

Integriert-optische Wellenleiter aus BaTiO₃ auf ZnO und Si

von

Thomas Lipinsky

Integriert-optische Wellenleiter aus BaTiO_3 auf ZnO und Si

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Thomas Lipinsky
aus Köln

Forschungszentrum Jülich

Dezember 2005

Berichterstatter: Prof. Dr. Ch. Buchal
Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 21.02.2006

Kurzfassung

Für die Entwicklung elektrooptischer Bauelemente in der integrierten Optik wurden mit Hilfe der gepulsten Laserablation, kurz PLD, dünne BaTiO₃-Schichten auf verschiedenen für optische Anwendungen wichtigen Substraten hergestellt und charakterisiert. Insbesondere im Hinblick auf die Integration der Bauelemente in die bestehende Silizium-Mikroelektronik wurde das Wachstum von BaTiO₃ auf Si und SoS (*engl.: Silicon on Sapphire*) untersucht. Durch thermische Verspannungen beim Schichtwachstum ist eine maximal erreichbare BaTiO₃-Schichtdicke auf Si und SoS gegeben. Diese Begrenzung wurde durch Entwicklung eines neuen Herstellungsverfahrens deutlich in Richtung höherer Dicken verschoben. Die Absenkung der Substrattemperatur während der Schichtdeposition erweist sich dabei als entscheidender Schritt und erlaubt die Herstellung von bis zu 80 % dickeren BaTiO₃-Schichten auf Si und SoS. Dotiertes ZnO ist als transparente leitfähige Elektrode von großem Interesse für die integrierte Optik. Mit PLD und RF-Sputtern hergestellte ZnO-Schichten wurden im Hinblick auf ihre Verwendung als transparente Elektroden für elektrooptische Bauelemente aus BaTiO₃ charakterisiert. Das Wachstumsverhalten von BaTiO₃ auf ZnO wurde untersucht und es wurden Herstellungsparameter ermittelt, die es ermöglichen, gut texturierte BaTiO₃-Schichten in (001)- oder (111)-Richtung auf ZnO zu wachsen. Die Doppelbrechung von dünnen BaTiO₃-Schichten konnte durch die Verwendung geeigneter Substrate so weit erhöht werden, dass sie den Wert von BaTiO₃-Bulk-Kristallen übertrifft. Das stellt eine Verdoppelung der bisher erreichten Werte dar.

