, IndustrieServis, Model VIR-01) zum Einsatz. Die Temperung kann hierbei sowohl vor, als auch nach der photolithographischen Strukturierung der Schichten erfolgen. Gerade bei großflächigen Abscheidungen kann eine Strukturierung vor der Wärmebehandlung zur Reduzierung von auftretenden Spannungen aufgrund der Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und PZT-Schicht führen. Die Substrate mit den PZT-Schichten werden in den Öfen bei verschiedenen Temperaturen getempert und deren röntgenographische Phase mittels Röntgenbeugungsanalyse festgestellt. Für die CFA- und die RTA-Methode wurden hierbei die Temperaturverläufe aus Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10 eingestellt. Demnach werden die Proben in konventionellen Öfen innerhalb von 10 Stunden auf Temperaturen zwischen 500 °C und 750 °C erhitzt, bei dieser Temperatur 2 Stunden gehalten und während der folgenden 10 Stunden wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Im RTA-Ofen läuft die Wärmebehandlung deutlich schneller ab. Bereits nach 10 Sekunden werden Zieltemperaturen zwischen 500 °C und 750 °C erreicht. Nach einer Haltezeit von 5 Minuten wird die Heizung abgeschaltet. Nach weiteren 5 Minuten sind die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt.

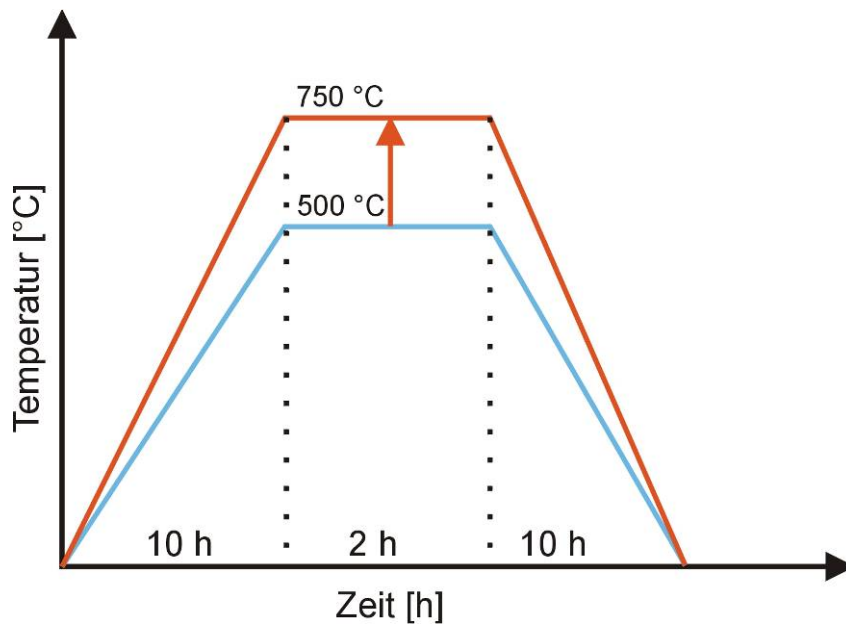


Abbildung 3.9: Temperaturverlauf für die Wärmebehandlung in konventionellen Öfen (CFA)

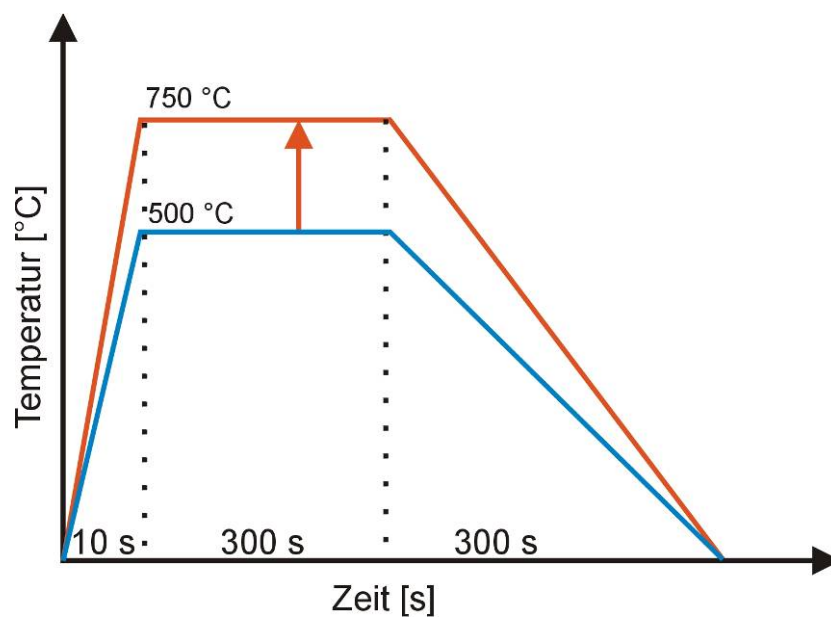


Abbildung 3.10: Temperaturverlauf für die Wärmebehandlung in RTA-Öfen

3.8. Polarisierung der abgeschiedenen Schichten

Die Polarisierung der Schichten erfolgt über eine direkte Kontaktierung der PZT-Schichten. Zur Kontaktierung wird ein Corbinoadapter, wie er für die Netzwerkanalyse genutzt wird, verwendet (Abbildung 3.11). Die Proben werden auf 130 °C erhitzt, ehe Spannungen zwischen 10 V und 40 V angelegt und für 10 Minuten gehalten werden. Jetzt wird die Heizplatte ausgeschaltet und die Probe kühlt im anstehenden Feld ab.

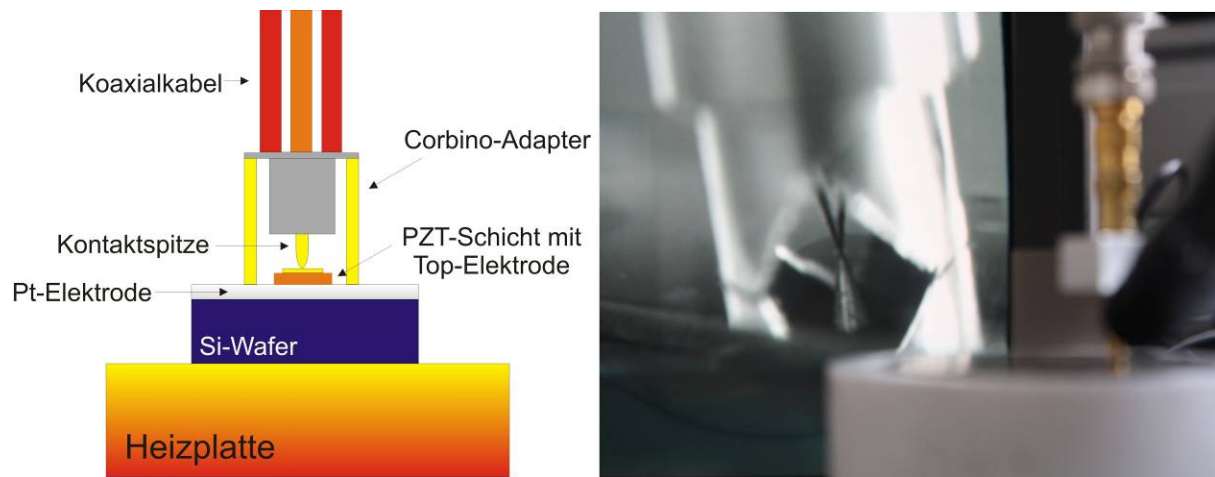


Abbildung 3.11: Polarisierung der Probe mit direktem Kontakt: Mit Hilfe eines Corbino-Adapters wird die Schicht kontaktiert und eine Gleichspannung beaufschlagt (links). Auf der rechten Seite ist die praktische Durchführung der Polarisation dargestellt. Eine an einem Monitor (im Fokus) angeschlossene Kamera erleichtert die Kontaktierung der Schicht.

Nach Abkühlung wird die Spannung langsam bis auf 0 Volt heruntergeregelt. Abschließend werden Top- und Grundelektrode kurzgeschlossen, um verbleibende Ladungen abfließen zu lassen.

3.9. Charakterisierungsmethoden

3.9.1. NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Lösungen werden mit einem AC 200F oder einem Avance 400 NMR-Spektrometer der Firma Bruker bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Locksubstanz kommt hierbei D_6 -Benzol (C_6D_6) oder D_8 -Toluol für Hoch- und Tieftemperaturmessungen zum Einsatz. Als interne Standards zur Bestimmung der chemischen Verschiebung werden verwendet:

- ^1H -NMR(Messfrequenz: 200,13 MHz): C_6D_6 : 7,15 ppm
- ^1H -NMR(Messfrequenz: 400,13 MHz): D_8 -Toluol: 2,13 ppm
- ^{13}C -NMR(Messfrequenz: 50,3 MHz): C_6D_6 : 128,0 ppm
- ^{13}C -NMR(Messfrequenz: 100,6 MHz): D_8 -Toluol: 20,4 ppm

Bei den angegebenen chemischen Verschiebungen handelt es sich um δ -Werte, die in ppm angegeben sind.

3.9.2. CHN-Analyse

Die CHN-Analysen wurden am Institut für anorganische Chemie in Saarbrücken mit einem vollautomatischen CHN-Analysengerät der Firma LECOTM Cooperation, St. Joseph MI., USA durchgeführt.

3.9.3. ICP-Analyse

Zur Bestimmung der Blei-, Zirkon- und Titangehalte der Single-Source-Precursoren wurden an einem Analysegerät 720 ES der Firma Varian ICP-Analysen (inductively coupled plasma) durchgeführt.

3.9.4. Röntgenstrukturanalyse

Unter Schutzgas (N₂) wird ein geeigneter Kristall auf die Spitze eines Probenträgers überführt, in ein amorphes Öl gebettet und in einem Vierkreisdiffraktometer (X8APEX, Bruker AXS) vermessen. Zur Bestimmung der Raumgruppe, zur Strukturlösung und -verfeinerung wird die Software SHELX [73] verwendet. Grafisch dargestellt wurden die Molekülstrukturen mit der Software Diamond (CrystalImpact).

3.9.5. Rasterelektronenmikroskop mit EDX

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde die Oberflächenmorphologie der Schichten durch Detektion der emittierten Sekundärelektronen abgebildet und untersucht. Domänenstrukturen konnten durch Detektion der rückgestreuten Elektronen sichtbar gemacht werden. Mit Hilfe der integrierten energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) wurden die Schichten auf ihre Blei-, Zirkonium, Titanium- und Sauerstoffgehalte untersucht. Hierzu standen Elektronenmikroskope der Firmen FEI (Quanta 400 ESEM FEG) und JEOL (JSM-6400F) zur Verfügung.

3.9.6. Piezomode-Kraftmikroskopie (PFM)

Neben der Oberflächentopographie, welche durch Messung der mechanischen Wechselwirkung mit der Probenoberfläche ermittelt werden kann, können mit dem Rasterkraftmikroskop (JSPM-5200, JEOL) auch andere physikalische Eigenschaften untersucht werden. Güthner und Dransfeld [74] stellten 1992 erstmals die Piezomode-Kraftmikroskopie (engl.: Piezoresponse Force Microscopy, PFM) vor. Dieses dynamische

Kraftmikroskopie-Verfahren ermöglicht die Abbildung von Domänen in ferroelektrischen Materialien mit hoher Ortsauflösung. Die PFM-Technik basiert auf der Messung spannungsinduzierter Oberflächendeformation beruhend auf dem inversen piezoelektrischen Effekt. Mit Hilfe eines elektrisch leitfähigen Federbalkens (engl. cantilever beam, hochdotiertes Silizium, MicroMasch, NSC 15) kann eine Wechselspannung an der Probe angelegt werden.

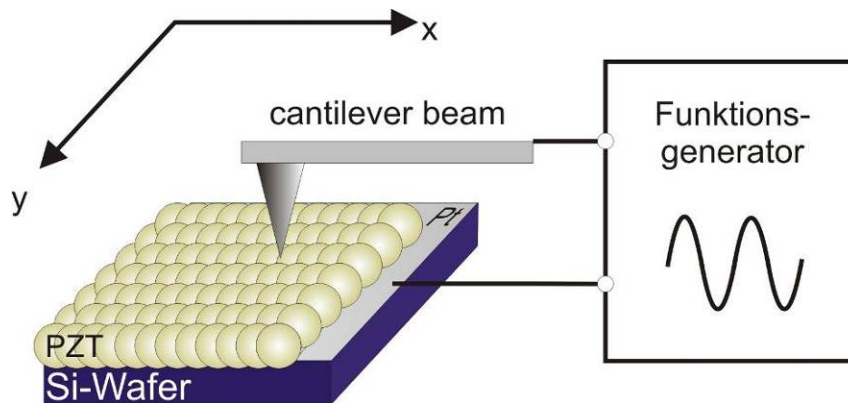


Abbildung 3.12: Prinzip der Piezomode-Kraftmikroskopie: Die Sonde befindet sich während der Messung in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche. Mit Hilfe des Funktionsgenerators wird die piezoelektrische Schicht lokal angeregt.

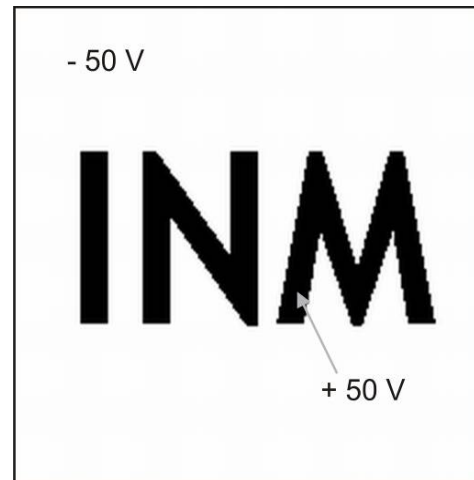
Während der Messung befindet sich die Sonde in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche. Die Wechselwirkung zwischen der Sensorspitze und der Probenoberfläche wird hierbei von der Topographie-Rückkoppelschleife des Kraftmikroskops kontrolliert. Zwischen dem leitfähigen Federbalken und der Platinelektrode an der Unterseite der PZT-Schicht wird nun eine Wechselspannung mit der Frequenz f_0 angelegt. Durch das erzeugte elektrische Feld wird die piezoelektrische Schicht lokal angeregt, wodurch es wegen des inversen piezoelektrischen Effekts zu einer lokalen periodischen Verformung bzw. Schwingung der Probenoberfläche kommt. Diese Schwingung wird auf den Federbalken übertragen. Die hervorgerufene Oberflächenbewegung der PZT-Schicht wird als Schwingung des Federbalkens bei der Anregungsfrequenz f_0 detektiert:

$$d(f_0) = A \cdot \cos(2\pi \cdot f_0 + \varphi) \quad (\text{G. 3.1})$$

Der Lock-In-Verstärker zeichnet die Amplitude A und die Phasenverschiebung φ dieser Schwingung auf, wobei die Amplitude A als Signal für das aufgezeichnete PFM-Bild dient. Die Phase φ der elektromechanischen Antwort des Federbalkens enthält Informationen über die Polarisationsrichtung der Domänen unter der Spitze. Eine positive Federbalken-Spannung führt bei Domänen, deren Polarisationsvektor senkrecht zur Oberfläche zeigt (c^- -Domänen)

zu einer Ausdehnung der PZT-Schicht und die Oberflächenschwingungen sind in Phase mit der Federbalken-Spannung ($\varphi = 0^\circ$). Im umgekehrten Fall (c^+ -Domänen) ist $\varphi = 180^\circ$ [75].

Die Frequenz der angelegten Spannung ist bei der Piezomode-Kraftmikroskopie höher als die Grenzfrequenz der Rückkoppelschleife des Kraftmikroskops, aber tiefer als die erste freie Resonanz des Federbalkens (hier: 330 kHz), gewöhnlich im Bereich von 10 kHz bis 20 kHz. Zur Untersuchung der in dieser Arbeit hergestellten PZT-Schichten wurde mit einer Amplitude von 5 V angeregt. Neben der reinen Darstellung der Domänenstruktur,



kann diese durch Anlegen einer Gleichspannung zwischen Federbalken und Platin-Gegenelektrode im Rasterkraftmikroskop auch gezielt manipuliert werden. Hierzu werden lokal Spannungen von +50 V bzw. -50 V angelegt, um Domänenstrukturen mit 180° -Blochwänden zu erzeugen. Im Piezomode konnte die manipulierte Domänenstruktur in der Folge wieder ausgelesen werden. Mit Hilfe der Vorlage aus Abbildung 3.13 wird im Manipulatormodus der Steuersoftware WinSPM von JEOL eine Domänenstruktur innerhalb der PZT-Schicht erzeugt. In den schwarzen Bereichen wird eine Spannung von +50 V, in den weißen Bereichen eine Spannung von -50 V angelegt.

Abbildung 3.13: Vorlage zur Manipulation der Domänenstruktur

3.9.7. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktogramme der erzeugten Schichten wurden bei Raumtemperatur mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ (Cu $K_{\alpha 1}$) in 2θ -Geometrie aufgenommen. Hierfür standen Röntgendiffraktometer von Siemens (Typ D 500) und von Bruker (Typ AXS D8 Advance) zur Verfügung.

3.9.8. Netzwerk-Analysator

Zur Charakterisierung des hergestellten Sensors wird ein Netzwerkanalysator von der Firma Agilent (Netzwerkanalyzer E5071C) verwendet. Der Analysator erzeugt ein Mikrowellensignal, welches in ein Koaxialkabel eingespeist und von der flächigen Probe abgeschlossen wird. Diese Anordnung, bei welcher die Probe koaxial kontaktiert wird, bezeichnet man als Corbino-Geometrie (Abbildung 3.13).

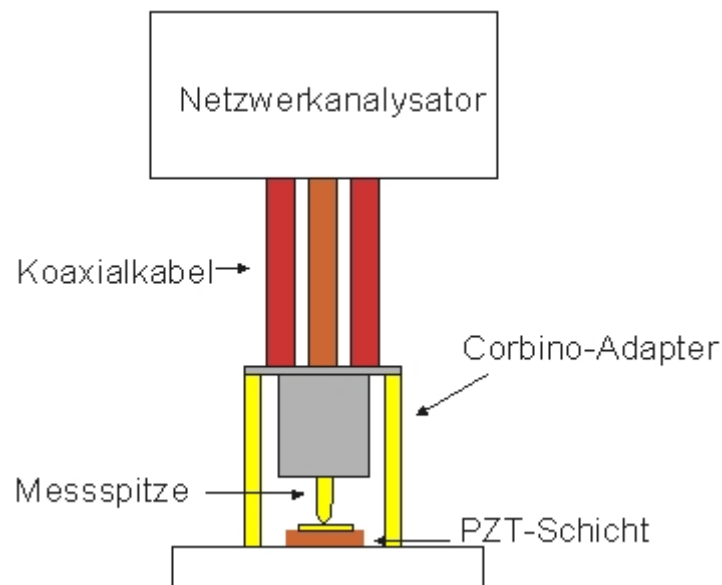


Abbildung 3.13: Messaufbau zur Bestimmung des Reflexionsfaktors. Die Kontaktierung erfolgt über die Messspitze (Topelektrode) und den äußeren Mantel (Grundelektrode) des Corbinoadapters.

Das Mikrowellensignal wird von der Probe reflektiert, läuft über das Koaxialkabel zurück in den Netzwerkanalysator und wird dort vektoriell, d.h. nach Betrag und Phase, detektiert. Aus ausgesandter und reflektierter Welle berechnet der Netzwerkanalysator den Reflexionsfaktor S_{11} , welcher durch die Impedanz der Probe Z_L bestimmt wird:

$$S_{11} = \frac{(Z_L - Z_0)}{(Z_L + Z_0)} \quad (\text{G. 3.2})$$

Hierbei ist Z_0 der Wellenwiderstand des Koaxialkabels, im vorliegenden Messaufbau 50 Ohm. Auf diese Weise lässt sich die komplexe Impedanz Z_L der Probe bestimmen. Ein Problem dieser Messmethode ist, dass man den Reflexionsfaktor der Probe bestimmen möchte, diesen aber mit dem Netzwerkanalysator am anderen Ende des Koaxialkabels misst. Das Mikrowellensignal vom Koaxialkabel wird hierbei jedoch nicht ideal übertragen. Es treten Dämpfung und Phasenverschiebungen auf, welche bei hohen Frequenzen den Einfluss der eigentlich zu untersuchenden Probe bei weitem übertreffen. Die Eigenschaften des ausgewählten Kabels müssen daher genau bekannt sein und bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden. Dies verlangt eine umfangreiche Kalibrierung der Apparatur mit bis zu drei verschiedenen Kalibrierproben mit bekannten Hochfrequenzeigenschaften (Short, Open, Load). Um den Messbedingungen hierbei möglichst nahe zu kommen, wird der Kurzschlussstrom direkt am unbeschichteten Rand der Platinelektrode gemessen.

3.9.9. Ellipsometrie

Zur Bestimmung der Schichtdicke der im CVD-Prozess abgeschiedenen PZT-Schichten wird ein Spektrellipsometer vom Hersteller J.A. Woollam (Model M2000) mit NIR-Erweiterung genutzt. Einfallswinkelabhängige, spektroskopische Ellipsometrie (VASE - Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry) ist eine leistungsfähige Methode zur Charakterisierung dünner Filme. Dabei wird linear polarisiertes Licht auf die Proben gestrahlt und der durch die Schichteigenschaften (Dicke, Brechzahl etc.) veränderte Polarisationszustand des reflektierten Lichts analysiert. Spektroskopische Ellipsometer sammeln Informationen bei mehreren Wellenlängen (hier: 193-1700 nm), womit auch komplexe Schichtstrukturen, wie heterogene Einschicht- oder Mehrschichtsysteme, charakterisiert werden können [76].

3.9.10. Hysteresekurven nach der Sawyer-Tower-Schaltung und einer modifizierten PUND-Methode

Die Messung der ferroelektrischen Hystereseschleife erfolgt mit der in Abbildung 3.14 dargestellten Sawyer-Tower-Schaltung. Das zu untersuchende Ferroelektrikum, die mit Elektroden versehene PZT-Schicht mit der Kapazität C_{FE} , wird in Reihe mit einer großen Referenzkapazität C_0 geschaltet, hierbei ist $C_0 \gg C_{FE}$.

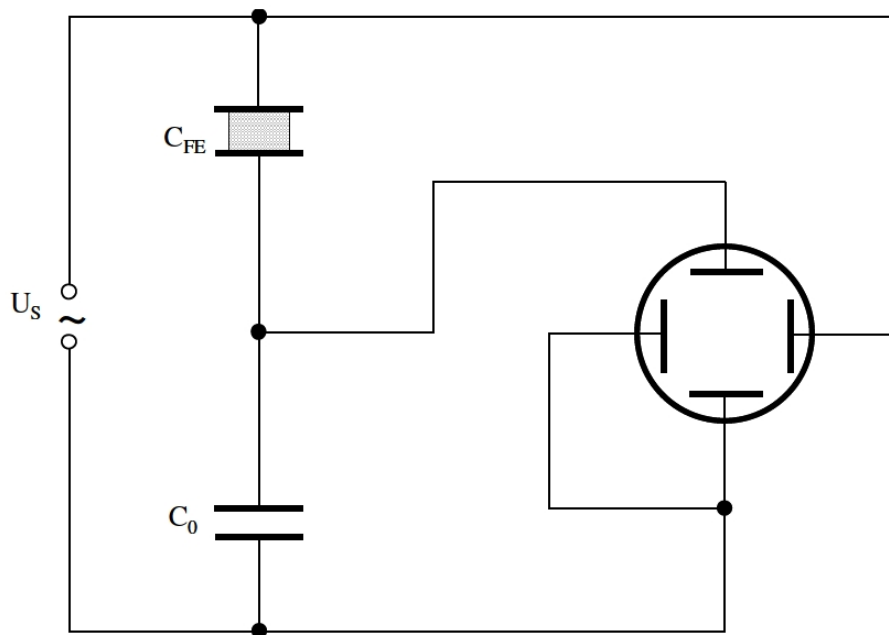


Abbildung 3.14: Sawyer-Tower-Schaltung [77]

An diese Reihenschaltung wird die Wechselspannung U_S angelegt. Für einen vollen Durchlauf der Hystereseurve muss die Amplitude der Wechselspannung ausreichend groß gewählt werden. Da es sich hier um eine Reihenschaltung von Kondensatoren handelt, fließt bei der Aufladung durch alle Kondensatoren der gleiche Strom i . Waren beim Einschalten dieses Stromes beide Kondensatoren ungeladen, muss auf alle Platten die gleiche Ladung $Q = \int i dt$ fließen. Die sich dabei an jedem Kondensator einstellende Spannung $U = Q/C$ ist abhängig von der Kapazität des jeweiligen Kondensators. Da $C_0 \gg C_{FE}$ ist, fällt nahezu die gesamte Spannung U_S an der Kapazität C_{FE} der zu untersuchenden PZT-Schicht ab. Die Spannung U_{FE} , die an der Kapazität C_{FE} der PZT-Schicht anliegt, ist der elektrischen Feldstärke E der PZT-Schicht mit der Dicke d proportional ($E = U_{FE} / d$). Die Spannung $U_{FE} \approx U_S$ wird an die horizontalen Platten eines Oszilloskops angelegt. Da der Kondensator C_0 die gleiche Ladung Q besitzt wie C_{FE} , gilt die Gleichung: $Q = C_0 \cdot U_0$. Die Polarisation P der PZT-Schicht berechnet sich nach $P = Q / A$, wobei A die Fläche der Elektroden auf der PZT-Schicht ist. Somit ist U_0 proportional zu P . Legt man die am Kondensator C_0 anliegende Spannung U_0 an die vertikalen Platten eines Oszilloskops, so wird auf dem Schirm die $P(E)$ -Abhängigkeit, also die Hystereseschleife, dargestellt [77, 78].

Die niedrige Eingangsimpedanz R_m des verwendeten Oszilloskops erlaubt eine Entladung der Referenzkapazität C_0 während der Messung, weshalb die Sawyer-Tower-Schaltung nur für hohe Messfrequenzen f geeignet ist ($1/f \ll C_0 \cdot R_m$). Um diese Einschränkung zu umgehen, dient in kommerziellen Systemen ein Operationsverstärker als Ladungsintegrator. Die gemessene Ladung Q besteht nicht lediglich aus der Ladung Q_r , die nötig ist, die ferroelektrische Polarisation zu schalten. Zwei weitere Komponenten Q_d und Q_c fließen in den gemessenen Wert mit ein, so dass gilt

$$Q = Q_r + Q_d + Q_c \quad (\text{G. 3.3})$$

Die lineare Kapazität des ferroelektrischen Materials ist verantwortlich für die dielektrische Ladung Q_d , während dessen endlicher Widerstand zu einem Leckstrom I_c durch die Kapazität führt, welcher am Integrator zur Ladung Q_c integriert wird. Dies führt zu einer Verfälschung der Hystereseurve. Demnach ist diese nicht kompensierte Messung nur für Materialien mit hoher remanenter Polarisation und niedriger elektrischer Leitfähigkeit, wie beispielsweise Einkristalle oder gesinterte Keramiken geeignet.

Eine in dieser Arbeit angewandte modifizierte PUND-Methode (*positive switching pulse/up pulse/negative switching pulse/down pulse*) ermöglicht es, parasitäre Ladungen wie Q_d und Q_c aus dem Messergebnis herauszufiltern [79] und somit auch poröse oder elektrisch leitfähige Schichten auf ihre piezoelektrischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Hierzu wird die Probe dem Spannungsverlauf aus Abbildung 3.15 ausgesetzt.

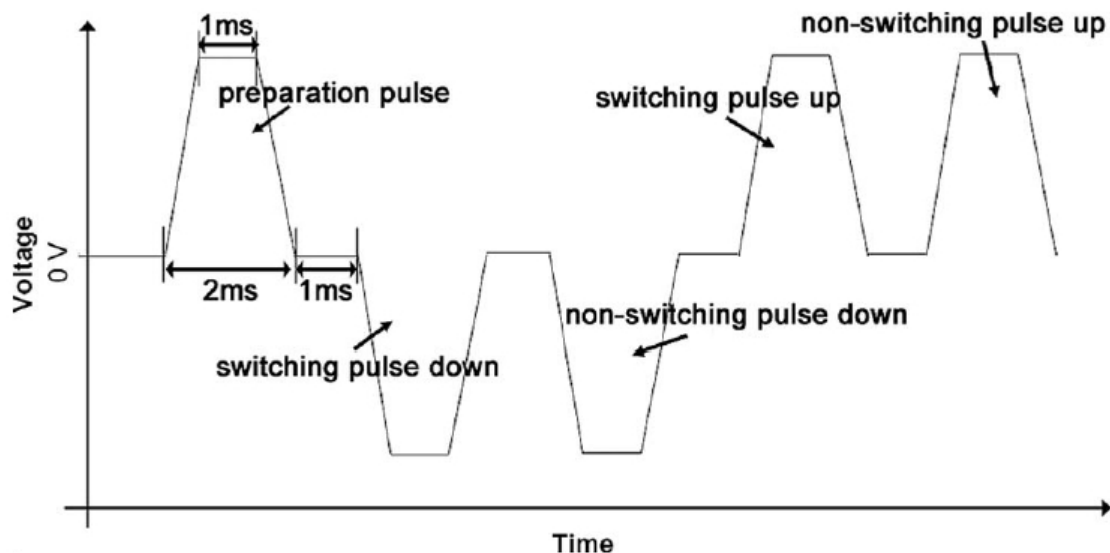


Abbildung 3.15: verwendeter Spannungsverlauf zur Bestimmung der remanenten Polarisation nach [79]

Gearbeitet wird hier mit trapezförmigen Pulsen und einer Pulsdauer t_p von 2 ms. Ein erster Puls dient dazu, die Probe in einen Ausgangszustand zu versetzen, während die vier nachfolgenden Pulse dazu genutzt werden, die remanente Polarisation P_r zu messen. Bei den schaltenden Pulsen fließt nun die Ladung Q , bestehend aus der remanenten Ladung Q_r und den parasitären Ladungen Q_c und Q_d . Bei den nicht-schaltenden Pulsen hingegen fließen nur die parasitären Ladungen (Abbildung 3.16).

Subtrahiert man nun die nicht-schaltenden Ladungen von den schaltenden, erhält man die remanente Ladung Q_r :

$$Q_r = Q - Q_c - Q_d \quad (\text{G. 3.4})$$

Bestimmt wird der Schaltstrom indem der Spannungsabfall über einem einstellbaren Referenzwiderstand in Serie zur ferroelektrischen Kapazität an einem Oszilloskop gemessen wird (Abbildung 3.17).

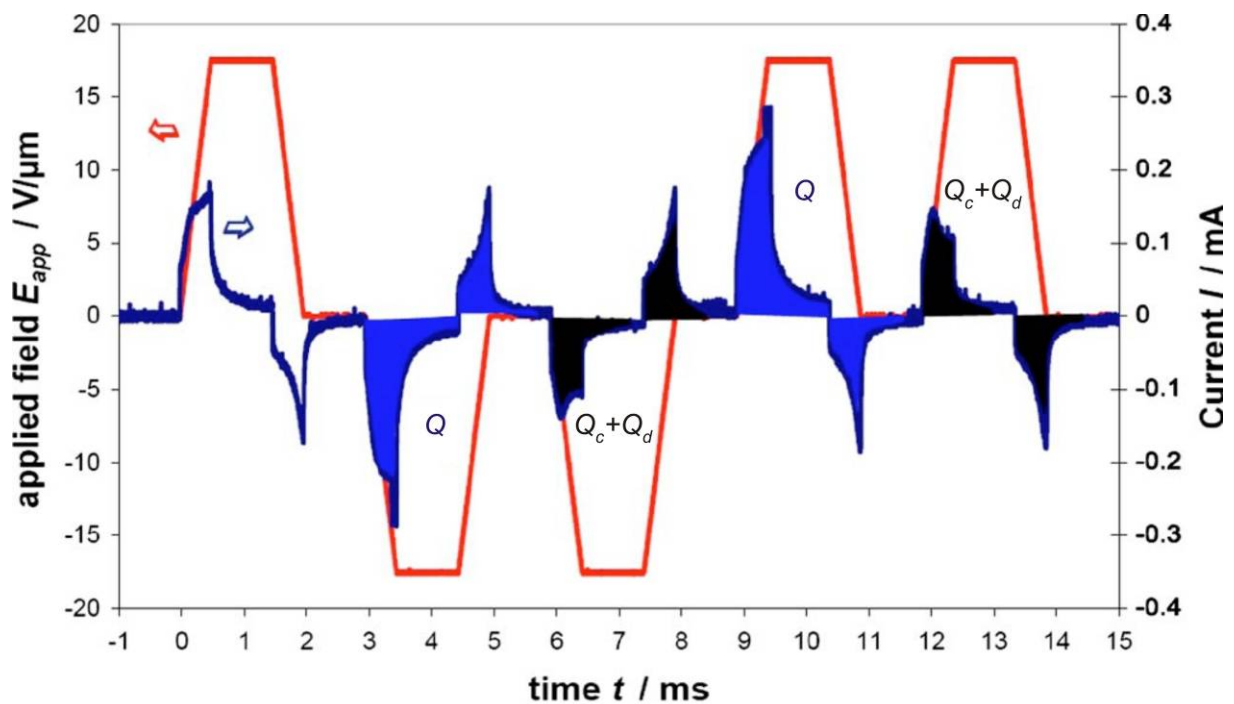


Abbildung 3.16: auf eine ferroelektrische Kapazität fließende Ladungen

Zur Berechnung der geflossenen Ladungen Q , Q_c und Q_d wird dieser Strom via Software integriert. Das Spannungsprofil wird mittels eines Signalgenerators (HP 33120 A, Hewlett Packard, Palo Alto, CA) erzeugt und mit einem Hochspannungsverstärker (TREK 609E-6, TREK, Inc., Medina, NY) verstärkt.

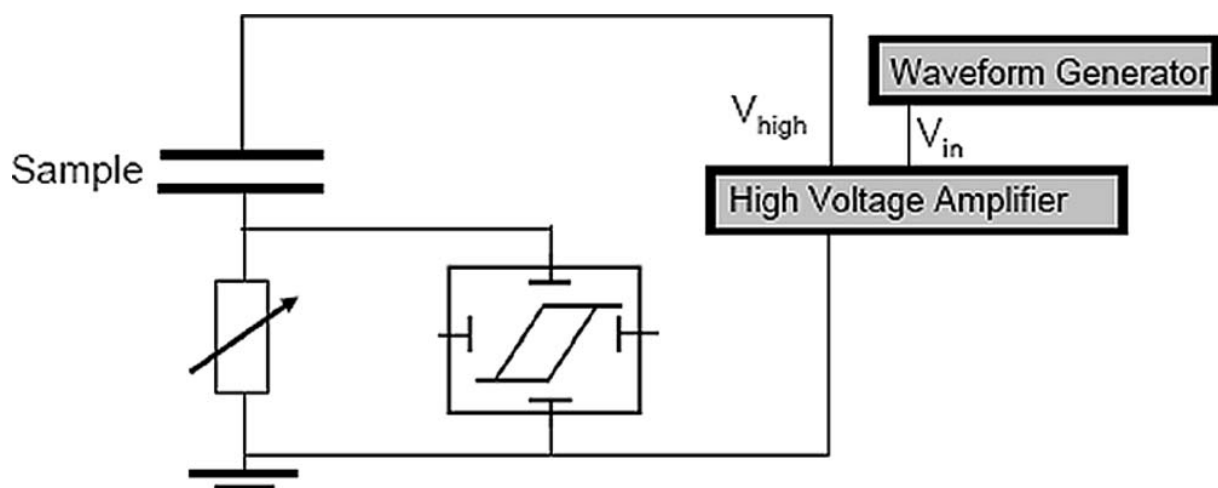


Abbildung 3.17: Schaltkreis zur Bestimmung der remanenten Polarisation nach [79]

Indem nun die Polarisation $P(E)$ für beide Polarisationsrichtungen berechnet wird, kann die korrigierte Hysteresekurve erstellt werden:

$$P(E) = \frac{1}{A} \int_0^t [I(t) - (I(t+t_p))] dt \quad (\text{G. 3.5})$$

3.9.11. Akustische Messungen

Um die hergestellten Ultraschallwandler akustisch zu charakterisieren, werden diese in das akustische Mikroskop SASAM eingesetzt, welches am IBMT entwickelt wurde. Zum Betrieb der Wandler wurde ein Hochfrequenzpulsgenerator mit einer mittleren Frequenz von 1 GHz, einer Amplitude von 13 V_{p-p} (**Peak-Peak**, siehe auch Abbildung 4.73) und einer Ausgangsimpedanz von 50 Ohm genutzt. Hierbei werden die von der Unterseite des Si-Wafers reflektierten Echos (Rückwandechos) gemessen und hinsichtlich Amplitude und Spektrum miteinander verglichen (Abbildung 3.18).

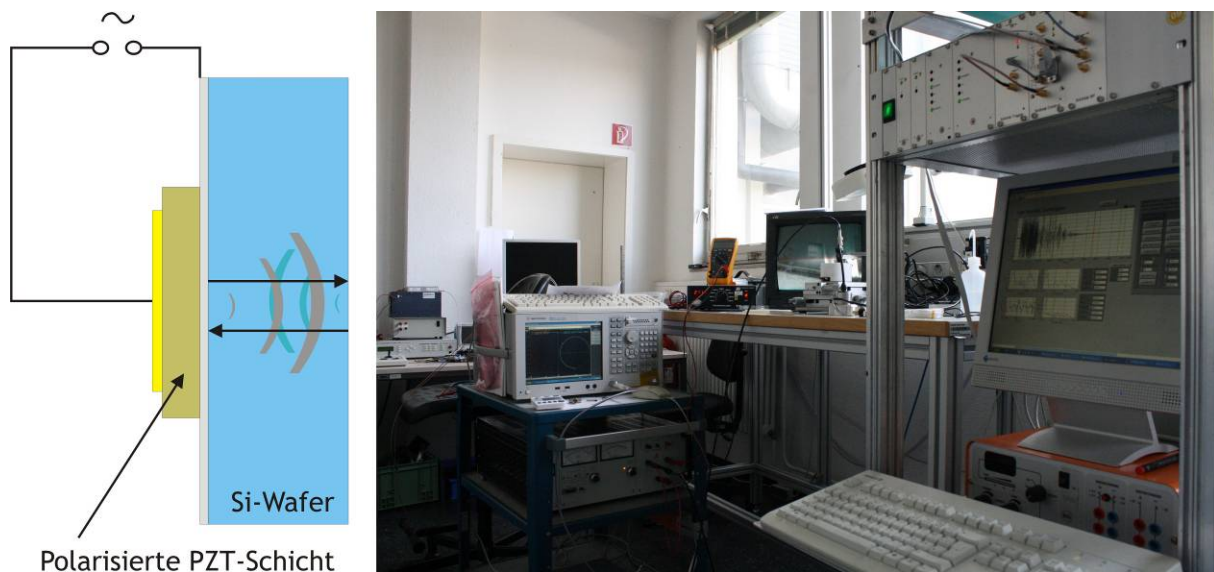


Abbildung 3.18: Messprinzip (links) und Messplatz (rechts) zur akustischen Charakterisierung piezoelektrischer Schichten. Die von der PZT-Schicht erzeugte Ultraschallwelle wandert in das Siliziumsubstrat, wird an dessen Rückwand reflektiert und von der PZT-Schicht detektiert.

In Abbildung 3.19 ist beispielhaft ein Messergebnis dargestellt. Zunächst wird hier ein elektrischer Puls beaufschlagt. Aufgrund des inversen piezoelektrischen Effektes, wandelt die PZT-Schicht den elektrischen Puls in einen mechanischen Puls um, der als Schallwelle in das Substrat wandert. Die Schicht fungiert in diesem Bereich demnach als Aktor. Im nun folgenden rot unterlegten Bereich schaltet das Messsystem um auf Messbetrieb. Der an der

Substratrückwand reflektierte Schall führt nun (1. Reflexion) zu einer mechanischen Verformung der PZT-Schicht. Diese wandelt das mechanische Signal in ein elektrisches Signal um (Piezoeffekt), d.h. sie arbeitet hier als Sensor. Da der Schall nun an der Grenzschicht zum Piezoelektrikum ebenfalls reflektiert wird, kommt es zu den in Abbildung 3.19 dargestellten Mehrfachechos.

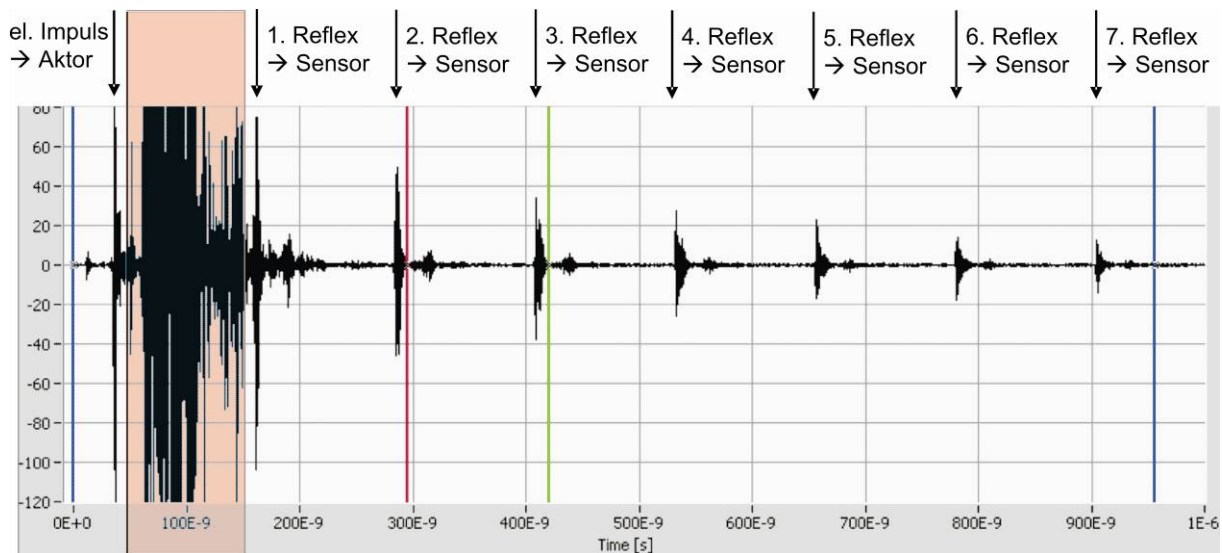


Abbildung 3.19: akustische Charakterisierung eines Ultraschallwandlers: Die PZT-Schicht wird zunächst mit einem elektrischen Impuls angeregt. In diesem Bereich arbeitet die Schicht als Aktor (inverser Piezoeffekt). Im rot unterlegten Bereich schaltet das Messsystem auf Messbetrieb. Bei den nun folgenden Reflexionen handelt es sich um Mehrfachechos aus dem Substrat. Die PZT-Schicht wandelt die aus dem Substrat ankommende mechanische Energie (Schallwelle) in elektrische Energie um (Sensor, inverser Piezoeffekt)

3.10. Simulationen des Precursorflusses

Um den Precursorfluss während der Abscheidung zu visualisieren, zur Interpretation der Ergebnisse der chemischen Gasphasenabscheidung und zur Optimierung des Reaktoraufbaus, wird parallel zu den Abscheidungen das Strömungsverhalten von Modellgasen während der CVD anhand der Software SolidWorksTM und COSMOSFloWorksTM simuliert. Das Precursorgas wird hierbei näherungsweise durch ein Butan/Ethan-Gemisch (Volumenverhältnis 1:1) vertreten. Randbedingungen wie Druckwerte und Temperaturen werden während real ablaufenden Abscheidungen gemessen und für die Berechnungen verwendet. Weiterhin werden Materialeigenschaften (z.B. Wärmeleitfähigkeit) von Substrat und Reaktionskammer definiert. Ausgegangen wird bei der Simulation von einem Basisdruck von 7×10^{-2} mbar am Ausgang der Reaktionskammer. Bei geschlossenem Precursorventil sind die Druckwerte am Kammerein- und am Kammerauslass identisch. Bei geöffnetem

Precursorventil wird mit einem Druck von $1,1 \times 10^{-1}$ mbar am Kammereinlass gerechnet. Nach Definition aus Kapitel 3.4.8. entspricht dieser Wert einem Precursorfluss Δp_p von $0,4 \times 10^{-1}$ mbar. Darüber hinaus werden höhere Druckwerte, d.h. ein stärkerer Precursorfluss, simuliert. Die Temperatur des Substratträgers aus Graphit liegt konstant bei 430 °C. In Tabelle 8 sind die Randbedingungen zur Simulation des Strömungsverlaufes im CVD-Prozess übersichtlich dargestellt. Chemische Reaktionen auf der Substratoberfläche werden bei den Strömungssimulationen nicht berücksichtigt.

Tabelle 8: Randbedingungen für die Simulation des Strömungsverlaufes bei der CVD

Parameter	Wert
Gaszusammensetzung (Precursor) am Kammerein/auslass	Butan:Ethan (50:50 Vol%)
Druck am Precursor (Kammereinlass)	$1,1 \times 10^{-1}$ mbar bis $3,5 \times 10^{-1}$ mbar
T (Wärmequelle: Graphitblock)	430 °C (konstant)
T (Precursorgas)	27 °C
Umgebungstemperatur	30 °C
Wände (Glas) wärmeleitend	1,2 W/mK
Sockel (Edelstahl) wärmeleitend	15 W/mK
Substrat (Silizium) wärmeleitend	150 W/mK
Druck am Kammerauslass	7×10^{-1} mbar (konstant)

4. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

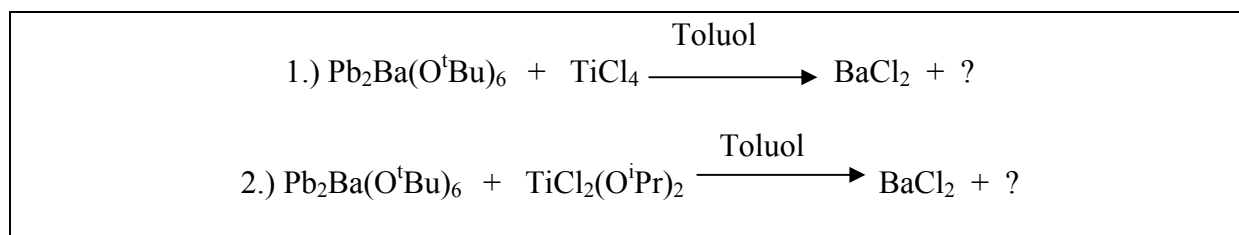
4.1. Synthese und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

In diesem Kapitel werden $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ und $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, eine in der Literatur bisher unbekannte Ausgangsverbindung, dargestellt und mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und der NMR-Spektroskopie charakterisiert.

4.1.1. Synthese und Charakterisierung von $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$

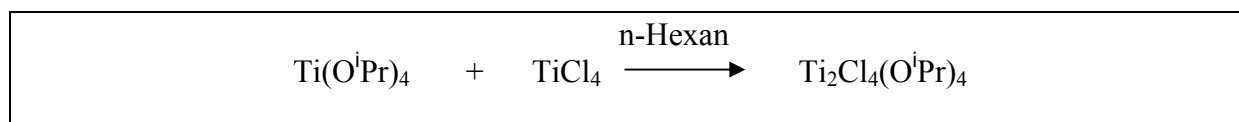
4.1.1.1. Synthese von $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Die Idee zur Synthese von $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ und $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ist auf den in Kapitel 3.1.3.9. beschriebenen Ansatz für die Synthese eines Single-Source-Precursors zur Abscheidung von PbTiO_3 zurückzuführen:



Zunächst wurde demnach mit TiCl_4 gearbeitet. Bei der Reaktion mit $\text{Pb}_2\text{Ba}(\text{O}^t\text{Bu})_6$, synthetisiert nach Veith et al. [106], kam es zwar zum Ausfall eines Feststoffes (BaCl_2), weitere Produkte konnten jedoch nicht aus der Reaktionslösung isoliert werden. Damit die Salzeliminierungsreaktion stöchiometrisch abläuft, sollten daher zwei der Chloratome des TiCl_4 durch iso-Propoxy-Gruppen substituiert werden.

$\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ entsteht durch Umsetzung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit TiCl_4 . Die Reaktion ist auch in der Literatur [84] beschrieben.



Nach Mischen der Edukte $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ und TiCl_4 im Verhältnis 1:1 in n-Hexan kommt es zu einer starken Erwärmung des Reaktionsgemisches. Es entsteht eine leicht gelbe Lösung. Bei langsamer Abkühlung der Reaktionslösung kommt es nach etwa 30 Minuten zum Ausfall des

Produktes $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$. Dieses lässt sich zur Aufreinigung in n-Hexan rekristallisieren und die gewonnenen Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse isolieren.

4.1.1.2. Strukturbestimmung von $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Eine abschließende Literaturrecherche nach Vollendung der vorliegenden Arbeit führte zu dem Ergebnis, dass auch T. J. Boyle et al. [84] die Struktur zwischenzeitlich aufklären konnten. Trotzdem wird das Ergebnis der eigenen Strukturanalyse an dieser Stelle vorgestellt. In Abbildung 4.1 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse dargestellt. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für die Verbindung $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ die Raumgruppe $P2(1)/c$ im monoklinen Kristallsystem. Das $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ – Molekül liegt im Festkörper als zentrosymmetrisches Dimer vor. Der zentrale Ti-O-Vierring zeigt mit Ti-O-Bindungslängen von 1,873 Å und 2,157 Å den deutlichen Unterschied zwischen der eher kovalenten und der koordinativen Bindung. Die Koordinationsfigur am Titan kann als trigonale Bipyramide angesehen werden, wobei die äquatoriale Ebene in Richtung der tetragonalen Koordination verzerrt ist. In dieser Ebene liegen die beiden Chloratome mit erwartungsgemäßen Abständen. Die Bindung zu O(1) ist durch die zusätzliche Koordination deutlich verlängert. Der Abstand zu O(2) ist typisch für eine Ti-O-Bindung.

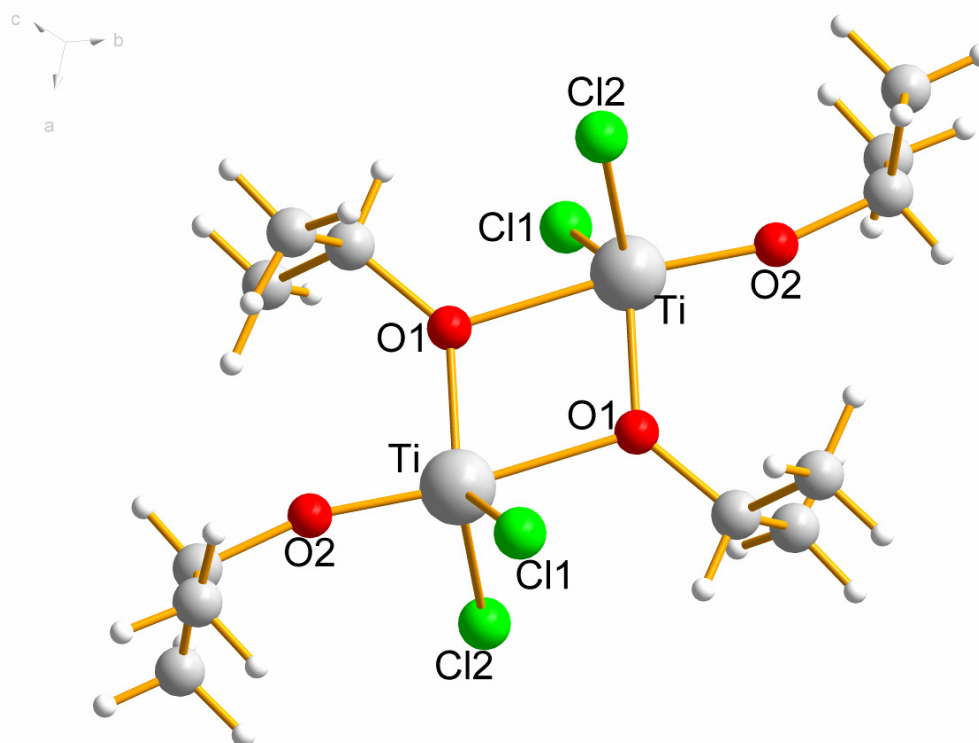


Abbildung 4.1: Molekülstruktur von $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Damit ergibt sich in der axialen Richtung eine starke Asymmetrie der Koordinationsfigur. Der Zulässigkeitsfaktor der erhaltenen Struktur erreicht einen Wert von $R1 = 0,0278$. Die Daten zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 9 und im Anhang.

Tabelle 9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Ti_2Cl_4(O^iPr)_4$

Identifizierungscode	sh2665
Summenformel	C12 H28 Cl4 O4 Ti2
Molmasse	473.94
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Gitterkonstanten	a = 8.8145(6) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 8.0926(5) Å $\beta = 91.067(3)^\circ$
	c = 15.2323(10) Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1086.37(12) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2
Röntgenographische Dichte	1.449 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.237 mm ⁻¹
F (000)	488
Kristallgröße	0.50 x 0.34 x 0.25 mm ³
Gemessener Theta-Bereich	2.31 to 36.80°
Indexbereich	-14<=h<=14,-13<=k<=13,-25<=l<=25
Anzahl gemessener Reflexe	48802
Unabhängige Reflexe	5401 [R(int) = 0.0392]
Datenvollständigkeit bis Theta = 36,80°	99.1 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints /Parameter	5401 / 0 / 156
Goodness-of-fit on F2	1.065
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0635
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0690
Restelektronendichte	0.474 and -0.318 e.Å ⁻³

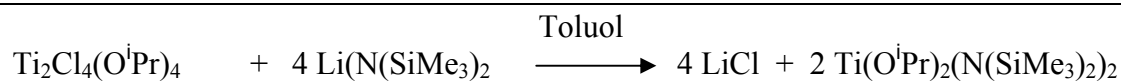
4.1.1.3. NMR-Spektroskopische Untersuchung von $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Das ^1H -NMR-Spektrum in Toluol (C_6D_6) zeigt bei Raumtemperatur ein Doublett bei 1,03 ppm und ein Multiplett bei 4,34 ppm, welche den Protonen der iso-Propoxy-Gruppen am Titanatom zuzuordnen sind. Auch in den Hoch- und Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren findet sich, wie auch in der Literatur [84] beschrieben, nur ein einzelner Satz von Resonanzen für die iso-Propoxy-Gruppen. Dies lässt darauf schließen, dass das Molekül in Toluol als Monomer vorliegt.

4.1.2. Synthese und Charakterisierung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$

4.1.2.1. Synthese von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$

Indem $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit vier Äquivalenten $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ umgesetzt wurde, sollte die Möglichkeit geschaffen werden, Single-Source-Precursoren mit zwei Ligandentypen (z.B. iso-Propoxy- und tert. Butoxygruppen) zu synthetisieren, um so die Stabilität und die Flüchtigkeit der Precursoren zu beeinflussen.



Bei der Salzeliminierungsreaktion kommt es unter starker Erwärmung zunächst zu einer Gelbfärbung des Reaktionsgemisches. Die Lösung wird 48 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei es zur Bildung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ und zum Ausfall von LiCl kommt. Nach abfiltrieren des ausgefallenen LiCl kristallisiert das farblose Produkt $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ während des Einengens in Toluol aus. Zur Reinigung lässt sich das Produkt bei 140 °C und 0,01 mbar sublimieren oder in Toluol oder n-Hexan rekristallisieren. Die Produktausbeute liegt hier bei 84,5 %.

4.1.2.2. Strukturbestimmung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für die Verbindung $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ die Raumgruppe $\text{C}2/c$ im monoklinen Kristallsystem. Die Verbindung liegt im Festkörper, wie die Strukturbestimmung ergibt, als Monomer vor (Abbildung 4.2). Dies ist aufgrund der voluminösen terminalen Kohlenwasserstoffgruppen nicht verwunderlich. Das Molekül besetzt mit dem Titanatom die zweizählige Achse der Raumgruppe. Weitere mögliche Symmetrieelemente sind durch die Verzerrung der

tetraedrischen Umgebung nicht vorhanden. Die Bindungswinkel sind gemäß der Raumerfüllung der Liganden aufgeweitet (N-Ti-N: $118,38(7)^\circ$). Der Winkel N-Ti-O ist mit $104,84(5)$ leicht zugespitzt, während die übrigen zwei fast idealen Tetraederwinkeln entsprechen. Der Zulässigkeitsfaktor der erhaltenen Struktur erreicht einen Wert von $R1 = 0,0250$. Die Daten zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 10 und im Anhang.

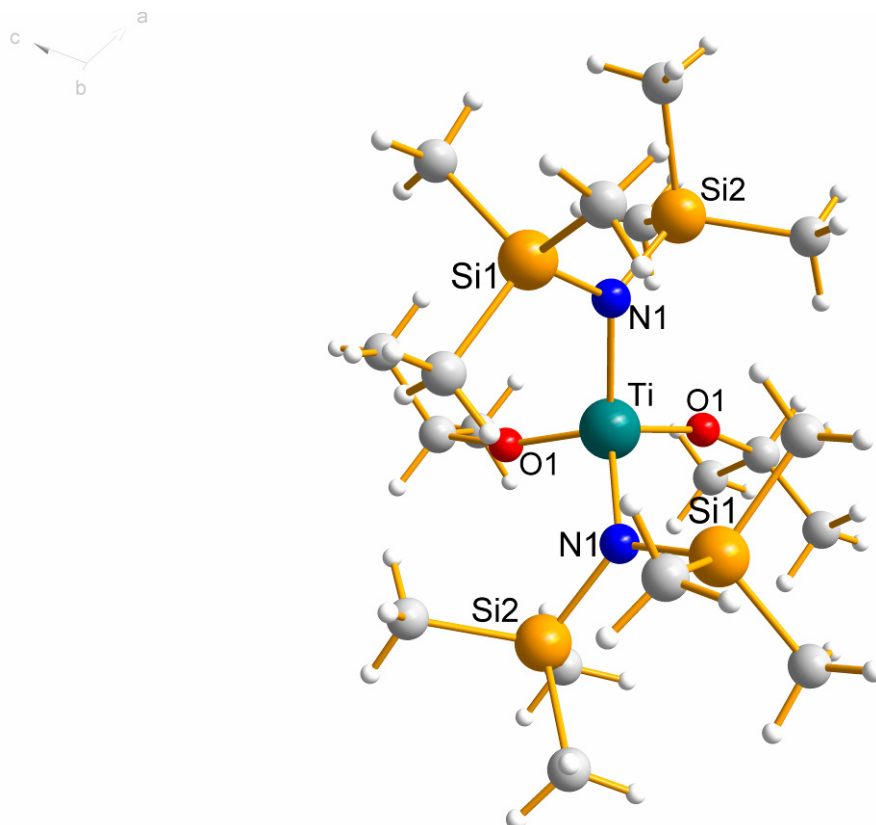


Abbildung 4.2: Molekülstruktur von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$

Tabelle 10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$

Identifizierungscode	Sh2711
Summenformel	$\text{C}_{18} \text{H}_{50} \text{N}_2 \text{O}_2 \text{Si}_4 \text{Ti}$
Molmasse	486,86
Temperatur	150(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten	$a = 17.0245(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.1268(11) \text{ \AA}$ $\beta = 116.800(4)^\circ$
	$c = 18.8322(16) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Zellvolumen	2906.5(4) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Röntgenographische Dichte	1.113 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.474 mm ⁻¹
F (000)	1064
Kristallgröße	0.60 x 0.45 x 0.32 mm ³
Gemessener Theta-Bereich	2.41 to 27.19°
Indexbereich	-15<=h<=21,-12<=k<=12,-24<=l<=24
Anzahl gemessener Reflexe	13267
Unabhängige Reflexe	3030 [R(int) = 0.0163]
Datenvollständigkeit bis Theta = 27.19°	93.5 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints /Parameter	3030 / 0 / 131
Goodness-of-fit on F2	1.115
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0636
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0688
Restelektronendichte	0.286 and -0.197 e.Å ⁻³

4.1.2.3. NMR-Spektroskopische Untersuchung von Ti(OⁱPr)₂(N(SiMe₃)₂)₂

Das ¹H-NMR in Toluol (C₆D₆) zeigt bei Raumtemperatur ein Doublett bei 1,22 ppm, welches den iso-Propoxy-Gruppen am Titan zuzuordnen ist und ein Singulett bei 0,37 ppm, welches den Hexamethyldisilazangruppen zugeordnet werden kann. Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich Singuletts bei 5,81 ppm, 26,35 ppm und 67,81 ppm, welche den Methylgruppen am Silizium und den iso-Propoxygruppen am Titanatom zugeordnet werden können. Die Untersuchung stützt demnach den Befund der Einkristallröntgenstrukturanalyse.

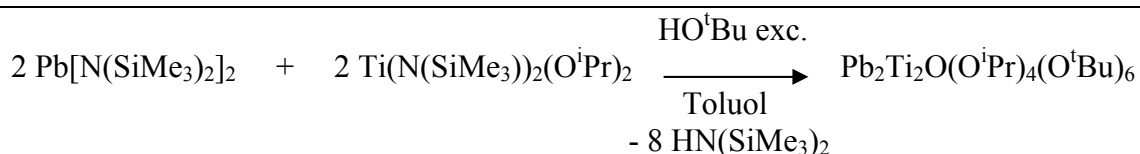
4.2. Synthese und Charakterisierung der PZT-Single-Source-Precursoren

In diesem Kapitel werden die für die chemische Gasphasenabscheidung von PZT hergestellten Single-Source-Precursoren dargestellt und mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und der magnetischen Kernresonanzspektroskopie (NMR) charakterisiert. Um die Molekülstrukturen übersichtlich darstellen zu können, wurden die H-Atome ausgeblendet.

4.2.1. Synthese und Charakterisierung von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$

4.2.1.1. Synthese von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$

Um den $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$ -Single-Source-Precursor mit iso-Propoxy- und tert.Butoxy-Liganden zu synthetisieren, wurde $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $\text{Ti}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{O}^i\text{Pr})_2$ im Verhältnis 1:1 umgesetzt.



Nach der vollständigen Zugabe von $\text{Ti}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{O}^i\text{Pr})_2$ zum in Toluol gelösten $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ist ein Farbwechsel der Reaktionslösung von orange nach gelb zu beobachten. Nach Zutropfen von tert.Butanol im Überschuss wird die Lösung farblos. Während das Reaktionsgemisch 40 Stunden bei 115 °C unter Rückfluss gekocht wird, fällt elementares Blei in Form eines schwarzen Niederschlages aus. Das Blei wird abfiltriert und aus der verbleibenden Lösung das Lösemittel (Toluol) und das Nebenprodukt (Hexamethylsilazan) in eine Kühlfalle überkondensiert. Im Reaktionskolben bleibt ein grünliches Öl zurück. Nach Zugabe von Isopropanol kristallisiert das Produkt $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$ in Form von kleinen farblosen Kristallen aus.

4.2.1.2. Strukturbestimmung von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$

Von Verbindung $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$ konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse verwendet wurden. Wie sich dabei herausstellte, handelt es sich um die 1995 von L. Hubert-Pfalzgraf in [70] beschriebene Verbindung. Im vorliegenden Fall ist die Festkörperpackung etwas anders, woraus sich eine andere Elementarzelle ergibt. Leider war die Qualität der Kristalle nicht ausreichend, um eine befriedigende Verfeinerung zu

erreichen. Das Molekül kann aber zweifelsfrei als das schon bekannte identifiziert werden, mit der auch dort beschriebenen Fehlordnung der Bleiatome. Auch das aus den Gitterkonstanten bestimmte Molvolumen ist identisch mit der bereits bekannten Verbindung. Die Daten zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 11 und im Anhang.

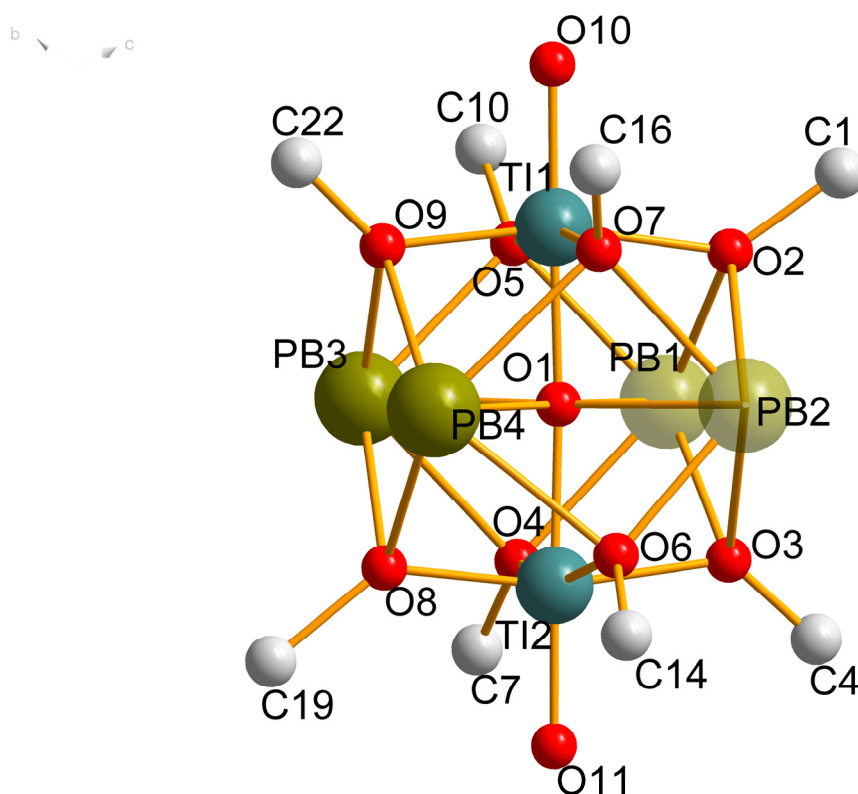


Abbildung 4.3: Molekülstruktur von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$

Tabelle 11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$

Identifizierungscode	sh2674
Summenformel	$\text{C}_{36} \text{H}_{84} \text{O}_{12} \text{Pb}_4 \text{Ti}_2$
Molmasse	1633.59
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 10(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 112.67^\circ$
	$b = 18.514 \text{ \AA}$ $\beta = 95.50^\circ$
	$c = 18.590 \text{ \AA}$ $\gamma = 93.03^\circ$

Zellvolumen	3228(629) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	3
Röntgenographische Dichte	2.521 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	15.999 mm ⁻¹
F (000)	2304
Kristallgröße	0.2 x 0.33 x 0.5 mm ³
Gemessener Theta-Bereich	1.20 to 27.40°
Indexbereich	-13<=h<=13, -23<=k<=23, -23<=l<=23
Anzahl gemessener Reflexe	111585
Unabhängige Reflexe	111585 [R(int) = 0.0000]
Datenvollständigkeit bis Theta = 27.40°	98.0 %
Absorptionskorrektur	None
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints /Parameter	111585 / 0 / 195
Goodness-of-fit on F2	2.243
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1814, wR2 = 0.4403
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.2820, wR2 = 0.4646
Restelektronendichte	8.865 and -6.689 e.Å ⁻³

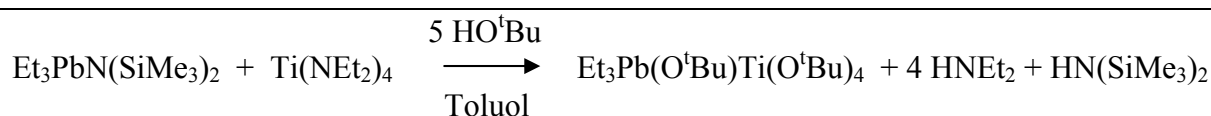
4.2.1.3. NMR-Spektroskopische Untersuchung von Pb₂Ti₂O(OⁱPr)₄(O^tBu)₆

Bei der Strukturanalyse (Abbildung 4.3) konnten die Liganden nicht eindeutig identifiziert werden. Lediglich im NMR-Spektrum ist festzustellen, dass es sich hierbei sowohl um tert.-Butoxy-, als auch iso-Propoxygruppen handeln muss. Im ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ist ein Singulett bei 1,34 ppm zu beobachten, welches den tert.-Butoxygruppen zugeordnet werden kann. Es sind zwei Sätze von Resonanzen für die iso-Propoxy-Gruppen auszumachen. Die beiden Doublets liegen teilweise übereinander mit Schwerpunkten bei 1,25 ppm und 1,18 ppm. Die Multipletts überlagern sich ebenfalls mit Schwerpunkten bei 4,50 ppm und 5,01 ppm.

4.2.2. Synthese und Charakterisierung von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

4.2.2.1. Synthese von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Bei der Synthese des Single-Source-Precursors $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ wurde von der Blei(IV)-Verbindung $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ ausgegangen. Diese wurde mit einem Äquivalent $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ umgesetzt.



Nach Mischen der in Toluol gelösten Ausgangsverbindungen $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ wird tert. Butanol im Überschuss zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich hierbei und zeigt eine Farbänderung von orange nach farblos. Nachdem die Reaktionslösung 30 Minuten gerührt wurde, konnten in den NMR-Spektren sowohl die Nebenprodukte, die Edukte und das Produkt nachgewiesen werden. Auch nachdem die Reaktionslösung mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht wurde, zeigten die NMR-Spektren keine Veränderung. Um das entstandene Gleichgewicht auf die rechte Seite der Reaktionsgleichung zu verlagern, wurden die Nebenprodukte Diethylamin und Hexamethyldisilazan unter starkem Unterdruck und leichter Erhitzung in eine Kühlfalle überkondensiert und das verbleibende Reaktionsgemisch erneut in Toluol gelöst. Nach Zugabe eines Überschusses an tert. Butanol und 30 Minuten rühren, sind in den NMR-Spektren keine Eduktpeaks mehr nachzuweisen. Die Nebenprodukte und das überschüssige Lösemittel werden abkondensiert. Zurück bleibt ein gelbes Öl, welches bei 30 °C und 0,01 mbar zur Aufreinigung destilliert wird. Das Produkt $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ist eine klare Flüssigkeit. Versuche, das Produkt zu kristallisieren, blieben erfolglos. Bei der Röntgenstrukturanalyse konnten lediglich kristallisierte Zerfallsprodukte nachgewiesen werden. Überdies konnte im Rahmen der Untersuchungen erstmals die Struktur von $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ in der Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Die Produktausbeute lag bei dieser Reaktion bei 85,9 %.

4.2.2.2. NMR-Spektroskopische Untersuchung von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) sind zwei Singulett bei 1,33 ppm und 1,28 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 4:1 zu sehen, welche den tert.-Butoxygruppen am Titanatom und am Bleiatom zuzuordnen sind. Die Resonanzen der Ethylgruppen am Blei erstrecken sich über einen Bereich von 1,00 ppm bis 2,00 ppm, wobei die Zentren dieser Multipletts bei 1,45 ppm (Triplet) und 1,63 ppm (Quartett) liegen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Toluol, C_6D_6 , Abbildung 4.6) zeigt bei Raumtemperatur zwei Singulets bei 34,89 ppm und bei 32,41 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 1:4.

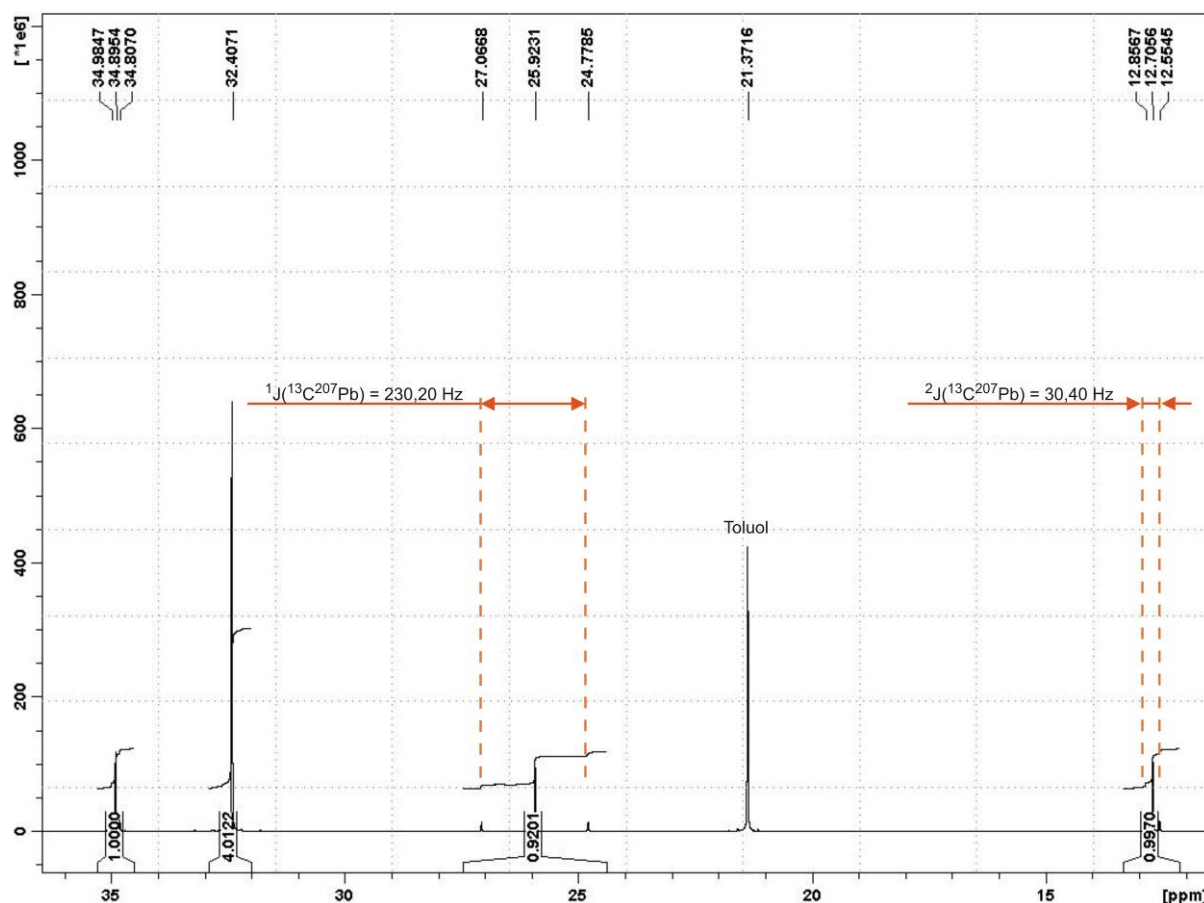


Abbildung 4.4: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ in Toluol (C_6D_6)

Ersteres kann aufgrund der Satelliten aus der ^3J -Kopplung mit dem Bleiatom ^{207}Pb ($^3\text{J} (^{13}\text{C}, ^{207}\text{Pb}) = 17,88 \text{ Hz}$) den primären Kohlenstoffatomen der tert.-Butoxygruppe am Bleiatom zugeordnet werden. Das zweite Singulett wird von den primären Kohlenstoffatomen der vier tert.-Butoxygruppen am Titanatom verursacht. Weiterhin sind Singulets bei 25,92 ppm und 12,71 ppm zu sehen, welchen den Ethyl-Gruppen am Bleiatom zugeordnet werden können. Bei diesen Resonanzen finden sich Satelliten aus der ^2J -Kopplung ($^2\text{J} (^{13}\text{C}, ^{207}\text{Pb}) = 230,2 \text{ Hz}$) und der ^1J -Kopplung ($^1\text{J} (^{13}\text{C}, ^{207}\text{Pb}) = 30,4 \text{ Hz}$) mit dem Bleiatom (^{207}Pb). Die quarternären Kohlenstoffatome der tert.-Butoxygruppen am Titan verursachen überdies einen Peak bei 79,94 ppm. Ein Peak bei 70,68 ppm wird vom quarternären Kohlenstoffatom an der tert.-Butoxygruppe des Blei verursacht. Auch bei dieser Resonanz finden sich Satelliten aus der ^2J -Kopplung mit dem Bleiatom ($^2\text{J} (^{13}\text{C}, ^{207}\text{Pb}) = 44,36 \text{ Hz}$).

In Abbildung 4.5 ist ein auf den NMR-Daten beruhendes Modell der synthetisierten Verbindung vereinfacht dargestellt. Demnach kommt es nach Alkohololyse der Ausgangsverbin-

dungen zu einer koordinativen Bindung zwischen den freien Elektronen am Sauerstoffatom der tert.-Butoxygruppe des Bleiatoms und dem Titanatom. Es ist anzunehmen, dass es darüber hinaus zu koordinativen Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronen der Sauerstoffatome der tert.-Butoxygruppen des Titanatoms mit dem Bleiatom kommt (siehe hierzu auch Kapitel 4.2.3.2.). Demnach koexistieren die in Abbildung 4.5 dargestellten Strukturen. Das Modell wird durch die Befunde der Elementaranalyse (Abschnitt 3.1.3.6.) gestützt.

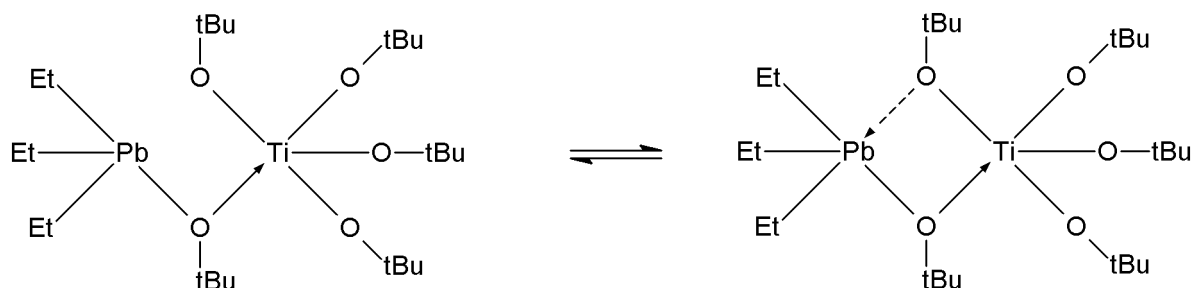
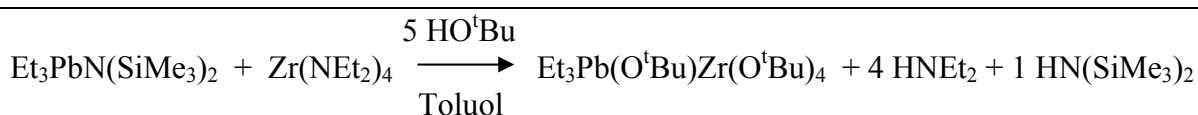


Abbildung 4.5: Auf NMR-Daten beruhendes Modell für den $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ -Single-Source-Precursor

4.2.3. Synthese und Charakterisierung von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

4.2.3.1. Synthese von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Analog zur Synthese des Single-Source-Precursors $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ wurde auch bei der Synthese von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ von der Blei(IV)-Verbindung $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ ausgegangen. Diese wurde mit dem Amin $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ im Verhältnis 1:1 umgesetzt.



Nach Mischen der in Toluol gelösten Ausgangsverbindungen $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ wird tert.-Butanol im Überschuss zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich hierbei und zeigt eine Farbänderung von orange nach farblos. Nachdem die Reaktionslösung 30 Minuten gerührt wurde, konnten auch hier in den NMR-Spektren sowohl die Nebenprodukte, die Edukte und das Produkt nachgewiesen werden. Auch nachdem die Reaktionslösung mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht wurde, zeigten die NMR-Spektren keine Veränderung. Um das entstandene Gleichgewicht auf die rechte Seite der Reaktionsgleichung zu verlagern, wurden die Nebenprodukte Diethylamin und Hexamethyldisilazan unter starkem Unterdruck und leichter Erhitzung in eine Kühlfalle überkondensiert und das verbleibende Reaktionsgemisch erneut in Toluol gelöst. Nach Zugabe eines Überschusses an tert.-Butanol

und 30 Minuten Rühren, sind in den NMR-Spektren keine Eduktpeaks mehr nachzuweisen. Die Nebenprodukte und das überschüssige Lösemittel werden abkondensiert. Zurück bleibt ein gelbes Öl, welches bei 30 °C und 0,01 mbar zur Aufreinigung destilliert wird. Das Destillat $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ist eine klare viskose Flüssigkeit. Bei -4 °C bildet diese Flüssigkeit einen amorphen Feststoff. Eine Kristallisation war auch nach mehreren Ansätzen erfolglos. Die Ausbeute lag hier bei 85,8 %.

4.2.3.2. NMR-Spektroskopische Untersuchung von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) sind zwei übereinander liegende Singulets bei 1,37 ppm zu sehen, welche den tert.-Butoxygruppen am Zirkon- und am Bleiatom zuzuordnen sind. Die zu erwartenden Multipletts (Triplet, Quartett) der Ethylgruppen am Bleiatom sind über einen Bereich von 1,00 ppm bis 2,00 ppm verteilt, wobei deren Schwerpunkte bei 1,45 ppm und 1,63 ppm liegen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (in D_8 -Toluol, Abbildung 4.6) zeigt bei Raumtemperatur zwei verbreiterte Singulets bei 34,76 ppm und bei 33,01 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 1:4.

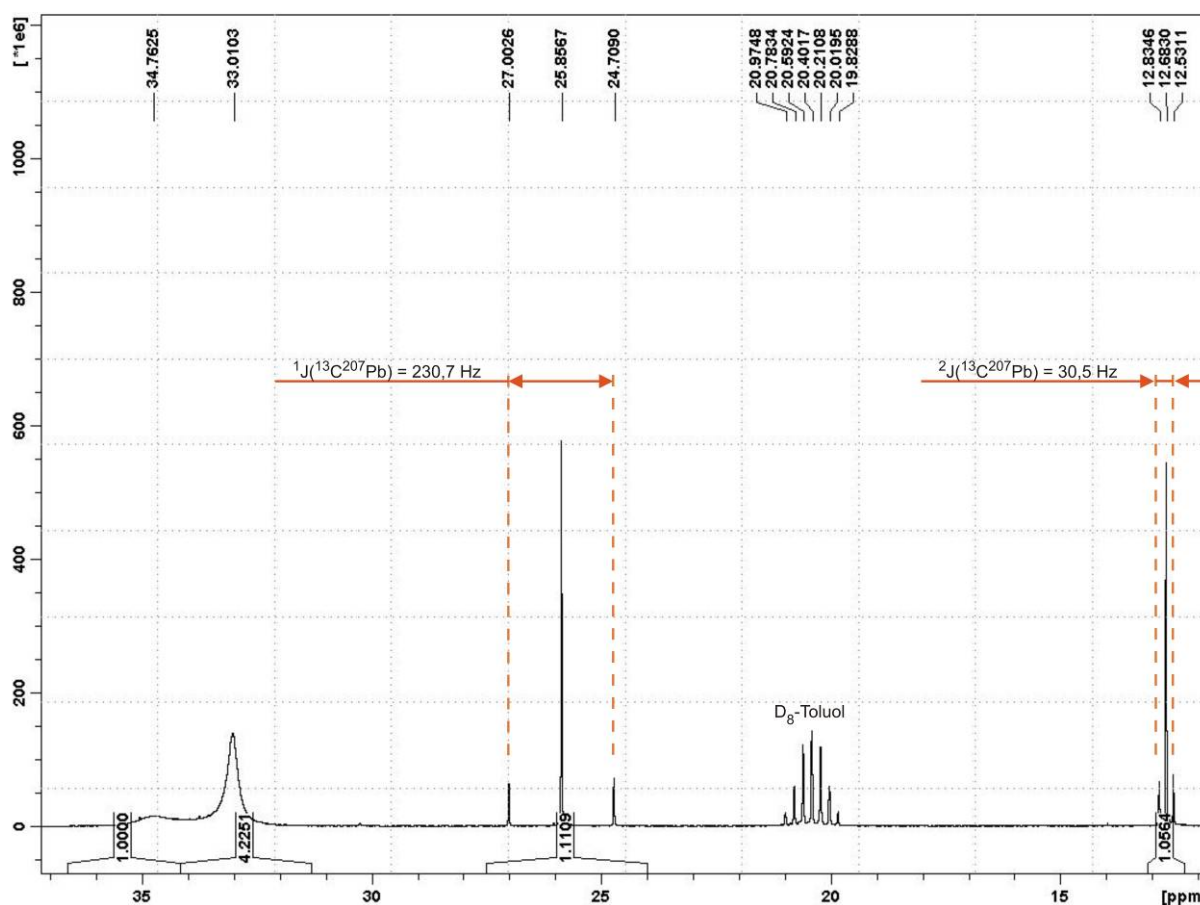


Abbildung 4.6: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ in D_8 -Toluol

Ersteres kann den primären Kohlenstoffatomen der tert.-Butoxygruppe am Bleiatom zugeordnet werden. Das zweite Singulett wird von den primären Kohlenstoffatomen der vier tert.-Butoxygruppen am Zirkonatom verursacht. Weiterhin sind Singuletts bei 25,86 ppm und 12,68 ppm zu sehen, welche den Ethyl-Gruppen am Bleiatom zugeordnet werden können. Bei diesen Resonanzen finden sich Satelliten aus der 2J -Kopplung ($^2J(^{13}\text{C}, ^{207}\text{Pb}) = 230,7 \text{ Hz}$) und der 1J -Kopplung ($^1J(^{13}\text{C}, ^{207}\text{Pb}) = 30,5 \text{ Hz}$) mit dem Bleiatom (^{207}Pb). Die quarternären Kohlenstoffatome der tert.-Butoxygruppen am Zirkon verursachen überdies ein verbreitertes Singulett bei 75,28 ppm. Der Peak der quarternären Kohlenstoffatome am Blei ist ebenfalls verbreitert und findet sich bei 70,69 ppm.

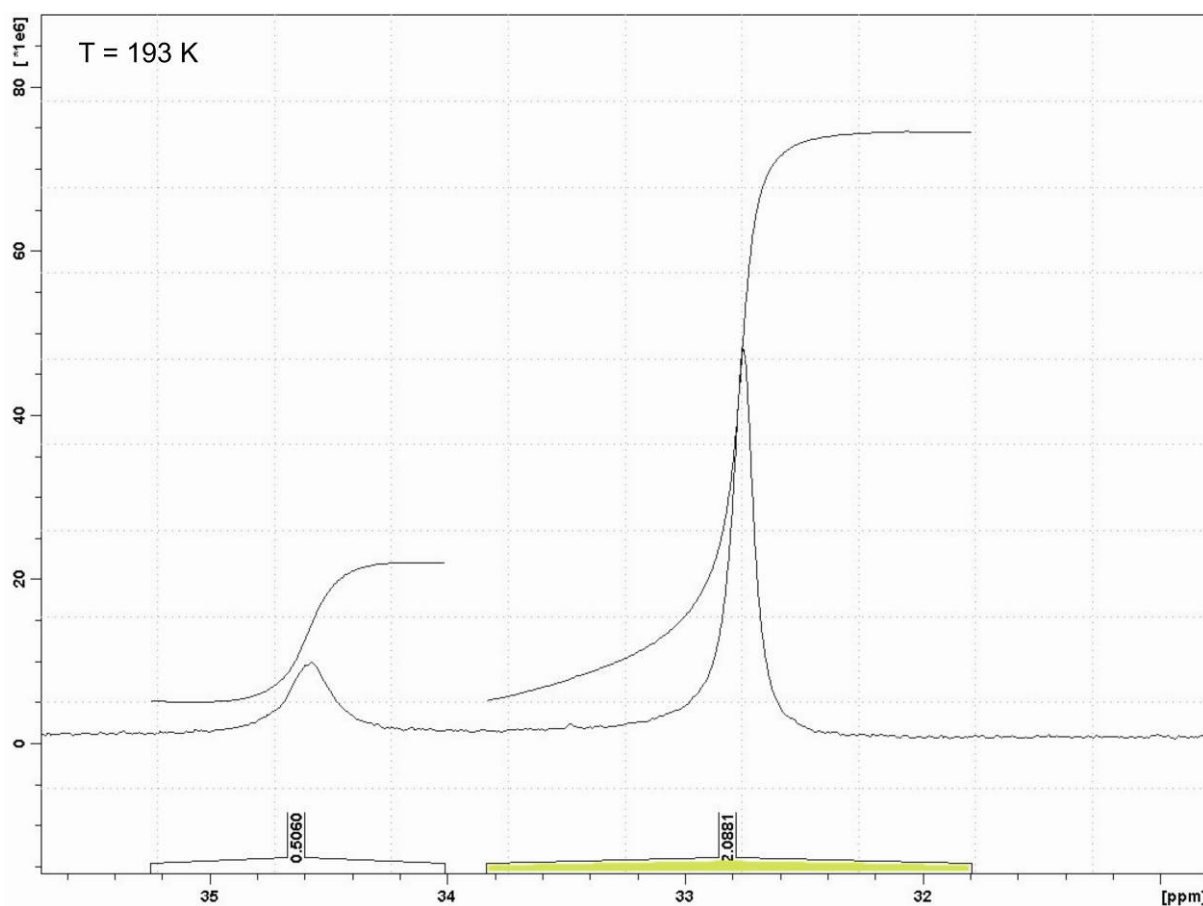


Abbildung 4.7: Ausschnitt aus dem Tieftemperatur-NMR (^{13}C) von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Im Tieftemperatur- ^{13}C -Spektrum bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ fällt auf, dass die Singuletts der primären Kohlenstoffatome der tert.Butoxygruppen mit fallender Temperatur deutlich schärfer werden (Abbildung 4.7). In Abbildung 4.8 ist ein Ausschnitt der ^{13}C -NMR-Spektren, aufgenommen über einen Temperaturbereich von 193 K bis 363 K, dargestellt. Es fällt auf, dass die tert.Butoxy-Peaks auch bei zunehmender Temperatur etwas schärfer werden. Es existiert demnach ein Übergangsbereich zwischen 233 K und 293 K, in welchem es zu einer Verbreiterung der Peaks kommt. Ein solches Verhalten ist bei der Verbindung

$\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ nicht festzustellen. Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ mit denen von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, so lässt sich die Verbreiterung der Signale im Falle von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ auf die Wechselwirkung des Sauerstoffatoms der tert.-Butoxygruppen mit dem Bleiatom zurückzuführen. Das im Vergleich zum Titanatom weniger elektronegative Zirkonatom verstärkt die Koordination der Sauerstoffatome an das Bleiatom, wodurch die Rotationsbarriere um die Pb-O-Zr-Achse erhöht wird (Abbildung 4.5, Abbildung 4.8).

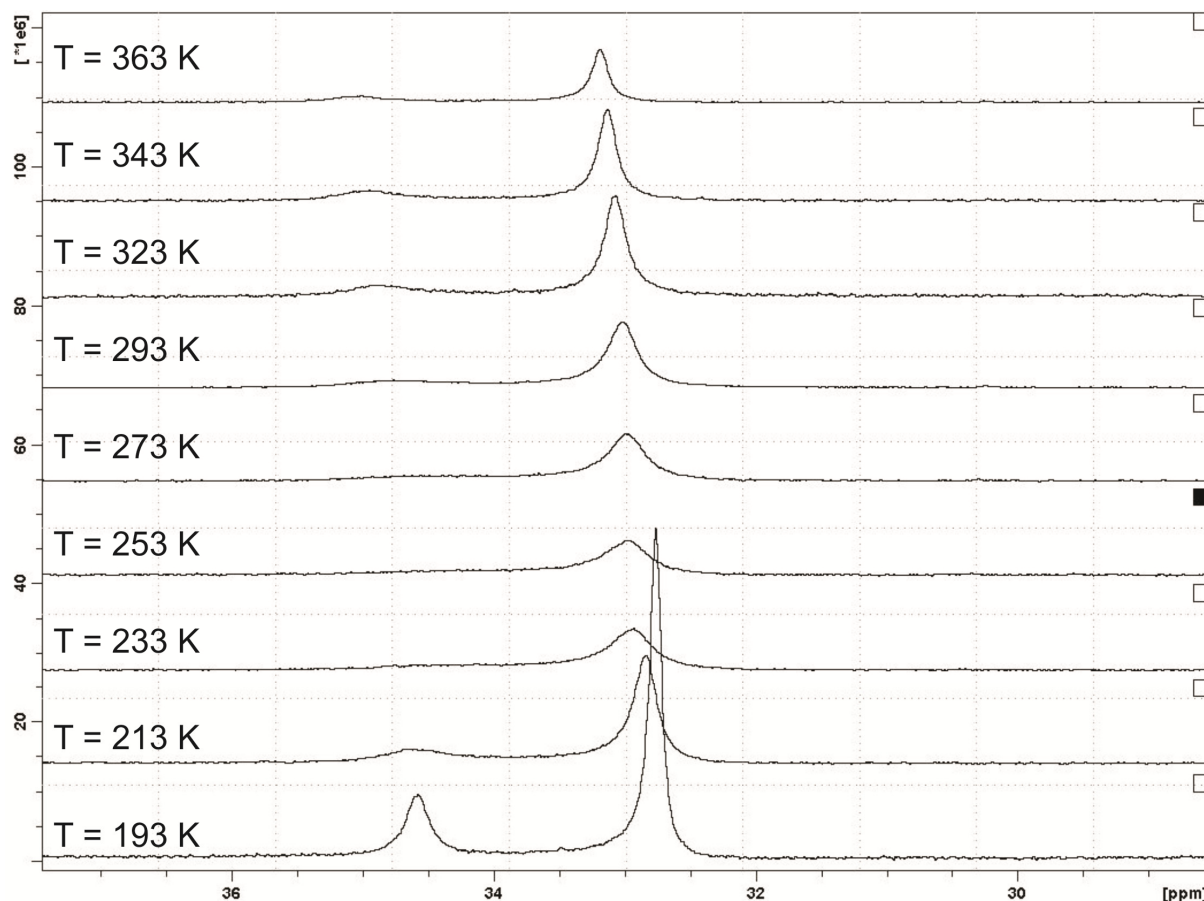


Abbildung 4.8: Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ im Temperaturbereich von 193 K bis 363 K

In Abbildung 4.9 ist ein auf den NMR-Daten beruhendes Modell der synthetisierten Verbindung vereinfacht dargestellt. Demnach kommt es nach Alkoholyse der Ausgangsverbindungen zu einer koordinativen Bindung zwischen den freien Elektronen am Sauerstoffatom der tert.-Butoxygruppe des Bleiatoms und dem Zirkonatom. Darüber hinaus koordinieren die freien Elektronen der Sauerstoffatome der tert.-Butoxygruppen des Zirkonatoms an das Bleiatom. Demnach koexistieren die in Abbildung 4.9 gezeigten Strukturen. Das Modell wird durch die Befunde der Elementaranalyse (Abschnitt 3.1.3.5.) gestützt.

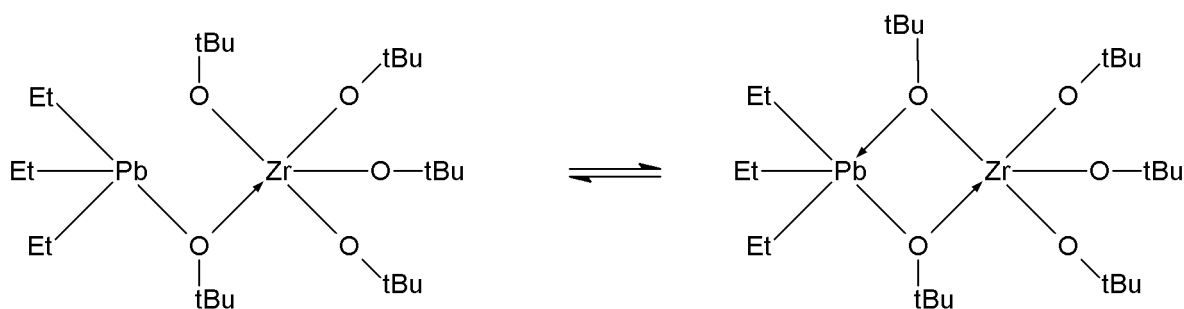
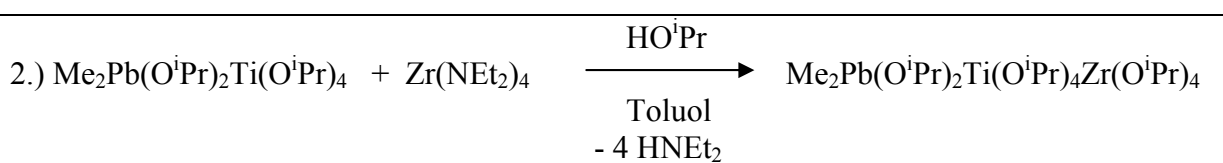
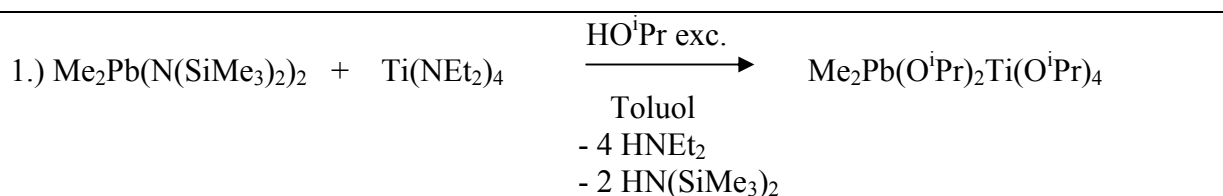


Abbildung 4.9: Auf NMR-Daten beruhendes Modell des $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ -Single-Source-Precursors

4.2.4. Synthese und Charakterisierung von $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$

4.2.4.1. Synthese von $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Agrund der positiven Erfahrungen mit Blei(IV)-Verbindungen, wurde bei der Synthese von $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ gearbeitet. Im Vergleich zu $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ besitzt das Bleiatom hier eine zusätzliche funktionelle Gruppe ($-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), so dass eine Anbindung sowohl eines Titanalkoxids als auch eines Zirkonalkoxids denkbar wäre.



Im ersten Reaktionsschritt wird zunächst ein Blei-Titan-Single-Source-Precursor synthetisiert. Die in Toluol gelösten Edukte werden gemischt und unter Rühren wird Isopropanol im Überschuss zugegeben. Hierbei wird die Lösung klar. Ähnlich wie bei der Synthese von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ und $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ muss das Gleichgewicht nach etwa 30 Minuten Rühren nach rechts verlagert werden, indem die Nebenprodukte Diethylamin und Hexamethyldisilazan in eine Kühlfalle überkondensiert werden und die verbliebene Lösung erneut in Toluol gelöst und ein Überschuss Isopropanol zugegeben wird. Die Reaktion zum Produkt $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ist nach weiteren 16 h Rühren abgeschlossen.

Im zweiten Reaktionsschritt wird das Produkt aus Reaktionsschritt 1 in Toluol und einem Überschuss Isopropanol gelöst. Es wird das Amin $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ zugetropft, wobei es zu einer starken Erhitzung des Reaktionsgemisches kommt. Nach 2 Stunden Rühren werden die Nebenprodukte und das Lösemittel abkondensiert. Es bleibt das Produkt, eine gelblich klare Flüssigkeit zurück. Die Ausbeute der gesamten Reaktion lag bei etwa 20 %. Dies ist mitunter auf die hohe Reaktivität der Verbindung zurückzuführen. Versuche, die Verbindung zu destillieren, führten zu einer Zersetzung unter Entstehung eines amorphen Feststoffes. Demnach erwies sich das Handling des Produktes als extrem schwierig, weshalb es bislang nur rudimentär charakterisiert werden konnte und bei den CVD-Versuchen nicht zum Einsatz kam.

4.2.4.2. NMR-Spektroskopische Untersuchung von $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Produkt, $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ein Singulett bei 0,93 ppm, welches den Methylgruppen am Blei zugeordnet werden kann. Ein Doublett bei 1,24 ppm deutet auf iso-Propoxy-Gruppen am Blei und zwei weitere Doubletts mit Peaks bei 1,45 ppm und 1,50 ppm auf die iso-Propoxy-Gruppen am Titanatom bzw. am Zirkonatom hin. Die Multipletts (Septetts) der iso-Propoxy-Gruppen überlagern sich mit Schwerpunkten zwischen 4,00 ppm und 4,90 ppm. Aufgrund der sehr geringen hergestellten Mengen kann an dieser Stelle jedoch keine abschließende Charakterisierung formuliert werden.

4.3. Vorversuche zur chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) der hergestellten Single-Source-Precursoren

Die bei der chemischen Gasphasenabscheidung der synthetisierten Single-Source-Precursoren abgeschiedenen Schichten werden zunächst mittels Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskop und energiedisperser Röntgenanalyse (EDX) hinsichtlich röntgenographischer Phase, Morphologie und Zusammensetzung untersucht. Der Umfang der Untersuchungen hängt hierbei in starkem Maße von den Ergebnissen der EDX-Analysen ab.

4.3.1. CVD von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$

Die REM-Aufnahmen der mit dem Single-Source-Precursor $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$ bei 500 °C abgeschiedenen Schichten zeigen zunächst ein säulenartiges Wachstum der Schicht (Abbildung 4.10, links) bei einer Schichtdicke von etwa 800 nm. Jedoch weist die Schicht laut EDX-Analyse keinerlei Spuren von Pb auf (Abbildung 4.10, rechts). Zu detektieren waren lediglich Titan und Sauerstoff. Der Silizium-Peak kann auf das verwendete Substrat, einen Silizium-Wafer, zurückgeführt werden.