Abstract

For the development of electro-optical devices in integrated optics, BaTiO₃ thin films have been deposited on different substrates important for optical applications using pulsed laser deposition (PLD), and have subsequently been analyzed. Particularly with regard to the integration of the optical devices into current silicon microelectronics, the growth of BaTiO₃ onto Si and SoS (silicon on sapphire) has been investigated. Thermally induced strain during thin film growth results in a maximally achievable film thickness of BaTiO₃ on Si and SoS substrates. This limit was clearly shifted towards higher thicknesses using a newly developed method of film growth. The reduction of the substrate temperature during film deposition turns out to be the crucial measure and enables the preparation of up to 80 % thicker BaTiO₃ layers on Si and SoS. Doped ZnO as a conductive, transparent electrode material is of substantial interest in the field of integrated optics. ZnO thin films deposited by PLD and RF sputtering have been characterized with regard to their utilization as transparent electrode material for BaTiO₃ electro-optical devices. The growth of BaTiO₃ on ZnO has been analyzed and film deposition parameters have been determined, which permit the growth of well texturized BaTiO₃ films in (001) or (111) orientation on ZnO. By the use of appropriate substrate materials it was possible to enhance the birefringence of BaTiO₃ thin films up to a higher value than in bulk single crystals. This means a doubling of the state-of-the-art values.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 3 |
| 2.1 | Verwendete Materialien | 3 |
| 2.1.1 | BaTiO ₃ | 3 |
| 2.1.2 | ZnO | 7 |
| 2.1.3 | Materialien zur optischen Isolation | 8 |
| 2.2 | Wellenleitung | 11 |
| 2.2.1 | Dielektrische Wellenleiter | 12 |
| 2.2.2 | Symmetrischer planarer Wellenleiter | 13 |
| 2.3 | Lichteinkopplung | 15 |
| 2.3.1 | Prismenkopplung | 15 |
| 3 | Experimentelle Methoden | 19 |
| 3.1 | Schichtherstellung | 19 |
| 3.1.1 | Gepulste Laserdeposition | 19 |
| 3.2 | Analysemethoden | 21 |
| 3.2.1 | Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie | 21 |
| 3.2.2 | Röntgenbeugung | 24 |
| 3.2.3 | Prismenkopplung | 27 |
| 4 | Kritische Schichtdicke von BaTiO₃ | 31 |
| 4.1 | Arten der Verspannung in dünnen Schichten | 31 |
| 4.1.1 | Thermische Spannungen | 31 |
| 4.1.2 | Innere Spannungen | 34 |
| 4.1.3 | Äußere Spannungen | 35 |
| 4.2 | BaTiO ₃ auf verschiedenen Substraten | 36 |
| 4.2.1 | Simulation der thermischen Spannung | 36 |
| 4.2.2 | BaTiO ₃ auf Si-Substraten | 37 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Charakterisierung der BaTiO₃-Schichten | 43 |
| 5.1 | BaTiO ₃ /SiO ₂ /Si | 43 |
| 5.1.1 | Strukturelle Charakterisierung | 43 |
| 5.1.2 | Optische Charakterisierung | 49 |
| 5.2 | BaTiO ₃ /SoS | 53 |
| 5.2.1 | BaTiO ₃ auf SoS mit MgO-Pufferschicht | 53 |
| 5.2.2 | BaTiO ₃ auf SoS mit Al ₂ O ₃ -Pufferschicht | 55 |
| 6 | Transparente Elektroden aus ZnO | 57 |
| 6.1 | Charakterisierung von gesputtertem ZnO | 59 |
| 6.1.1 | Schichtherstellung | 59 |
| 6.1.2 | ZnO:Al ₂ O ₃ auf MgO als untere Elektrode | 59 |
| 6.1.3 | ZnO:Al ₂ O ₃ auf BaTiO ₃ als obere Elektrode | 61 |
| 6.2 | Charakterisierung von mit PLD hergestelltem ZnO | 63 |
| 6.2.1 | Schichtherstellung | 63 |
| 6.2.2 | Strukturelle Charakterisierung | 63 |
| 6.2.3 | Optische Charakterisierung | 66 |
| 6.3 | BaTiO ₃ -Schichten auf gesputtertem ZnO | 68 |
| 6.3.1 | Strukturelle Charakterisierung | 68 |
| 6.3.2 | Optische Charakterisierung | 71 |
| 6.4 | BaTiO ₃ -Schichten auf mit PLD hergestelltem ZnO | 73 |
| 6.4.1 | Strukturelle Charakterisierung | 73 |
| 6.4.2 | Optische Charakterisierung | 76 |
| 7 | BaTiO₃/KTaO₃ | 83 |
| 7.1 | Strukturelle Charakterisierung | 83 |
| 7.1.1 | XRD Analyse | 83 |
| 7.1.2 | AFM Analyse | 88 |
| 7.2 | Optische Charakterisierung | 89 |
| 7.2.1 | Brechungsindizes | 89 |
| 7.2.2 | Dämpfungskoeffizient | 93 |
| 8 | Zusammenfassung | 95 |
| | Literaturverzeichnis | 97 |
| | Danksagung | 101 |
| | Lebenslauf | 103 |
| | Erklärung | 105 |

Kapitel 1

Einleitung

Die weltweit expandierende Informationstechnologie mit ihren vielfältigen Nutzungsmöglichkeiten stellt hohe Anforderungen an die modernen Kommunikationsnetze. Mit der Einführung der optischen Datenkommunikation über Glasfasern wurde die nutzbare Bandbreite der bisherigen Kommunikationsnetze um ein vielfaches erweitert. Für die immer weiter ansteigende Bandbreite der Informationsübertragung werden an der Schnittstelle zwischen elektronischer und optischer Übertragung immer schnellere Modulatoren benötigt. Verbreitet eingesetzt werden elektrooptische Modulatoren aus Lithiumniobat (LiNbO_3). Es ist bisher nicht möglich, LiNbO_3 in geeigneter Qualität als dünne Schicht aufzuwachsen, so dass Modulatoren aus Bulk-Material eingesetzt werden.