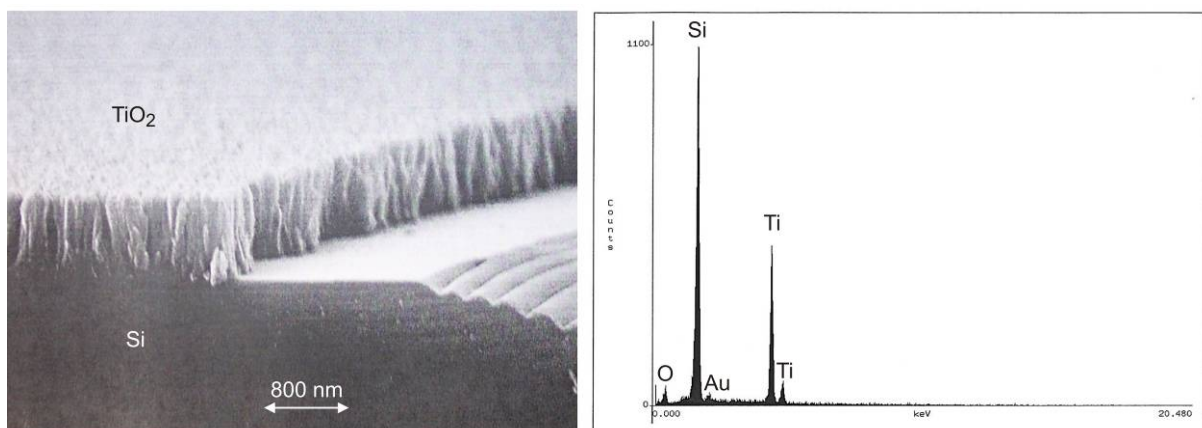


Abbildung 4.10: REM-Aufnahme einer Bruchkante der aus $\text{Pb}_2\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$ abgeschiedenen Schicht auf einem Silizium-Wafer (links) und zugehöriges EDX-Spektrum (rechts)

Da die Schicht bei der Präparation für das Rasterelektronenmikroskop mit Gold bedampft wurde, ist weiterhin ein Gold-Peak zu finden. Anhand der Röntgendiffraktometrie (Abbildung 4.11) konnte die Schicht eindeutig als TiO_2 -Schicht in der Anatas-Modifikation identifiziert werden. Demnach kommt es bei der chemischen Gasphasenabscheidung von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$ zu einem Zerfall des Precursors, wobei sich Blei- und Titanatome trennen.

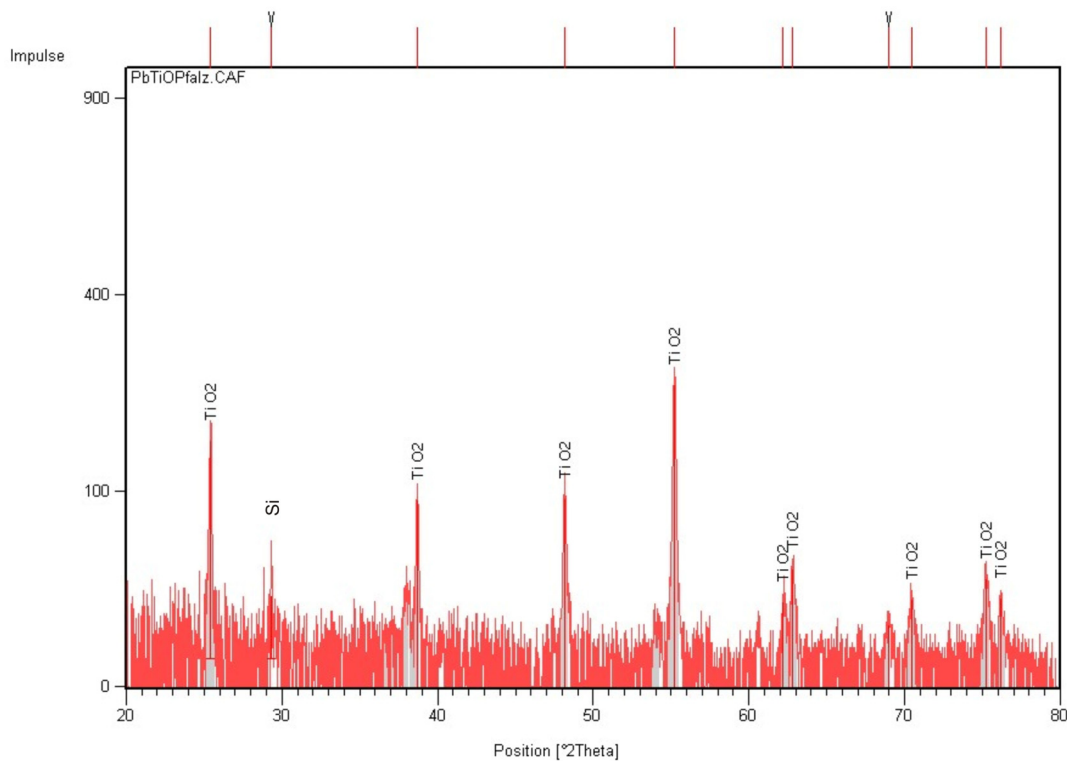


Abbildung 4.11: XRD-Analyse der aus $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$ abgeschiedenen Schicht, aufgebaut aus säulenartigen TiO_2 -Strukturen in der Anatas-Modifikation.

Der Titananteil lässt sich hierbei in die Gasphase überführen und scheidet sich auf dem Substrat in Form von TiO_2 ab. Für die klassische Gasphasenabscheidung von PbTiO_3 ist der Precursor somit nicht geeignet. Die Verwendung in auf Lösungen basierenden Schicht-erzeugungsmethoden, wie z.B. „liquid injection CVD“ oder dem Sol-Gel-Prozess, muss noch untersucht werden.

4.3.2. CVD von $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$

Nach der Abscheidung von $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$ bei 500 °C werden die Schichten im Raster-elektronenmikroskop und am Röntgendiffraktometer charakterisiert. Auch hier zeigen die REM-Aufnahmen ein gerichtetes Wachstum der 300 nm dicken Schicht (Abbildung 4.12, links). Im EDX-Spektrum lassen sich eindeutig sowohl Blei, als auch Zirkonium nachweisen. Daneben ist ein geringer Anteil Kohlenstoff sowie ein Silizium-Peak, welcher vom Substrat verursacht wird, zu sehen (Abbildung 4.12, rechts). Mittels Röntgendiffraktometrie lässt sich die Schicht als Phasengemisch von $\text{PbO} \cdot \text{Pb}$ und ZrO_2 identifizieren.

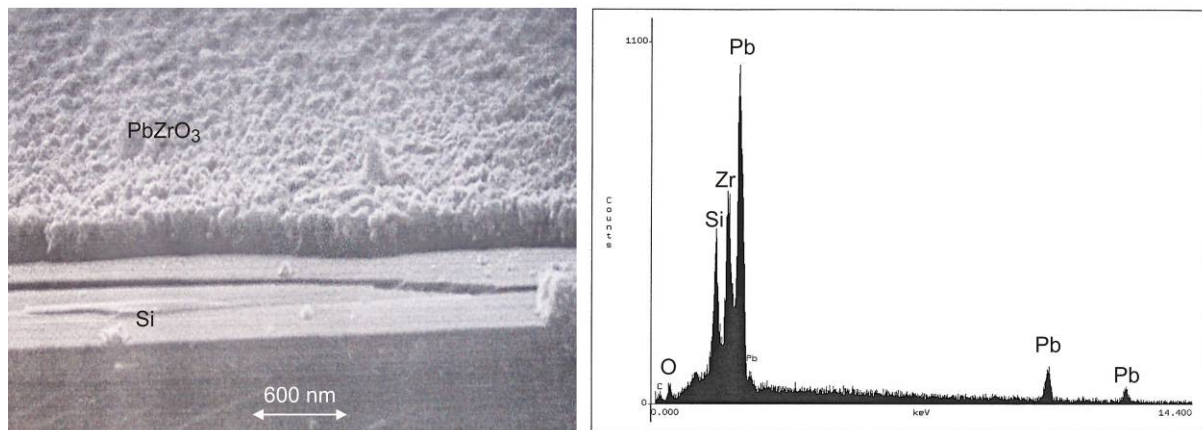


Abbildung 4.12: REM-Aufnahme der Bruchkante einer aus $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$ abgeschiedenen Schicht auf einem Silizium-Wafer (links) und zugehöriges EDX-Spektrum (rechts)

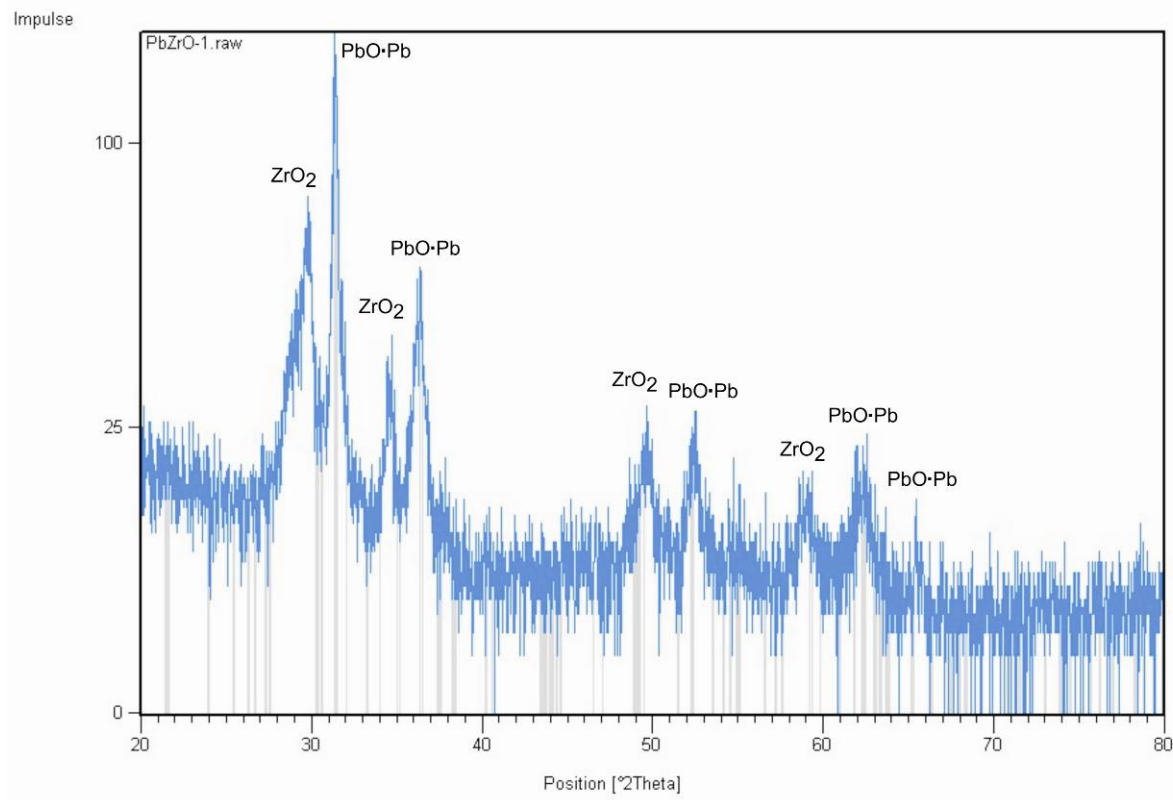


Abbildung 4.13: Röntgendiffraktogramm der aus $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$ abgeschiedenen Schicht

Die Schicht muss thermisch in die orthorhombische PbZrO_3 -Phase umgewandelt werden. Der Precursor ist demnach als Kandidat für die chemische Gasphasenabscheidung von PbZrO_3 geeignet.

4.3.3. CVD von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$

Die Abscheidung von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$ bei 500 °C führte zu identischen Ergebnissen wie die Abscheidung von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$. Im EDX-Spektrum (Abbildung 4.14, rechts)

konnte kein Blei nachgewiesen werden. Neben Titan und Sauerstoff kann lediglich Gold gefunden werden, mit welchem die Probe bei der Präparation für das Rasterelektronenmikroskop bedampft wurde.

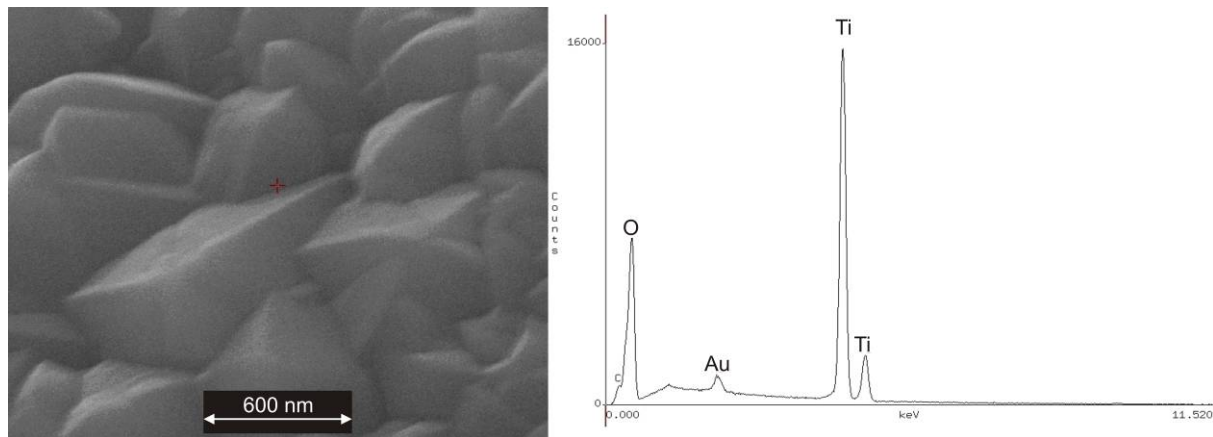


Abbildung 4.14: REM-Aufnahme der Titanoxid-Körner auf einem Silizium-Wafer (links) und zugehöriges EDX-Spektrum der abgeschiedenen Schicht (rechts)

Auf der linken Seite von Abbildung 4.14 ist eine Detailaufnahme der Titanoxidkörner zu sehen. Die Korngröße liegt bei etwa 600 nm. Da es auch hier zu einem Zerfall des Precursors während der Abscheidung kommt, eignet sich dieser nicht zur Abscheidung von PbTiO_3 .

4.3.4. CVD von $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$

Nach der chemischen Gaspahsenabscheidung von $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$ bei 350 °C lassen sich im EDX-Spektrum eindeutig sowohl Blei, als auch Zirkonium nachweisen. Daneben sind Kohlenstoff, Silizium und Sauerstoff auszumachen (Abbildung 4.15, rechts). Die Korngröße liegt zwischen 300 nm und 1 μm .

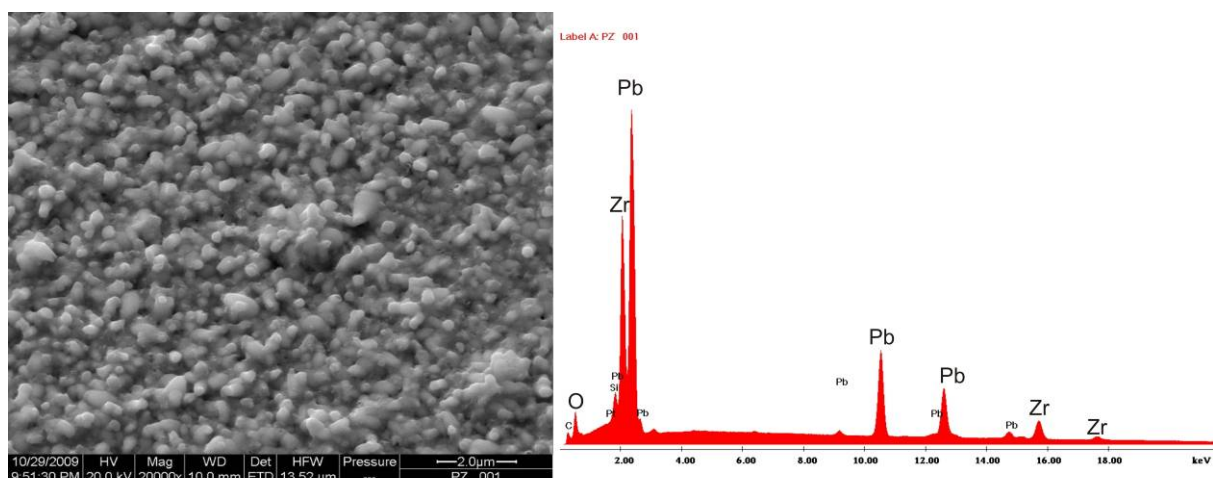


Abbildung 4.15: REM-Aufnahme der mittels des Precursors $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$ abgeschiedenen Schicht (links) und zugehöriges EDX-Spektrum (rechts)

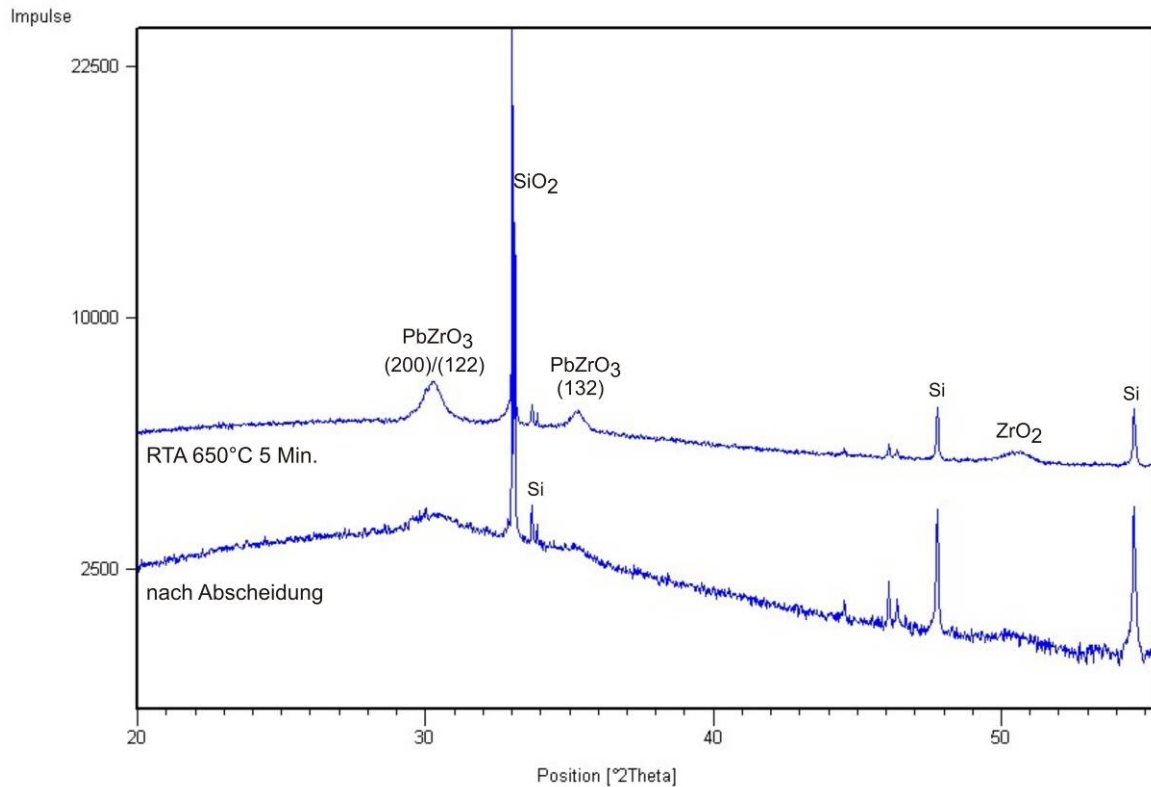


Abbildung 4.16: Röntgendiffraktogramme der aus $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$ abgeschiedenen Schicht vor (unten) und nach der thermischen Umwandlung (oben) in die orthorhombische PbZrO_3 -Phase im RTA-Ofen

Im Röntgendiffraktogramm (2θ) findet man nach der Abscheidung (Abbildung 4.16, unten) einen amorphen Bereich zwischen 25° und 33° . Breite Peaks bei $30,29^\circ$ und $35,30^\circ$ deuten auf einen feinkristallinen Anteil der orthorhombischen PbZrO_3 -Phase hin. Weiterhin sind Peaks von Silizium und Siliziumoxid zu sehen. Nach der thermischen Behandlung der Schicht im RTA-Ofen bei 650°C sind die PbZrO_3 -Körner gewachsen. Die amorphe Phase ist noch nicht vollständig verschwunden. Außerdem findet sich ein Peak für Zirkonoxid bei $50,54^\circ$. Da bei den Vorversuchen noch auf einfache Siliziumwafer ohne Diffusionsbarriere abgeschieden wurde, kann diese Entmischung durch Diffusion von Blei in den Siliziumwafer erklärt werden. Der Precursor eignet sich als Kandidat für die Abscheidung von PZT.

4.3.5. CVD von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Die Schicht wurde bei 350°C und einer Abscheidedauer von 25 Minuten erzeugt. Im Rasterelektronenmikroskop ist ein inselartiges Wachstum der Schicht beobachtbar (Abbildung 4.17, links). Laut EDX-Analyse bestehen diese Inseln aus Blei, Titan und Sauerstoff (Abbildung 4.17, rechts).

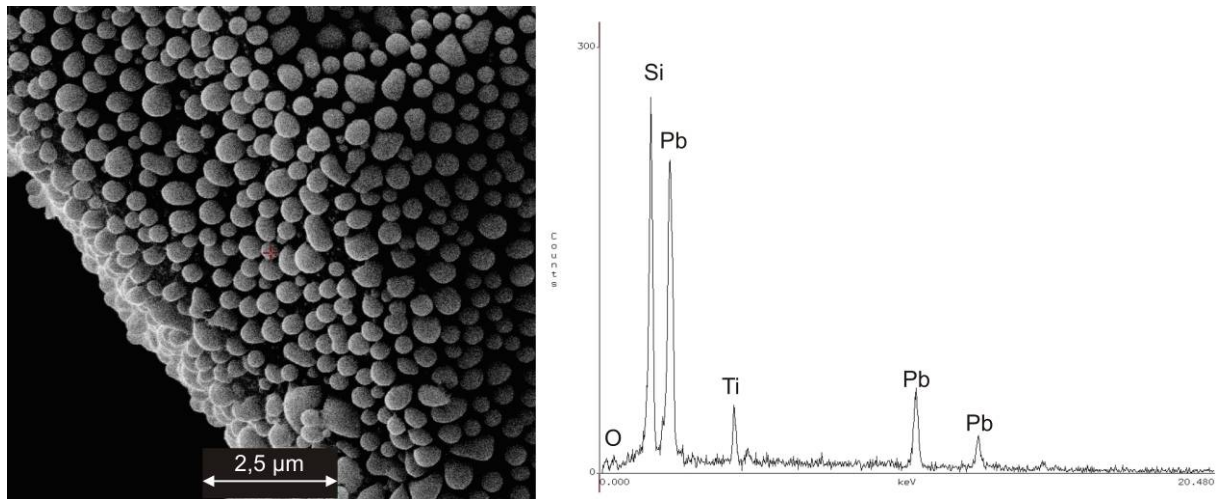


Abbildung 4.17: REM-Aufnahme der mittels des Precursors $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ abgeschiedenen Schicht (PT 002) auf der Kante eines Silizium-Wafers (links) und zugehöriges EDX-Spektrum (rechts)

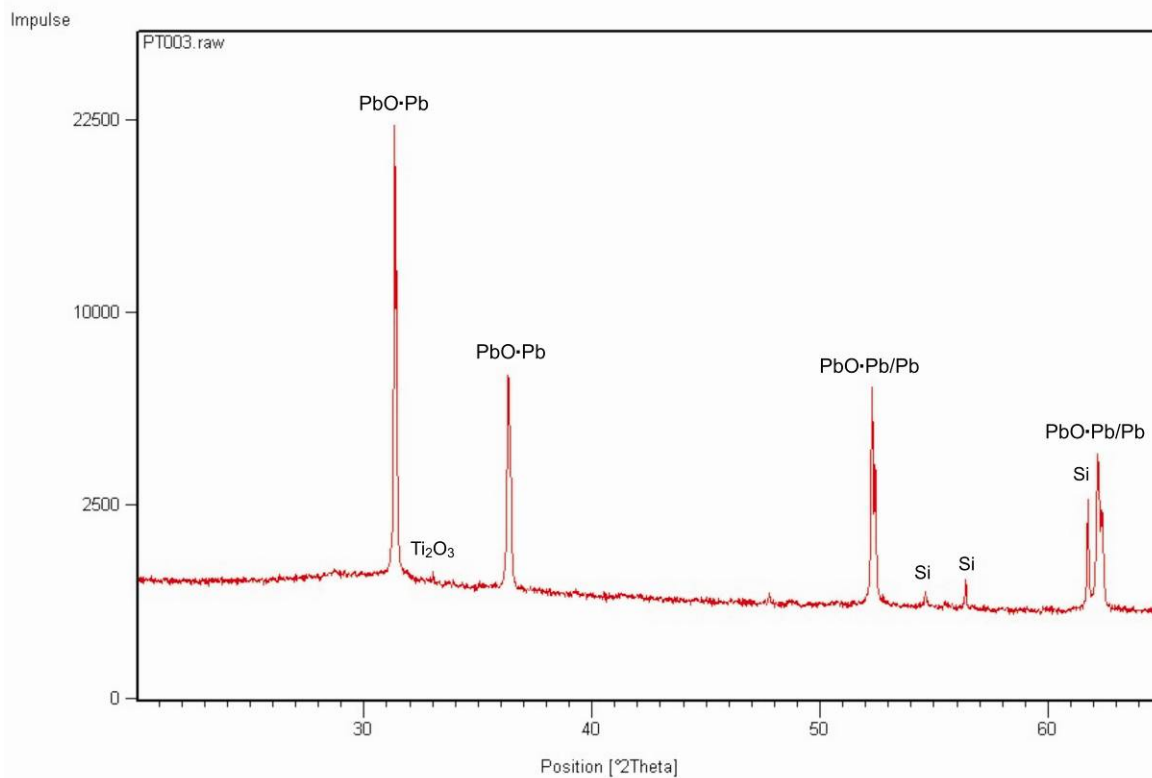


Abbildung 4.18: Röntgendiffraktogramm der aus $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ auf einen Silizium-Wafer abgeschiedenen Schicht

Das Röntgendiffraktogramm (2θ , Abbildung 4.18) zeigt einerseits vom Substrat verursachte Peaks für Silizium sowie Titan- und Bleioxide in der Schicht. Man findet einen Peak für Ti_2O_3 bei $33,12^\circ$. Dieser könnte auch auf SiO_2 zurückzuführen sein. Titan und Blei sind nur unvollständig oxidiert. Die Doppelpeaks bei $31,38^\circ$, $36,43^\circ$, $52,40^\circ$ und $62,27^\circ$ deuten darauf, dass hier sowohl elementares Blei als auch $\text{PbO}\cdot\text{Pb}$ vorliegt. Die Schicht muss thermisch in

die tetragonale PbTiO_3 -Phase überführt werden. In Abbildung 4.19 werden die Röntgendiffraktogramme vor und nach der thermischen Umwandlung im RTA-Ofen miteinander verglichen. Bei 650 °C ist die Umwandlung in die tetragonale PbTiO_3 -Phase abgeschlossen. Deutlich sind PbTiO_3 -Peaks bei $22,71^\circ$, $31,84^\circ$, $32,21^\circ$ und $39,34^\circ$ auszumachen. Neben den vom Substrat verursachten Si- bzw. SiO_2 -Peaks zwischen 33° und 35° , taucht bei $38,30^\circ$ ein Peak auf, welcher auf eine TiO_2 -Phase schließen lässt. Da bei den Vorversuchen noch auf Siliziumwafer ohne Diffusionsbarriere abgeschieden wurde, kann diese Entmischung durch Diffusion von Blei in den Siliziumwafer erklärt werden.

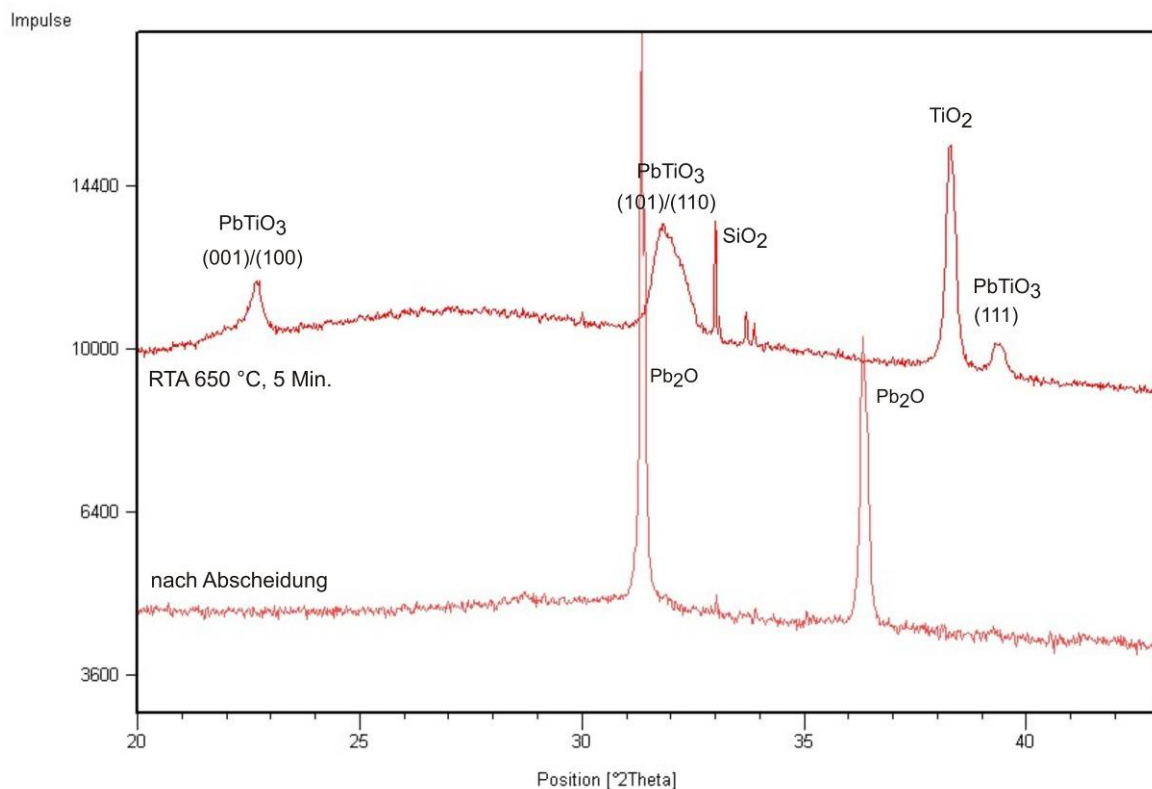


Abbildung 4.19: Röntgendiffraktogramme der aus $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ abgeschiedenen Schicht vor (unten) und nach der thermischen Umwandlung in die tetragonale PbTiO_3 -Phase im RTA-Ofen (5 Minuten bei 650 °C , oben)

Demnach ist es mit Hilfe dieses Precursors erstmals gelungen, Moleküle, welche sowohl Blei als auch Titanatome enthalten, in die Gasphase zu überführen und auf einem Substrat abzuscheiden. Der Precursor ist damit Kandidat für die Abscheidung von PZT.

4.3.6. CVD von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung von $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ wurde bei 500 °C und einer Abscheidedauer von 15 Minuten eine Schicht erzeugt. Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop zeigen eine dichte Schicht (Abbildung 4.20, links). Im EDX-Spektrum finden sich Peaks für Blei und Zirkon. Neben dem Silizium-Peak aus dem Substrat ist auch Sauerstoff auszumachen (Abbildung 4.20, rechts).

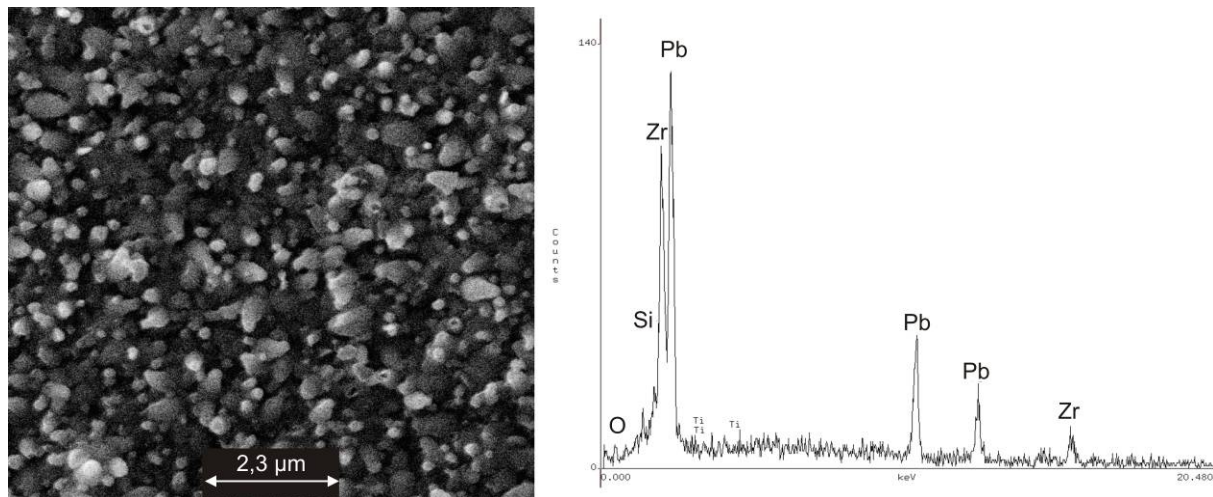


Abbildung 4.20: REM-Aufnahme der mittels des Precursors $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ abgeschiedenen Schicht (links) und EDX-Spektrum (rechts)

Im Röntgendiffraktogramm (2θ) finden sich neben den durch das verwendete Substrat verursachten Silizium-Peaks, Peaks für ZrO_2 bei $29,70^\circ$, $34,24^\circ$ und $48,98^\circ$. Blei ist nur unvollständig oxidiert. Die Peaks bei $31,38^\circ$, $31,94^\circ$, $36,43^\circ$, $52,40^\circ$ und $62,27^\circ$ sind $\text{PbO}\cdot\text{Pb}$ zuzuschreiben.

Die abgeschiedene Schicht muss bei 750 °C thermisch in die orthorhombische PbZrO_3 -Phase überführt werden. In Abbildung 4.22 sind die Röntgendiffraktogramme der abgeschiedenen Schicht vor und nach der thermischen Behandlung im RTA-Ofen gegenübergestellt. Die PbZrO_3 -Schicht wächst vorzugsorientiert in (210)-Richtung. Neben den Peaks für PbZrO_3 ist ein Siliziumdioxidpeak bei $33,08^\circ$, verursacht durch die thermische Oxidation des verwendeten Siliziumsubstrats, und ein Bleioxid-Peak bei $34,63^\circ$ zu finden. Auch dieser Precursor ist somit Kandidat für die Abscheidung von PZT.

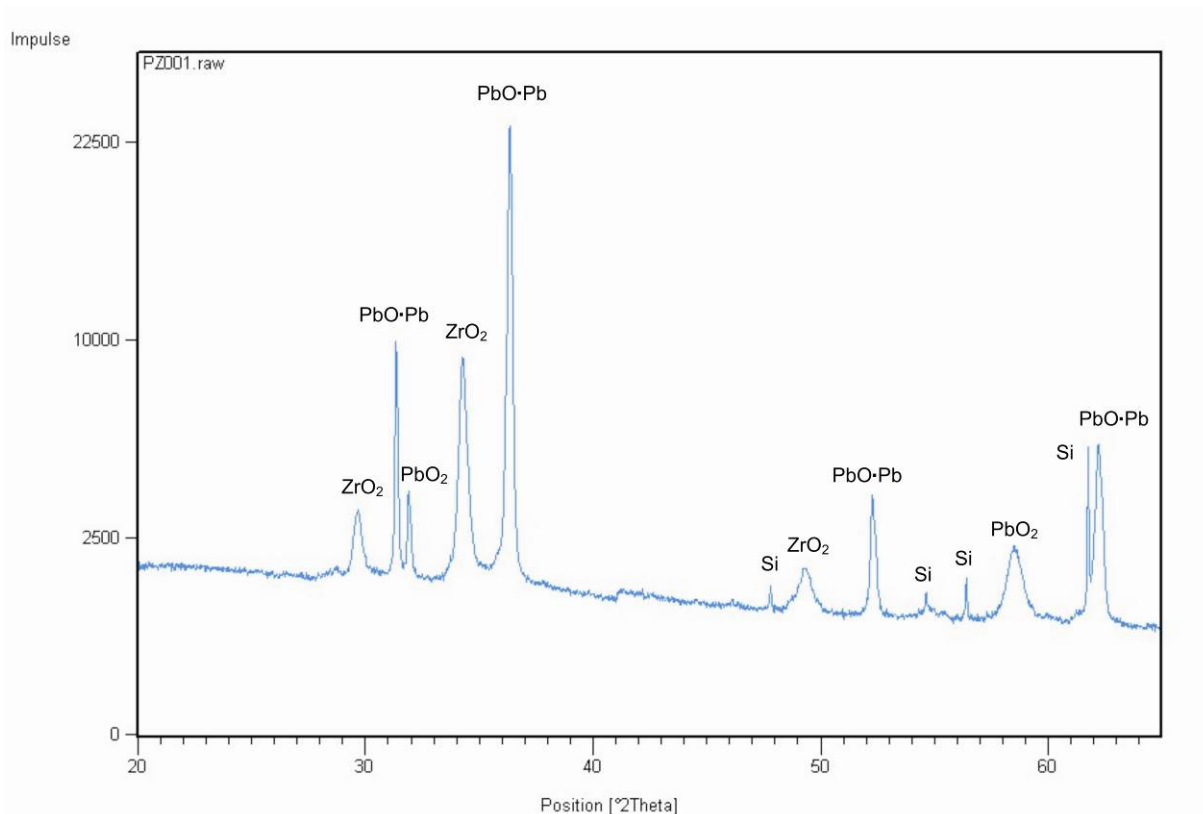


Abbildung 4.21: Röntgendiffraktogramm der aus $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ abgeschiedenen Schicht

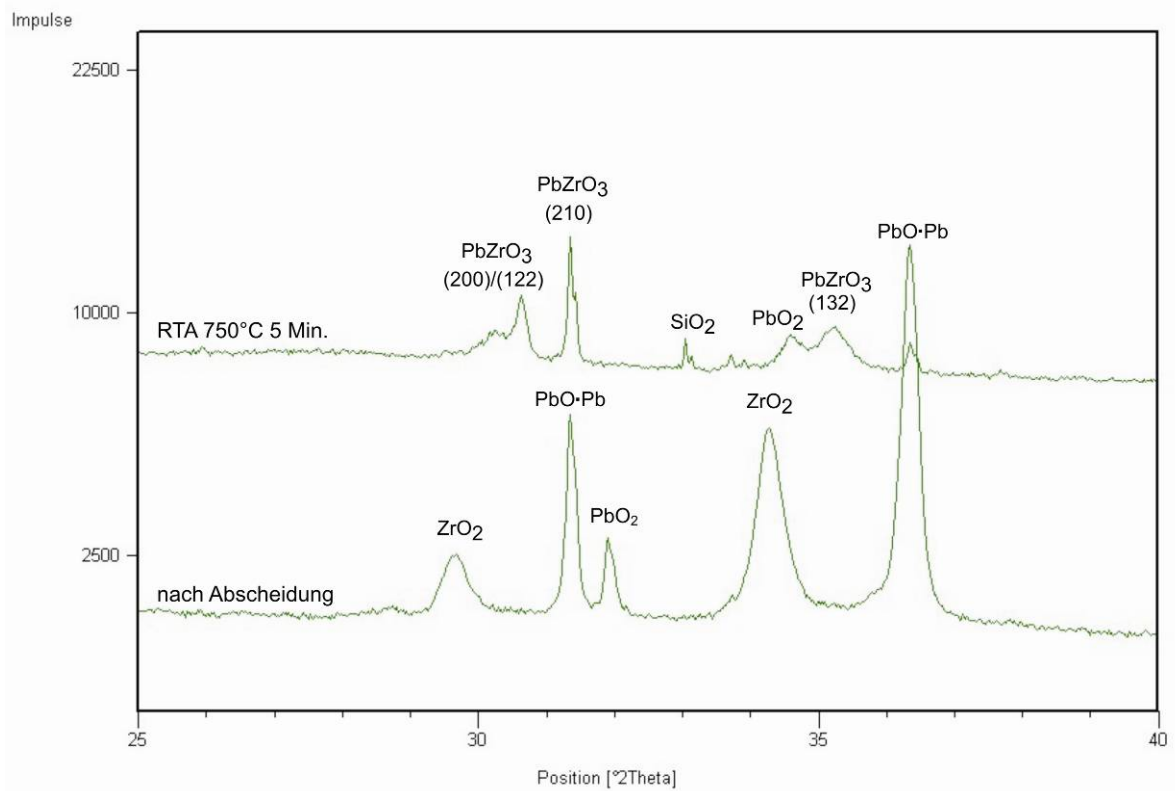


Abbildung 4.22: Röntgendiffraktogramme der aus $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ abgeschiedenen Schicht vor (unten) und nach der thermischen Umwandlung im RTA-Ofen (oben)

4.4. CVD des Quasi-Single-Source-Precursors $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ / $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Da in den Vorversuchen zur Abscheidung von PZT gezeigt werden konnte, dass die Precursoren $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ und $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ erfolgreich in die Gasphase überführt werden können und darüber hinaus die Verdampfungspunkte dieser Precursoren nahezu identisch sind, liegt es nahe, diese Precursoren zu mischen und als Quasi-single-source-Precursor im CVD-Prozess einzusetzen. Abbildung 4.23 zeigt auf der linken Seite die Draufsicht auf die mit Hilfe des Quasi-Single-Source-Precursors abgeschiedene Schicht im Rasterelektronenmikroskop. Auf den ersten Blick sind eindimensionale Strukturen zu erkennen, welche aus der Gasphase gewachsen sind.

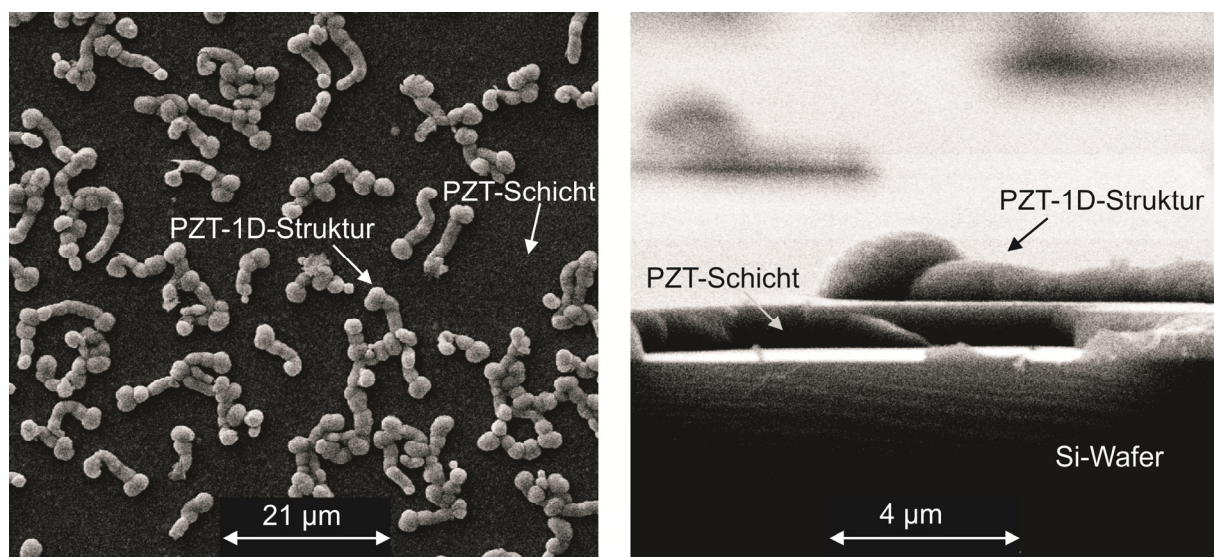


Abbildung 4.23: REM-Aufnahme der mittels des Quasi-Single-Source-Precursors abgeschiedenen PZT-Schicht – Draufsicht (links) und Bruchkante (rechts). Zunächst wächst eine dichte amorphe Schicht. Im weiteren Reaktionsverlauf kommt es zur Ausbildung kristalliner eindimensionaler Strukturen.

Im Querschnitt (Abbildung 4.23, rechts) wird deutlich, dass zunächst eine dichte Schicht wächst, ehe sich die Morphologie ändert und es zur Ausbildung dieser Strukturen kommt. Das EDX-Spektrum (Abbildung 4.24) bestätigt das Vorhandensein von Blei-, Zirkonium- und Titanatomen sowohl in der dichten Schicht, als auch in den Strukturen. Das Röntgendiffraktogramm (2θ , Abbildung 4.25) entsteht hier durch Überlagerung der Röntgendiffraktogramme der Einzelprecursoren und einem zusätzlichen amorphen Anteil, zu erkennen als Erhebung zwischen 20° und 35° . Weiterhin sind die vom Substrat verursachten Peaks für Silizium sowie Titan- und Zirkonoxide in der Schicht auszumachen. So findet man Peaks für ZrO_2 bei $29,70^\circ$ und $34,24^\circ$ und außerdem Peaks für Ti_2O_3 bei $33,12^\circ$ und $58,29^\circ$. Titan und

Blei sind nur unvollständig oxidiert. Die Doppelpeaks bei $31,38^\circ$, $36,43^\circ$, $52,40^\circ$ und $62,27^\circ$ deuten darauf, dass hier sowohl elementares Blei als auch $\text{PbO}\cdot\text{Pb}$ vorliegt.

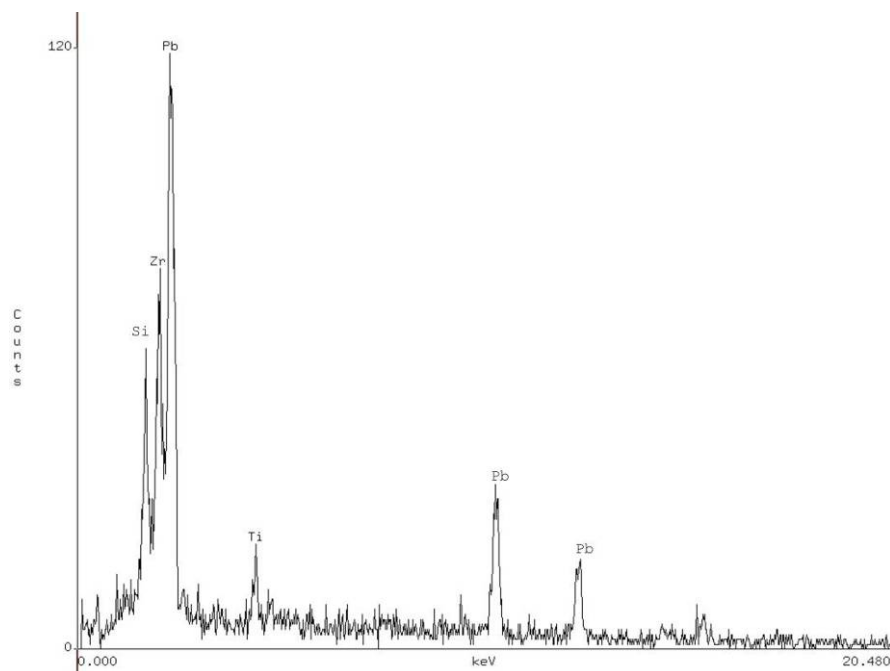


Abbildung 4.24: EDX-Spektrum der aus dem Quasi-Single-Source-Precursor $(\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4)/\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ abgeschiedenen PZT-Schicht

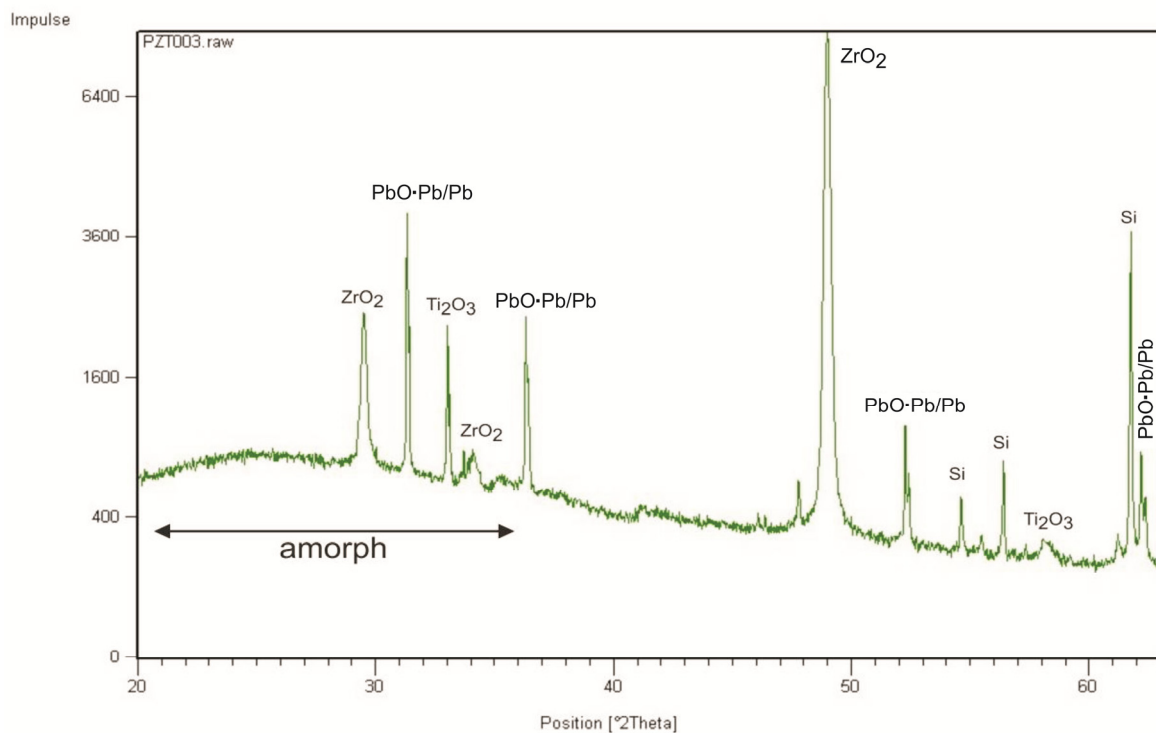


Abbildung 4.25: Röntgendiffraktogramm der aus dem Quasi-Single-Source-Precursor $(\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4)/\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ abgeschiedenen PZT-Schicht

Demnach konnten erstmals alle am PZT-Gitter beteiligten Atomsorten über das CVD-Verfahren mit einem einzigen Precursor auf einem Substrat abgeschieden werden. In Folgeversuchen werden nun Parameter wie Precursorzusammensetzung, Abscheidetemperatur und –dauer sowie die Druckverhältnisse im CVD-Reaktor optimiert.

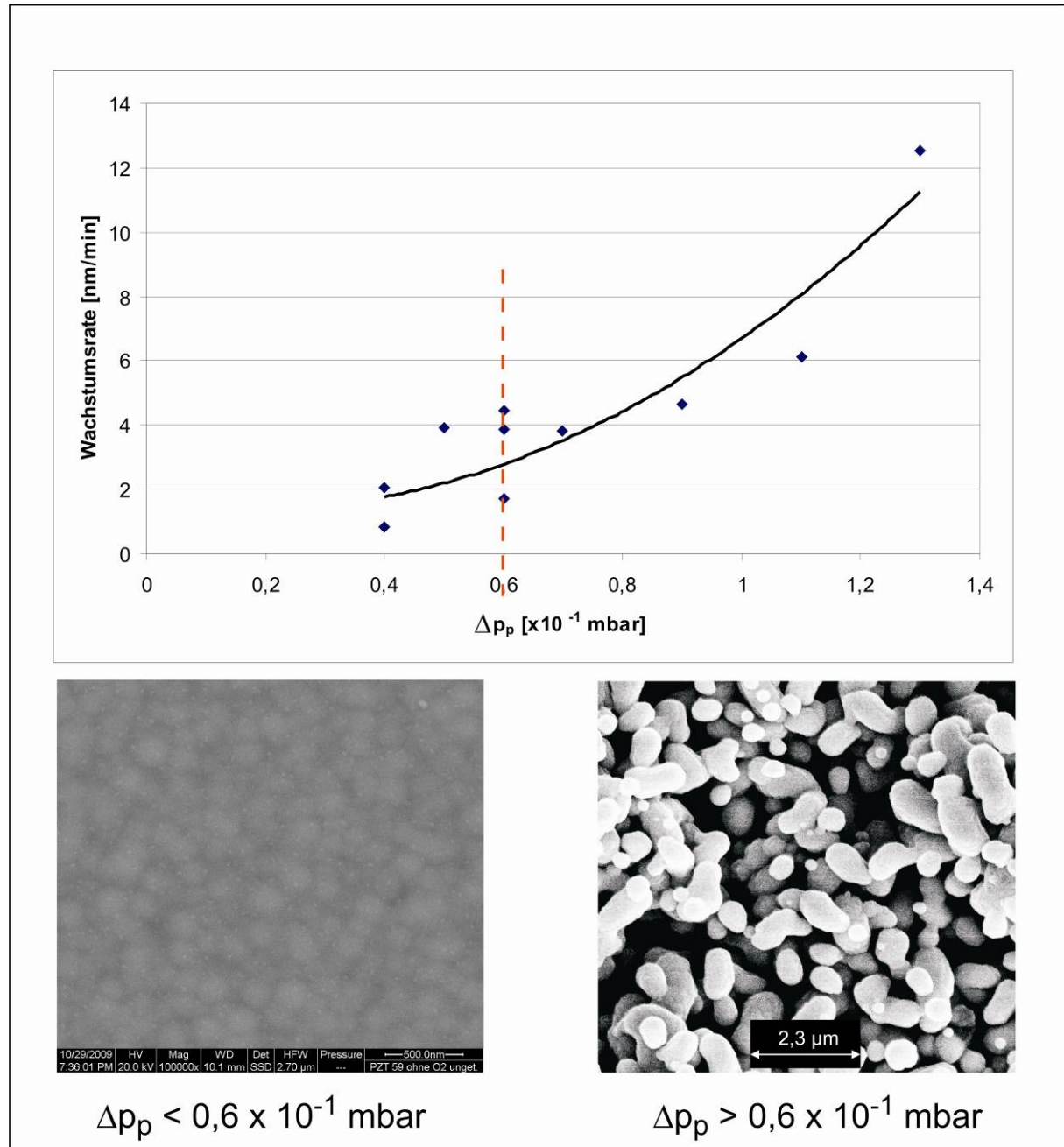


Abbildung 4.26: Oben: Schicht-Wachstumsrate bei Verwendung des Quasi-Single-Source-Precursors $(\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4/\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4)$ in der CVD. Gearbeitet wird bei konstanter Temperatur $T = 400^\circ\text{C}$ und variierendem Precursorfluss Δp_p . Oberhalb von $\Delta p_p = 0,6 \times 10^{-1}$ mbar kommt es bei der CVD zur Ausbildung eindimensionaler Strukturen (REM-Aufnahme, Draufsicht PZT 004, unten rechts). Unterhalb von $\Delta p_p = 0,6 \times 10^{-1}$ mbar wachsen dichte Schichten (REM-Aufnahme, Draufsicht PZT 036, unten links).

Da in den Vorversuchen sowohl eindimensionale PZT-Strukturen, wie auch dichte PZT-Schichten beobachtet werden konnten, soll zunächst ermittelt werden, welcher Einflussfaktor die Morphologie der abgeschiedenen Schicht entscheidend bestimmt. Hierzu wird bei der chemischen Gasphasenabscheidung mit konstantem Precursorfluss Δp_p von $0,4 \times 10^{-1}$ mbar bis $1,4 \times 10^{-1}$ mbar gearbeitet und die Schichtdicke anschließend per Ellipsometrie bestimmt. Die Schichtmorphologie wird anhand des Rasterelektronenmikroskops untersucht. Abbildung 4.26 zeigt den Verlauf der Wachstumsrate in Abhängigkeit vom eingestellten Precursorfluss. Oberhalb einer Wachstumsrate von 4 nm/min wechselt die Schichtmorphologie von dichten Schichten zu eindimensionalen Strukturen. Demnach war es möglich, die Schichtmorphologie durch Variation des Precursorflusses einzustellen. Abbildung 4.27 zeigt Bruchkanten der abgeschiedenen Schichten. Bei hohen Abscheideraten entsteht ein Netzwerk eindimensionaler PZT-Strukturen (siehe auch Abbildung 4.26, unten rechts). Abscheideraten von weniger oder gleich 4 nm/min führen hingegen zu dichten PZT-Schichten. Der Kurvenverlauf aus Abbildung 4.26 erklärt sich durch das bei höherem Precursorfluss zunehmende Porenvolumen innerhalb der Schicht.

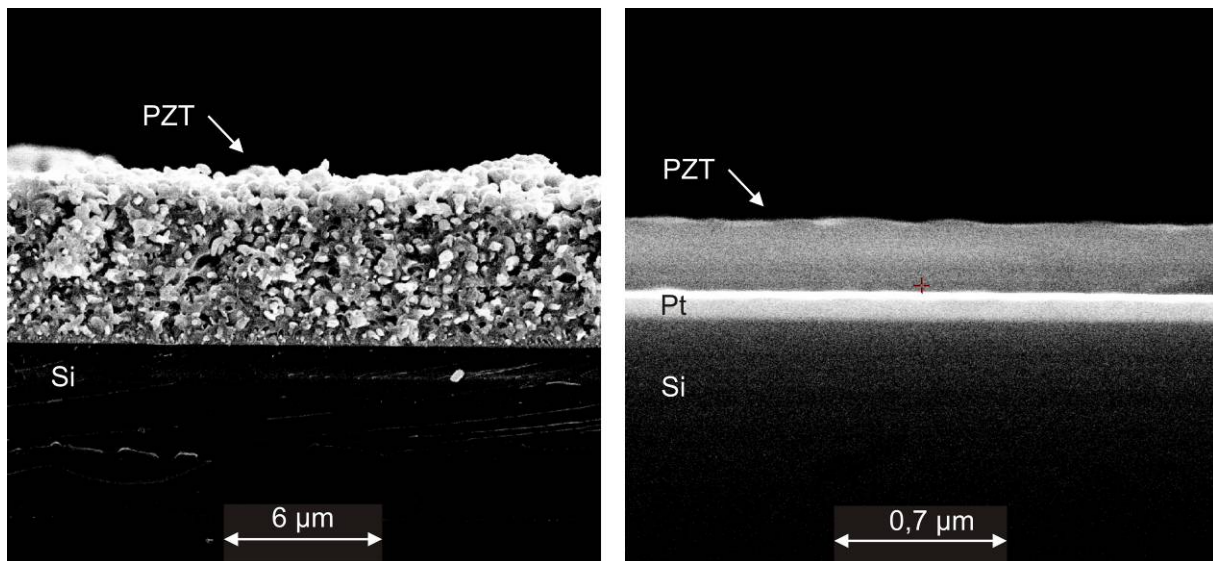


Abbildung 4.27: REM-Aufnahmen von Bruchkanten der abgeschiedenen PZT-Schichten PZT 004 (links, $\Delta p_p = 3,2 \times 10^{-1}$ mbar) und PZT 036 (rechts, $\Delta p_p = 0,4 \times 10^{-1}$ mbar)

In Abbildung 4.28 werden die Röntgendiffraktogramme einer dichten PZT-Schicht und einer porösen PZT-Schicht - abgeschieden auf einem mit Platin beschichteten Siliziumsubstrat - miteinander verglichen. Während die eindimensionalen Strukturen weitgehend kristallin aufwachsen, sind die bei Wachstumsraten kleiner oder gleich 4 nm/min abgeschiedenen Schichten amorph. Zu sehen sind lediglich Peaks der in (111)-Richtung vorzugsorientierten Platinelektrode sowie ein Peak der wahrscheinlich auf eine Schichtfolge des abgeschiedenen Materials mit einer Orientierung in (111)-Richtung zurückzuführen ist.

Ziel soll es nun sein, dichte PZT-Schichten abzuscheiden und diese anschließend thermisch in die kristalline Perowskitphase zu überführen. Hierzu muss zunächst die optimale Substrat-Temperatur für die Abscheidung ermittelt werden.

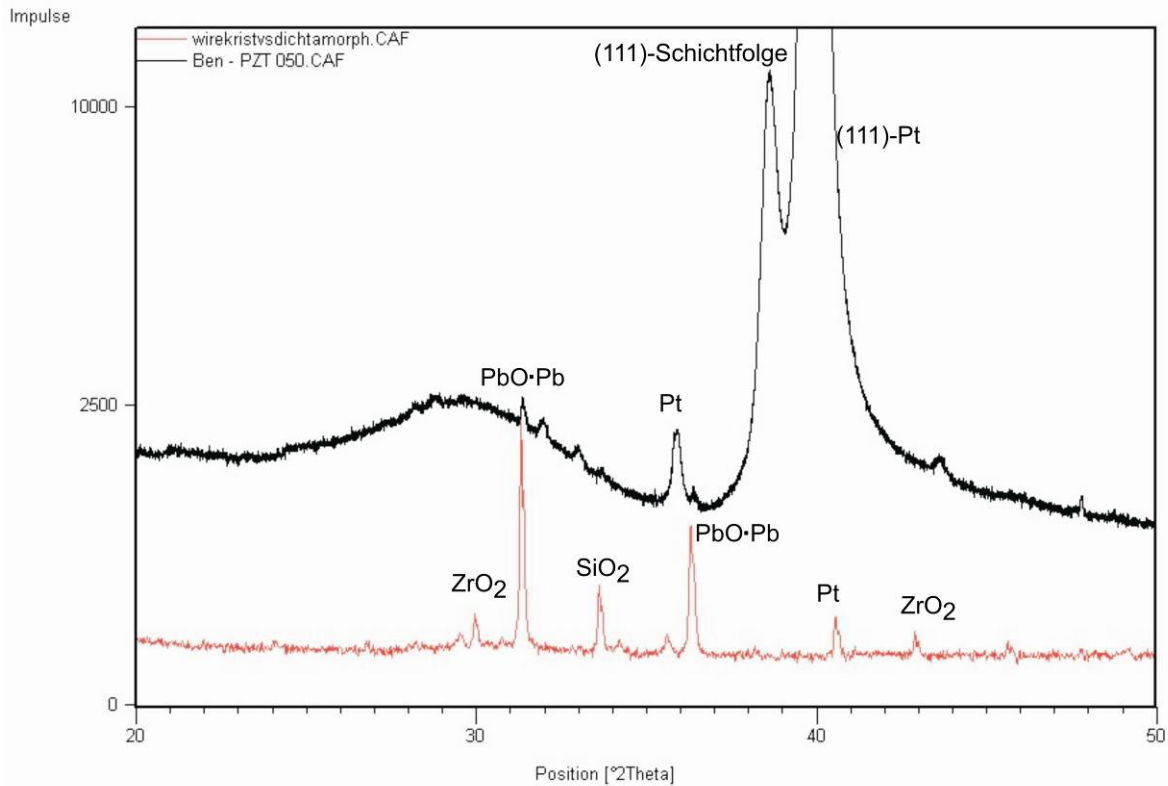


Abbildung 4.28: Röntgendiffraktogramme einer dichten Schicht (schwarz, PZT 050, $T = 410\text{ °C}$, $\Delta p_p = 0,4 \times 10^{-1}\text{ mbar}$) und einer porösen Schicht (rot, PZT 004, $T = 410\text{ °C}$, $\Delta p_p = 3,2 \times 10^{-1}\text{ mbar}$) erzeugt bei der CVD des Quasi-Single-Source-Precursors $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4/\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Schon während der Vorversuche wurde klar, dass das Abscheideverhalten stark von der eingestellten Temperatur abhängt. So war eine Schichterzeugung bei Temperaturen um 600 °C nahezu unmöglich. Die Gasphasenreaktion lief hier bevorzugt an kühleren Oberflächen, wie beispielsweise dem umgebenden Glas des CVD-Reaktors statt. In einer Versuchsreihe konnte die optimale Schichtwachstums-Temperatur ermittelt werden. In Abbildung 4.29 ist das Ergebnis grafisch dargestellt. Demnach konnte bei einem konstanten Precursorfluss von $\Delta p_p = 0,4 \times 10^{-1}\text{ mbar}$ und bei einer Temperatur von 410 °C eine maximale Abscheiderate erzielt werden. Scheidet man nun bei einer Temperatur von 410 °C und einem konstanten Precursorfluss von $\Delta p_p = 0,4 \times 10^{-1}\text{ mbar}$ ab, lässt sich eine lineare Abhängigkeit von Schichtdicke und Abscheidedauer ermitteln, d.h. die Wachstumsrate ist bei einem Precursorfluss von $0,4 \times 10^{-1}\text{ mbar}$ konstant (Abbildung 4.30).

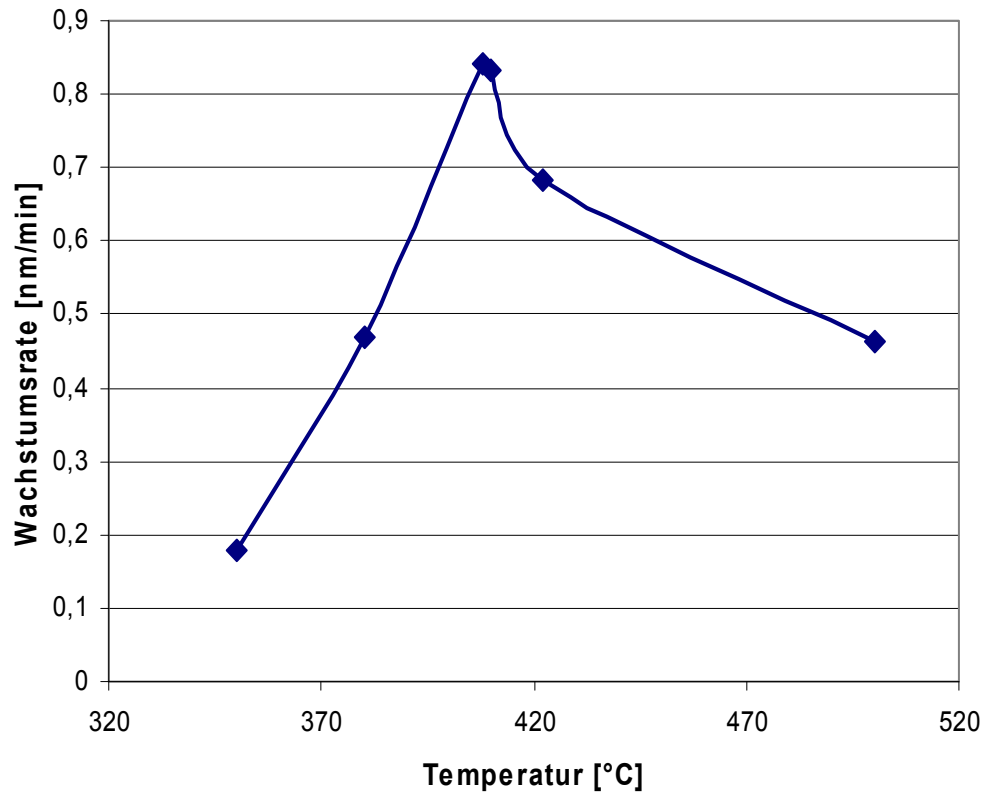


Abbildung 4.29: Schicht-Wachstumsrate bei der CVD des Quasi-Single-Source-Precursors $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4/\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ bei konstantem Precursorfluss $\Delta p_p = 0,4$ mbar und variierender Temperatur

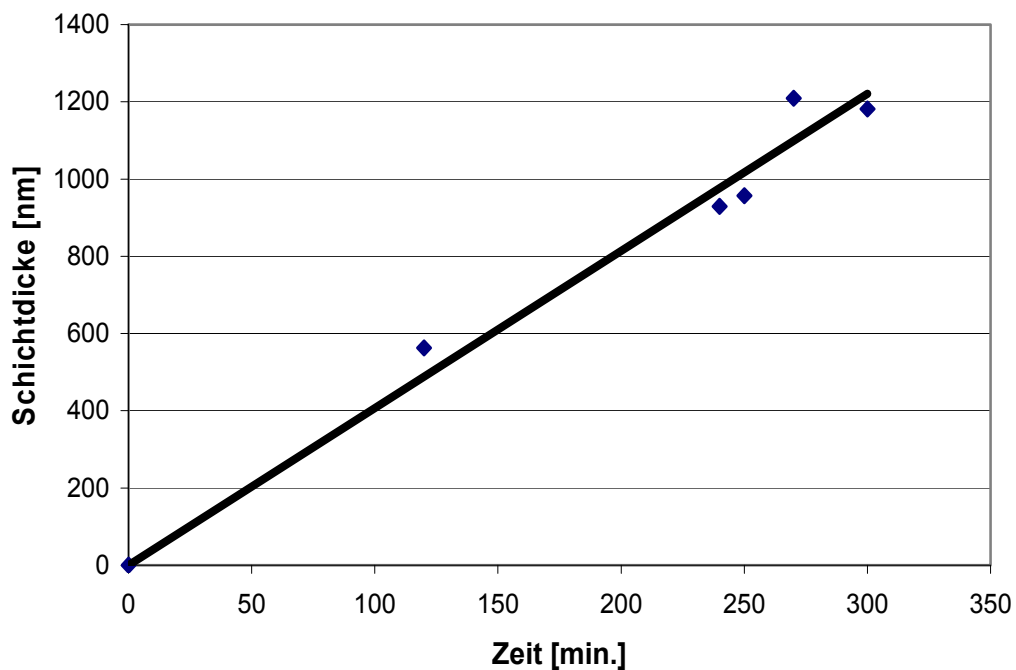


Abbildung 4.30: Erzielte Schichtdicke in Abhängigkeit von der Abscheidendauer bei der CVD des Quasi-Single-Source-Precursors $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4/\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ($\Delta p_p = 0,4 \times 10^{-1}$ mbar = konst., $T = 410$ °C = konst.)

4.5. Diskussion und Vergleich des real ablaufenden CVD-Prozesses mit der CFD-Simulation

In Abbildung 4.31 sind die Ergebnisse für die Temperatur- und Precursorgasverteilung in der Reaktionskammer bei einem Precursorfluss Δp_p von $0,4 \times 10^{-1}$ mbar dargestellt. Durch den starken Unterdruck und die isolierende Wirkung der MACORTM-Glaskeramik werden die um den Substratträger liegenden Bauteile nur mäßig erhitzt, was dazu führt, dass die Abscheidung bevorzugt auf dem Substrat bzw. dem Substratträger erfolgt. Die Verteilung des Precursorgases, hier dargestellt durch den Butananteil im Butan/Ethan-Gasgemisch, zeigt, dass die Precursorkonzentration um das Substrat herum maximale Werte erreicht.

Betrachtet man die Reaktionskammer nach der chemischen Gasphasenabscheidung, so wird deutlich, dass es in Bereichen maximaler Precursorkonzentration und maximaler Temperatur zur Abscheidung auf den Innenwänden des Reaktors gekommen ist. Abbildung 4.32 bestätigt demnach die Simulation.

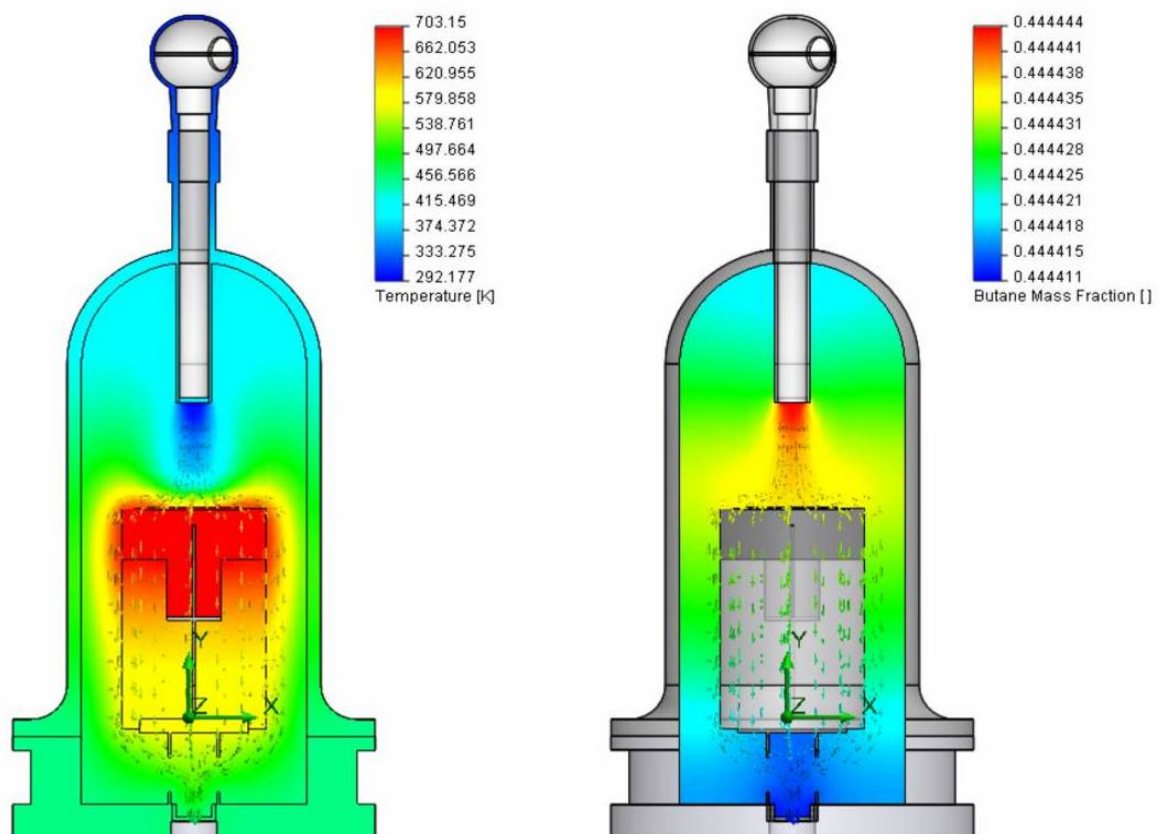


Abbildung 4.31: Simulation von Temperatur- (links), Precursorverteilung (rechts) und Strömungsverlauf (dargestellt durch Pfeile) in der Reaktionskammer. Temperatur und Precursorkonzentration erreichen in der Substratumgebung Maximalwerte.

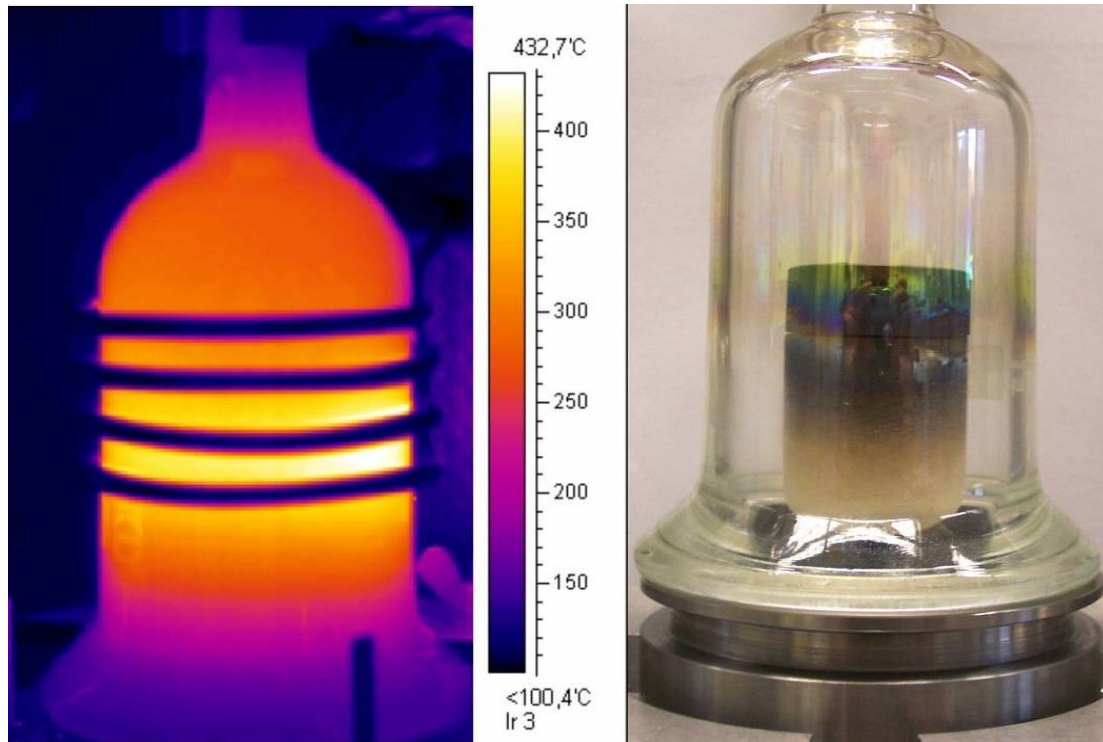


Abbildung 4.32: Links: tatsächliche Temperaturverteilung in der Reaktorkammer, dargestellt mit einer Wärmebildkamera. Rechts: Reaktionskammer nach der chemischen Gasphasenabscheidung: In Bereichen maximaler Konzentration/Temperatur kommt es zur Abscheidung des Precursors. Auch auf der Innenseite der Reaktorkammer kommt es so zum Schichtwachstum.

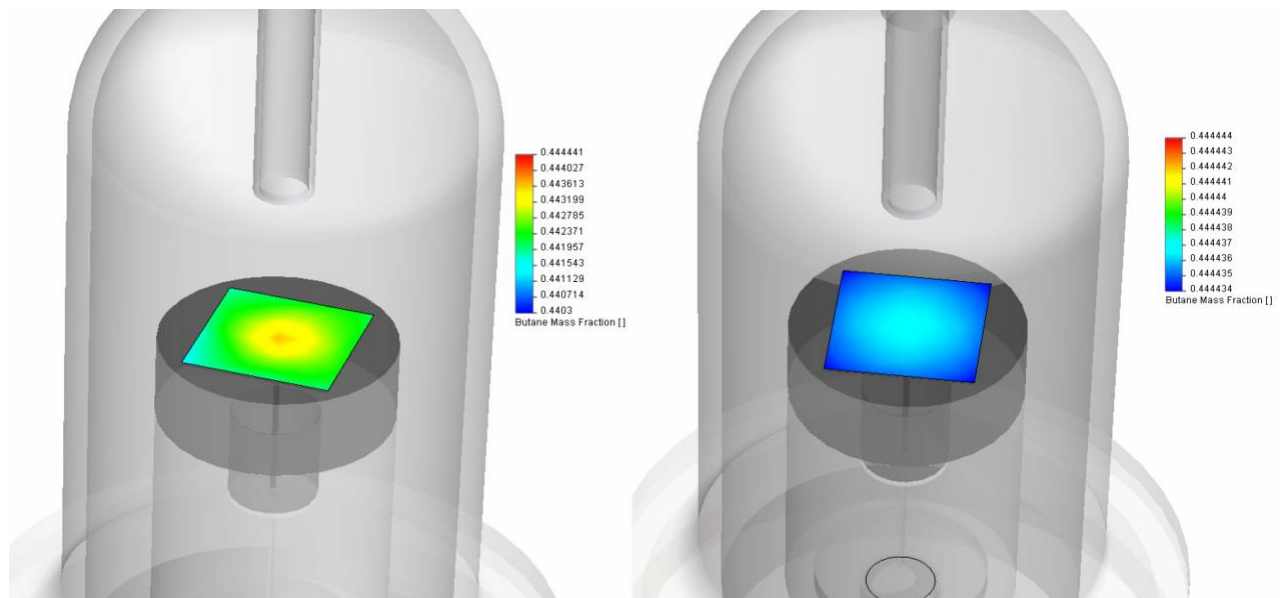


Abbildung 4.33: Simulation der Verteilung des Precursorgases auf dem Silizium-Substrat, bei einem Precursorfluss Δp_p von 9 mbar (links) und $0,4 \times 10^{-1}$ mbar (rechts). Bei höheren Flusswerten ist die Precursorgaskonzentration in der Substratmitte deutlich erhöht. Das Schichtwachstum ist in diesem Bereich stark beschleunigt.

Wird das Ventil zum Precursor weiter geöffnet, steigt der Druck und damit der Precursorfluss in die Kammer stark an. Dies hat eine inhomogene Verteilung des Precursorgases auf der Substratoberfläche und damit Schichtdickenfluktuationen zur Folge (Abbildung 4.33). Diese Ergebnisse stellen sich auch im real ablaufenden Prozess ein (Abbildung 4.34).

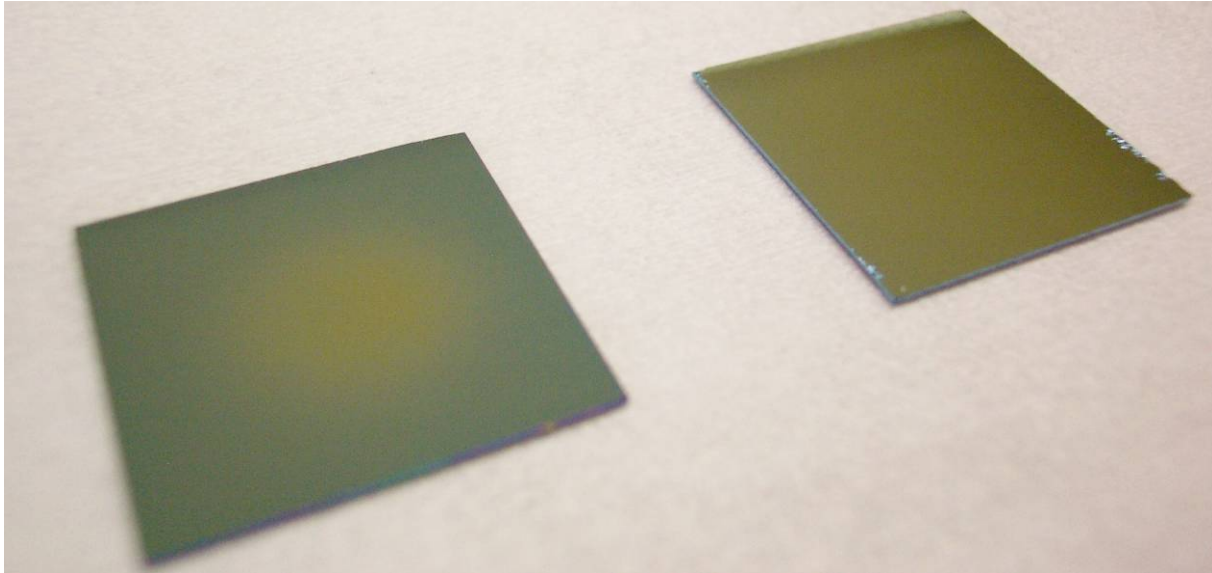


Abbildung 4.34: PZT-Schichten, abgeschieden bei $\Delta p_p = 0,6 \times 10^{-1}$ mbar (links) und $\Delta p_p = 0,4 \times 10^{-1}$ mbar (rechts). Bei erhöhtem Precursorfluss ist das Schichtwachstum in der Substratmitte beschleunigt.

Demnach konnte die Strömung des Precursorgases während der CVD mit Hilfe von Simulationssoftware erfolgreich simuliert und anhand der Ergebnisse die Abscheidparameter sowie das Reaktordesign optimiert werden. Schichtdickeninhomogenitäten wurden durch die Simulationen erklärt und durch Anpassung der Parameter reduziert. Nach beschriebener Optimierung konnten so PZT-Schichten mit Schichtdickenfluktuationen von weniger als 3 % erzeugt werden.

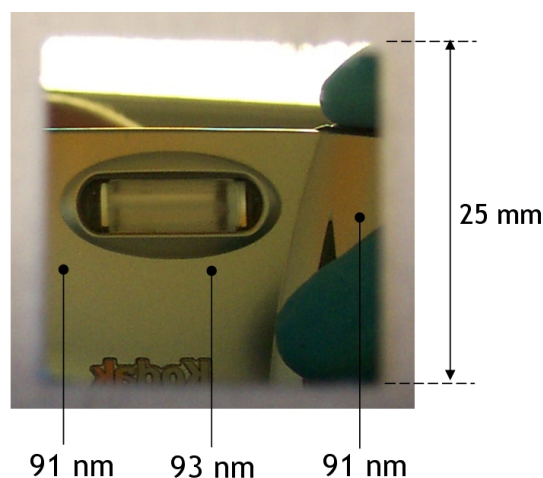


Abbildung 4.35: Golden-transparente PZT-Schicht auf einem mit Platin bedampften Silizium-Wafer. Die Schichtdicke variiert über einen Bereich von 25 mm nur um 2 nm. Die Messung der Schichtdicke erfolgte per Ellipsometrie (zu sehen ist die Reflexion der Fotokamera an der Pt-Schicht).

4.6. Überführen der abgeschiedenen PZT-Schichten in die Perowskitphase

Die thermisch induzierte Umwandlung in die Perowskitphase erfolgte sowohl in konventionellen Öfen (CFA-Conventional Furnace Annealing), als auch in RTA-Öfen (Rapid Thermal Annealing). Die Umwandlung in die Perowskitphase wurde mit Hilfe von Röntgenbeugungsdiagrammen sowie Messungen der remanenten Polarisierung und der Dielektrizitätskonstanten verfolgt. Den Röntgenbeugungsdiagrammen wurde eine Referenzkarte von $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PDF-Nr.: 33-0784) angehängt. Verschiebungen der Peaks werden in Kapitel 4.7.1. ausführlich erklärt.

4.6.1. Umwandlung im konventionellen Ofen (CFA)

In einem konventionellen Ofen (CFA) wurden die abgeschiedenen Schichten bei verschiedenen Temperaturen 2 Stunden wärmebehandelt. Abbildung 4.36 stellt die schrittweise Umwandlung der PZT-Schichten in die Perowskitstruktur anhand von Röntgendiffraktogrammen (2θ) im Bereich von 20° bis 35° übersichtlich dar.

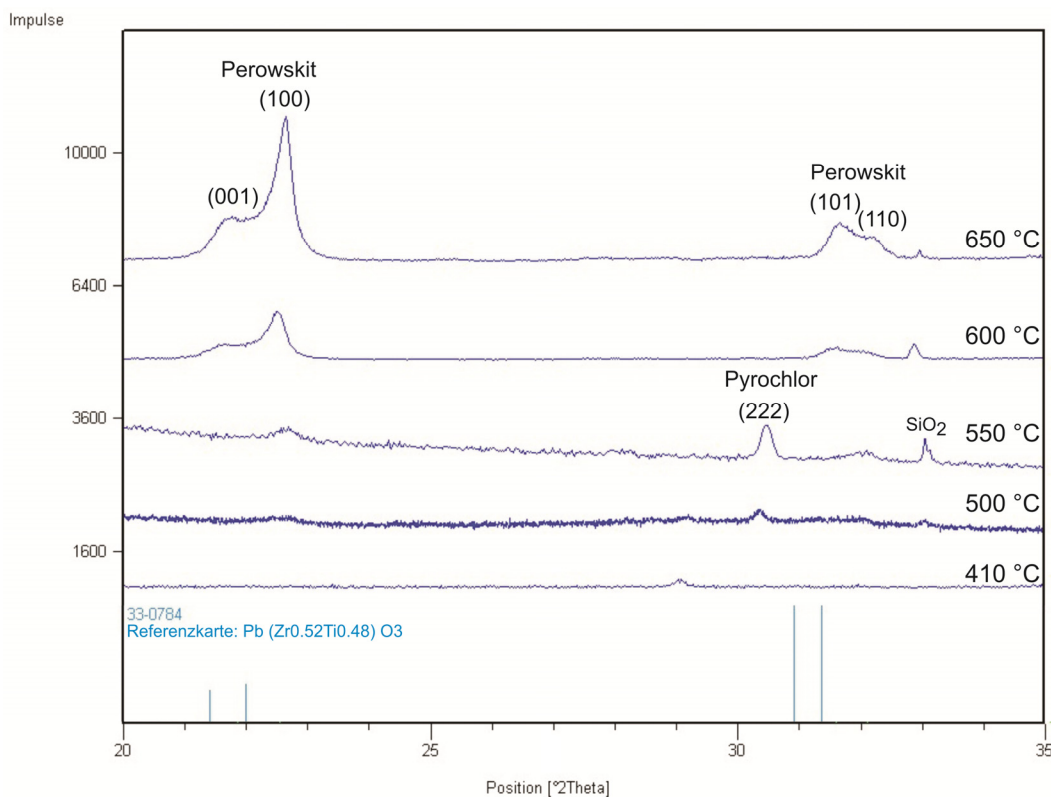


Abbildung 4.36: Röntgendiffraktogramme der im CFA-Ofen bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten PZT-Schichten (Haltezeit: je 2 Stunden). Oberhalb von 550°C bildet sich die Perowskitphase. Die Peaks sind gegenüber der Referenzkarte (Pulverprobe, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$) leicht verschoben.

Ab einer Temperatur von 500 °C beginnt aus dem zuvor amorphen Film die Pyrochlorphase in (222)-Richtung vorzugsorientiert zu wachsen. Parallel hierzu entstehen erste Perowskit-Keime in (100)-Richtung wachsend. Oberhalb von 550 °C löst sich die Pyrochlorphase auf bzw. klappt das Gitter vollständig in die Perowskitphase um. Bei Temperaturen über 600 °C ist vorwiegend Kornwachstum zu beobachten. In konventionellen Öfen entstehen bei der Umwandlung in die Perowskitphase Körner mit Durchmessern zwischen 50 nm und 200 nm. In Abbildung 4.37 ist das Gefüge von zwei im CFA-Ofen behandelten PZT-Schichten, abgebildet im Rasterelektronenmikroskop zu sehen.

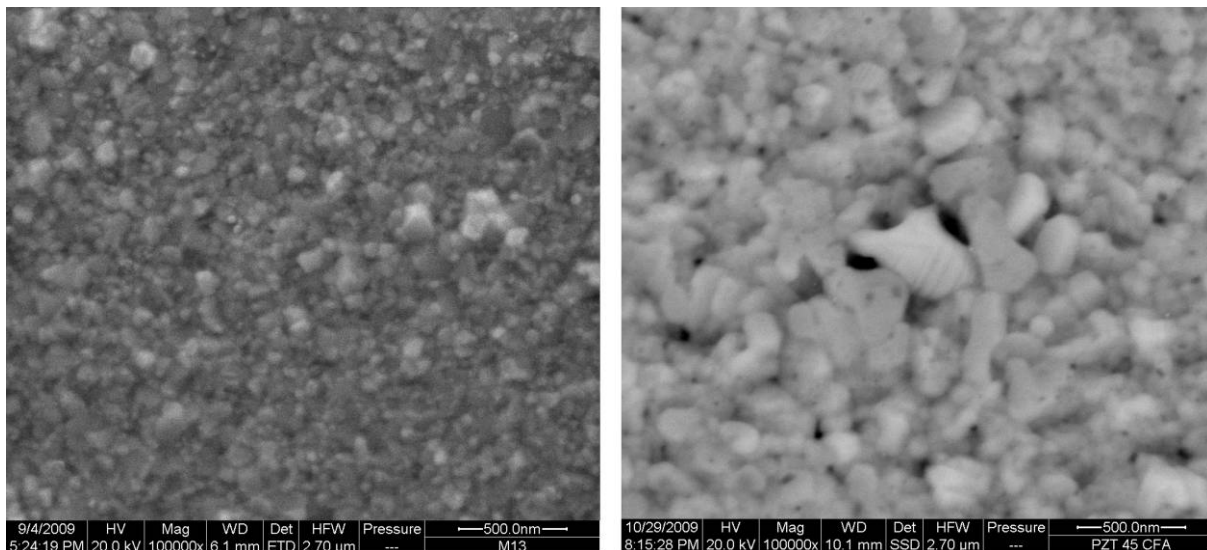


Abbildung 4.37: REM-Aufnahme (Draufsicht) des Gefüges einer PZT-Schicht, thermisch umgewandelt über CFA bei 650 °C und einer Haltezeit von 2 Stunden. Links: PZT 70, Abbildung über Sekundärelektronen. Rechts: PZT 45, Abbildung über rückgestreute Elektronen (Domänenstruktur sichtbar: Streifen innerhalb der Körner). Korndurchmesser: 50 nm - 200 nm.

Während auf der linken Seite von Abbildung 4.37 mit Sekundärelektronen abgebildet wurde, wurde auf der rechten Seite mit rückgestreuten Elektronen gearbeitet, wodurch Domänen innerhalb der Kornstrukturen sichtbar gemacht werden konnten.

4.6.2. Umwandlung im RTA-Ofen

Im RTA-Ofen erfolgt die Umwandlung in die Perowskitphase bereits ab 550 °C innerhalb von nur 5 Minuten. In Abbildung 4.38 ist die schrittweise Phasenumwandlung anhand von Röntgendiffraktogrammen (2θ) im Bereich von 20° bis 35° dargestellt. Oberhalb einer Temperatur von 500 °C beginnt aus dem zuvor amorphen Film die Pyrochlorphase in (222)-Richtung vorzugsorientiert zu wachsen. Parallel hierzu entstehen erste Perowskit-Keime in (001)-Richtung wachsend. Oberhalb von 550 °C löst sich die Pyrochlorphase auf bzw. klappt

das Gitter vollständig in die Perowskitphase um. Im Temperaturbereich oberhalb von 650 °C wachsen Körner der Perowskitphase vorzugsorientiert in (100)-Richtung.

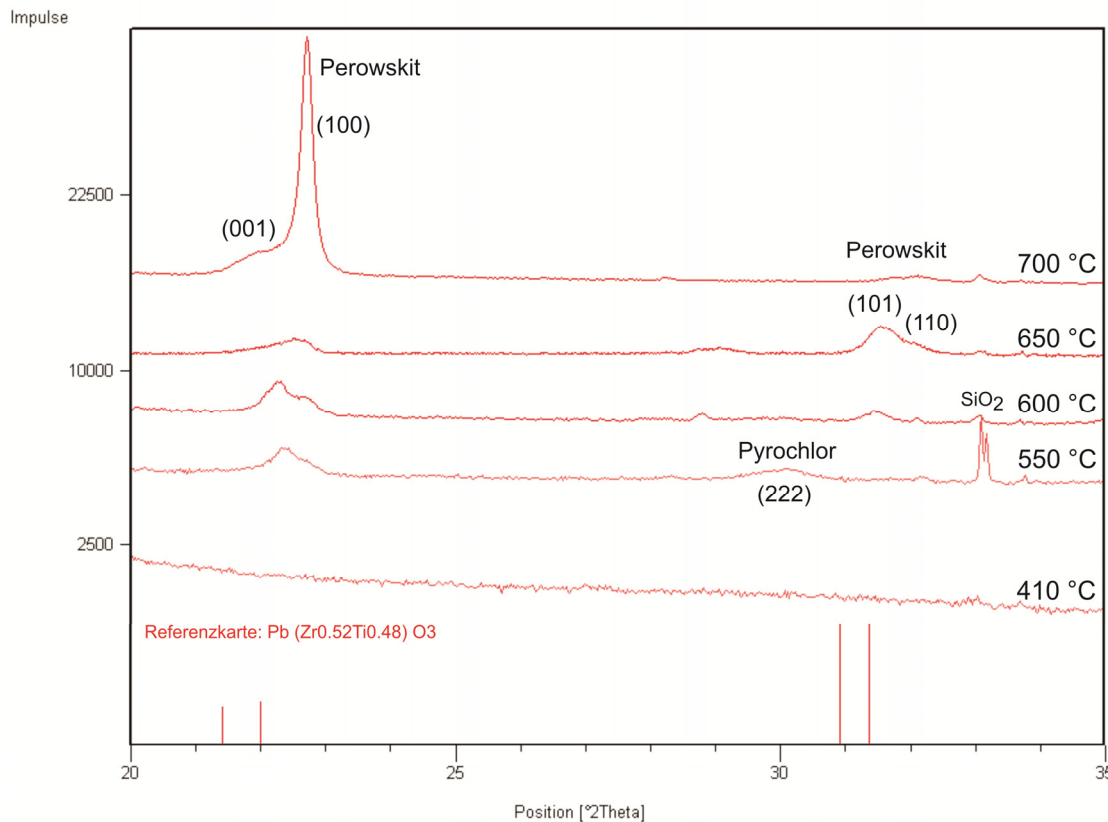


Abbildung 4.38: Röntgendiffraktogramme der im RTA-Ofen bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten PZT-Schichten (Haltezeit: 5 Minuten). Oberhalb von 550 °C bildet sich die Perowskitphase. Die Peaks sind gegenüber der Referenzkarte (Pulverprobe, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$) verschoben.

Die Korngröße der Schichten nach Behandlung im RTA-Ofen liegt bei Werten zwischen 100 nm und 500 nm (Abbildung 4.39). Auch hier konnte mit Hilfe von rückgestreuten Elektronen die Domänenstruktur innerhalb der Schicht sichtbar gemacht werden (Abbildung 4.39, rechts). Innerhalb der Körner sind Domänen mit 90°-Blochwänden auszumachen (Streifen).

In Abbildung 4.40 ist der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r gegen die Halte-Temperatur im RTA-Ofen aufgetragen. Der Sprung bei etwa 600 °C von 50 auf 230 ist eindeutig der Phasenumwandlung in die Perowskitphase zuzuschreiben. Wird die Haltetemperatur weiter erhöht, steigt der ϵ_r -Wert weiter an. Dies ist auf eine Reduzierung der Korngröße (Abbildung 4.45) in diesem Temperaturbereich zurückzuführen (vgl. Abschnitt 2.18.).

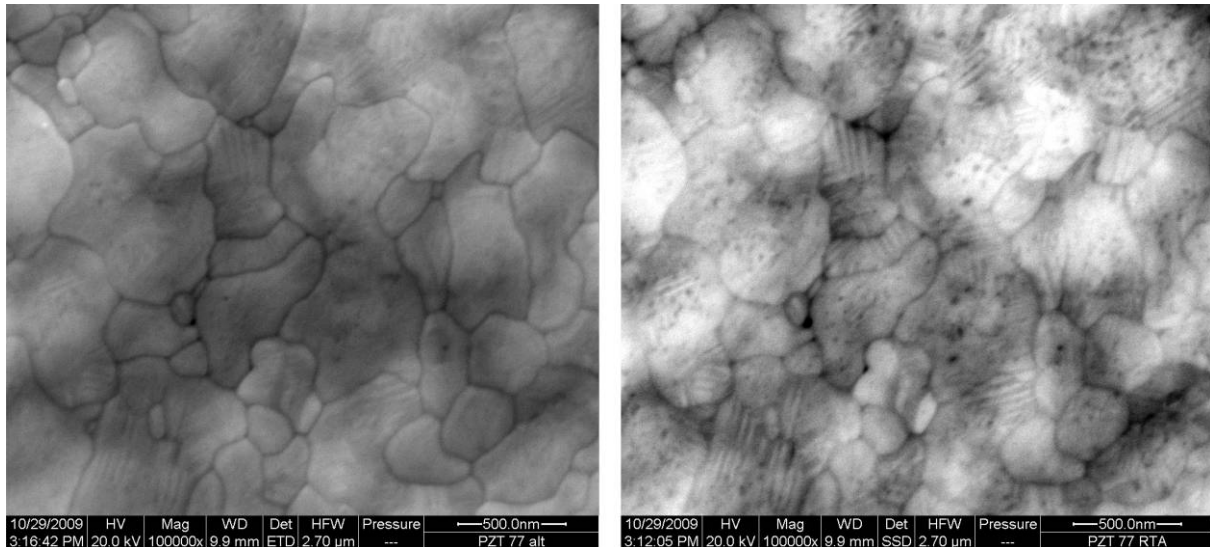


Abbildung 4.39: REM-Aufnahme (Draufsicht) des Gefüges einer PZT-Schicht, thermisch umgewandelt über RTA bei 700 °C und einer Haltezeit von 5 Minuten. Links: PZT 77, Abbildung über Sekundärelektronen. Rechts: PZT 77, Abbildung über rückgestreute Elektronen (Domänenstruktur sichtbar: Streifen innerhalb der Körner). Korndurchmesser: 100 nm -500 nm

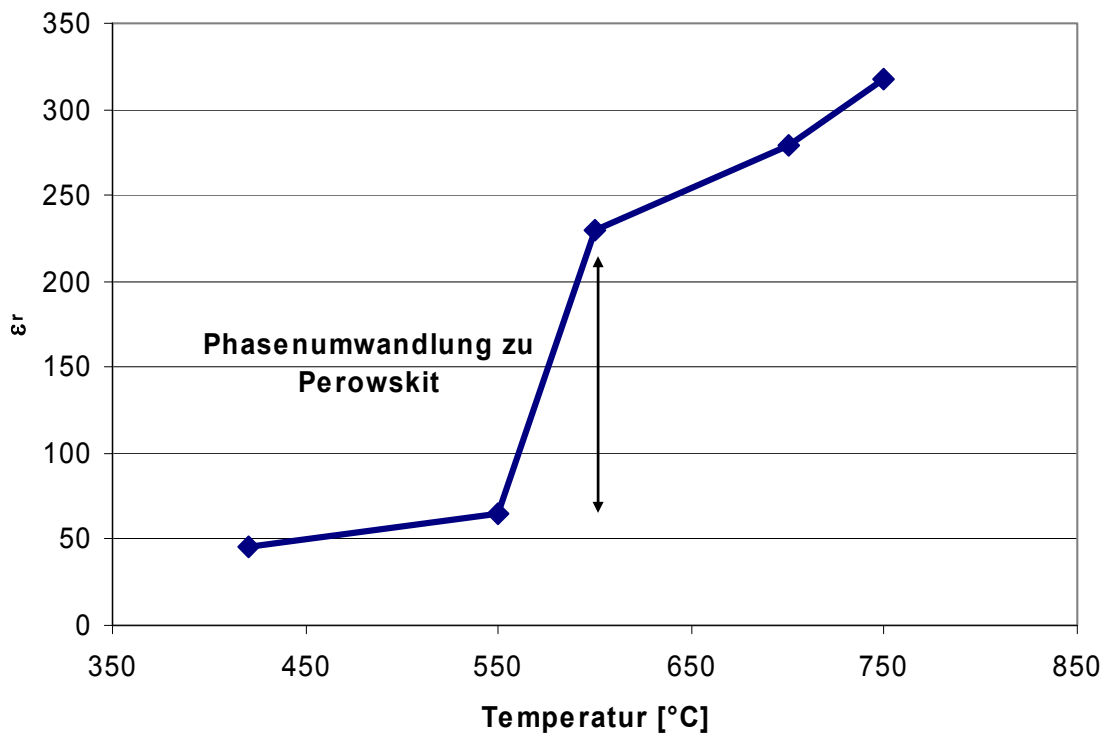


Abbildung 4.40: Verlauf von ϵ_r bei verschiedenen Haltetemperaturen im RTA-Ofen: Bei 600 °C kommt es aufgrund der Phasenumwandlung zu Perowskit zu einem sprunghaften Anstieg der Dielektrizitätskonstante ϵ_r .