Ein alternatives Material für optische Bauelemente ist Bariumtitanat (BaTiO_3). Aufgrund seiner hohen elektrooptischen Koeffizienten und optischen Transparenz hat BaTiO_3 großes Potential für elektrooptische Anwendungen. Im Gegensatz zu LiNbO_3 ist es möglich, BaTiO_3 mit verschiedenen Depositionsmethoden als dünne Schicht abzuscheiden. Das ist eine wesentliche Voraussetzung für die Integration. Vor kurzem wurde erstmals ein elektrooptischer Modulator in BaTiO_3 -Dünnschichttechnologie auf Magnesiumoxid entwickelt und hergestellt [27]. In dieser Arbeit wurde das Wachstum von BaTiO_3 auf weiteren wichtigen Substraten untersucht.

In Kapitel 2 wird eine kurze Beschreibung von BaTiO_3 und den anderen verwendeten Materialien gegeben. Nach einer Darstellung der physikalischen Grundlagen der Wellenleitung wird in Kapitel 3 auf die verwendeten Methoden der Schichtherstellung und -charakterisierung eingegangen. Mit einer Betrachtung von verschiedenen Spannungen, die in dünnen Schichten auftreten können, beginnt Kapitel 4 und wird fortgesetzt mit einer Simulation zu verspannten BaTiO_3 -Dünnschichten auf verschiedenen Substraten und den dazu erzielten experimentellen Ergebnissen. Im Anschluss daran

werden in Kapitel 5 experimentelle Ergebnisse von BaTiO₃-Schichten auf Si und SoS dargestellt. In Kapitel 6 werden ZnO-Schichten und ZnO/BaTiO₃-Heterostrukturen im Hinblick auf die Verwendung von ZnO als transparente Elektrode untersucht. Abschließend werden in Kapitel 7 die sehr guten Ergebnisse präsentiert, die mit BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃ erreicht wurden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Verwendete Materialien

2.1.1 BaTiO₃

Bariumtitanat (BaTiO₃) gehört zu der Familie der Perowskite, deren generelle Formel ABO_3 ist, wobei A ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Metall, und B entsprechend ein fünf-, vier-, oder dreiwertiges Element ist. Weitere bekannte Materialien der Perowskit-Familie sind KNbO₃, KTaO₃, PbTiO₃ und SrTiO₃. Nach dem Rochelle Salz (NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O) 1921 und dem Kaliumdihydrogenphosphat (KH₂PO₄) 1935 wurde BaTiO₃ 1945 als dritte ferroelektrische Substanz entdeckt [14].

Strukturelle Eigenschaften

Die vier kristallographischen Phasen, in denen BaTiO₃ vorliegen kann, und deren Eigenschaften sind in Tab. 2.1 zusammengefasst.

Die Elementarzelle des BaTiO₃ besteht aus 8/8 Ba²⁺-Ionen, die sich in der kubischen Phase (Abb. 2.1 links) an den Würfecken befinden, einem Ti⁴⁺-Ion im Zentrum und 6/2 O²⁻-Ionen an den Flächenmittelpunkten. Die Kantenlänge der kubischen Einheitszelle beträgt 4.001 Å.

Bei der Curie-Temperatur T_c von 123°C findet der Phasenübergang von der kubischen Hochtemperaturphase in die tetragonale Phase statt, die bis

| | | | | |
|-----------------|-----------------|----------------|------------|----------------|
| Symmetrie | rhomboedrisch | orthorhombisch | tetragonal | kubisch |
| Temperatur [°C] | bis -90 | -90 bis 5 | 5 bis 123 | ab 123 |
| | ferroelektrisch | | | paraelektrisch |