Ein ähnliches Verhalten ist zu beobachten, wenn man die remanente Polarisation gegen die Haltetemperaturen im RTA-Ofen aufträgt. Auch hier kommt es zu einem starken Anstieg der remanenten Polarisation bei etwa 600 °C. Allerdings durchläuft der Wert der remanenten

Polarisation ein Maximum bei $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und nimmt bei Temperaturen oberhalb von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder ab.

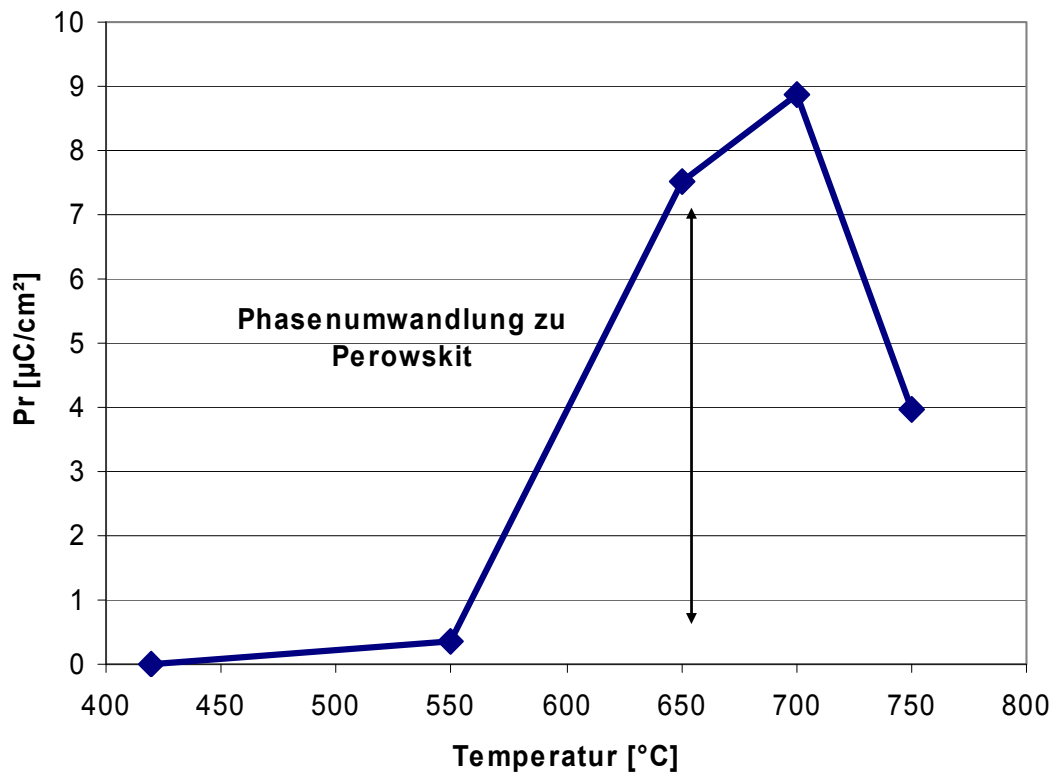


Abbildung 4.41: Verlauf der remanenten Polarisation P_r bei verschiedenen Haltetemperaturen im RTA-Ofen, gemessen bei $50 \text{ kV}/\text{mm}$. Bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es aufgrund der Phasenumwandlung in die Perowskitphase zu einem sprunghaften Anstieg der remanenten Polarisation P_r .

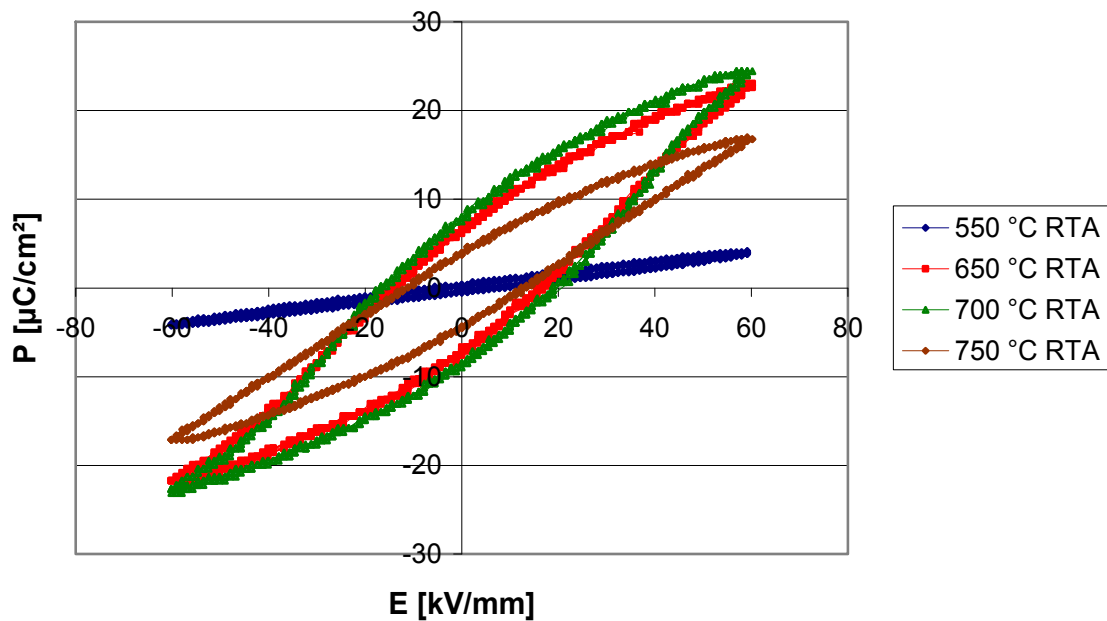


Abbildung 4.42: Hysteresekurven der getemperten PZT-Schichten (PZT 77), gemessen bei einem anliegenden elektrischen Feld von $50 \text{ kV}/\text{mm}$.

Die PZT-Schichten, welche bei weniger als 600 °C wärmebehandelt wurden, zeigten eine verminderte elektrische Durchschlagsfestigkeit. Aus diesem Grunde wurde die remanente Polarisation bei allen Proben bei einem anliegenden Feld von 50 kV/mm gemessen. Die zugehörigen Hysteresekurven können Abbildung 4.42 entnommen werden. In Abbildung 4.43 sind REM-Aufnahmen dargestellt, welche das Kornwachstum bei verschiedenen Halte-Temperaturen im RTA-Ofen illustrieren.

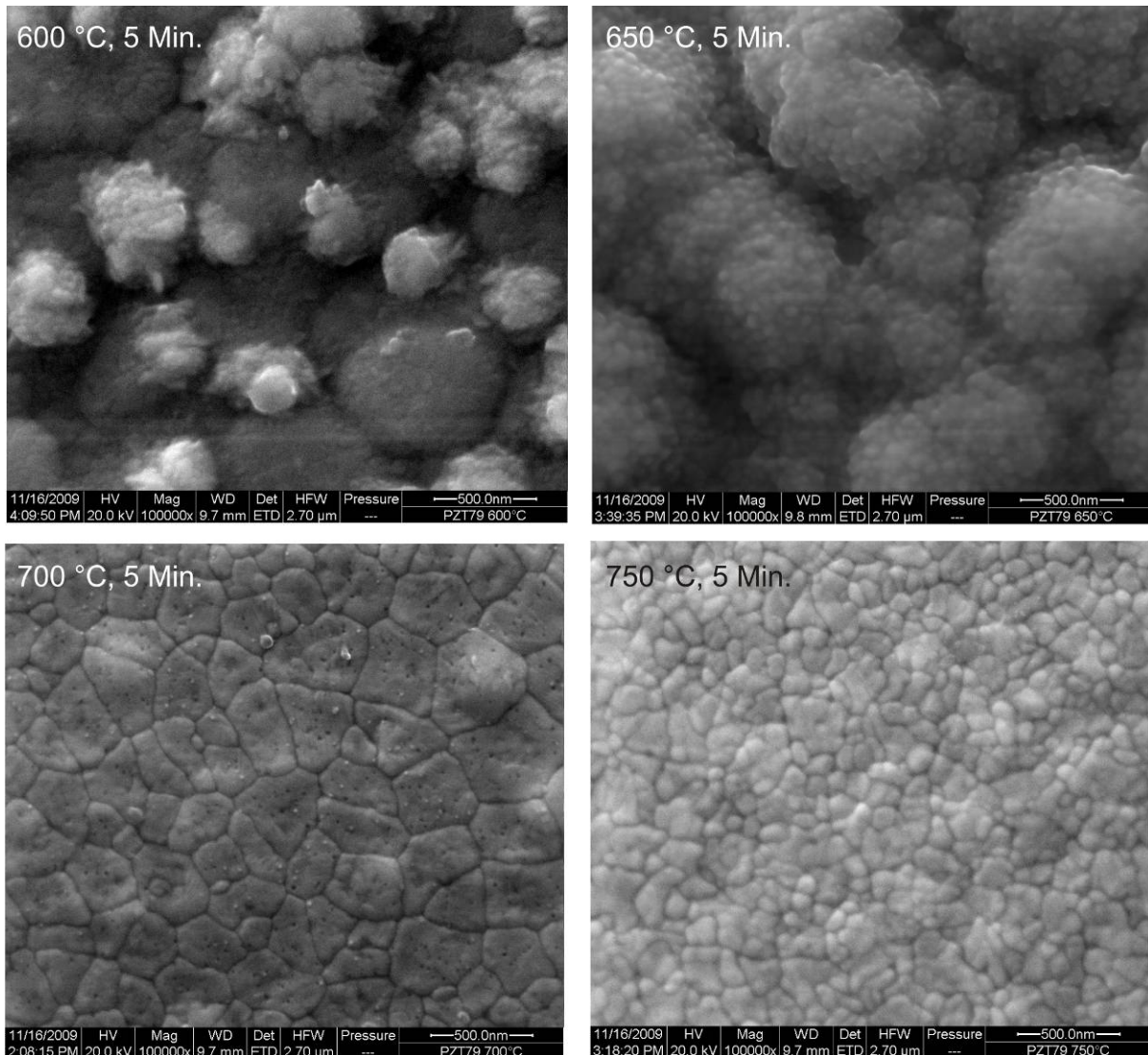


Abbildung 4.43: REM-Aufnahmen zur Illustration des Kornwachstums bei verschiedenen Halte-Temperaturen im RTA-Prozess. Die Körner wachsen aus den bei der CVD des Quasi-Single-Source-Precursors $(\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4 / \text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4)$ abgeschiedenen amorphen Inseln.

Die mittlere Korngröße ist in Abbildung 4.45 gegen die Halte-Temperatur aufgetragen.

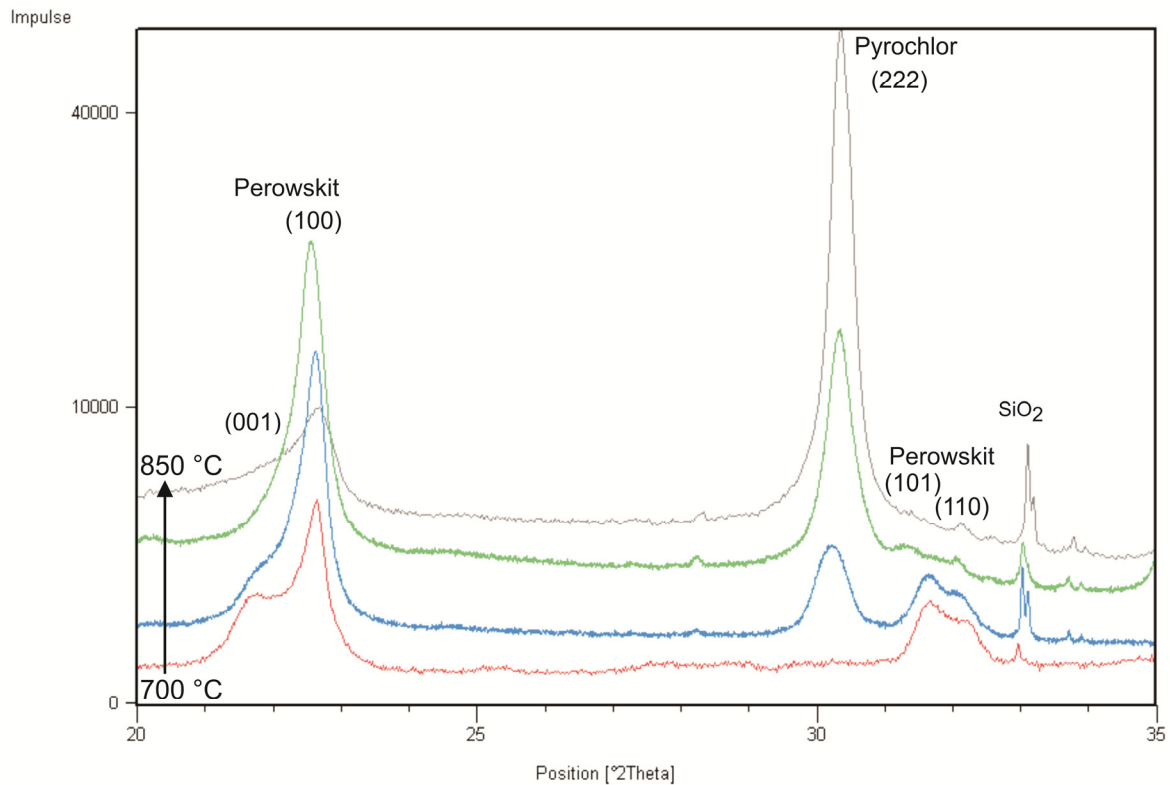


Abbildung 4.44: Entstehung der Pyrochlorphase oberhalb Temperaturen von 700 °C. Ein ähnliches Verhalten ist bei Verlängerung der Haltezeiten zu beobachten. Die Pyrochlorphase wächst demnach auf Kosten der Perowskitphase, was zunächst zu einer Reduzierung der Korngröße führt.

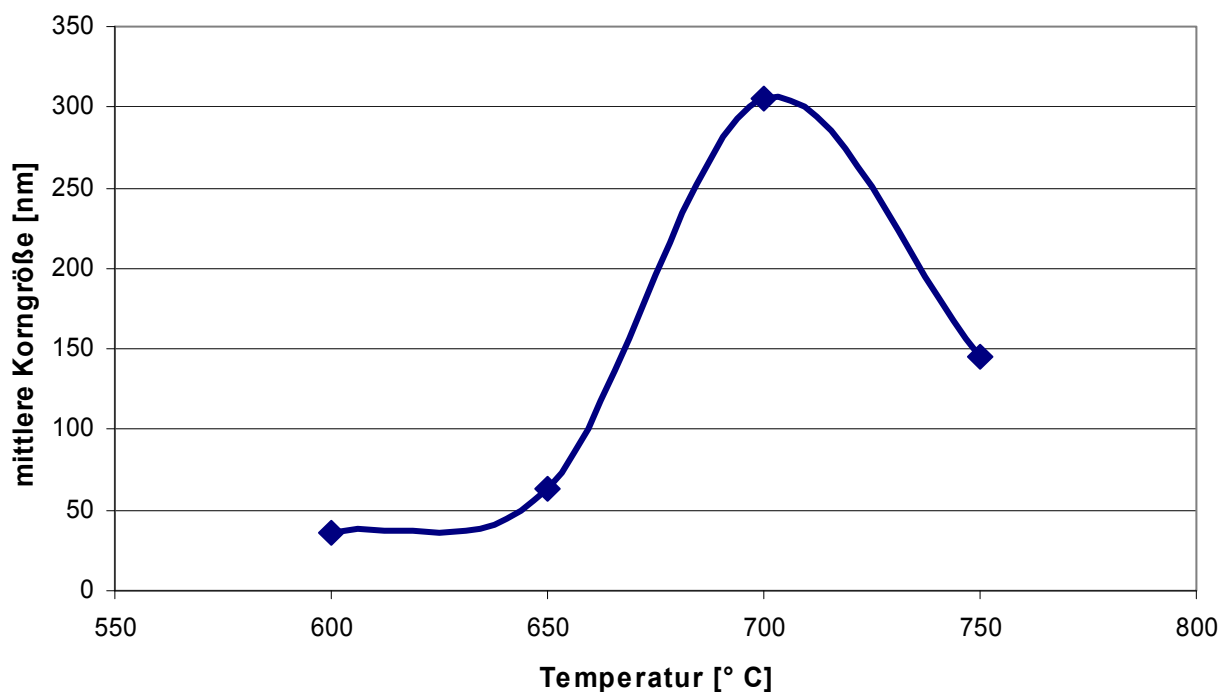


Abbildung 4.45: Abhängigkeit der Korngröße von der eingestellten Haltetemperatur im RTA-Prozess. Bei Temperaturen über 700 °C kommt es zur Entstehung der Pyrochlorphase, was zu einer Reduzierung des Korndurchmessers der Perowskitphase führt.

Bis zu einer Temperatur von 700 °C wachsen die Körner stetig. Die Zunahme der remanenten Polarisation bei Kornwachstum wurde auch von Randall et al. in [82] beobachtet. Oberhalb dieser Temperatur nimmt der Korndurchmesser wieder ab, was mit einer Abnahme der remanenten Polarisation in diesem Temperaturbereich (Abbildung 4.41) einhergeht. Grund für die beobachtete Abnahme der Korngröße ist der Bleiverlust bei erhöhten Temperaturen bzw. bei längeren Haltezeiten. In einem Temperaturbereich oberhalb von etwa 730 °C entsteht auf Kosten der Perowskitkörner die Pb-defizitäre Pyrochlorphase.

4.6.3. Umwandlung eindimensionaler PZT-Strukturen in die Perowskitphase

Die bei einem Precursorfluss Δp_p oberhalb von $0,6 \times 10^{-1}$ mbar entstehenden eindimensionalen PZT-Strukturen lassen sich, wie die dichten PZT-Schichten im RTA-Ofen vollständig in die Perowskitphase umwandeln (Abbildung 4.46).

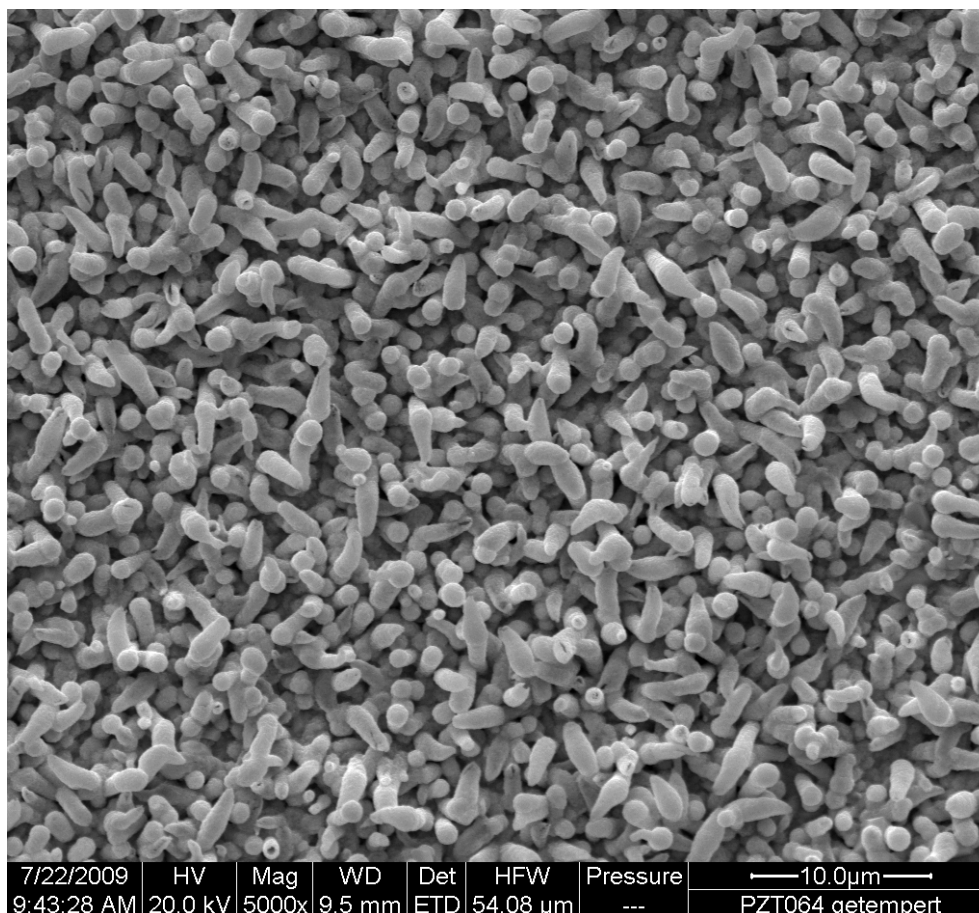


Abbildung 4.46: REM-Aufnahme (Draufsicht) eindimensionale PZT-Strukturen auf einem Silizium-Wafer mit aufgedampfter Iridium-Elektrode. Die Strukturen wurden bei 650 °C innerhalb von 5 Minuten (RTA) in die Perowskitphase überführt.

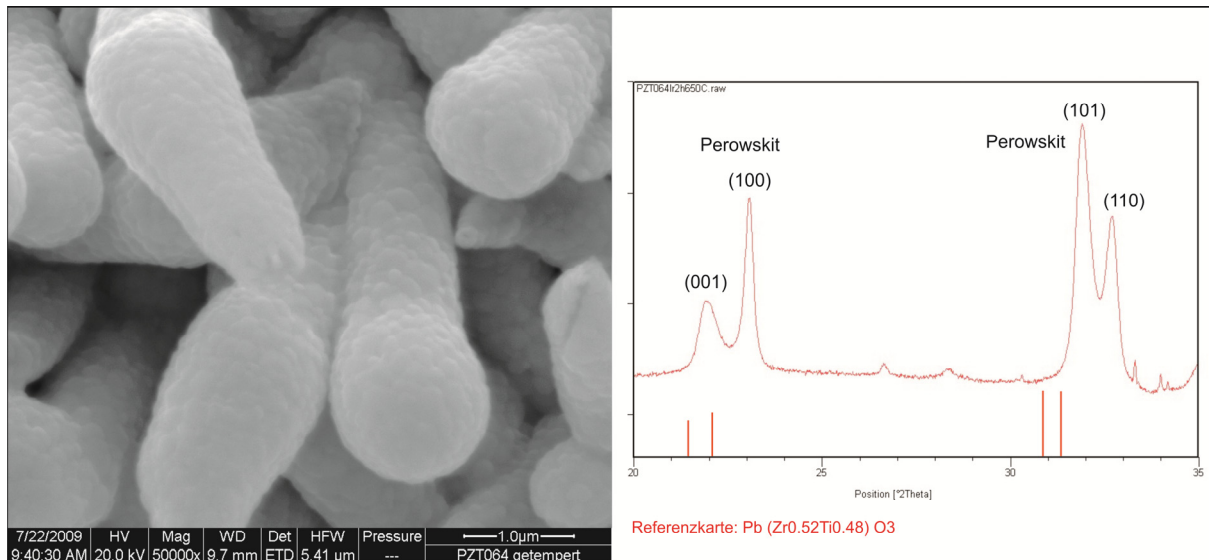


Abbildung 4.47: REM-Aufnahme kristallisierter PZT-Strukturen (links) und zugehöriges Röntgenbeugungsdiagramm (rechts). Die Peaks sind im Vergleich zur Referenzkarte verschoben.

Im Gegensatz zu den dichten Schichten ist hier allerdings keine Vorzugsorientierung im Röntgendiffraktogramm festzustellen. Die Intensitätsverteilung entspricht der Intensitätsverteilung einer PZT-Pulverprobe (Abbildung 4.47, rechts). Im Rasterelektronenmikroskop sind deutlich einzelne Kristalle innerhalb der gewachsenen Strukturen erkennbar (Abbildung 4.47, links).

4.6.4. Reduzierung von thermischen Spannungen und Diffusion

Um die PZT-Schichten nach der Umwandlung in die Perowskitphase elektrisch charakterisieren und betreiben zu können, wurde zunächst auf einen Siliziumwafer, versehen mit einer 100 nm Platin-Elektrode, abgeschieden. Als Haftvermittler zwischen Silizium und Platin diente eine 20 nm Titanschicht.

Bei der thermischen Behandlung kam es immer wieder zum Abplatzen der Platinelektrode vom Siliziumsubstrat (Abbildung 4.48) in kreisrunden Bereichen von bis zu 200 μm Durchmesser. Grund hierfür kann die vollständige Diffusion der Titan-Haftvermittlerschicht in die Platinelektrode sein. Nach Soon Yong Kweon et al. [28] oxidiert das Titan nach Diffusion in die Platinelektrode, was mit einem starken Volumensprung und damit Druckspannungen in der Elektrode verbunden ist.

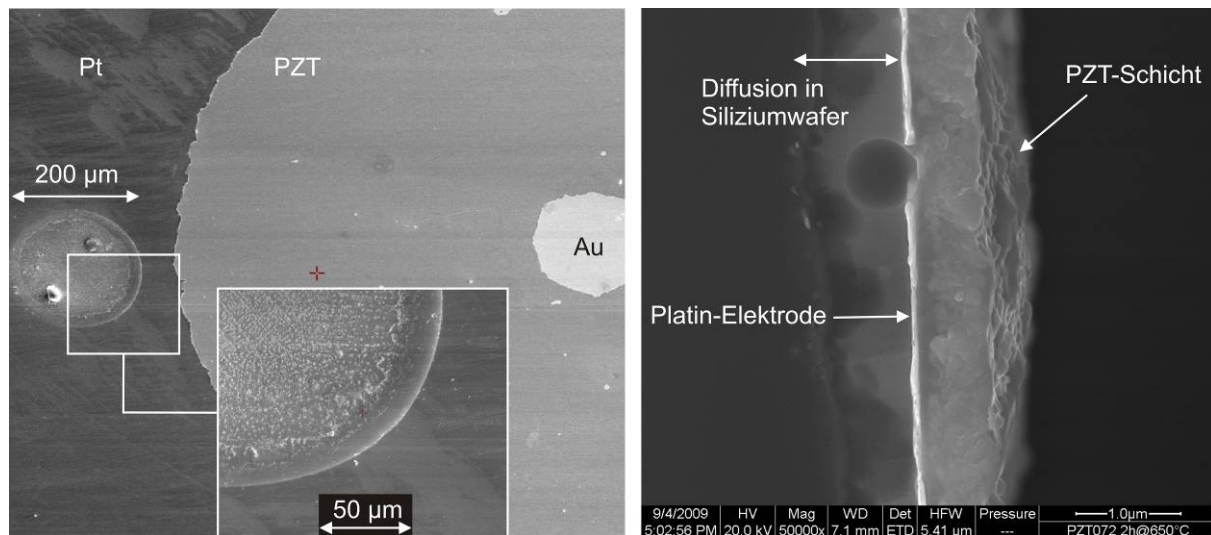


Abbildung 4.48: links: REM-Aufnahme (Draufsicht) einer strukturierten PZT-Schicht (mit Gold-elektrode) auf der freigeätzten Platinelektrode. Bei der thermischen Behandlung kommt es zum Aufplatzen der Pt-Elektrode in kreisrunden Bereichen (Durchmesser 200 µm, Detailaufnahme). Rechts: Bei der Wärmebehandlung diffundieren Bleiatome durch die Platinelektrode in den Siliziumwafer (Diffusionszone)

Nun kommt es bei der Wärmebehandlung der Substrate darüber hinaus zur thermischen Ausdehnung der beteiligten Materialien. Da sich Silizium ($\alpha = 2 \times 10^{-6}/\text{K}$) hierbei wesentlich weniger stark ausdehnt als Platin ($\alpha = 9 \times 10^{-6}/\text{K}$), kommt es an Stellen minimaler Haftvermittlerkonzentration zum Ausbauchen oder gar Aufplatzen der Platinelektrode. Dies kann mitunter zur Zerstörung der PZT-Schicht oder zu Kurzschlüssen innerhalb dieser führen.

Weiterhin konnte eine Diffusionszone innerhalb des Siliziumwafers nachgewiesen werden, in welche Blei-Atome durch die Platinelektrode hindurch diffundierten (Abbildung 4.48, rechts). Da sich neben der PZT-Stöchiometrie auch die Zusammensetzung des Siliziumwafers in diesem Bereich und somit dessen akustische Impedanz ändert, kann dies zu Beeinträchtigungen des Ansprechverhaltens des späteren Sensors führen. Außerdem konnte die Entstehung der Pyrochlor-Phase selbst bei Temperung im RTA-Ofen beobachtet werden, was der Theorie von Hu et al. [37] aus Kapitel 3 im Prinzip widerspricht. Entgegen dessen Theorie machen Majumder et al. [80] ein Defizit an Blei durch Abdampfen während der Wärmebehandlung für die Entstehung der Pyrochlorphase verantwortlich. Beide konnten ihre Theorien jeweils anhand von Experimenten untermauern.

Nimmt man die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit hinzu, lässt sich die Entstehung von Pyrochlor hingegen einfach über die Diffusionslänge x_0 erklären.

Diese berechnet sich zu:

$$x_0 = 2 \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (\text{G. 4.1})$$

Hierin steht t für die Zeit und D für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{G. 4.2})$$

E_m bezeichnet die Energiebarriere für den Sprung bzw. den Platzwechsel eines Atoms in J/mol, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und D_0 lässt sich schreiben als

$$D_0 = \alpha_0^2 \cdot N \cdot \omega \quad (\text{G. 4.3})$$

Wobei α_0 für den Atomabstand (m), N für den Anteil der vakanten Gitterplätze und ω für die Sprungfrequenz (s^{-1}) der Atome steht. Demnach ist die Diffusionslänge der Bleiatome abhängig von Temperatur und Zeit, wodurch sich das verstärkte Auftreten der Pyrochlorphase nach der konventionellen Wärmebehandlung (CFA) bei längeren Haltezeiten erklären lässt.

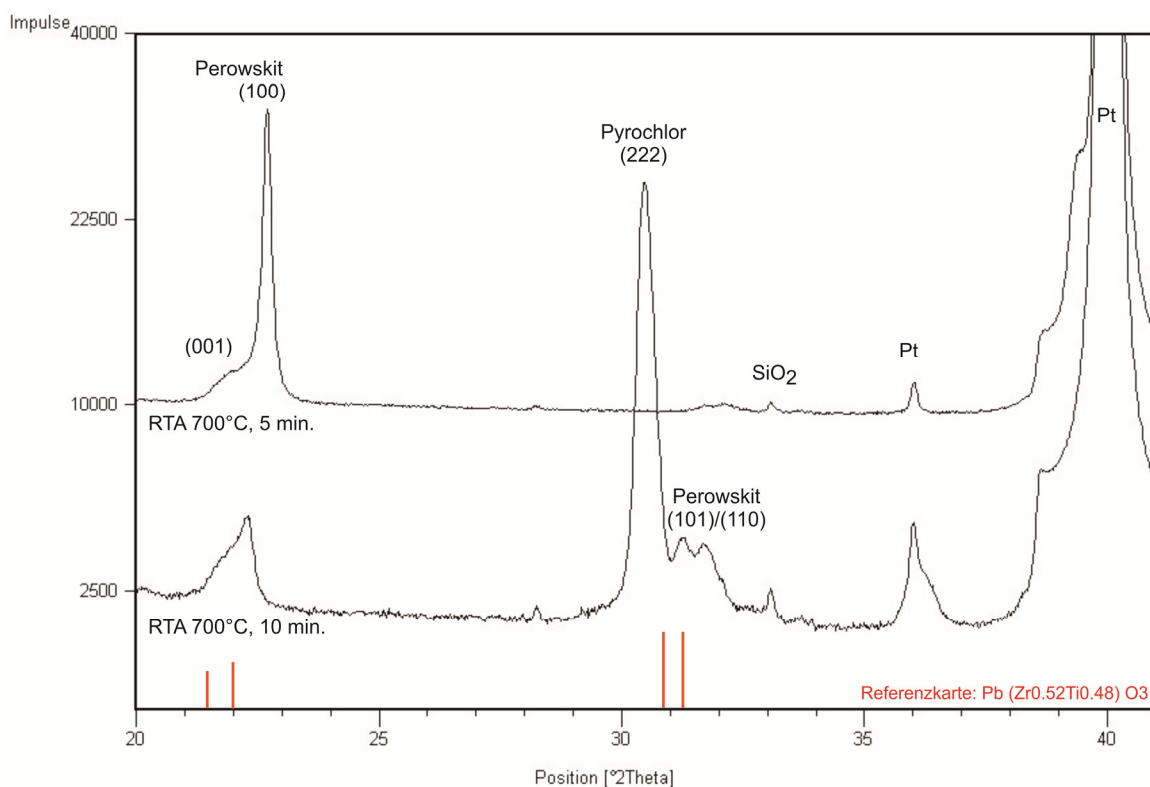


Abbildung 4.49: Röntgendiffraktogramm von PZT-Schichten, getempert im RTA-Ofen bei 700 °C für 5 Minuten (oben) und 10 Minuten (unten). Bei längeren Haltezeiten kommt es zur Entstehung der Pyrochlorphase und einem damit verbundenen Abbau der Perovskitphase.

Abhängig von der Haltezeit und der eingestellten Temperatur kann es demnach aber auch in RTA-Öfen unabhängig von der Aufheizrate zur Ausbildung der Pyrochlorphase kommen, insbesondere dann, wenn ohne Diffusionsbarriere gearbeitet wird (Abbildung 4.49).

Neben thermischen Spannungen in der Platin-Schicht, wurden auch bei der PZT-Schicht Phänomene beobachtet, welche auf stark unterschiedliche thermische Ausdehnung der beteiligten Materialien zurückgeführt werden können.

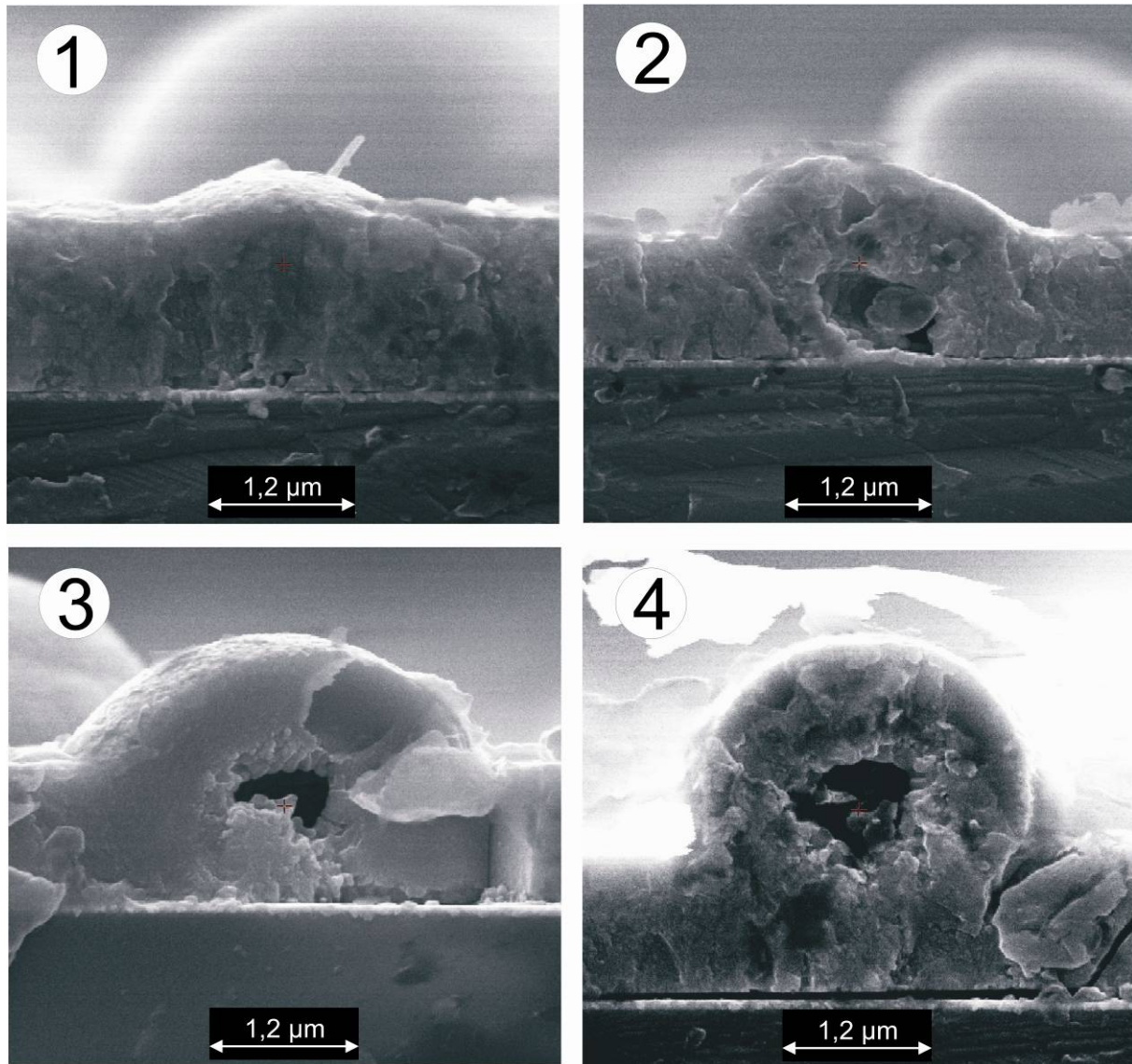


Abbildung 4.50: Wachstumsstadien einer PZT-Hohlkugel

In Abbildung 4.50 kann man die Wachstumsstadien einer PZT-Hohlkugel aus einer PZT-Schicht verfolgen. Das in Abbildung 4.51 beschriebene „Teppichmodell“ stellt die Vorgänge hierbei vereinfacht dar. PZT wird zunächst bei 410 °C abgeschieden, ehe es bei Temperaturen oberhalb 600 °C in die Perowskitphase überführt wird. Die PZT-Schicht wächst nun während der chemischen Gasphasenabscheidung spannungsfrei auf der Platinelektrode auf. Die bei

Raumtemperatur abgeschiedene Platinelektrode hingegen ist bei dieser Temperatur ausgedehnt, was zu Druckspannungen innerhalb der PZT-Schicht während der Abkühlung führt. Der höhere thermische Ausdehnungskoeffizient der Platinelektrode verstärkt diesen Effekt zusätzlich und führt zu einem Zusammenschieben der PZT-Schicht über der Platinschicht.

Zur Reduzierung von thermischen Spannungen und Diffusionsprozessen wurde der Substrataufbau in der Folge schrittweise modifiziert. Als Diffusionsbarriere kam hierbei sowohl TiO_2 , als auch SiO_2 zum Einsatz. In beiden Fällen konnte die Diffusion in den Siliziumwafer und damit auch die Bildung der unerwünschten Pyrochlorphase erfolgreich unterdrückt werden. Bei Verwendung einer TiO_2 -Diffusionsbarriere kam es allerdings zu starken Einbußen bei der Haftung der Platin-Elektrode. So löste sich die Elektrode beim Abziehen des für das Sägen des Substrates verwendeten Tapes (Wafer Tape SWT-20) vollständig von der darunter liegenden TiO_2 -Schicht. Die Haftung konnte entschieden verbessert werden, indem auf die TiO_2 -Schicht eine Titanschicht zur Haftvermittlung aufgetragen wurde.

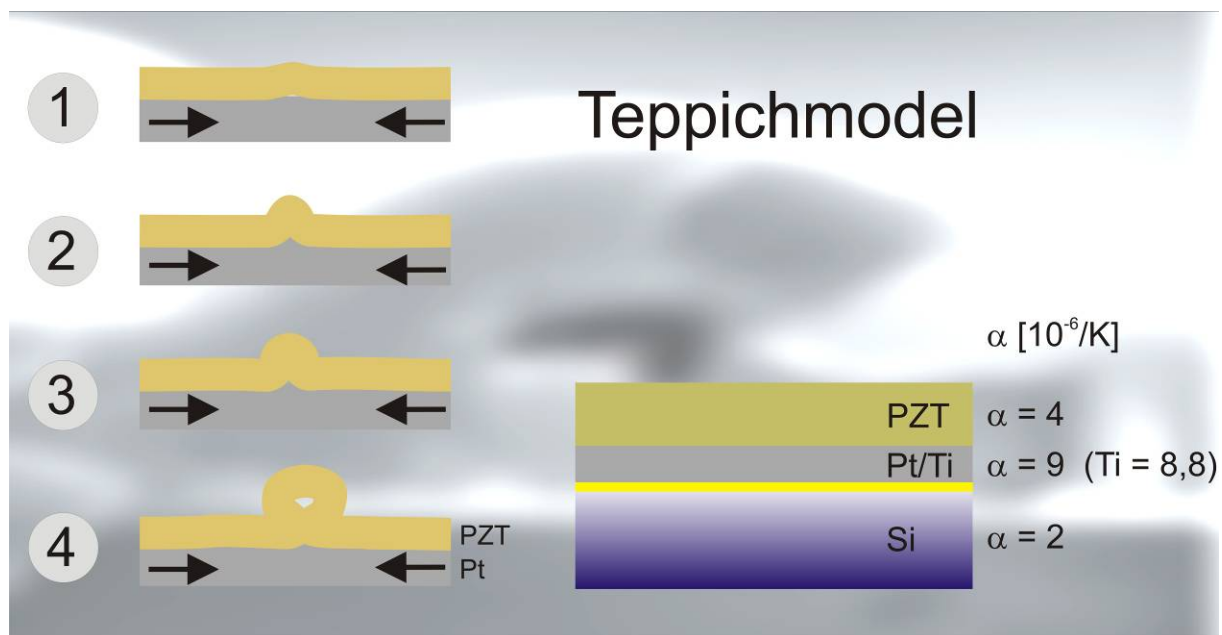


Abbildung 4.51: Wachstumsmodell der PZT-Hohlkugeln (Teppichmodell). (1) Die Platinschicht zieht sich bei der Abkühlung stärker zusammen als die abgeschiedene PZT-Schicht. Deshalb kommt es zum Ausbauchen (2) der PZT-Schicht. Bei fortschreitender Abkühlung bildet sich ein Hohlraum (3), der von der PZT-Schicht umschlossen wird (4).

Die bei der Wärmebehandlung einsetzende Titandiffusion in die Platinschicht, sowie Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten führten allerdings zum Abplatzen

der PZT-Schichten bei der Abkühlung (Abbildung 4.52). Auch aufgrund der vereinfachten Prozessführung wurde demnach auf SiO_2 als Diffusionsbarriere gesetzt.

Um homogene und vor allem stabile PZT-Schichten auf den Substraten zu erzeugen, musste die Platinelektrode hinsichtlich thermischer Ausdehnung und Eindiffusion von Titan aus der darunter liegenden Haftvermittlerschicht modifiziert werden. Hierbei führten zwei Konzepte zum Erfolg. Einerseits kann die Platinelektrode statt bei Raumtemperatur bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ aufgedampft werden. Demnach wird das Platin auf einen thermisch ausgedehnten Siliziumwafer aufgedampft, was bei Abkühlung den sich einstellenden Zugspannungen innerhalb der Platinschicht entgegenwirkt. Wird nun bei $410\text{ }^\circ\text{C}$ PZT auf die Platinelektrode abgeschieden, befindet sich die Platinschicht

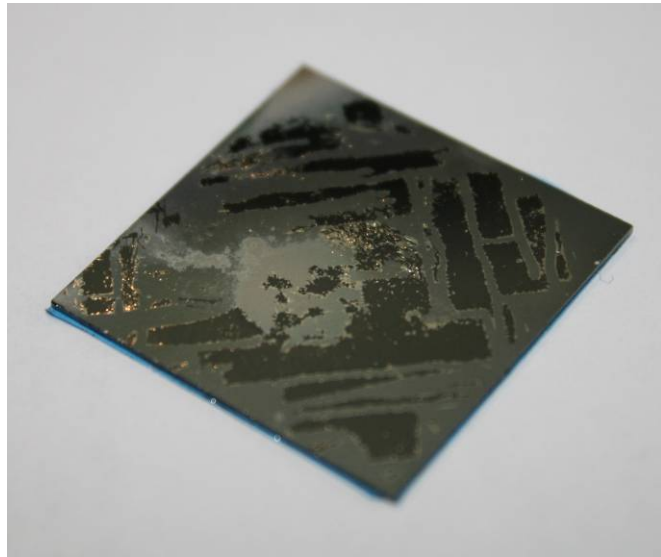


Abbildung 4.52: Abplatzen von PZT-Schichten auf unbehandelten Substraten (ohne Diffusionsbarriere) bei der Abkühlung nach der CVD

in einem nahezu spannungsfreien Zustand. Aufgrund des höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Platin kommt es bei Abkühlung zwar immer noch zu Druckspannungen in der PZT-Schicht, diese sind jedoch aufgrund der „vorgespannten“ Platinschicht weniger stark, so dass eine stabile PZT/Platin-Kombination erzeugt werden kann. Alternativ hierzu kann das Substrat vor der chemischen Gasphasenabscheidung im RTA-Ofen vorbehandelt werden. Hierbei werden die bei erhöhter Temperatur einsetzenden Diffusionsprozesse einfach schon vor dem CVD-Prozess eingeleitet. Nach Vasiliu et al. [33] diffundieren die Titanatome entlang der Korngrenzen der Platinschicht bis an dessen Oberfläche, wo es zur Oxidation kommt. Die hierbei entstehenden TiO_2 - bzw. TiO -Kristalle dienen darüber hinaus als Keimbildner für die sich anschließende Abscheidung von PZT.

Schließlich konnten durch die beschriebene Reduzierung von thermischen Spannungen und Diffusion erfolgreich PZT-Schichten mit Dicken bis zu $2\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt werden. Die mit zunehmender PZT-Schichtdicke stark ansteigenden Spannungen innerhalb des Multilayeraufbaus wirkten sich oberhalb von $1\text{ }\mu\text{m}$ negativ auf die piezoelektrischen Eigenschaften aus. Oberhalb von $2\text{ }\mu\text{m}$ kam es überdies zum Abplatzen der PZT-Schichten bei der Abkühlung.

4.7. Abschließende Charakterisierung der PZT-Schichten

4.7.1. Röntgendiffraktometrie

Vorzugsorientierung und Phase

In Abbildung 4.53 ist ein Röntgendiffraktogramm einer auf den modifizierten Substraten abgeschiedenen PZT-Schicht dargestellt.

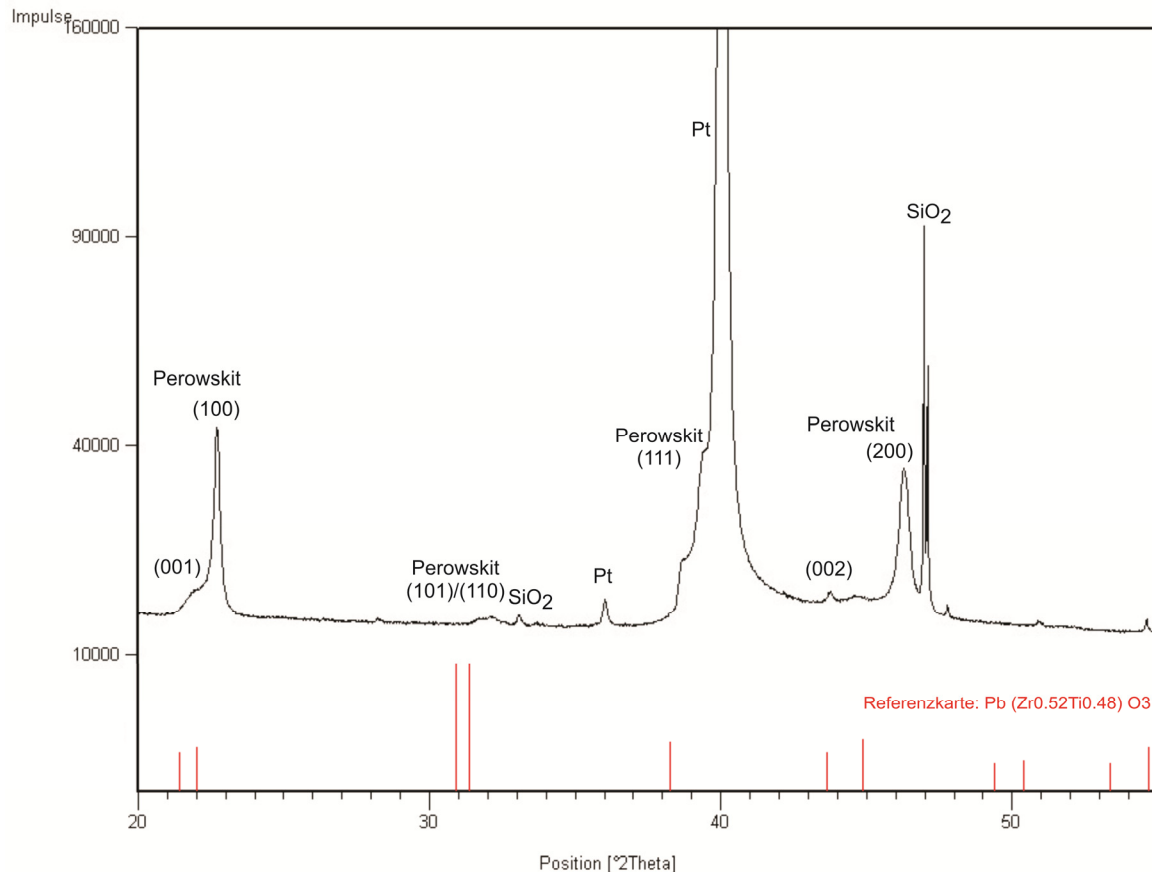


Abbildung 4.53: Röntgendiffraktogramm einer auf Pt/Ti/SiO₂/Si abgeschiedenen und getemperten PZT-Schicht (PZT 77, RTA: 700 °C, 5 Minuten) und Referenzkarte von Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (Pulverprobe, rot). Das Substrat wurde im RTA-Ofen für 5 Minuten bei 700 °C thermisch vorbehandelt. Die PZT-Schicht wächst vorzugsorientiert in (100)-Richtung.