Tabelle 2.1: Tabelle der vier BaTiO₃ Phasen

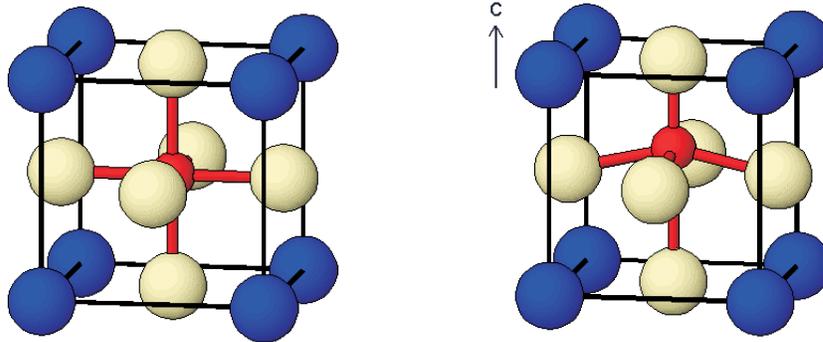


Abbildung 2.1: Einheitszelle BaTiO₃ kubisch (links) und tetragonal (rechts)

zu einer Temperatur von 5°C stabil ist. In Abb. 2.1 ist dieser Übergang dargestellt. Die c -Achse des Bulk-Kristalls verlängert sich auf 4.0361 Å, während sich die a -Achse auf 3.9920 Å verkürzt ([29], bei 20°C), was zu einer Tetragonalität von 1.1 % führt. Desweiteren verschiebt sich das Ti⁴⁺-Ion aus dem Zentrum der Struktur um 0.1 bis 0.2 Å in Richtung eines O²⁻-Ions entlang der c -Achse, was einer Änderung der Ti-O Bindungslänge um 5 bis 10 % entspricht. Diese Verschiebung und das mit ihr einhergehende Dipolmoment bestimmt die polare Achse dieser ferroelektrischen Phase. Da die polare Achse sich beim Abkühlen unterhalb T_c entlang jeder der sechs in der kubischen Phase gleichberechtigten Achsen ausbilden kann, können sich verschiedene Domänen bilden. Diese Domänen können sowohl um 180° als auch um 90° gegeneinander verkippt sein.

In Abb. 2.2 sind alle vier Phasen des BaTiO₃ skizziert, wobei die Pfeile jeweils in Richtung der spontanen Polarisierung weisen. Neben der bereits erwähnten paraelektrischen kubischen Phase und der ferroelektrischen tetragonalen Phase existieren bei tieferen Temperaturen noch zwei weitere ferroelektrische Phasen.

Unterhalb von 5 °C bis -90 °C ist die orthorhombische Phase stabil. In dieser Phase liegt die polare Achse entlang der ursprünglichen kubischen [110] Richtungen. Bei -90 °C findet der Übergang in die rhomboedrische Phase statt, in der die spontane Polarisierung entlang der ursprünglichen kubischen [111] Richtungen weist. Die Winkel der rhomboedrischen Einheitszelle weichen um etwa 12' von 90° ab.

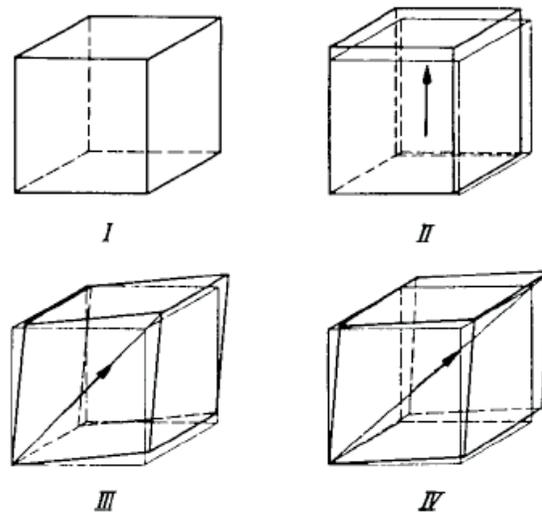


Abbildung 2.2: Skizze der vier Phasen des BaTiO_3 [3]: I kubisch, II tetragonal, III orthorhombisch und IV rhomboedrisch

Optische Eigenschaften

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften des BaTiO_3 in der tetragonalen, bei Raumtemperatur stabilen Phase beschrieben. BaTiO_3 ist in dieser Phase ein negativ einachsiger Kristall. Licht, das parallel zu der längeren c -Achse polarisiert ist, erfährt einen anderen Brechungsindex n_e (extraordinary index) als Licht, dessen Polarisation in der dazu senkrechten, durch die beiden a -Achsen aufgespannten Ebene liegt n_o (ordinary index). Die schnelle Achse ist in diesem Fall die c -Achse mit $n_e = 2.360$, während Licht in der a -Ebene einen Brechungsindex von $n_o = 2.412$ erfährt ([26] für einen BaTiO_3 bulk Kristall bei 20 °C). Entscheidend für den Brechungsindex ist in jedem Fall die Wechselwirkung des E -Feldes des Lichts mit der anisotropen Polarisierbarkeit des Kristalls. Die Festlegung, dass ein Kristall *negativ* oder *positiv* einachsiger Kristall festgelegt. Bei ihm liegen die Verhältnisse mit $n_e > n_o$ genau anders herum als bei BaTiO_3 .