Deutlich ist eine (100)-Vorzugsorientierung einer reinen Perowskitphase zu erkennen. Neben der Perowskitphase finden sich lediglich die Peaks des verwendeten Substrates, aufgebaut aus Silizium, Siliziumdioxid und Platin. Die Titanhaftvermittlerschicht konnte aufgrund des geringen Wechselwirkungsvolumens mit dem Röntgenstrahl nicht nachgewiesen werden. Auch im EDX-Spektrum des Substrates ist Titan nicht nachweisbar. Zur genauen Bestimmung des Titan- bzw. Titanoxidgehaltes und zur Untersuchung des Diffusionsverhaltens

von Titan, müssen Analysen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) herangezogen werden.

Zusammensetzung

Die Zusammensetzung und hier im Speziellen das Ti:Zr-Verhältnis wurde mittels EDX-Spektren (Verhältnis der K-Linien) an verschiedenen Proben gemessen. Zur Normierung der ermittelten Werte wurde eine Referenzprobe von MTC ElectroCeramics mit der Zusammensetzung an der morphotropen Phasengrenze genutzt. Die Gitterkonstanten wurden den aufgenommenen Röntgendiffraktogrammen entnommen. Es fällt auf, dass in erster Linie PZT-Schichten mit einer Zusammensetzung auf der rechten Seite der morphotropen Phasengrenze, d.h. mit einem Bleititanatgehalt von mehr als 50 % abgeschieden wurden.

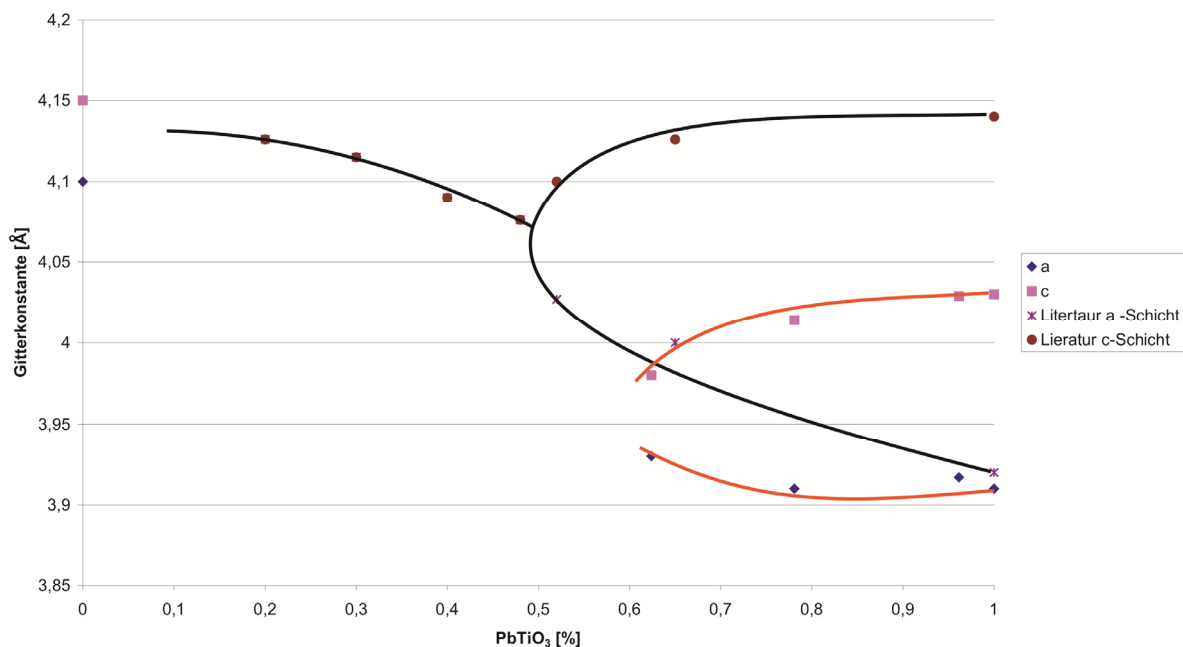


Abbildung 4.54: Gitterkonstanten der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von der PbTiO_3 -Konzentration. Der schwarze Kurvenzug ergibt sich aus den Literaturwerten [42]. Der rote Kurvenzug beschreibt das Verhalten der Gitterkonstanten der bei der CVD des Quasi-Single-Source-Precursors $(\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4 / \text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4)$ erzeugten PZT-Schichten.

Die beiden verwendeten Single-Source-Precursoren für die Zirkon- bzw. Titankomponente wurden vor der Abscheidung in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Die hohe Reaktivität der Zirkonkomponente, beispielsweise bei Kontakt mit der Luft oder Restfeuchtigkeit in der CVD-Anlage, führte hierbei stets zu Verlusten auf der Bleizirkonatseite. Wurde das angesetzte Precursorgemisch mehrfach für Abscheidungen genutzt, zeigte sich eine deutliche Abnahme der Zirkonkonzentration von Abscheidung zu Abscheidung. Deshalb empfiehlt es

sich, jeweils nur einen Quasi-Single-Source-Precursor pro Abscheidung anzusetzen. Der durchschnittliche Zirkonverlust liegt hier bei etwa 10 %. Abweichend von den Literaturwerten [42] fanden sich überdies Unterschiede in den Gitterkonstanten (Abbildung 4.54). Sowohl die a -, als auch die c -Achse waren bei den hergestellten Schichten verkürzt. Diese Beobachtung lässt sich einerseits durch Spannungen innerhalb der PZT-Schicht erklären, verursacht durch die thermische Vorgeschichte der Probe (siehe Abschnitt 4.5.4.) und das vorzugsorientierte Wachstum, d.h. den Gitterkonstanten, welche zunächst vom Substrat bzw. der Platinelektrode vorgegeben sind. Mit abnehmender Schichtdicke verstärkt sich dieser Effekt, da der Anteil des verspannten Volumens relativ zum Gesamtvolumen wächst [81]. Andererseits sind die Gitterparameter abhängig von der Korngröße. Dieser Effekt wurde von C. A. Randall in [82] beschrieben. Demnach verkürzen sich a - und c -Achse in der Perowskit-Elementarzelle mit abnehmender Korngröße (Abbildung 4.55).

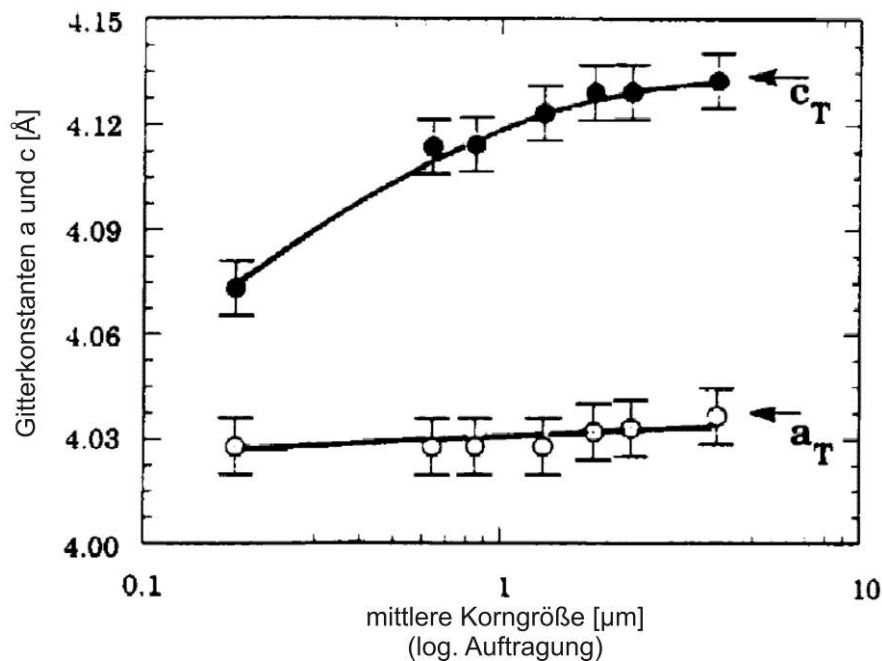


Abbildung 4.55: Abhängigkeit der Gitterkonstanten a und c von der mittleren Korngröße in PZT-Keramiken nach C. A. Randall [82]. Mit zunehmender Korngröße kommt es demnach zur Verlängerung der Gitterkonstanten a und c .

Trägt man die Dielektrizitätskonstante ϵ_r gegen den Bleititanatgehalt auf, lässt sich eine deutliche Abnahme des ϵ_r -Wertes mit zunehmendem Bleititanatgehalt feststellen (Abbildung 4.56).

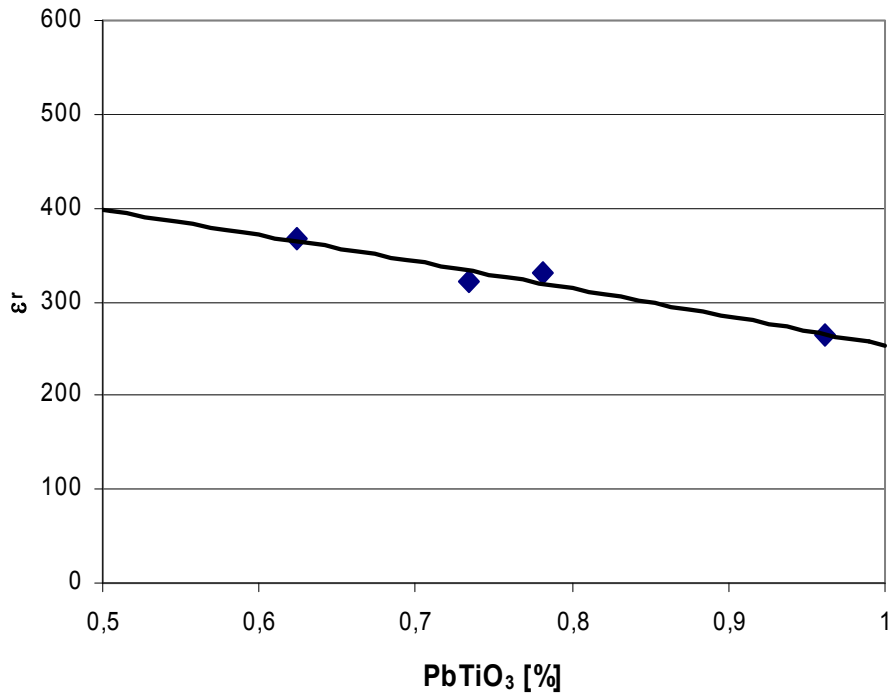


Abbildung 4.56: Abnahme der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r mit zunehmendem Bleititanatgehalt (%PbTiO₃) der im CVD-Verfahren abgeschiedenen PZT-Schichten.

4.7.2. Rasterelektronenmikroskop mit EDX

In Abbildung 4.57 sind die Ergebnisse der Modifikation des Substrataufbaus mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops dargestellt. Auf der linken Seite wurde auf eine bei 400 °C aufgedampfte Platinschicht (Substrataufbau: Pt/Ti/SiO₂/Si) abgeschieden, auf der rechten Seite auf ein vorgetempertes Substrat (Pt/Ti/SiO₂/Si).

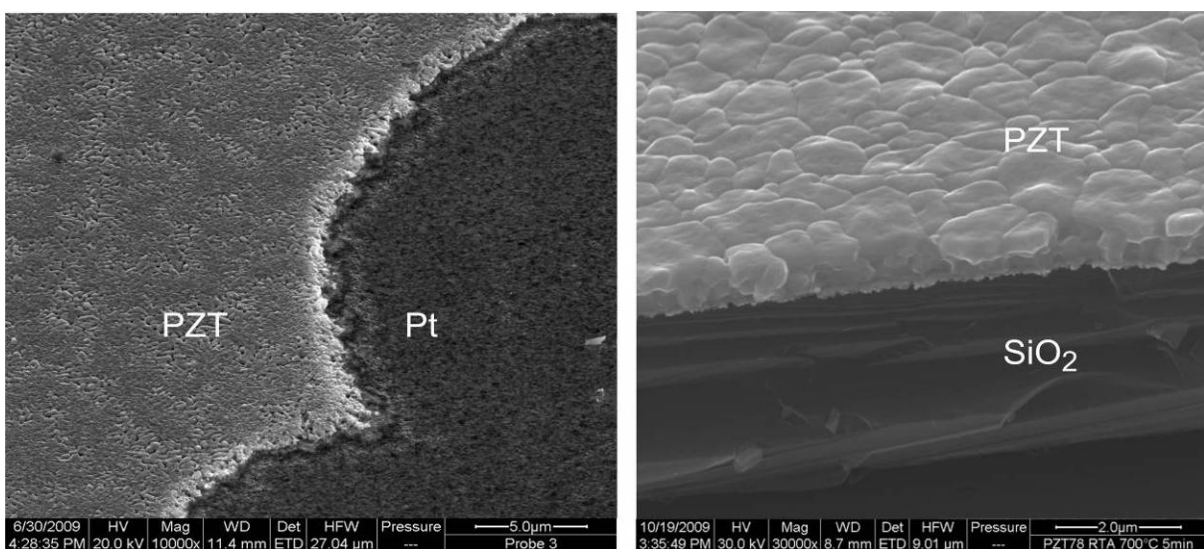


Abbildung 4.57: REM-Aufnahmen von PZT-Schichten nach Temperung auf modifizierten Substraten. Links: Ätzkante einer PZT-Schicht auf Pt/Ti/SiO₂/Si (Platin bei 400°C gesputtert, Draufsicht, CFA, 650 °C, 2 Stunden), rechts: Bruchkante einer PZT-Schicht auf Pt/Ti/SiO₂/Si (RTA, 700 °C, 5 Min., Platin bei Raumtemperatur gesputtert und im RTA-Ofen 5 Minuten bei 700 °C vorgetempert).

Zu sehen sind dichte, homogene PZT-Schichten auf den modifizierten Substraten. Ein Aufbauchen oder gar Abplatzen der Schicht konnte vollständig unterdrückt werden. Durch Hinzufügen einer SiO₂-Diffusionsbarriere konnte die Blei-Diffusion in das Substrat erfolgreich verhindert werden.

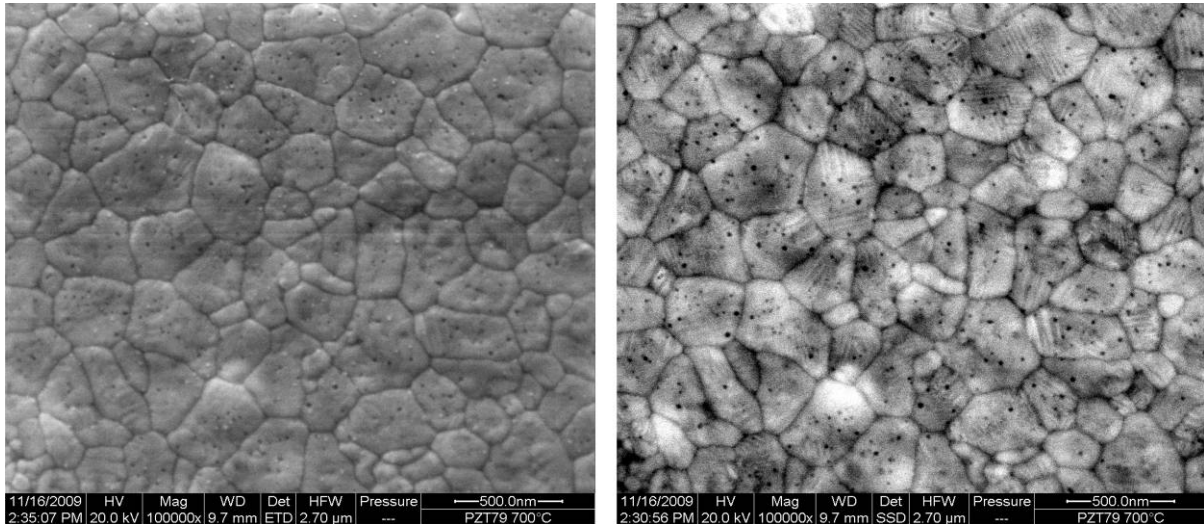


Abbildung 4.58: REM-Aufnahme (Draufsicht) des Gefüges der getemperten PZT-Schicht PZT 079 (RTA, 700 °C, 5 Min.) auf Pt/Ti/SiO₂/Si-Substrat (Pt bei Raumtemperatur gesputtert, Vorbehandlung: RTA, 700 °C, 5 Min.). Links: Abbildung mit Sekundärelektronen, rechts: Abbildung mit rückgestreuten Elektronen zur Abbildung der Domänen (Streifen im Gefüge).

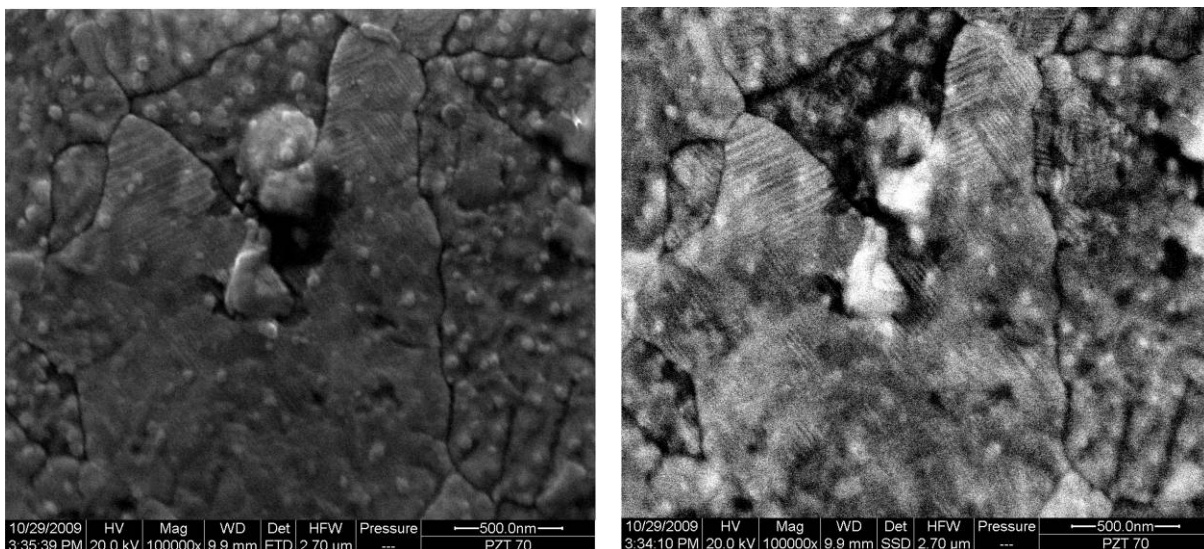


Abbildung 4.59: REM-Aufnahme (Draufsicht) des Gefüges der getemperten PZT-Schicht PZT 070 (CFA, 650 °C, 2 Stunden und RTA 700 °C, 5 Min.) auf Pt/Ti/SiO₂/Si-Substrat (Pt bei 400 °C gesputtert). Links: Abbildung mit Sekundärelektronen, rechts: Abbildung mit rückgestreuten Elektronen zur Abbildung der Domänen (Streifen im Gefüge)

In Abbildung 4.58 und Abbildung 4.59 wurde anhand von rückgestreuten Elektronen die Domänenstruktur innerhalb der PZT-Schicht im Rasterelektronenmikroskop sichtbar

gemacht. Zu sehen sind Weiss'sche Bezirke mit 90° -Blochwänden, welche sich innerhalb der Körner aber auch über Korngrenzen hinweg ausbilden.

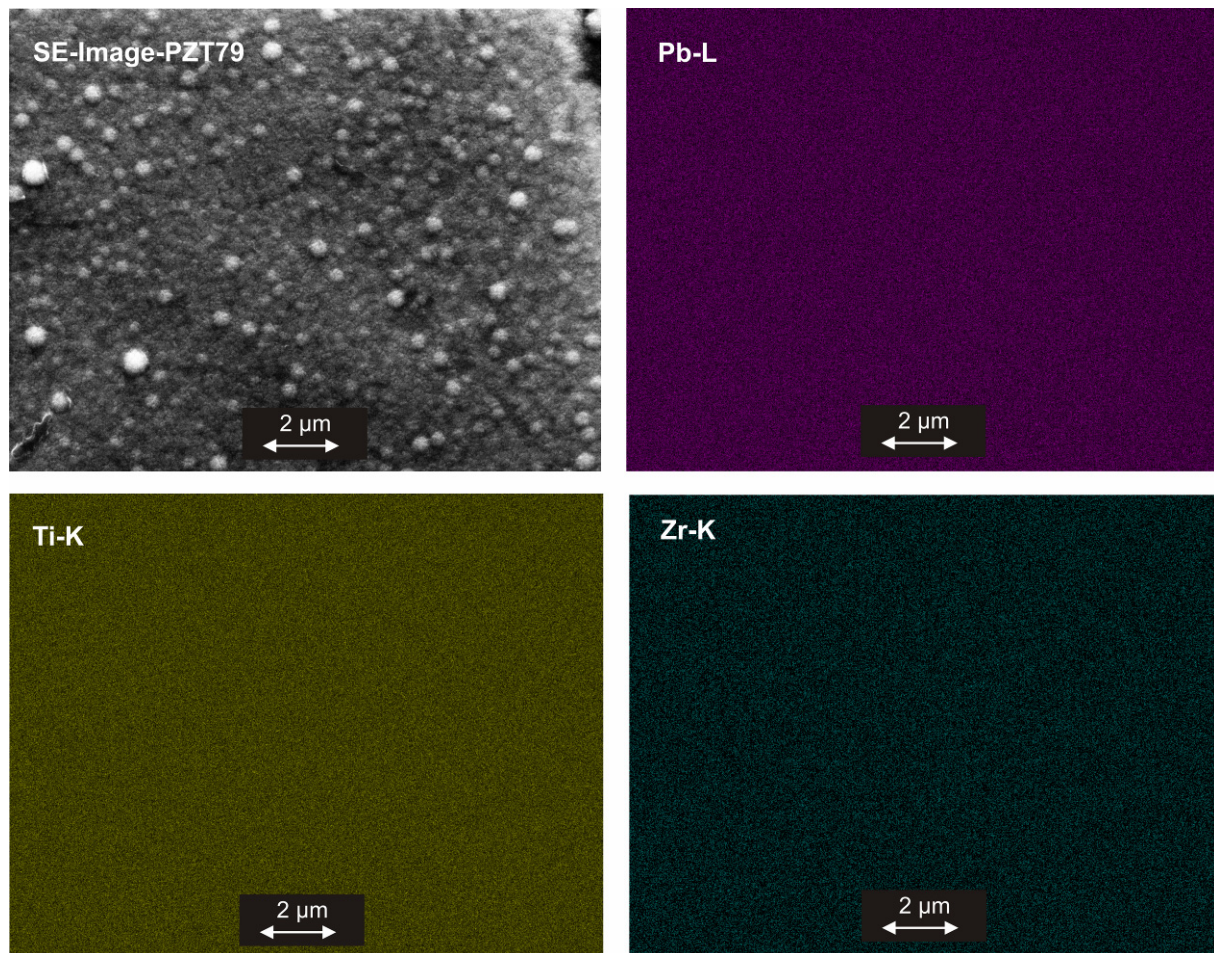


Abbildung 4.60: REM-Aufnahme (Draufsicht) und EDX-Mapping des Bereiches von Probe PZT 079 für die Elemente Blei (violett), Zirkon (grün) und Titan (gelb)

In Abbildung 4.60 sind die Ergebnisse des EDX-Mappings für die Elemente Blei, Zirkon und Titan dargestellt. Im dargestellten Bereich ist eine sehr homogene Verteilung der Elemente in der PZT-Schicht festzustellen. Eine Segregation ist nicht zu beobachten. Aufgrund des vergleichsweise großen Wechselwirkungsvolumens der PZT-Schicht mit dem Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops ist eine höhere Auflösung in diesem Verfahren leider nicht möglich. Um die Elementverteilung an Korngrenzen und innerhalb der Körner genauer bestimmen zu können, kann die PZT-Schicht beispielsweise im Transmissionselektronenmikroskop untersucht werden.

4.7.3. Piezomode-Kraftmikroskopie (PFM)

Zur Darstellung der Domänenstruktur eignet sich neben dem Rasterelektronenmikroskop das Rasterkraftmikroskop im PFM-Modus (Piezomode-Kraftmikroskopie). Neben der Topographie wurde hier die Domänenstruktur im Phasenkontrast dargestellt.

Topographie

In Abbildung 4.61 und Abbildung 4.62 ist die Oberflächentopographie von Probe PZT 077 dreidimensional dargestellt. Zu sehen sind einzelne Körner mit einem Durchmesser von 500 nm, angeordnet in Tälern und Erhebungen. Die mittlere Oberflächenrauigkeit R_a , gemessen über eine Länge von 16,5 μm beträgt 20,2 nm (Abbildung 4.63).

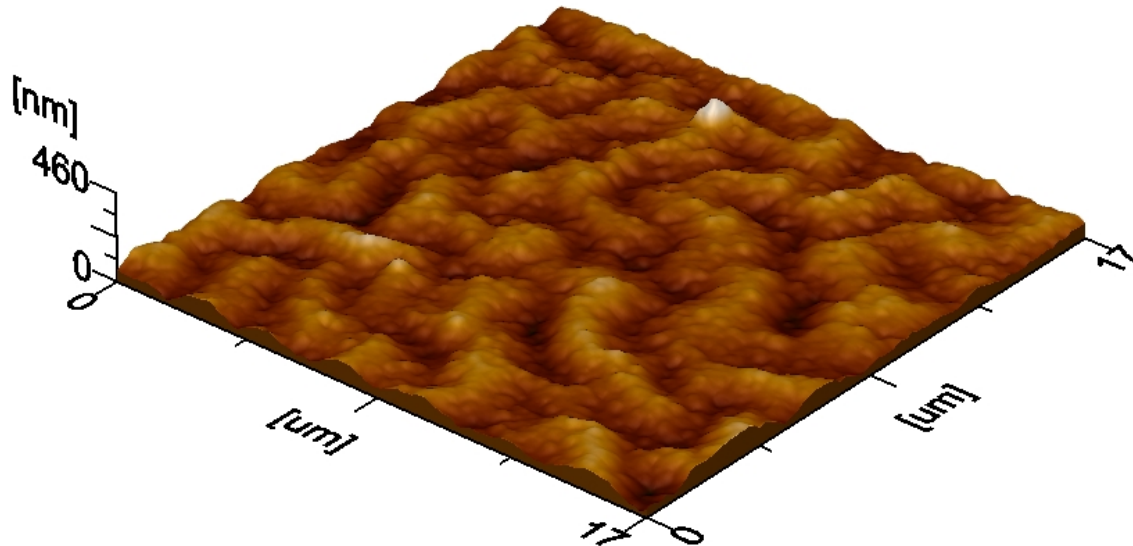


Abbildung 4.61: 3D-Ansicht der Topographie der im CVD-Verfahren erzeugten PZT-Schicht (PZT 077, getempert bei 700 °C, 5 Min., RTA), gemessen am Rasterkraftmikroskop (AFM).

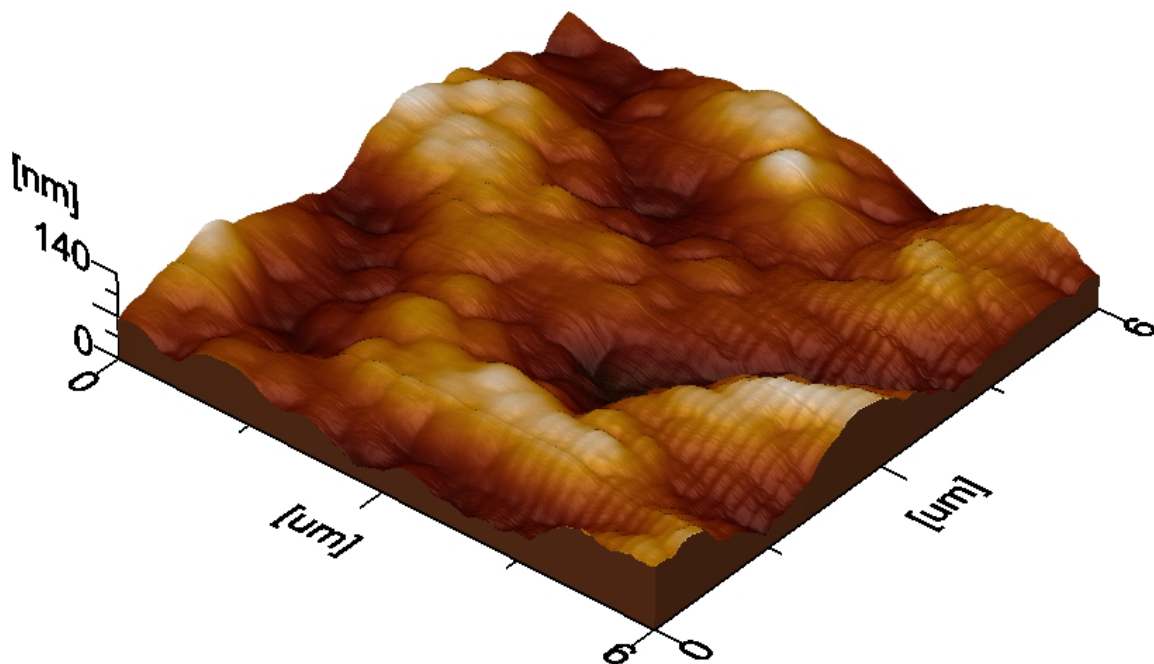


Abbildung 4.62: 3D-Ansicht der Topographie der im CVD-Verfahren erzeugten PZT-Schicht (PZT 077, getempert bei 700 °C, 5 Min., RTA), gemessen am Rasterkraftmikroskop (AFM). Der mittlere Korn-durchmesser liegt bei etwa 500 nm.

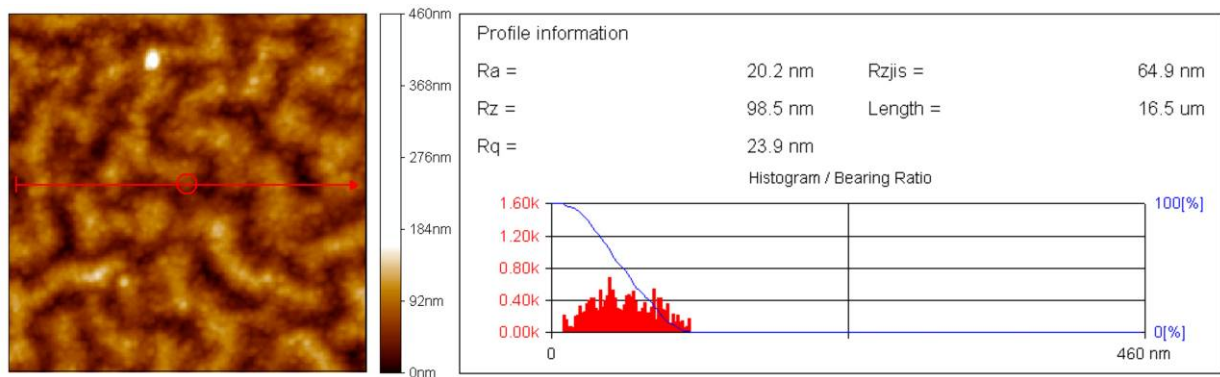


Abbildung 4.63: Rauheitsmessung der PZT-Schicht (PZT 077) über den im linken Bild rot markierten Bereich (rote Linie) am Rasterkraftmikroskop (AFM). Die mittlere Rauigkeit R_a liegt bei 20,2 nm.

Piezomode

Die Domänen sind zunächst statistisch in der Schicht ausgerichtet. Nun werden durch Anlegen von +50 bzw. -50 V gezielt c^+ - bzw. c^- -Domänen in der Schicht erzeugt. Die modifizierte Domänenstruktur konnte anschließend bei einer Wechselspannung von 5 V und einer Frequenz von 10 kHz wieder ausgelesen werden. In Abbildung 4.64 ist das Ergebnis der Messung dargestellt. Zu sehen ist links der Topographiekontrast und rechts der Phasenkontrast zwischen den erzeugten c^+ - und c^- -Domänen in der Schicht. Die Bilder wurden simultan aufgenommen. Die Phasenverschiebung zwischen den Buchstaben „INM“ und der Umgebung beträgt 180° .

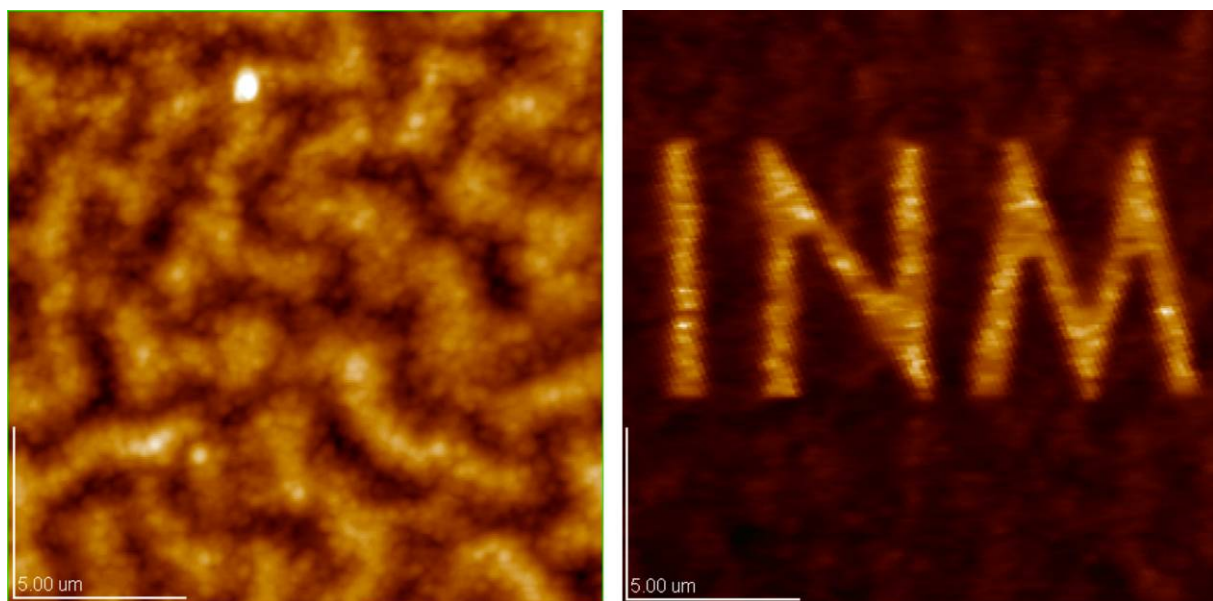


Abbildung 4.64: Topographie- (links) und Phasenkontrast (rechts) in der Piezomode-Kraftmikroskopie nach Erzeugung von Domänen. Die Phasenverschiebung zwischen den Buchstaben „INM“ und der Umgebung beträgt 180° .

4.7.4. Hysteresemessungen und Vergleich mit Sol-Gel- und Sputterschichten

In Abbildung 4.65 sind die Hysteresekurven von sub- μm -PZT-Schichten, hergestellt im Sputter-, im Sol-Gel- und im Single-Source-CVD-Verfahren, vergleichend dargestellt. Die Sputter- bzw. Sol-Gel-Schichten wurden von Projektpartnern des Fraunhofer IBMT zur Verfügung gestellt. Zu erkennen ist, dass die im Sputter- und im CVD-Verfahren hergestellten Schichten im Vergleich zu Schichten aus dem Sol-Gel-Verfahren deutlich höhere Werte der remanenten Polarisation P_r erreichen. Während es sich bei den Sputter- und Sol-Gel-Schichten um relativ weiche Piezomaterialien handelt, liegt die Koerzitivfeldstärke E_c der am INM hergestellten Schichten weit oberhalb derer der Vergleichsschichten. Eingestellte Polarisationszustände sind in den CVD-Schichten demnach stabiler.

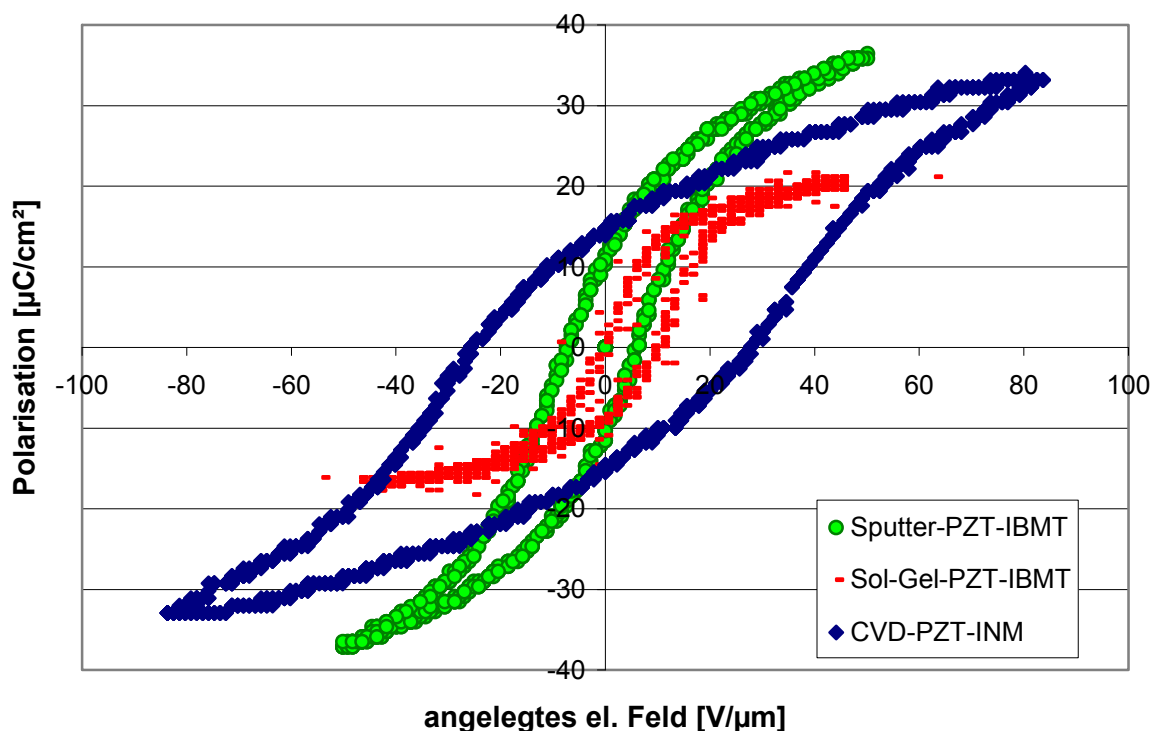


Abbildung 4.65: Vergleich der Hysteresekurven von PZT-Schichten, hergestellt im Sputter, Sol-Gel- und im CVD-Verfahren

In Abbildung 4.66 ist die Messung der remanenten Polarisation nach der modifizierten PUND-Methode dargestellt. Im zweiten und vierten Puls sind deutlich die durch die Polarisation der PZT-Schicht auf die Elektrode fließenden Ladungen zu erkennen. Durch die sich einstellende Polarisation der PZT-Schichten werden die Elektronen auf der Elektrode

festgehalten. In den jeweils darauf folgenden Pulsen fließen dann lediglich die parasitären Ladungen. Die nach diesem Verfahren ermittelte remanente Polarisation P_r liegt bei den am INM hergestellten Schichten zwischen $0,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Demnach nähern sich die Werte der remanenten Polarisation mit zunehmender Qualität der Schichten den mit Hilfe der Sawyer-Tower-Schaltung erhaltenen Werte an.

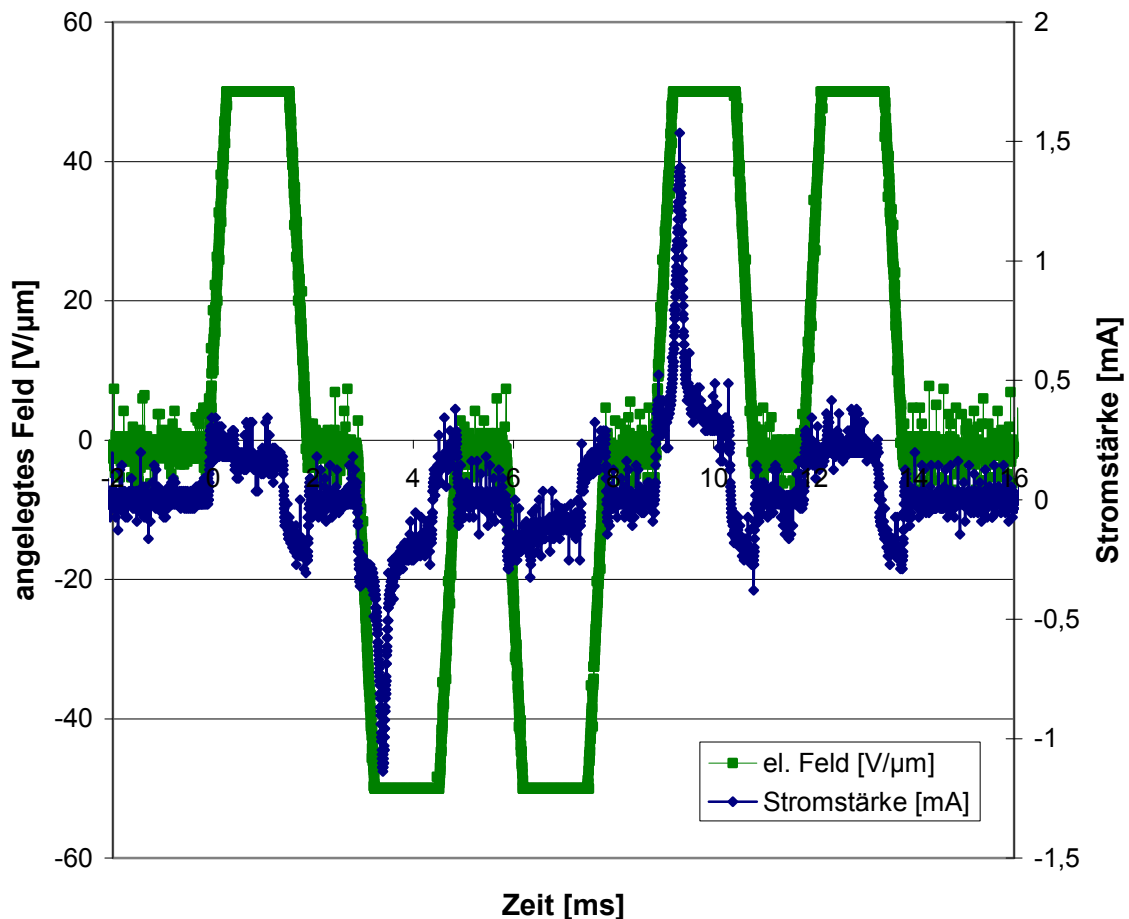


Abbildung 4.66: Messung der piezoelektrischen Eigenschaften von PZT 045 nach der modifizierten PUND-Methode ($P_r = 13,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)

In Tabelle 12 sind die Messergebnisse der untersuchten Schichten gegenübergestellt. Auffällig ist hier der sehr niedrige ϵ_r -Wert der im CVD-Verfahren hergestellten Schichten.

Tabelle 12: Vergleich der piezoelektrischen Eigenschaften von im Sputter-, im Sol-Gel- und im CVD-Verfahren hergestellten PZT-Schichten

	CVD-PZT	Sputter-PZT	Sol-Gel-PZT
$P_r [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	15-20	15-20	5-10
ϵ_r	450	800	923
$E_c [\text{V}/\mu\text{m}]$	20-25	5-10	5

4.8. Fertigung einer akustischen Linse auf Basis der abgeschiedenen PZT-Schicht

Die abgeschiedenen Schichten sollen abschließend auf ihre Eignung zum Einsatz in akustischen Mikroskopen bzw. akustischen Linsen hin getestet werden. Hierzu werden vor der chemischen Gasphasenabscheidung der PZT-Schicht Halbsphären zur späteren Fokussierung des erzeugten Schalls in die Rückseite des Siliziumsubstrates geätzt. Nach dem Abscheideprozess werden die PZT-Schichten photolithographisch strukturiert und thermisch in die Perowskitphase überführt. Nach Trennung und Polarisierung der einzelnen Sensorvorstufen sollen diese mit einer Platine versehen und ihre Impedanz elektrisch angepasst werden. In Abbildung 4.67 (rechts) ist das Funktionsprinzip einer akustischen Linse dargestellt. Für Ultraschallwandler im GHz-Bereich wählt man gewöhnlich Brennweiten q im Bereich zwischen $50\ \mu\text{m}$ und $80\ \mu\text{m}$ bei einer Linsenapertur $2a$ zwischen $100\ \mu\text{m}$ und $400\ \mu\text{m}$. Es wird mit einem Halbsphären-Radius r zwischen $45\ \mu\text{m}$ und $70\ \mu\text{m}$ gearbeitet. Die Resonanzfrequenz ist abhängig von der Schichtdicke und liegt für $1\ \mu\text{m}$ -Schichten bei etwa $1\ \text{GHz}$.

4.8.1. Ätzen der Linse

Zur Fokussierung der Schallwellen werden am Fraunhofer IBMT Halbsphären in die Rückseite der Siliziumsubstrate geätzt. Das Verfahren ist ausführlich in [83] beschrieben. In Abbildung 4.67 (links) ist die Linse im Rasterelektronenmikroskop dargestellt.

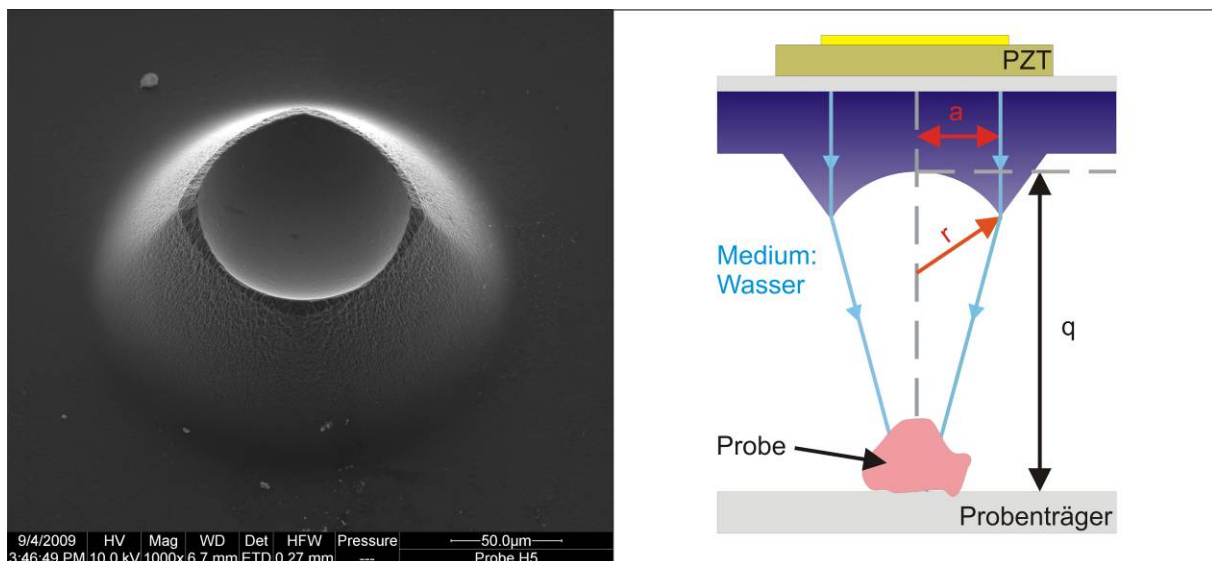


Abbildung 4.67: in Silizium geätzte Halbsphäre (links) und Funktionsprinzip einer akustischen Linse (rechts)

4.8.2. Photolithographische Strukturierung der PZT-Keramik

Nach Überführung der PZT-Schichten in die Perowskitphase, konnten diese bei Ätzraten von ca. 200 nm/min photolithographisch strukturiert werden. Abbildung 4.68 zeigt REM-Aufnahmen der strukturierten PZT-Schicht. Zu sehen sind neben Linienmustern sowohl der „INM“, als auch der „IBMT“-Schriftzug, bestehend aus PZT auf der frei geätzten Platinelektrode. Während die Belichtung des Fotolacks bei den Beispielen aus Abbildung 4.68 noch mit einfachen, auf Klarsichtfolien gedruckten Fotomasken erfolgte, werden in Abbildung 4.69 die Unterschiede zwischen Folienmaske und Chrommaske deutlich. So konnte die Abbildungsgenauigkeit durch die Verwendung von Chrommasken erheblich gesteigert werden. Dies wird besonders deutlich bei der Betrachtung der Topelektroden aus Gold in Abbildung 4.69. Nachdem die PZT-Schichten photolithographisch strukturiert und die Top-Elektroden aufgebracht wurden, konnten die einzelnen Sensorvorstufen auf dem Silizium-Wafer mittels einer Wafersäge getrennt werden (Abbildung 4.70). Je nach Substratgröße wurden so in einem Prozess bis zu 64 Sensorvorstufen hergestellt.

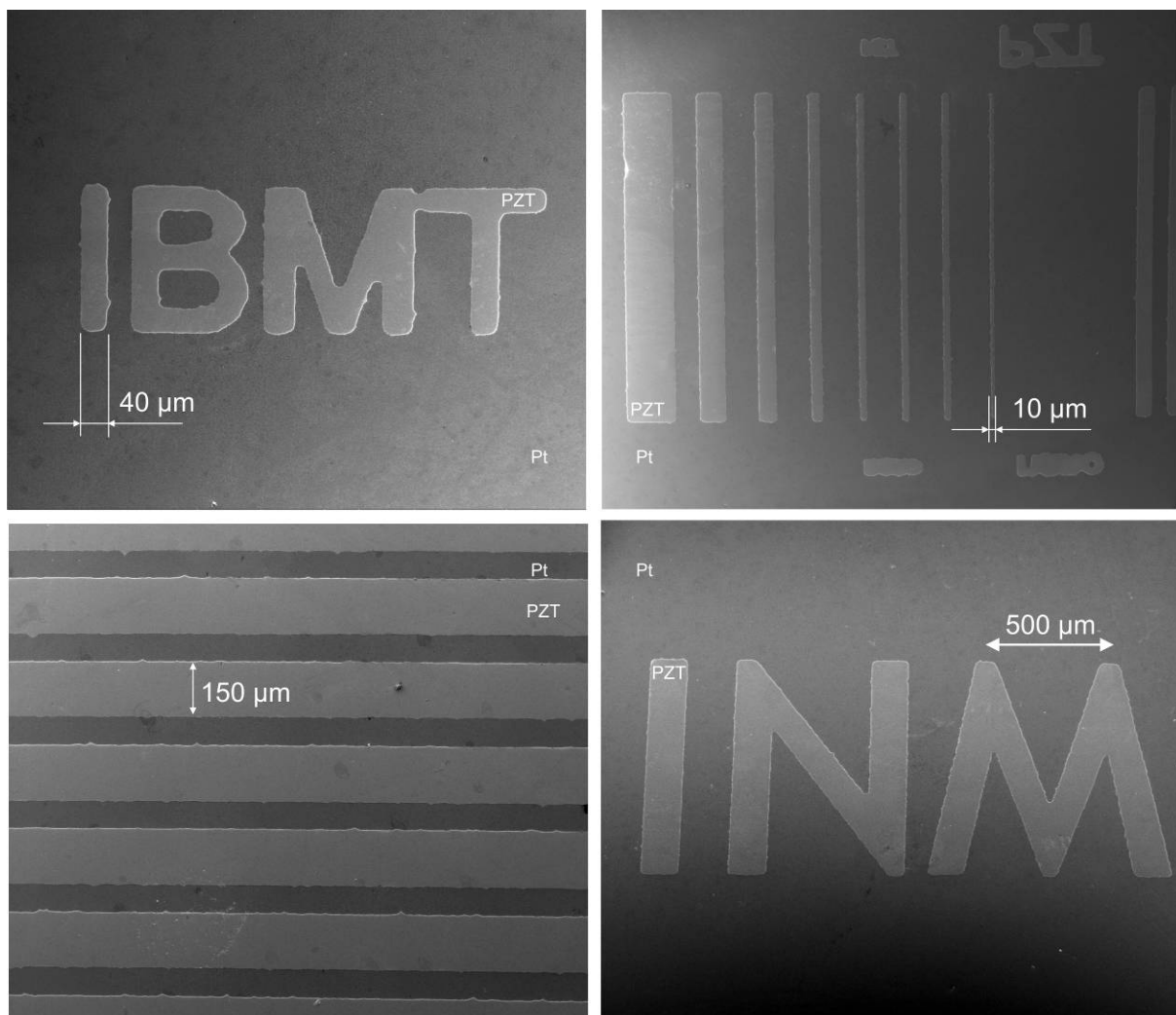


Abbildung 4.68: Aus der PZT-Schicht geätzte Strukturen auf einer Platinelektrode

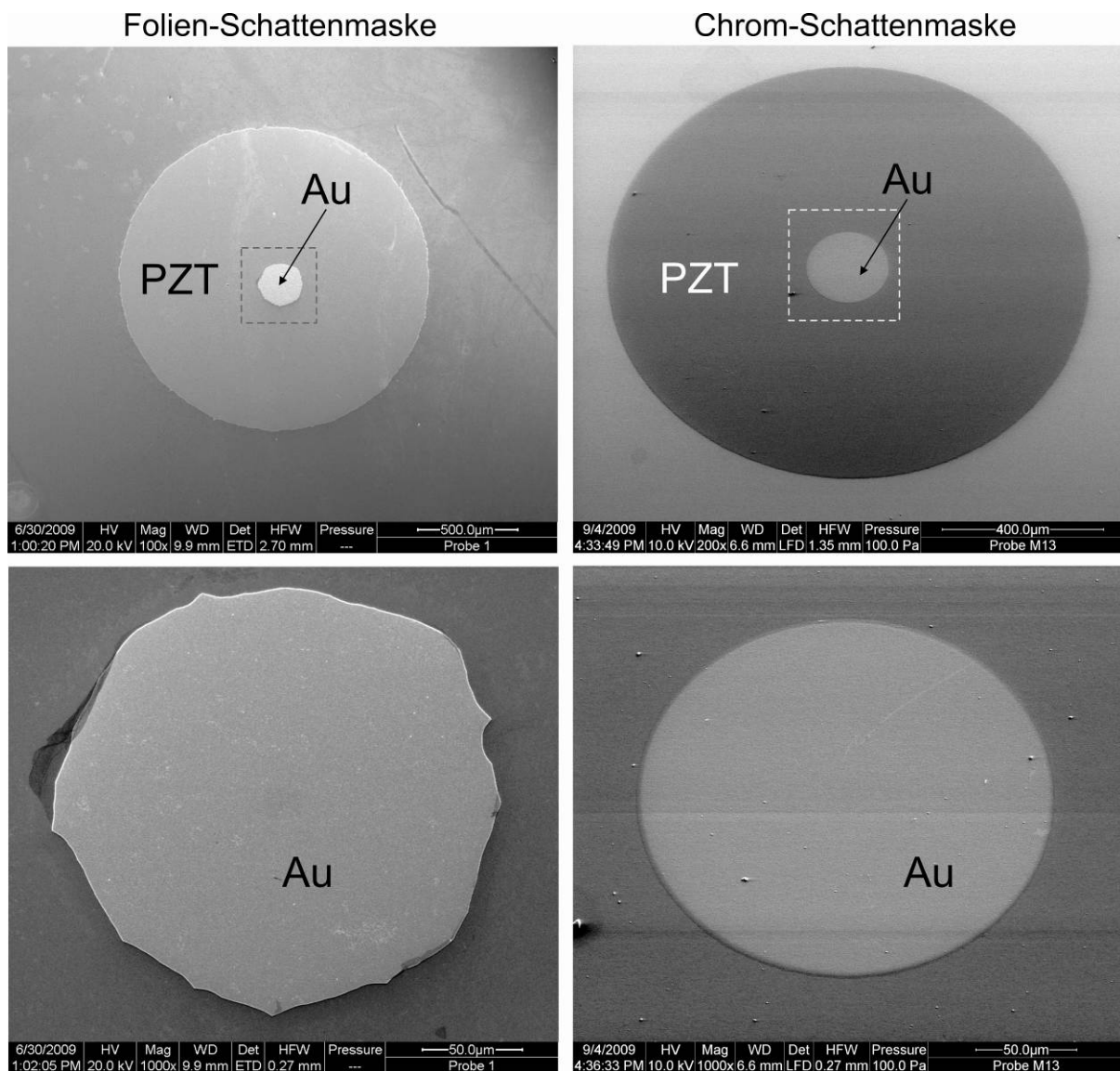


Abbildung 4.69: REM-Aufnahmen (Draufsicht) zum Vergleich der Abbildungsgenauigkeit von Folien- (links) und Chromfotomasken (rechts). Auf den oberen Aufnahmen sind die geätzten PZT-Strukturen mit den Gold-Topielektroden abgebildet. Auf den unteren Aufnahmen sind die Gold-Topielektroden im Detail dargestellt.

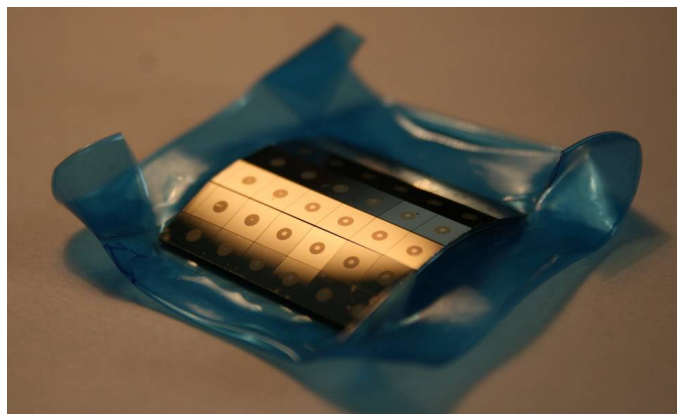


Abbildung 4.70: 36 Sensorvorstufen mit Top-Elektroden verschiedenen Durchmessers (PZT 78) auf Wafer Tape SWT-20

4.8.3. Polarisieren der PZT-Schichten und Analyse der sich einstellenden piezoelektrischen Parameter

Polarisiert werden PZT-Schichten mit Top-Elektroden von 200 μm und 500 μm Durchmesser. Im vorliegenden Beispiel wird eine 1 μm dicke PZT-Schicht (Probenbezeichnung: PZT 077) polarisiert. Anschließend kann diese als Sensor oder als Aktor im GHz-Bereich bei einer Mittenfrequenz von 1,6 GHz betrieben werden (Abbildung 4.71, Abbildung 4.72). Die nun vorliegenden GHz-Ultraschallwandler werden akustisch vermessen und die Amplitude (Peak-Peak, Abbildung 4.73) des 2. Rückwandechos gegen die verwendete Polarisationsspannung bzw. das bei der Polarisation anliegende elektrische Feld aufgetragen.

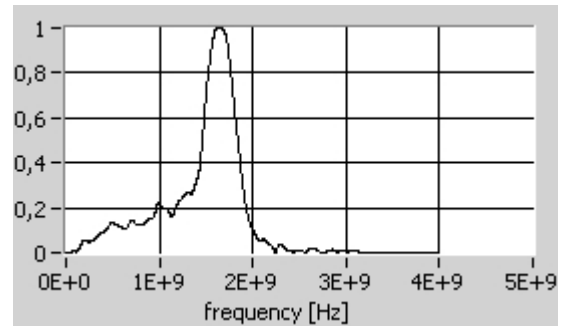


Abbildung 4.71: Die Mittenfrequenz einer 1 μm dicken PZT-Schicht (PZT 077) liegt nach Polarisation bei 1,6 GHz

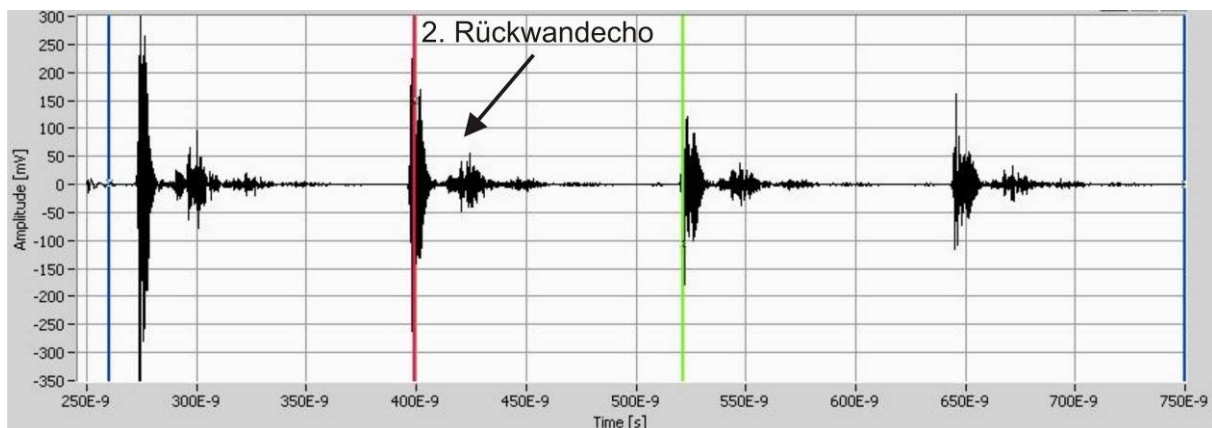


Abbildung 4.72: Akustische Charakterisierung eines GHz-Ultraschallwandlers (basierend auf PZT 077) im Betrieb: die Schicht arbeitet im dargestellten Bereich als Sensor. Zu sehen sind die detektierten Mehrfachechos aus dem Substrat.

Die gemessene Amplitude ist einerseits abhängig von der Sensitivität des Sensors und andererseits von der Effektivität des Aktors. Je stärker die Ausrichtung der Domänen innerhalb der PZT-Schicht, desto effizienter wandelt diese als Aktor elektrische in mechanische Energie und als Sensor mechanische in elektrische Energie um.

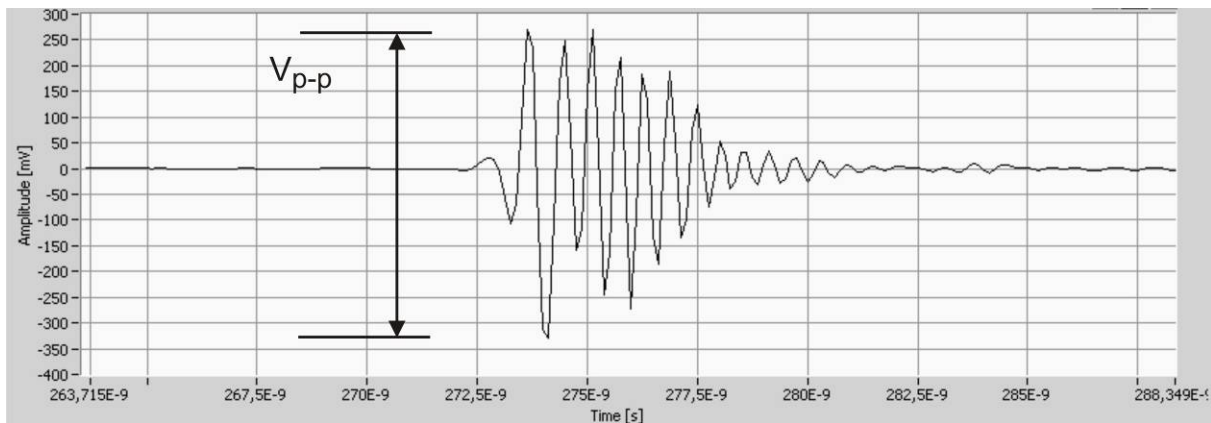


Abbildung 4.73: Vergrößerung des 1. Rückwandechos des von der Schicht PZT 077 (polarisiert bei 20 V/ μm) empfangenen (und erzeugten) Signals und Messung von V_{p-p} (Peak-Peak)

Abbildung 4.74 beschreibt den Verlauf der gemessenen Amplitude gegen die bei der Polarisierung der PZT-Schicht angelegte elektrische Feldstärke. Je nach Ausrichtung der Domänen in der PZT-Schicht kann bereits vor der Polarisierung der PZT-Schicht, d.h. nach der thermischen Umwandlung in die Perowskitphase ein akustisches Signal gemessen werden. Beim Polarisieren der Probe richten sich die Domänen verstärkt in Richtung des anliegenden Feldes aus. Der Grad dieser Ausrichtung ist abhängig von der Stärke dieses Feldes.

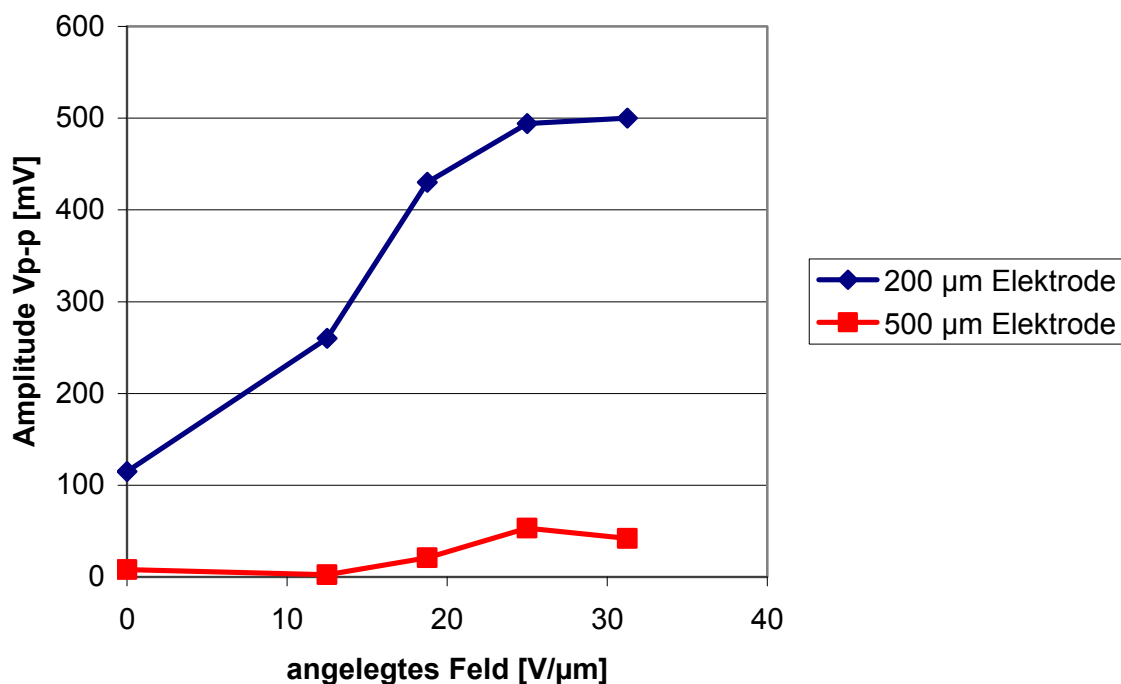


Abbildung 4.74: Verlauf der Amplitude (V_{p-p}) gegen die bei der Polarisierung angelegte elektrische Feldstärke. Die Koerzitivfeldstärke der polarisierten PZT-Schicht (PZT 077) liegt bei 25 V/ μm .

Demnach steigt die gemessene Amplitude bei Erhöhung der Polarisationsspannung an, bis sie bei einer Feldstärke, die ungefähr der Koerzitivfeldstärke der PZT-Schicht entspricht,

stagniert. An diesem Punkt erreicht die Polarisation eine Sättigung. Die Polarisation bei höheren Spannungen führt demnach nicht zu höheren Amplitudenwerten. Vielmehr ist eine Zerstörung der PZT-Schicht, bedingt durch elektrischen Durchschlag, zu beobachten (Abbildung 4.75, links).

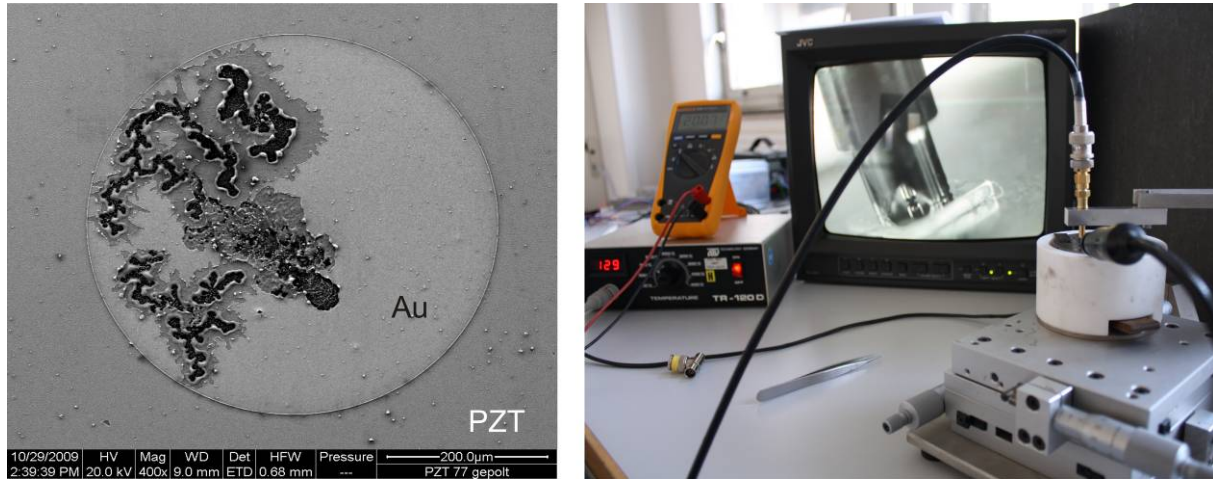


Abbildung 4.75: REM-Aufnahme (Draufsicht) einer bei der Polarisierung zerstörten Gold-Top-Elektrode (links) und Versuchsaufbau zur Polarisation der PZT-Schichten (rechts)

Weiterhin ist festzustellen, dass größere Elektrodenflächen zu erheblichen Einbußen in der Effizienz der schwingenden PZT-Keramik führen. Erklärbar wird dies durch die Kapazität des Ultraschallwandlers, einem Plattenkondensator, welche direkt proportional zur Elektrodenfläche ist:

$$C_{el.} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (\text{G. 4.1})$$

Hierin ist ε_0 die elektrische Feldkonstante des Vakuums ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m) und ε_r die relative Dielektrizitätskonstante der PZT-Schicht.

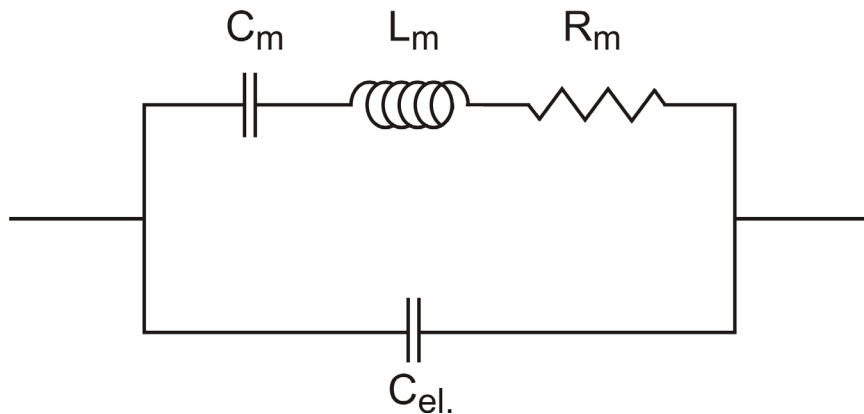


Abbildung 4.76: Ersatzschaltbild eines Ultraschallwandlers

Da bei der beschriebenen Analyse ε_r und d , die Dicke der Schicht, vorgegeben, d.h. invariabel sind, werden Kapazitätsunterschiede lediglich durch die Elektrodenfläche A verursacht. Wirft man einen Blick auf das Ersatzschaltbild eines Ultraschallwandlers, so wird deutlich, dass die Kapazität die Impedanz $Z_{Wandler}$ des Ultraschallwandlers wesentlich mitbestimmt.

Diese ergibt sich zu:

$$Z_{Wandler} = \frac{\sqrt{R_m^2 + \left(\omega \cdot L_m - \frac{1}{\omega \cdot C_m}\right)^2}}{\omega \cdot C_{el.} \cdot \sqrt{R_m^2 + \left(\omega \cdot L_m - \frac{1}{\omega \cdot C_m}\right)^2} + 1} \quad (\text{G. 4.2})$$

Bei einer festen Betriebsfrequenz ist $\sqrt{R_m^2 + \left(\omega \cdot L_m - \frac{1}{\omega \cdot C_m}\right)^2}$ eine Konstante K :

$$\begin{aligned} Z_{Wandler} &= \frac{K}{\omega \cdot C_{el.} \cdot K + 1} \\ &= \frac{K}{\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d} \cdot K + 1} \end{aligned} \quad (\text{G. 4.3})$$

Werden nun PZT-Schichten mit Dicke d und identischen Materialparametern betrachtet und lediglich der Durchmesser der Topelektrode variiert, ist auch $K' = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{K}{d}$ eine Konstante und es gilt:

$$Z_{Wandler} = \frac{K}{K' \cdot A + 1}$$

Und das bedeutet, dass

$$Z_{Wandler} \propto \frac{1}{A} \quad (\text{G. 4.4})$$

Folglich sinkt die elektrische Impedanz des Sensors mit zunehmender Fläche bzw. Durchmesser der Topelektrode. Sie liegt für Topelektrodendurchmesser von 200 μm um den Faktor 2 höher als für Topelektrodendurchmesser von 500 μm . Die Ausgangsimpedanz des betreibenden Generators liegt allerdings fest bei $R_G = 50 \text{ Ohm}$. Um nun einen maximalen Energieeintrag in die Schicht zu erreichen, müssen die elektrischen Impedanzen von Sensor und Generator angeglichen werden. Da die Ausgangsimpedanz des Generators vorgegeben

ist, muss im Ersatzschaltbild des Ultraschallwandlers eingegriffen werden. Abbildung 4.77 zeigt das Ersatzschaltbild des Ultraschallwandlers in Betrieb. Der grün markierte Ast der Ersatzschaltung beschreibt den Anteil der Impedanz, welcher auf die Schichteigenschaften zurückzuführen ist. Der rot markierte Ast beschreibt den Anteil, welcher auf das Sensor-Design zurückzuführen ist.

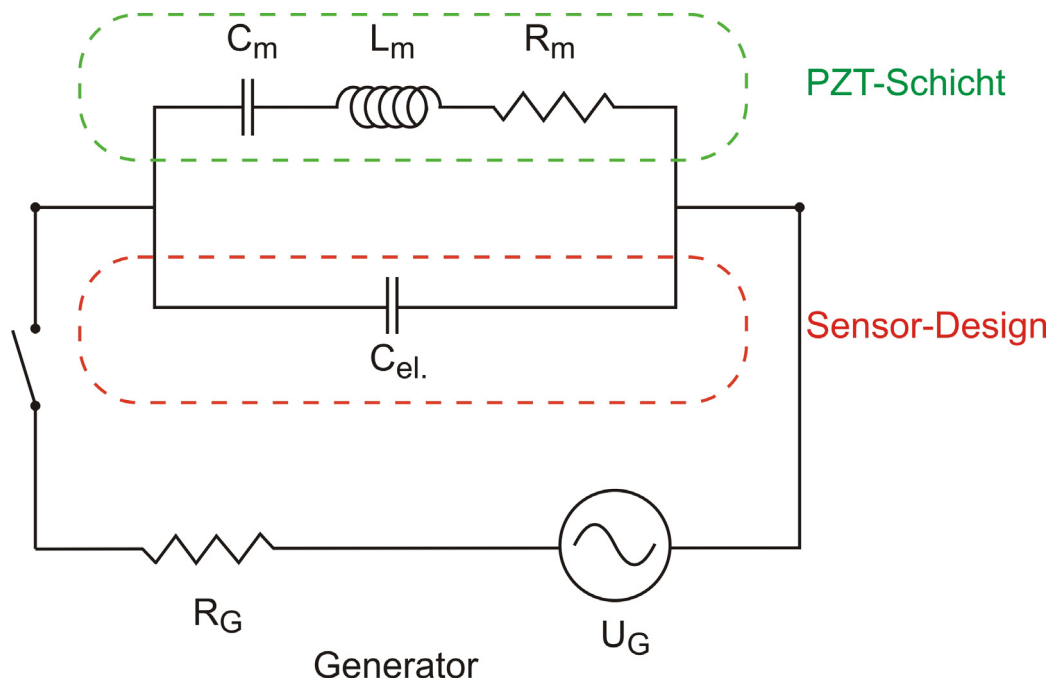


Abbildung 4.77: Ersatzschaltbild eines Ultraschallwandlers im Betrieb

Da die Schichteigenschaften aufgrund der Herstellungsweise nur in sehr begrenztem Umfang beeinflusst werden können, muss die Impedanzanpassung auf Seite des Sensordesigns erfolgen. So führt, wie aus Abbildung 4.74 ersichtlich, eine Verringerung des Top-elektrodendurchmessers von 500 μm auf 200 μm zu einer Verbesserung der Effizienz des Wandlers um den Faktor 10. Denkbar ist darüber hinaus der Einbau zusätzlicher Widerstände, Kapazitäten, Induktivitäten oder Transformatoren auf einer angeschlossenen Platine, um die Impedanz des Ultraschallwandlers an die Ausgangsimpedanz des Generators anzupassen (Abbildung 4.78).

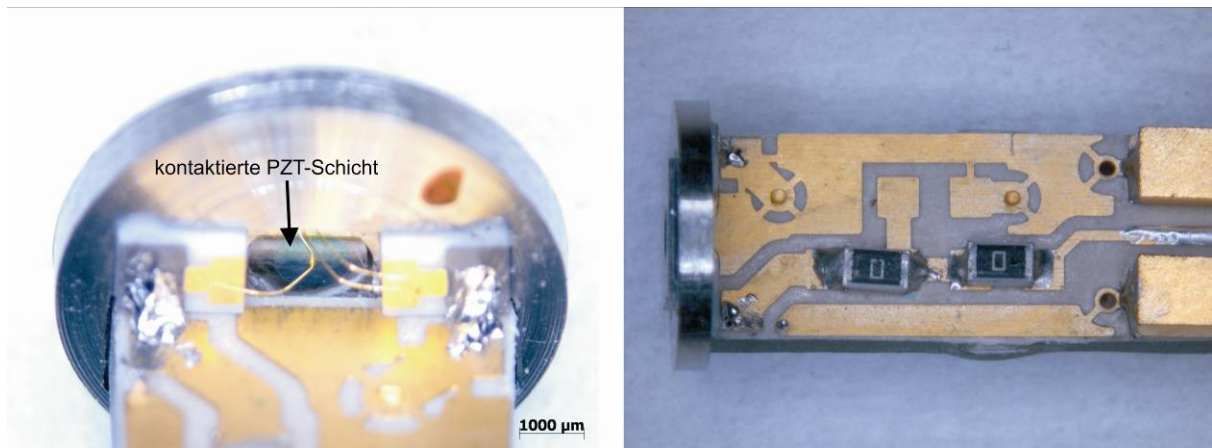


Abbildung 4.78: Kontaktierung der PZT-Schicht (links) und Platine zur Anpassung der elektrischen Impedanz (rechts).

In Abbildung 4.79 ist das Innenleben eines Ultraschallwandlers mit einer akustischen Linse (PZT 070) dargestellt. Neben der Platine zur Impedanzanpassung wurde ein elektrischer Anschluss zum Betrieb des Wandlers angebracht. Die elektrische Impedanzanpassung muss in weiterführenden Arbeiten durchgeführt werden (*hier zu sehen: 0Ω -Widerstände als Platzhalter*).

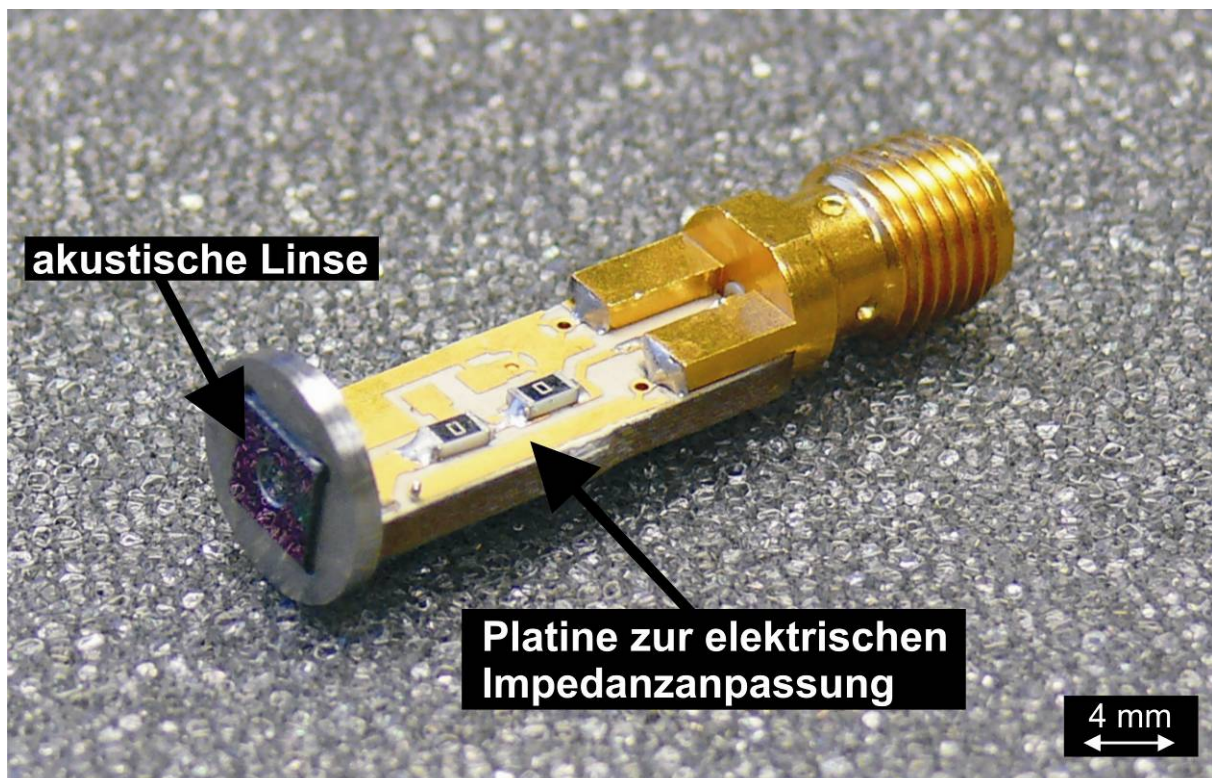


Abbildung 4.79: Innenleben eines Ultraschallwandlers: Akustische Linse (PZT 070) mit Platine zur Anpassung der elektrischen Impedanz und elektrischem Anschluss (mit Gewinde) zum Betrieb des Wandlers. Auf der Platine sind 0Ω -Widerstände zu sehen, die als Platzhalter fungieren, d.h. die elektrische Impedanzanpassung muss noch durchgeführt werden.

5. Zusammenfassender Ausblick

Um die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von Bleizirkonattitanat (PZT) entscheidend zu vereinfachen, wurden erstmals die Single-Source-Precursoren $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ und $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ synthetisiert. Aufgrund der vollständigen Mischbarkeit sowie der identischen Verdampfungspunkte, konnten Mischungen der Precursoren als Quasi-Single-Source-Precursoren in der chemischen Gasphasenabscheidung eingesetzt werden. Erstmals konnten so, unter Verwendung einer einzigen Quelle, Bleizirkonattitanat-Schichten im CVD-Prozess abgeschieden werden. Abhängig vom Mischungsverhältnis der beiden Single-Source-Precursoren, konnten gezielt Bleititanat- (PbTiO_3), Bleizirkonat- (PbZrO_3) oder Bleizirkonattitanat ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$)-Schichten erzeugt werden. Hierbei war es möglich, die Schichtmorphologie in Abhängigkeit der eingestellten Prozessparameter zu beeinflussen. Demnach konnten sowohl dichte, homogene PZT-Schichten, als auch poröse Schichten, aufgebaut aus einem Netzwerk von PZT-Fibern mit Durchmessern im sub- μm -Bereich, abgeschieden werden. Die nach der chemischen Gasphasenabscheidung amorph vorliegenden Schichten wurden im RTA (rapid thermal annealing)-Prozess bei Temperaturen um $650\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgreich in die orthorhombische Bleizirkonat (PbZrO_3)- oder die tetragonale Bleititanat (PbTiO_3) bzw. Bleizirkonattitanat (PZT)-Phase überführt. Die durch die thermische Behandlung initiierten Diffusionsprozesse und Grenzflächenspannungen innerhalb des Multilayeraufbaus konnten durch Modifikation und Vorbehandlung der verwendeten Substrate erfolgreich reduziert werden. Auf thermisch vorbehandelten Pt/Ti/SiO₂/Si-Substraten konnten so erfolgreich stabile PZT-Schichten abgeschieden und in die Perowskitphase überführt werden. Die so erzeugten Schichten zeigten eine Vorzugsorientierung in (100)-Richtung bei einem mittleren Korndurchmesser von 500 nm. Die beteiligten Atome der Mischoxidphase wurden homogen im Kristallgitter und dem gesamten Gefüge eingebaut. Eine Segregation an Korngrenzen konnte nicht beobachtet werden. Im Rasterelektronenmikroskop war es möglich, mit Hilfe von rückgestreuten Elektronen die Domänenstruktur im Gefüge sichtbar zu machen. Im Piezomode des Rasterkraftmikroskopes konnte darüber hinaus die Domänenstruktur gezielt manipuliert werden. So wurden erfolgreich Domänen mit 180° -Blochwänden erzeugt. Die abgeschiedenen PZT-Schichten wurden photolithographisch strukturiert, um auf einem einzigen Substrat bis zu 64 voneinander unabhängige, piezoelektrisch aktive Sensorvorstufen zu erzeugen. Diese wurden jeweils mit einer Gegenelektrode versehen und elektrisch charakterisiert. Die remanente Polarisation P_r der PZT-Schichten erreichte hierbei Werte von bis zu $20\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei Koerzitivfeldstärken E_c von maximal $25\ \text{kV}/\text{mm}$. Damit liegt die

Schichtqualität weit über der von im Sol-Gel-Verfahren erzeugten Schichten. Die Sensorvorstufen wurden getrennt, elektrisch polarisiert und in akustischen Linsen als Ultraschallwandler im GHz-Bereich betrieben. Hierbei konnte ein sehr starker Einfluss der elektrischen Impedanz auf das Sensor- bzw. Aktorverhalten der Wandler beobachtet werden. Um das Potential der hergestellten PZT-Schichten voll ausschöpfen zu können, muss nun die elektrische Eingangsimpedanz der Ultraschallwandler ($R_{UW} = 5 \Omega$) an die Ausgangsimpedanz des betreibenden Generators ($R_g = 50 \Omega$) angepasst werden. Der Vorteil der hergestellten PZT-Schichten liegt hierbei in den vergleichsweise niedrigen ε_r -Werten, welche umgekehrt proportional in die elektrische Impedanz des Wandlers einfließen. Abgesehen hiervon ist eine Anpassung der elektrischen Impedanz materialseitig nur in sehr begrenztem Umfang möglich. Hier ist die Elektrotechnik gefragt. In fortführenden Arbeiten gilt es zu prüfen, welche Schichtdicken mit dem Verfahren erreicht werden können. Die Grenzflächenspannungen innerhalb des Multilayeraufbaus steigen mit zunehmender Schichtdicke stark an, was sich negativ auf die piezoelektrischen Eigenschaften der PZT-Schichten auswirkt. Ab einer Schichtdicke von $2 \mu\text{m}$ kommt es darüber hinaus zum Abplatzen der hergestellten Schichten. Der Einsatz von Seedlayern könnte zu einer Verbesserung dieses Verhaltens führen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Durchführung von Mehrfachbeschichtungen. Erste Versuche führten hier bereits zu viel versprechenden Ergebnissen. Seitens der Precursor-Chemie sollte es überdies möglich sein, die Single-Source-Precursoren und damit die PZT-Schichten gezielt zu dotieren, um deren piezoelektrische Eigenschaften weiter in die Höhe zu treiben. Hoch interessant wäre es außerdem, die Single-Source-Precursoren im Sol-Gel-Verfahren einzusetzen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Ming-Ming Zhang, Ze Jia, Tian-Ling Ren: Effects of Electrodes on the properties of sol-gel PZT based capacitors in FeRAM, *Solid-State Electronics* 53 (2009), 473-477
- [2] Shaokang Li, Xiaoqing Wu, Lijun Zhang: Study of poling methods for multilayer pyroelectric thin film infrared detectors, *J. Electroceram.* (2008), 21, 520-523
- [3] W. Tjhen, T. Tamagawa, C.-P. Ye, C.-C- Hsueh, P.Schiller, D.L. Polla: Properties of piezoelectric Thin Films for Micromechanical Devices and Systems, *Micro Electro Mechanical Systems*, 1991, MEMS '91, Proceedings. 'An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Robots'. IEEE
- [4] R. S. Gilmore, K. C. Tam, J. D. Young, D. R. Howard, E. Almond: Acoustic Microscopy from 10 to 100 MHz for Industrial Applications, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 320, No. 1554, Novel techniques of non-destructive Examination and Validation (Nov. 26, 1986), pp. 215-235
- [5] C. F. Quate, A. Atalar, H.K. Wickramasinghe: Acoustic microscopy with mechanical scanning – a review, *Proceedings of the IEEE*, Aug. 1979, Vol. 67, Issue 8, Pages 1092-1114
- [6] M.E. Motamedi: Acoustic Sensor Technology, *Microwave Symposium Digest*, 1994, IEEE MTT-S International
- [7] W. Tjhen, T. Tamagawa, C.-P. Ye, C.-C- Hsueh, P.Schiller, D.L. Polla: Properties of piezoelectric Thin Films for Micromechanical Devices and Systems, *Micro Electro Mechanical Systems*, 1991, MEMS '91, Proceedings. 'An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Robots'. IEEE
- [8] Gene H. HAERTLING, Sandia laboratories, Sandia Corp., Albuquerque, N.M. *Ceramic Bulletin* Vol. 49, No.6 (1970), Hot-Pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics For Electro-Optical Applications
- [9] Helke, G. , "Piezokeramiken und monolithische Vielschichtaktoren".Ber. Symp. MatFo, Würzburg1994, S.147-164
- [10] Wehr, Jürgen: Temperaturabhängige Untersuchungen zum mikroskopischeb und makroskopischen Dehnungsverhalten von akzeptor- und donatordotierten PZT-Keramiken, Universität Karlsruhe, Fakultät für Maschinenbau, Dissertation 2003
- [11] Jaffe,B. Cook, W. R., Jaffe, H."Piezoelectric Ceramics", Academic Press London, New York ,1971
- [12] Cross, L. E., "Ferroelectric Ceramics: Tailoring Properties for Specific Applications" in *Ferroelectric Ceramics*, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, London, 1993
- [13] Rolf Aidam: Untersuchung des epitaktischen Wachstums dünner $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ – Schichten und ihre Anwendung in ferroelektrischen Feldeffekttransistoren, Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH 1999

- [14] C. Doppleb/R. Lipfert/ D. Hülsenberg Herstellung magnetischer Strukturen auf der Basis von Bariumhexaferrit, 43th International Scientific Colloquium Technical University of Ilmenau September 21 - 24, 1998
- [15] Eyraud, L., Gonnard, P., Claudel, B "Causes of Instability and Aging of Piezoelectric Power Ceramics", J. Amer. Ceram. Soc. 73(1990)7, pp. 1854-1856
- [16] Dergunova, N. V., Danciger, A. J., Dudkina, S. J., Razumovskaja, O. N., Reznichenko, L. A "Piezokeramische Werkstoffe für die Antriebstechnik" (Russ.) Neorg.Mater. 29(1993)9, 1296-1297
- [17] Soyck, W.: Über elektrostriktive Keramik Keramik ; IRE Standards on Piezoelectric Crystals: The Piezoelectric Relations, Symbols and Units Proc. IRE 37 (1949), No.12, pp. 1391-1395)
- [18] Xu, Y. „Ferroelectric Materials and Their Applications”, North Holland 1991
- [19] CRC. Handbook of chemical data. CRC; 1987.
- [20] Thermochemical tables, 3rd ed. J Phys Chem Ref Data 14 (Suppl. 1.), 1986.
- [21] Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications, 2nd Ed. By: Hugh O. Pierson ISBN: 0 815 51432 8
- [22] K.L. Choy: Chemical vapour deposition of coatings, Progress in Materials Science 48 (2003) 57–170
- [23] P. Kuhn: Abscheidung Titan-Sauerstoff-Stickstoff-haltiger Schichten im Plasma CVD- Prozess durch Implementierung einer metall-organischen Vorstufe: Saarbrücken, Univ., Diss., 2007
- [24] Klaus W.Mertz, Hermann A.Jehn: Praxishandbuch moderne Beschichtungen (Advanced Surface Coatings), 2001 Carl Hanser Verlag, ISBN 3-446-21677-4
- [25] Martin, P.: Review of ion-based methods for optical thin film deposition. J. Mat. Sci., 1986, 21, 1-25
- [26] Eckart Laurien, Herbert Oertel jr. : Numerische Strömungsmechanik. Grundgleichungen und Modelle, Lösungsmethoden, Qualität und Genauigkeit, 3.Auflage, Vieweg+Teubner,ISBN 978-3-8348-0533-1, 2009
- [27] F. F. C. Duval, R.A. Dorey, R.H. Haigh, R. W. Whatmore: ”Stable TiO₂/Pt electrode structure for lead containing ferroelectric thick films on silicon MEMS structures”, Thin Solid Films 444 (2003), 235-240
- [28] Soon Yong Kweon, Si Kyung Choi, Seung Jin Yeom, Jae Sung Roh:” Platinum Hillocks in Pt/Ti Film stacks deposited on thermally Oxidized Si Substrate”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40 (2001), 5850-5855
- [29] Ming-Ming Zhang, Ze Jia, Tian-Ling Ren: “Effects of electrodes on the properties of sol-gel PZT based capacitors in FeRAM”, Solid-State Electronics, 53, 2009, 473-477
- [30] Jiang-Li Chao et al.: „structural investigations of Pt/TiO_x electrode stacks for ferroelectric thin film devices“, Journal of Applied Physics 99, 2006

- [31] Won-Jae Lee, Young-Min Kim, Ho-Gi-Kim: "Pt-base electrodes and effects on phase formations and electrical properties of high-dielectric thin films", *thin solid films* 269 (1995), 75-79
- [32] Young-Min Kim, Won-Jae Lee, Ho-Go Kim: Deposition of PZT films by MOCVD at low temperature and their change in properties with annealing temperature an Zr/Ti ratio, *thin solid films* 279 (1996), 140-144
- [33] F. Vasiliu, G. J. Norga, L. Fe, D. Wounters, D. Van der Biest: the role of TiO on the Perovskite Nucleation and (111) Orientation selection in sol-gel PZT Layers", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 5, No. 3, 2003, 777-785
- [34] D. Bhattacharyya et al.: "material aspects for batch integration of PZT thin films using transfer bonding technologies – Q2M development", multi-material micro manufacture, S. Dimov and W. Menz (Eds.), 2008, Cardiff University, UK, Published by Whittles Publishing Ltd.
- [35] Stephane Hiboux, Paul Mural: Mixed titania-lead oxide seed layers for PZT growth on Pt(111): a study on nucleation, texture and properties, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1593–1596
- [36] D.M. Kim, C.B. Eom: Thickness dependence of structural and piezoelectric properties of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ films on Si and SrTiO_3 substrates, *applied physics letters* 88, 142904 (2006)
- [37] H. Hu, C.J. Peng, S.B. Krupanidhi: Effect of heating rate on the crystallization behaviour of amorphous PZT thin films, *thin solid films*, 223 (1993), 327-333
- [38] D. Remiens, E. Cattan, C. Soyer, T. Haccart: Piezoelectric properties of sputtered PZT films: influence of structure, micro structure, film thickness (Zr,Ti) ratio and Nb substitution, *Materials Science in Semiconductor Processing* 5 (2003) 123–127
- [39] Chun-Kai Huang, Yan-Kai Chiou, Yan-Chang Chu, Tai-Bor Wu, Cho-Jen Tsai: Enhancement in Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ Thin-Film Capacitors with PtOx Eelectrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (6) F115-F119 (2006)
- [40] E.K.F. Dang, R.J. Gooding: Theory of the Effects of Rapid Thermal Annealing on Thin-Film Crystallization, *physical review letters*, Vol. 74, Nr. 19 (1995)
- [41] Anthony C. Jones and Paul R. Chalker: Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) R80–R95
- [42] Jochen Puchalla: Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) ferroelektrischer Dünnschichten: Herstellung und Charakterisierung, *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Informationstechnik, Band 17, ISSN 1433-5514*
- [43] Z. L. Wang, Z. C. Kang: *Functional and Smart Materials – structural evolution and structure analysis*, ISBN-10: 0306456516, Kluwer Academic, Plenum Publishers, 1. Auflage, März 1998
- [44] Robert W. Schwartz et al.: Sol-Gel Processing of PZT Thin Films: A Review of the state of the art and process optimization strategies, *integrated Ferroelectrics*, 1995, Vol. 7, pp. 259-277

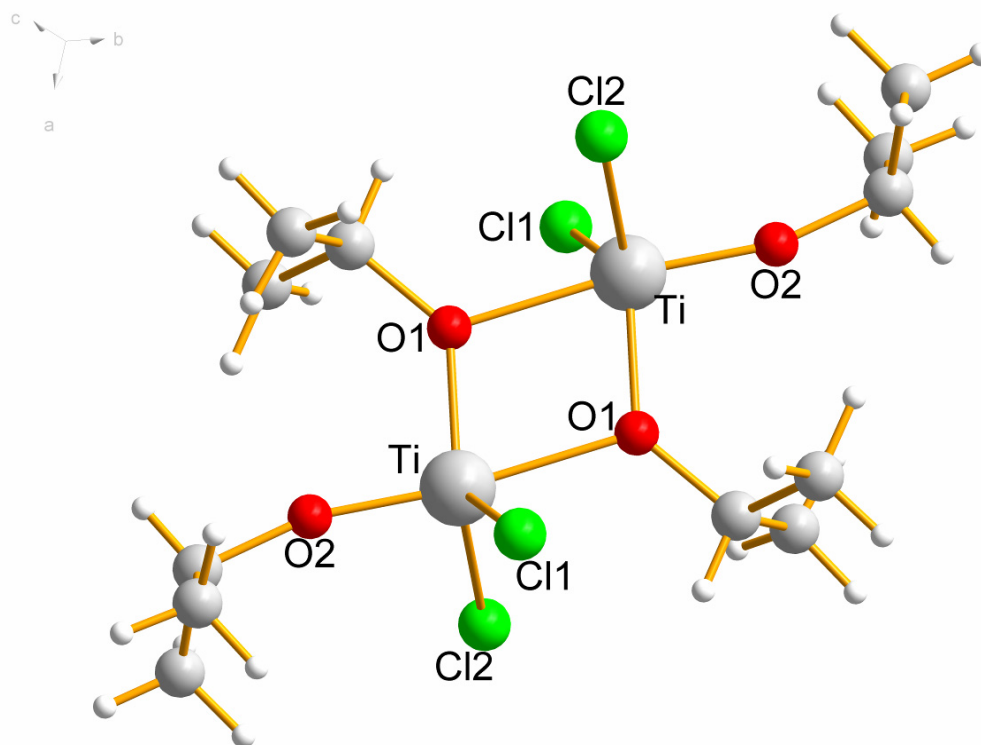
- [45] Anette Jakob, Michael Bender, Frank Tiefensee, Robert Lemor, Qifa Zhou, BenPeng Zhu, K. Kirk Shung, Tobias Lehnert, Michael Veith: Comparison of different piezoelectric materials for acoustic microscopy transducers, 2009 IEEE International Ultrasonics Symposium/Proceedings, Roma, Italy
- [46] B. M. Melnick, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillian, C. A. Paz de Araujo and J. F. Scott: Process Optimization and Characterization of Device Worthy SOL-GEL based PZT for Ferroelectric Memories, *Ferroelectrics*, 1990, Vol. 112. pp. 329-351
- [47] Young-Min Kim, Won-Jae Lee, Ho-Go Kim: Deposition of PZT films by MOCVD at low temperature and their change in properties with annealing temperature an Zr/Ti ratio, *thin solid films* 279 (1996), 140-144
- [48] Hiroshi Yamazaki, Tomoko Tsuyama, Ichizo Kobayashi, Yoshiaki Sugimori: Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films using all Dipivaloylmethane Source Materials by MOCVD, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 31 (1992), 2995-2997
- [49] Dae-Hwan Kim, Jeong Seok Na, Shi-Woo Rhee: MOCVD of Pb(Zr,Ti)O₃ Films using a Single Mixture of Metallorganic Precursors, *Journal of the Electroceramic Society*, 148 (10), 2001
- [50] E. K. F. Dang, R. J. Gooding: Theory of the Effects of Rapid thermal annealing on Thin-Film Crystallization, *Physical Review Letters*, Vol. 74, 19, 1995
- [51] Hee-Chul Lee, Won-Jong Lee: Characterization of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition on Ir-based electrodes, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20(6), Nov/Dec 2002
- [52] Guozhang Cao, *Nanonstructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties & Applications*, 2004, Imperial College Press, ISBN 1-86094-415-9
- [53] R.Zeto, B.Rod, M.Dubey, M.Ervin, J.Conrad, R.Piekarz, S.Trolier-McKinstry, T.Su and J. Shepard: *Materials Research Society Symp. Proc.* 546 (1999) 159
- [54] K. Saito, J.H. Choi, T.Fukuda and M. Ohue: *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L1260
- [55] X. Li, K. Yamashita, T. Tanaka and Y. Suzuki: *Sens. & Actuat. A* 82 (2000) 265
- [56] M. G. Kang, K.T. Kim and C.I. kim: *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 448
- [57] F. Dauchy, R.A. Dorey, Patterned crack-free PZT thick films for micro-electrochemical system applications, *Int J Adv Manuf Technol*, 2007, 33, 1, 86-94
- [58] Kelu Zheng, Jian Lu and Jiaru Chu, A Novel Wet Etching Process of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films for Applications in Microelectromechanical System, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 43, No. 6B, 2004, 3934-3937
- [59] B. Praveenkumar, H.H. Kumar, D.K. Kharat, *Bull. Mater. Sci.* 28 (2005) 453
- [60] D. Waller, A.Safari, *Ferroelectrics* 87 (1988) 189
- [61] J.M. Marshall, Q. Zhang, R.W. Whatmore, Corona poling of highly (001)/(100)-oriented lead zirconate titanate thin films, *Thin Solid films* 516 (2008) 4679-4684
- [62] Chiu Kuen-Wai, D.H. Ellenberger, J.M. Barendt: Preparation of alkali-metal hexamethyldisilazanes, EP 0699684A2, 1996
- [63] Otto J. Scherer, Max Schmidt, short communciations, *J. Organometal. Chem.*, 1, 1964, 490-492

- [64] N. Imai, T. Narita, T. Tsuruta, *Tetrahedron Letters*, 38, 1971, 3517-3520
- [65] D.C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1960, 3857-3861
- [66] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1974, 895
- [67] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 4640
- [68] Z. Xue, B. A. Vaartstra, K. G. Caulton, M. H. Chisholm, D. L. Jones, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1992, 29, 213
- [69] Henry Gilman, Reuben G. Jones: Reaction of Metallic Thallium and Metallic Lead with Organic Halides, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 1760
- [70] Stéphane Daniele, Renée Papiernik, Liliane G. Hubert-Pfalzgraf: Single-Source Precursors of Lead Titanate: Synthesis, Molecular Structure and Reactivity of $\text{Pb}_2\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 628-632
- [71] Daniel J. Teff, John C. Huffman, Kenneth G. Caulton: Influence of Lead(II) Lone Pairs on the Serpentine Structures for Heterometallic Alkoxides, *Inorg. Chem*, Vol. 34, No. 10, 1995
- [72] Daniel J. Teff, John C. Huffmann, Kenneth G. Caulton: Heterometallic Alkoxides of Zirconium with Tin(II) or Lead(II), *Inorg. Chem.* 1996, 35, 2981-2987
- [73] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2008, A64, 112-122
- [74] P. Güthner, K. Dransfeld, *Appl. Phys. Lett.* 61 (9), 31 August 1992
- [75] Daniela Rende, Kerstin Schwarz, Ute Rabe, Wilhelm F. Maier, Walter Arnold, *Z. Phys. Chem.* 222 (2008) 587–600
- [76] John A. Woollam, Blaine Johs, Craig M. Herzinger, James Hilfiker, Ron Synowicki, Corey L. Bungay: Overview of VASE, Part I: Basic Theory and Typical Applications, *Critical Reviews of Optical Science and Technology*, Volume CR72, 1999
- [77] C. B. Sawyer and C. H. Tower, *Phys. Rev.* 35, 269 (1930)
- [78] Richter, D.: Ferroelectrics. In: Waser, R. (Herausgeber): *Nanoelectronics and Information Technology*, Kapitel 2. Wiley-Vch, 2003.
- [79] T. Lehnert, J. Adam, M. Veith: ferroelectric characterization of nondensified particle-based structures, *Journal of applied physics* 106 (2009)
- [80] Majumder et. Al, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 17, No. 6, November 1994, pp. 1005-1014.
- [81] D. M. Kim, C.B. Eom, V. Nagarajan, J. Ouyang, R. Ramesh, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom: Thickness dependence of structural and piezoelectric properties of epitaxial PZT-Films on Si and SrTiO_3 substrates, *Applied Physics Letters*, 88, 2006
- [82] Clive A. Randall, Namchul Kim, John-Paul Kucera, Wenwu Cao, Thomas R. Shrout: Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 3, 1998, 677-688
- [83] A. Jakob, E. C. Weiss, T. Knoll, F. Bauerfeld, J. Hermann, R. Lemor, *Ultrasonics Symposium*, 2007. IEEE, 28-31 Oct. 2007, 1605 - 1608.

- [84] Timothy J. Boyle, Leigh Anna M. Ottley, Mark A. Rodriguez, Robin M. Sewell, Todd M. Alam, Sarah K. McIntyre, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 10708-10717
- [85] Chris R. Kleijn: Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry in chemical vapor deposition – a benchmark solution, *Thin Solid Films* 365, 2000, 294-306
- [86] S. van Veldhuizen, C. Vuik, C. R. Kleijn: numerical methods for reacting gas flow simulations, ICCS 2006, Part II, LNCS 3992, 2006, 10-17, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [87] W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A* 243 (1951), p. 299
- [88] Bunshah, R. F.: *Handbook of Deposition Technologies for films and coatings.* Noyes Publ., 2nd ed., 1994
- [89] Bruchhaus, R., Pitzer, D., Primig, R., Schreiter, M. and Wersing, W. (1998) 'PZT thin films grown by multi-target sputtering: Analysis of thin film stress', *Integrated Ferroelectrics*, 21: 1, 461 — 467
- [90] M. Veith: Molecular precursors for (nano) materials – a one step strategy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2405-2412
- [91] N. Köhler: Herstellung und Untersuchung halogenhaltiger Aluminiumalkoxide, Lehrstuhl für anorganische und allgemeine Chemie, Dissertation 2007
- [92] M. Veith, S. Mathur, C. Mathur: New perspectives in the tailoring of hetero (bi- and tri-) metallic alkoxide derivatives. *Polyhedron*, Vol. 17, No. 5-6, pp. 1005-1034, 1998
- [93] M. Veith, A. Altherr, H. Wolfanger, *Adv. Mater.*, 87, 1999
- [94] M. Veith, S. Mathur, V. Huch, T. Decker, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1327, 1998
- [95] M. Veith, S. Kneip: New metal-ceramic composites grown by metalorganic chemical vapour deposition. *Journal of materials science letters*, 13, 1994, 335-337
- [96] U. Lange: Einfluß der Korngröße auf die morphotrope Phasengrenze in Sol-Gel abgeleiteten Nd-dotierten PZT-Keramiken, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2003
- [97] Shirane, G., Pepinsky, R., Frazer, B.C., *Acta Crystallogr.*, 9, 131, (1956)
- [98] *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 539, 5, 39, (1955)
- [99] ICSD-Inorganic Crystal Structure Database
- [100] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25, 21, 74, (1984)
- [101] Moulson, A. J., Herbert, J. M.: *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd. (2003)
- [102] G. Sorge: *Faszination Ultraschall*, 1. Auflage, Teubner Verlag, 2002, ISBN: 3-519-00415-1
- [103] B. Wrackmeyer, K. Horchler, Hong Zhou, *Spectrochimica Acta*, Vol. 46A, No. 5, pp. 809-816, 1990
- [104] Yoshizumi Ishikawa, Hideyasu Honda, Yoshiyuki Sugahara, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19, 365–369, 2000

-
- [105] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 2004 - 2009
- [106] M. Veith, S. J. Kneip, A. Jungmann, S. Hüfner, *Z. anorg. Allg. Chem.* 623 (1997), 1507-1517
- [107] *Canadian Mineralogist* Vol. 44, pp. 1557-1560 (2006)
- [108] *Zeitschrift für Kristallographie* 198 (1992), 177
- [109] M. Veith, M. Bender: Mixtures of Precursors for Producing ceramic Layers by Means of MOCVD. WO 2009/156037 A1, 2009

Anhang

A.1. Strukturdaten von $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Abbildung A. 1: Molekülstruktur von $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Tabelle A 1. Crystal data and structure refinement for $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Identification code	sh2665	
Empirical formula	C ₁₂ H ₂₈ Cl ₄ O ₄ Ti ₂	
Formula weight	473.94	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 8.8145(6) Å	α = 90°.
	b = 8.0926(5) Å	β = 91.067(3)°.
	c = 15.2323(10) Å	γ = 90°.
Volume	1086.37(12) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.449 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.237 mm ⁻¹	
F(000)	488	

Crystal size	0.50 x 0.34 x 0.25 mm ³
Theta range for data collection	2.31 to 36.80°.
Index ranges	-14<=h<=14, -13<=k<=13, -25<=l<=25
Reflections collected	48802
Independent reflections	5401 [R(int) = 0.0392]
Completeness to theta = 36.80°	99.1 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.7474 and 0.5768
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5401 / 0 / 156
Goodness-of-fit on F ²	1.065
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0635
R indices (all data)	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0690
Largest diff. peak and hole	0.474 and -0.318 e.Å ⁻³

Tabelle A 2. Atomic coordinates(x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for Ti₂Cl₄(OⁱPr)₄. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti	6671(1)	4384(1)	297(1)	18(1)
Cl(1)	7799(1)	6705(1)	817(1)	29(1)
Cl(2)	7613(1)	3251(1)	-932(1)	29(1)
O(1)	4632(1)	4016(1)	563(1)	18(1)
O(2)	7533(1)	3036(1)	1034(1)	22(1)
C(1)	3907(1)	2947(1)	1210(1)	22(1)
C(2)	4205(1)	1147(1)	990(1)	30(1)
C(3)	4412(1)	3442(2)	2125(1)	31(1)
C(4)	8590(1)	2074(1)	1553(1)	25(1)
C(5)	9511(1)	1047(2)	926(1)	34(1)
C(6)	9524(1)	3235(2)	2114(1)	35(1)

Tabelle A 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$.

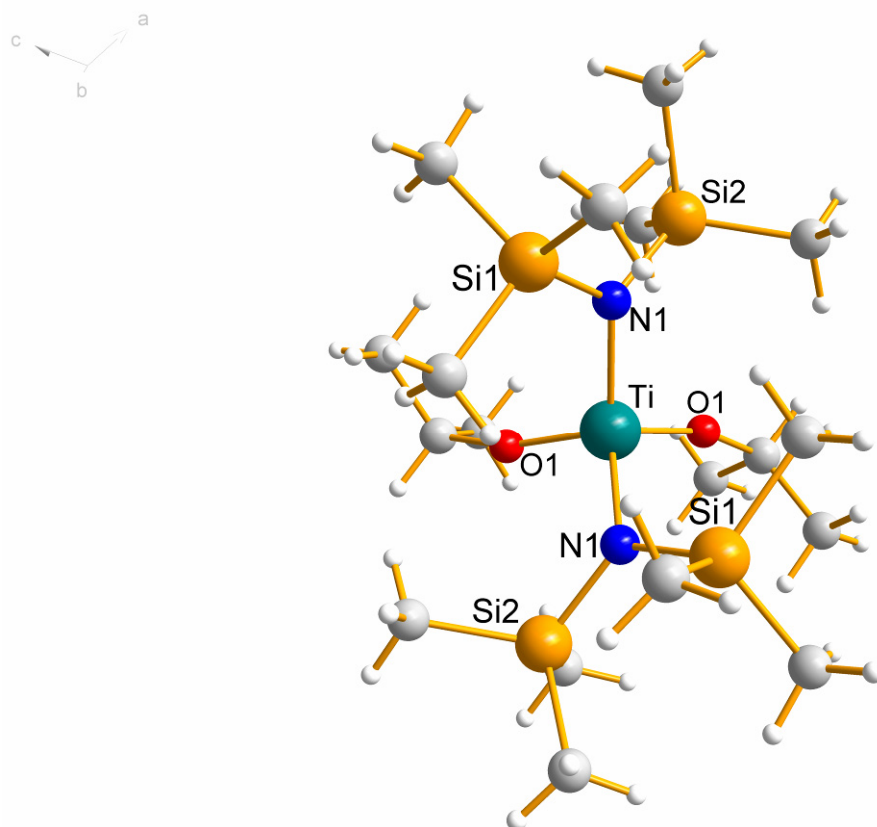
Ti-O(2)	1.7300(7)
Ti-O(1)	1.8730(6)
Ti-O(1)#1	2.1574(7)
Ti-Cl(2)	2.2569(3)
Ti-Cl(1)	2.2617(3)
Ti-Ti#1	3.2234(4)
O(1)-C(1)	1.4678(10)
O(1)-Ti#1	2.1574(7)
O(2)-C(4)	1.4393(12)
C(1)-C(3)	1.5093(15)
C(1)-C(2)	1.5184(15)
C(4)-C(6)	1.5058(16)
C(4)-C(5)	1.5134(16)
O(2)-Ti-O(1)	99.90(3)
O(2)-Ti-O(1)#1	173.90(3)
O(1)-Ti-O(1)#1	74.00(3)
O(2)-Ti-Cl(2)	96.76(2)
O(1)-Ti-Cl(2)	118.94(2)
O(1)#1-Ti-Cl(2)	86.557(19)
O(2)-Ti-Cl(1)	96.41(2)
O(1)-Ti-Cl(1)	118.29(2)
O(1)#1-Ti-Cl(1)	86.539(19)
Cl(2)-Ti-Cl(1)	117.474(12)
O(2)-Ti-Ti#1	139.95(2)
O(1)-Ti-Ti#1	40.04(2)
O(1)#1-Ti-Ti#1	33.955(16)
Cl(2)-Ti-Ti#1	103.943(11)
Cl(1)-Ti-Ti#1	103.590(11)
C(1)-O(1)-Ti	132.09(6)
C(1)-O(1)-Ti#1	121.89(5)
Ti-O(1)-Ti#1	106.00(3)
C(4)-O(2)-Ti	165.75(6)
O(1)-C(1)-C(3)	109.81(8)
O(1)-C(1)-C(2)	109.72(8)
C(3)-C(1)-C(2)	114.17(9)
O(2)-C(4)-C(6)	108.41(9)
O(2)-C(4)-C(5)	107.47(8)
C(6)-C(4)-C(5)	114.03(10)

Tabelle A 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ti	15(1)	21(1)	16(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
Cl(1)	31(1)	29(1)	28(1)	-1(1)	-7(1)	-9(1)
Cl(2)	34(1)	32(1)	22(1)	-2(1)	6(1)	8(1)
O(1)	17(1)	21(1)	17(1)	3(1)	2(1)	-2(1)
O(2)	19(1)	27(1)	22(1)	3(1)	-1(1)	1(1)
C(1)	20(1)	26(1)	20(1)	6(1)	3(1)	-3(1)
C(2)	34(1)	23(1)	34(1)	5(1)	-2(1)	-5(1)
C(3)	34(1)	39(1)	18(1)	4(1)	4(1)	1(1)
C(4)	22(1)	29(1)	22(1)	9(1)	-1(1)	1(1)
C(5)	34(1)	31(1)	35(1)	4(1)	0(1)	10(1)
C(6)	32(1)	47(1)	26(1)	1(1)	-8(1)	-1(1)

Tabelle A 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2835(14)	3129(14)	1145(8)	25(3)
H(2)	5315(15)	903(16)	1039(9)	30(3)
H(3)	3865(15)	905(16)	374(10)	34(3)
H(4)	3656(18)	451(18)	1409(11)	47(4)
H(5)	5449(17)	3166(15)	2220(9)	33(3)
H(6)	3813(18)	2786(19)	2551(11)	50(4)
H(7)	4255(17)	4597(19)	2208(10)	46(4)
H(8)	7948(15)	1371(17)	1878(9)	36(4)
H(9)	10141(17)	1811(18)	533(10)	44(4)
H(10)	8856(17)	369(18)	567(10)	42(4)
H(11)	10193(19)	380(20)	1260(11)	52(4)
H(12)	10177(16)	3961(18)	1744(10)	38(4)
H(13)	10178(19)	2604(19)	2487(11)	49(4)
H(14)	8844(18)	3860(20)	2447(11)	52(4)

A.2. Strukturdaten von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ Abbildung A. 2: Molekülstruktur von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ Tabelle A 6. Crystal data and structure refinement for $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$

Identification code	sh2711	
Empirical formula	$\text{C}_{18} \text{H}_{50} \text{N}_2 \text{O}_2 \text{Si}_4 \text{Ti}$	
Formula weight	486.86	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 17.0745(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 10.1268(11) \text{ \AA}$	$\beta = 116.800(4)^\circ$.
	$c = 18.8322(16) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2906.5(4) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.113 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.474 mm^{-1}	
F(000)	1064	
Crystal size	$0.60 \times 0.45 \times 0.32 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	2.41 to 27.19° .	

Index ranges	-15<=h<=21, -12<=k<=12, -24<=l<=24
Reflections collected	13267
Independent reflections	3030 [R(int) = 0.0163]
Completeness to theta = 27.19°	93.5 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.8632 and 0.7642
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3030 / 0 / 131
Goodness-of-fit on F ²	1.115
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0636
R indices (all data)	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0688
Largest diff. peak and hole	0.286 and -0.197 e.Å ⁻³

Tabelle A 7. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for Ti(OⁱPr)₂(N(SiMe₃)₂)₂. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti	0	1254(1)	2500	17(1)
Si(1)	884(1)	-990(1)	3822(1)	25(1)
Si(2)	2050(1)	855(1)	3426(1)	24(1)
O(1)	409(1)	2253(1)	1971(1)	27(1)
N(1)	1013(1)	271(1)	3253(1)	19(1)
C(1)	1455(1)	-636(2)	4917(1)	44(1)
C(2)	1281(1)	-2602(2)	3619(1)	44(1)
C(3)	-295(1)	-1223(2)	3581(1)	34(1)
C(4)	2979(1)	-16(2)	4265(1)	37(1)
C(5)	2175(1)	2638(2)	3716(1)	35(1)
C(6)	2274(1)	642(2)	2548(1)	38(1)
C(7)	485(1)	3186(2)	1446(1)	28(1)
C(8)	205(1)	4533(2)	1589(1)	43(1)
C(9)	-48(1)	2730(2)	601(1)	44(1)

Tabelle A 8. Bond lengths [Å] and angles [°] for $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$.

Ti-O(1)#1	1.7698(10)
Ti-O(1)	1.7698(10)
Ti-N(1)#1	1.9443(11)
Ti-N(1)	1.9443(11)
Si(1)-N(1)	1.7448(12)
Si(1)-C(3)	1.8684(16)
Si(1)-C(2)	1.8719(19)
Si(1)-C(1)	1.8747(18)
Si(2)-N(1)	1.7536(12)
Si(2)-C(6)	1.8683(16)
Si(2)-C(5)	1.8699(17)
Si(2)-C(4)	1.8789(16)
O(1)-C(7)	1.4150(17)
C(7)-C(9)	1.505(2)
C(7)-C(8)	1.509(2)
O(1)#1-Ti-O(1)	110.33(7)
O(1)#1-Ti-N(1)#1	104.84(5)
O(1)-Ti-N(1)#1	109.20(5)
O(1)#1-Ti-N(1)	109.20(5)
O(1)-Ti-N(1)	104.84(5)
N(1)#1-Ti-N(1)	118.38(7)
N(1)-Si(1)-C(3)	111.30(6)
N(1)-Si(1)-C(2)	110.77(8)
C(3)-Si(1)-C(2)	106.89(8)
N(1)-Si(1)-C(1)	112.86(8)
C(3)-Si(1)-C(1)	105.12(8)
C(2)-Si(1)-C(1)	109.59(9)
N(1)-Si(2)-C(6)	112.87(7)
N(1)-Si(2)-C(5)	110.64(7)
C(6)-Si(2)-C(5)	109.17(9)
N(1)-Si(2)-C(4)	113.37(7)
C(6)-Si(2)-C(4)	104.95(8)
C(5)-Si(2)-C(4)	105.40(8)
C(7)-O(1)-Ti	163.48(10)
Si(1)-N(1)-Si(2)	121.98(7)
Si(1)-N(1)-Ti	120.42(6)
Si(2)-N(1)-Ti	117.03(6)

O(1)-C(7)-C(9)	109.38(13)
O(1)-C(7)-C(8)	110.03(13)
C(9)-C(7)-C(8)	112.11(15)

Tabelle A 9. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ti	18(1)	16(1)	17(1)	0	7(1)	0
Si(1)	23(1)	24(1)	23(1)	7(1)	6(1)	-1(1)
Si(2)	18(1)	27(1)	24(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
O(1)	26(1)	27(1)	26(1)	8(1)	11(1)	-2(1)
N(1)	19(1)	18(1)	19(1)	0(1)	7(1)	0(1)
C(1)	36(1)	65(1)	24(1)	10(1)	8(1)	-6(1)
C(2)	42(1)	25(1)	58(1)	8(1)	15(1)	4(1)
C(3)	29(1)	39(1)	30(1)	11(1)	10(1)	-6(1)
C(4)	22(1)	46(1)	37(1)	2(1)	8(1)	3(1)
C(5)	30(1)	32(1)	40(1)	-6(1)	13(1)	-9(1)
C(6)	27(1)	56(1)	34(1)	-3(1)	17(1)	1(1)
C(7)	31(1)	27(1)	32(1)	9(1)	19(1)	1(1)
C(8)	60(1)	28(1)	55(1)	6(1)	38(1)	2(1)
C(9)	57(1)	47(1)	30(1)	7(1)	22(1)	9(1)

Tabelle A 10. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2088	-571	5093	66
H(1B)	1337	-1352	5206	66
H(1C)	1238	199	5023	66
H(2A)	875	-2909	3084	67
H(2B)	1309	-3257	4013	67
H(2C)	1866	-2484	3652	67
H(3A)	-515	-424	3725	50
H(3B)	-352	-1976	3881	50
H(3C)	-638	-1390	3010	50
H(4A)	2979	217	4770	55
H(4B)	3537	254	4279	55
H(4C)	2906	-972	4184	55
H(5A)	1734	3160	3282	53
H(5B)	2763	2940	3823	53
H(5C)	2094	2747	4195	53
H(6A)	2282	-301	2435	57
H(6B)	2844	1034	2665	57
H(6C)	1813	1081	2085	57
H(7)	1115	3234	1556	34
H(8A)	-411	4501	1486	65
H(8B)	272	5176	1231	65
H(8C)	572	4796	2142	65
H(9A)	153	1853	534	66
H(9B)	25	3355	238	66
H(9C)	-668	2685	481	66

A.3. Strukturdaten von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$

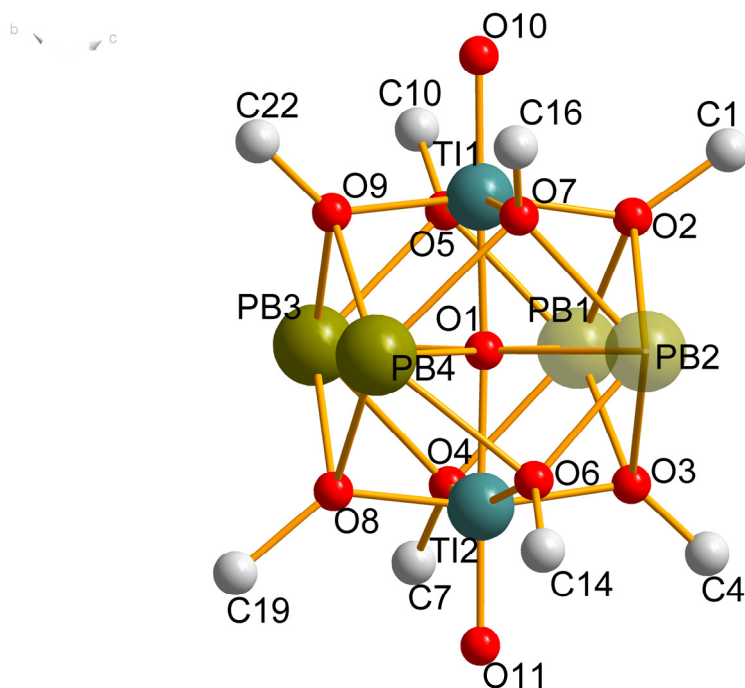


Abbildung A. 3: Molekülstruktur von $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$

Tabelle A 11. Crystal data and structure refinement for $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^t\text{Bu})_6$

Identification code	sh2674	
Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{O}_{12}\text{Pb}_4\text{Ti}_2$	
Formula weight	1633.59	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 10(2)$ Å	$\alpha = 112.67^\circ$
	$b = 18.514$ Å	$\beta = 95.50^\circ$
	$c = 18.590$ Å	$\gamma = 93.03^\circ$
Volume	$3228(629)$ Å ³	
Z	3	
Density (calculated)	2.521 Mg/m ³	
Absorption coefficient	15.999 mm ⁻¹	
F(000)	2304	
Crystal size	0.2 x 0.33 x 0.5 mm ³	
Theta range for data collection	1.20 to 27.40°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -23 ≤ k ≤ 23, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	111585	

Independent reflections	111585 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 27.40°	98.0 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	111585 / 0 / 195
Goodness-of-fit on F ²	2.243
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1814, wR2 = 0.4403
R indices (all data)	R1 = 0.2820, wR2 = 0.4646
Largest diff. peak and hole	8.865 and -6.689 e.Å ⁻³

A.4. Strukturdaten von Pb₂Ti₂(OⁱPr)₁₀ aus [70]

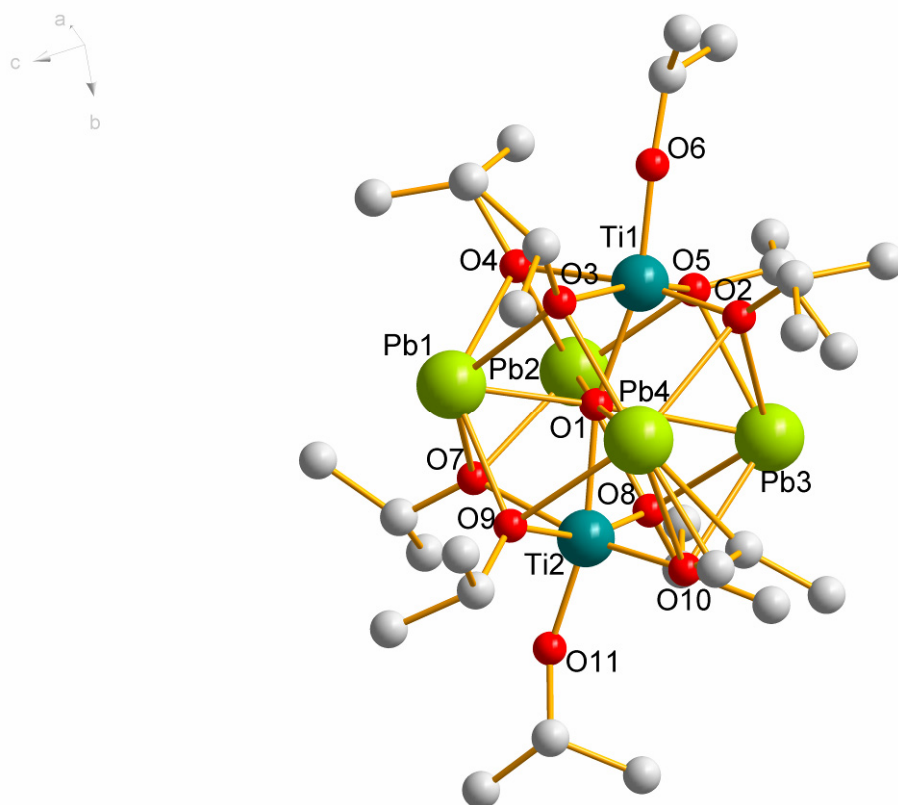


Abbildung A. 4: Molekülstruktur von Pb₂Ti₂(OⁱPr)₁₀

Tabelle A 12. Daten zur Verbindung Pb₂Ti₂(OⁱPr)₁₀ aus der Literaturdatenbank [70]

General

Origin	CSD
Code	YIYKUM
Systematic name	(m~4~-Oxo)-bis(m~3~-isopropoxo)-tetrakis(m~2~-isopropoxo)-tetrakis(isopropoxy)-di-lead-di-titanium

Bibliographic data

Author(s) S.Daniele, R.Papiernik, L.G.Hubert-Pfalzgraf, S.Jagner, M.Hakansson
Creation method CSD-ConQuest-V1

Phase data

Formula sum Pb₄ Ti₂ O₁₁ C₃₀
Formula weight 1460.88 g/mol
Crystal system monoclinic
Space-group P 1 2₁/n 1 (14)
Cell parameters a=10.286(14) Å b=22.564(4) Å c=18.709(5) Å β=97.93(5)°
Cell ratio a/b=0.4559 b/c=1.2061 c/a=1.8189
Cell volume 4300.71(3055) Å³
Z 4
Calc. density 2.2561 g/cm³
Pearson code mP188
Formula type N₂O₄P₁₁Q₃₀
Wyckoff sequence e47

Atomic parameters

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Pb1		4e	1		0.53981(9)	0.08439(4)	0.90306(5)	
Pb2		4e	1		0.74052(8)	0.14218(4)	0.77744(5)	
Pb3		4e	1		0.4373(5)	0.1704(2)	0.6571(2)	
Pb4		4e	1		0.2616(7)	0.1083(3)	0.7849(4)	
Ti1		4e	1		0.5048(4)	0.0479(2)	0.7345(2)	
Ti2		4e	1		0.4829(3)	0.2093(2)	0.8201(2)	
O1		4e	1		0.517(1)	0.1254(5)	0.7879(6)	
O2		4e	1		0.359(1)	0.0640(6)	0.6725(7)	
O3		4e	1		0.409(1)	0.0245(6)	0.8144(7)	
O4		4e	1		0.680(1)	0.0442(5)	0.8164(7)	
O5		4e	1		0.631(1)	0.0897(6)	0.6775(7)	
O6		4e	1		0.526(1)	-0.0271(5)	0.7042(7)	
O7		4e	1		0.661(1)	0.1788(5)	0.8857(6)	
O8		4e	1		0.605(1)	0.2285(6)	0.7503(7)	
O9		4e	1		0.390(1)	0.1654(6)	0.8908(6)	
O10		4e	1		0.331(1)	0.2221(6)	0.7582(7)	
O11		4e	1		0.495(1)	0.2801(6)	0.8654(7)	
C1		4e	1		0.260(2)	0.030(1)	0.631(1)	
C2		4e	1		0.128(2)	0.042(1)	0.649(2)	
C3		4e	1		0.267(3)	0.039(1)	0.552(2)	
C4		4e	1		0.345(2)	-0.031(1)	0.828(1)	
C5		4e	1		0.440(3)	-0.073(1)	0.868(1)	
C6		4e	1		0.230(2)	-0.016(1)	0.869(1)	
C7		4e	1		0.779(2)	-0.005(1)	0.834(1)	
C8		4e	1		0.875(2)	-0.002(1)	0.778(2)	
C9		4e	1		0.842(3)	-0.002(1)	0.908(2)	
C10		4e	1		0.638(2)	0.094(1)	0.603(1)	
C11		4e	1		0.775(3)	0.099(1)	0.591(1)	
C12		4e	1		0.555(3)	0.149(1)	0.574(2)	
C13		4e	1		0.567(3)	-0.078(1)	0.674(2)	
C14		4e	1		0.465(3)	-0.124(1)	0.666(2)	
C15		4e	1		0.641(3)	-0.074(1)	0.619(2)	
C16		4e	1		0.734(2)	0.204(1)	0.946(1)	
C17		4e	1		0.809(3)	0.162(1)	0.997(1)	

C18	4e	1	0.817(3)	0.251(1)	0.921(1)
C19	4e	1	0.649(2)	0.285(1)	0.728(1)
C20	4e	1	0.787(3)	0.281(1)	0.706(1)
C21	4e	1	0.557(2)	0.311(1)	0.668(1)
C22	4e	1	0.307(2)	0.186(1)	0.938(2)
C23	4e	1	0.213(3)	0.139(1)	0.955(2)
C24	4e	1	0.383(4)	0.209(2)	1.008(2)
C25	4e	1	0.229(3)	0.201(1)	0.717(1)
C26	4e	1	0.119(3)	0.186(2)	0.755(2)
C27	4e	1	0.182(4)	0.241(2)	0.660(3)
C28	4e	1	0.439(2)	0.331(1)	0.884(1)
C29	4e	1	0.405(3)	0.370(1)	0.817(2)
C30	4e	1	0.510(3)	0.366(1)	0.942(2)

A.5. Strukturdaten von $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$ aus [71]

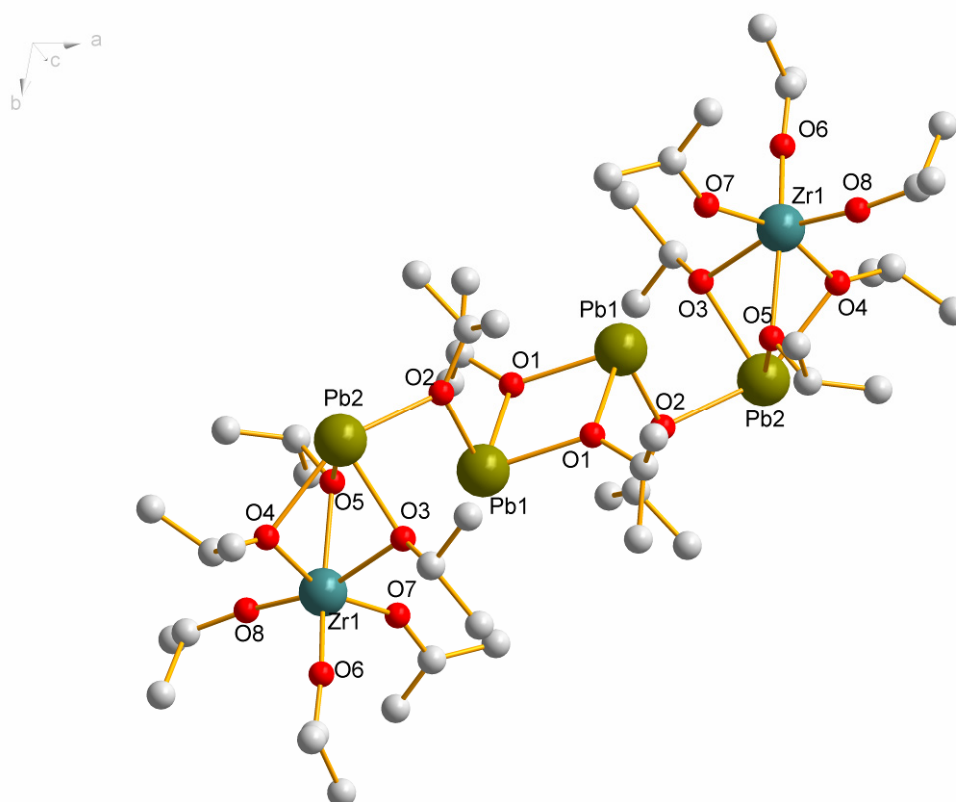


Abbildung A. 5: Molekülstruktur von $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$

Tabelle A 13. Daten zur Verbindung $\text{Pb}_4\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$ aus der Literaturdatenbank [71]

General

Origin	CSD
Code	YUGJIT
Systematic name	decakis(m~2~-Isopropoxo)-hexakis(isopropoxy)-tetra-lead(ii)-di-zirconium(iv)

Bibliographic data

Author(s) D.J.Teff, J.C.Huffman, K.G.Caulton
Creation method CSD-ConQuest-V1

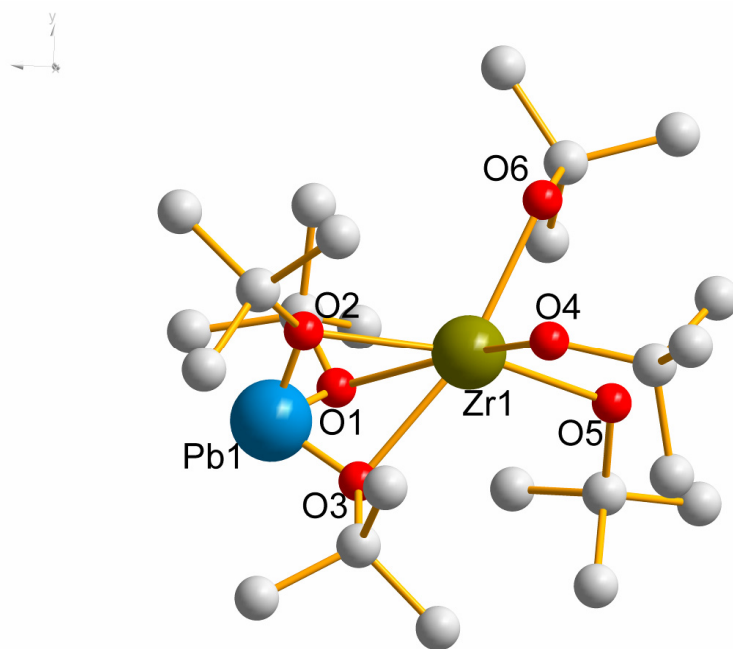
Phase data

Formula sum C48 H112 O16 Pb4 Zr2
Formula weight
Crystal system monoclinic
Space-group P 1 21/c 1 (14)
Cell parameters a=12.190(6) Å b=14.701(7) Å c=19.978(13) Å $\beta=105.57(3)^\circ$
Cell ratio a/b=0.8292 b/c=0.7359 c/a=1.6389
Cell volume 3448.78(2901) Å³
Z 2
Pearson code mP280
Formula type NO2P8Q24
Wyckoff sequence e70

Atomic parameters

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Pb1	4e	1			0.9140(1)	0.1033(1)	0.9641(1)	
Pb2	4e	1			0.7450(1)	0.1462(1)	0.7791(1)	
Zr1	4e	1			0.7058(2)	0.3144(2)	0.8818(1)	
O1	4e	1			1.0935(12)	0.0407(11)	0.9879(10)	
C1	4e	1			1.1983(28)	0.0806(21)	0.9956(21)	
C2	4e	1			1.2038(39)	0.1749(28)	1.0134(27)	
C3	4e	1			1.2408(38)	0.0648(52)	0.9389(30)	
O2	4e	1			0.8704(17)	0.0410(14)	0.8578(11)	
C4	4e	1			0.9076(35)	-0.0415(24)	0.8406(22)	
C5	4e	1			0.8099(39)	-0.1029(30)	0.8083(23)	
C6	4e	1			0.9841(47)	-0.0295(29)	0.7963(32)	
O3	4e	1			0.8558(16)	0.2510(14)	0.8519(9)	
C7	4e	1			0.9338(20)	0.2996(22)	0.8274(14)	
C8	4e	1			1.0089(27)	0.3539(29)	0.8908(17)	
C9	4e	1			1.0030(35)	0.2423(27)	0.7993(20)	
O4	4e	1			0.6443(17)	0.2869(15)	0.7733(9)	
C10	4e	1			0.5805(30)	0.3333(28)	0.7188(18)	
C11	4e	1			0.4711(30)	0.2909(39)	0.6802(23)	
C12	4e	1			0.6487(31)	0.3510(26)	0.6637(17)	
O5	4e	1			0.6865(14)	0.1618(13)	0.8752(10)	
C13	4e	1			0.5978(27)	0.0990(29)	0.8820(18)	
C14	4e	1			0.5870(22)	0.1150(26)	0.9568(18)	
C15	4e	1			0.4944(26)	0.1124(31)	0.8281(22)	
O6	4e	1			0.7439(20)	0.4379(15)	0.8640(11)	
C16	4e	1			0.7587(73)	0.5270(35)	0.8556(26)	
C17	4e	1			0.7919(57)	0.5790(37)	0.9201(36)	
C18	4e	1			0.7875(42)	0.5583(28)	0.8017(22)	
O7	4e	1			0.7951(15)	0.3012(13)	0.9809(9)	
C19	4e	1			0.8383(57)	0.3347(32)	1.0440(23)	
C20	4e	1			0.9221(54)	0.2877(43)	1.0955(24)	
C21	4e	1			0.7738(52)	0.3938(36)	1.0667(21)	
O8	4e	1			0.5612(19)	0.3369(16)	0.8916(11)	
C22	4e	1			0.4541(68)	0.3688(38)	0.8928(28)	
C23	4e	1			0.4489(43)	0.4710(38)	0.8616(23)	
C24	4e	1			0.4037(57)	0.3583(35)	0.9387(55)	
O1B	4e	1			0.9065(12)	-0.0407(11)	1.0121(10)	

Pb1B	4e	1	1.0860(1)	-0.1033(1)	1.0359(1)
C1B	4e	1	0.8017(28)	-0.0806(21)	1.0044(21)
O2B	4e	1	1.1296(17)	-0.0410(14)	1.1422(11)
C2B	4e	1	0.7962(39)	-0.1749(28)	0.9866(27)
C3B	4e	1	0.7592(38)	-0.0648(52)	1.0611(30)
Pb2B	4e	1	1.2550(1)	-0.1462(1)	1.2209(1)
C4B	4e	1	1.0924(35)	0.0415(24)	1.1594(22)
O3B	4e	1	1.1442(16)	-0.2510(14)	1.1481(9)
O4B	4e	1	1.3557(17)	-0.2869(15)	1.2267(9)
O5B	4e	1	1.3135(14)	-0.1618(13)	1.1248(10)
C5B	4e	1	1.1901(39)	0.1029(30)	1.1917(23)
C6B	4e	1	1.0159(47)	0.0295(29)	1.2037(32)
Zr1B	4e	1	1.2942(2)	-0.3144(2)	1.1182(1)
C7B	4e	1	1.0662(20)	-0.2996(22)	1.1726(14)
C10B	4e	1	1.4195(30)	-0.3333(28)	1.2812(18)
C13B	4e	1	1.4022(27)	-0.0990(29)	1.1180(18)
O6B	4e	1	1.2561(20)	-0.4379(15)	1.1360(11)
O7B	4e	1	1.2049(15)	-0.3012(13)	1.0191(9)
O8B	4e	1	1.4388(19)	-0.3369(16)	1.1084(11)
C8B	4e	1	0.9911(27)	-0.3539(29)	1.1092(17)
C9B	4e	1	0.9970(35)	-0.2423(27)	1.2007(20)
C11B	4e	1	1.5289(30)	-0.2909(39)	1.3198(23)
C12B	4e	1	1.3513(31)	-0.3510(26)	1.3363(17)
C14B	4e	1	1.4130(22)	-0.1150(26)	1.0432(18)
C15B	4e	1	1.5056(26)	-0.1124(31)	1.1719(22)
C16B	4e	1	1.2413(73)	-0.5270(35)	1.1444(26)
C19B	4e	1	1.1617(57)	-0.3347(32)	0.9560(23)
C22B	4e	1	1.5459(68)	-0.3688(38)	1.1072(28)
C17B	4e	1	1.2081(57)	-0.5790(37)	1.0799(36)
C18B	4e	1	1.2125(42)	-0.5583(28)	1.1983(22)
C20B	4e	1	1.0779(54)	-0.2877(43)	0.9045(24)
C21B	4e	1	1.2262(52)	-0.3938(36)	0.9333(21)
C23B	4e	1	1.5511(43)	-0.4710(38)	1.1384(23)
C24B	4e	1	1.5963(57)	-0.3583(35)	1.0613(55)

A.6. Strukturdaten von $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$ aus [71]Abbildung A. 6: Molekülstruktur von $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$ Tabelle A 14. Daten zur Verbindung $\text{PbZr}(\text{O}^t\text{Bu})_6$ aus der Literaturdatenbank [71]Phase data

Formula sum Pb O6 Zr C24 H55

Formula weight 738.119 g/mol

Atomic parameters

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x	y	z	U [\AA^2]
Pb1	0	?			-0.33730	-0.89840	2.20570	
O1	1	?			-1.27510	-0.42700	1.29060	
O2	1	?			0.34020	0.25100	1.90160	
Zr1	-2	?			0.19730	0.06970	-0.24460	
O3	1	?			0.02980	-1.63070	1.09120	
O4	0	?			2.19940	0.21800	-1.07010	
O5	0	?			-0.59340	-0.48760	-2.18290	
O6	0	?			0.11990	2.05330	-1.11810	
C1	0	?			-2.24030	0.51400	1.68300	
C2	0	?			-2.67490	0.24680	3.06750	
C3	0	?			-3.42010	0.41060	0.81240	
C4	0	?			-1.73190	1.89930	1.62860	
C5	0	?			1.14260	-2.47050	1.16750	
C6	0	?			2.40860	-1.74560	0.98140	
C7	0	?			1.17640	-3.19330	2.45020	
C8	0	?			1.05680	-3.47570	0.09820	
C9	0	?			1.42410	0.73010	2.61640	
C10	0	?			2.14220	-0.33310	3.34170	
C11	0	?			2.34620	1.42920	1.71280	
C12	0	?			0.92010	1.69260	3.61110	
C13	0	?			-1.37050	-1.62630	-2.21420	
C14	0	?			-2.36150	-1.59880	-1.13000	

C15	0	?	-2.06970	-1.69240	-3.50580
C16	0	?	-0.52880	-2.82000	-2.06900
C17	0	?	-1.10040	2.56390	-1.52250
C18	0	?	-2.19640	1.58520	-1.43020
C19	0	?	-1.43180	3.74100	-0.70400
C20	0	?	-0.96840	2.97900	-2.92990
C21	0	?	2.38770	-0.03590	-2.41580
C22	0	?	2.05420	-1.43560	-2.72650
C23	0	?	1.59050	0.86980	-3.25970
C24	0	?	3.80780	0.19720	-2.72530
H1	0	?	-0.38340	-1.28230	3.21430
H2	0	?	-3.71110	-0.05840	3.06660
H3	0	?	-2.06800	-0.54110	3.48930
H4	0	?	-2.56450	1.14420	3.65870
H5	0	?	-4.23960	-0.02260	1.36720
H6	0	?	-3.69980	1.39530	0.46730
H7	0	?	-3.18770	-0.21720	-0.03540
H8	0	?	-2.55480	2.57800	1.45840
H9	0	?	-1.25180	2.14330	2.56510
H10	0	?	-1.01840	1.98920	0.82250
H11	0	?	2.27290	-0.96820	0.24380
H12	0	?	2.71100	-1.30320	1.91940
H13	0	?	3.17040	-2.43320	0.64370
H14	0	?	0.20930	-3.63610	2.63910
H15	0	?	1.92550	-3.97030	2.40560
H16	0	?	1.41800	-2.50340	3.24560
H17	0	?	0.02800	-3.78020	-0.02750
H18	0	?	1.42170	-3.05040	-0.82540
H19	0	?	1.65660	-4.33430	0.36270
H20	0	?	1.45680	-1.13410	3.57700
H21	0	?	2.94190	-0.71360	2.72310
H22	0	?	2.55280	0.06960	4.25620
H23	0	?	1.83680	1.66300	0.78940
H24	0	?	2.68310	2.34340	2.17950
H25	0	?	3.19570	0.79510	1.50470
H26	0	?	-0.15290	1.59700	3.69250
H27	0	?	1.37340	1.48910	4.57030
H28	0	?	1.16940	2.69630	3.29890
H29	0	?	-3.31530	-1.93970	-1.50570
H30	0	?	-2.03720	-2.24780	-0.32970
H31	0	?	-2.46090	-0.58910	-0.75900
H32	0	?	-3.08950	-2.01110	-3.34680
H33	0	?	-2.06550	-0.71580	-3.96740
H34	0	?	-1.56810	-2.39930	-4.15060
H35	0	?	-1.14820	-3.70410	-2.10990
H36	0	?	0.19450	-2.84980	-2.87080
H37	0	?	-0.01470	-2.78430	-1.11950
H38	0	?	-3.11740	2.04440	-1.75870
H39	0	?	-1.97370	0.73530	-2.05880
H40	0	?	-2.30230	1.25920	-0.40570
H41	0	?	-2.50280	3.80050	-0.57640
H42	0	?	-0.95850	3.65160	0.26300
H43	0	?	-1.07800	4.63400	-1.19840
H44	0	?	-1.90690	2.82150	-3.44100
H45	0	?	-0.70650	4.02620	-2.97300
H46	0	?	-0.19610	2.39330	-3.40680
H47	0	?	0.98190	-1.54180	-2.80160
H48	0	?	2.51020	-1.71410	-3.66540

H49	0	?	2.42520	-2.07680	-1.94020
H50	0	?	0.57520	0.50550	-3.31910
H51	0	?	1.59300	1.85970	-2.82710
H52	0	?	2.01810	0.90730	-4.25100
H53	0	?	4.01280	-0.12270	-3.73650
H54	0	?	4.02880	1.25020	-2.62910
H55	0	?	4.42280	-0.36560	-2.03810