Mit den oben genannten Indizes weist BaTiO_3 eine Doppelbrechung von $\Delta n = n_e - n_o = -0.052$ auf. Abb. 2.3 zeigt die Veränderung der Doppelbrechung mit der Temperatur. In der tetragonalen Phase verringert sich die Doppelbrechung mit Annäherung an die Curie-Temperatur von ca. $|\Delta n| = 0.06$ auf weniger als die Hälfte. Dies entspricht der Annäherung der Gitterparameter a und c mit steigender Temperatur. Ebenso liegt die Ursache für die

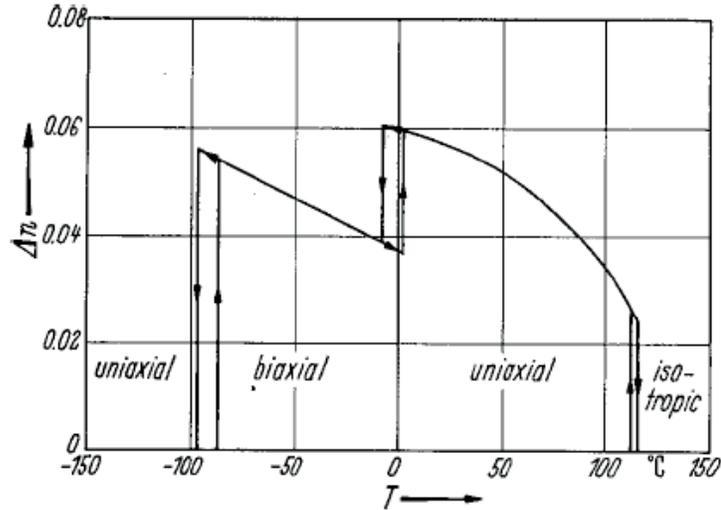


Abbildung 2.3: Doppelbrechung des BaTiO_3 als Funktion der Temperatur [18]

Hysteresis in Δn bei den Phasenübergängen (-90 , -5 und 123 $^{\circ}\text{C}$) in einer entsprechenden hysteretischen und sprunghaften Änderung der Gitterparameter. In der kubischen Phase verschwindet die Doppelbrechung natürlich, da hier keine der drei Kristallachsen ausgezeichnet ist.

Die Temperaturabhängigkeit von Δn resultiert aus dem monotonen Anstieg von n_e in der tetragonalen Phase. Der ordentliche Brechungsindex n_o liegt in diesem Bereich nahezu temperaturunabhängig bei $n_o = 2.412$.

Bei Angabe der elektrooptischen Koeffizienten des tetragonalen BaTiO_3 wird zwischen Messungen am eingespannten („clamped“) und am freien („unclamped“) Kristall unterschieden. Die freien Koeffizienten werden unter der Anwendung eines elektrischen Wechselfeldes mit Frequenzen unterhalb der piezoelektrischen Resonanz ($\nu < 100$ MHz für BaTiO_3) gemessen. Bei höheren Frequenzen, bei denen die piezoelektrischen Effekte nicht mehr zum Tragen kommen, werden die eingespannten Koeffizienten gemessen.

Es existieren nur drei unabhängige Komponenten des elektrooptischen Tensors für BaTiO_3 in der tetragonalen Phase. Diese (r_{13} , r_{33} und $r_{42} = r_{51}$ in der reduzierten Darstellung des Tensors) sind für $\lambda = 632.8$ nm bei Raumtemperatur $T = 23$ $^{\circ}\text{C}$ in Tab. 2.2 angegeben.

| | r_{13} [10^{-12}m/V] | r_{33} [10^{-12}m/V] | r_{42} [10^{-12}m/V] |
|-------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| eingespannt | 10.2 ± 0.6 | 40.6 ± 2.5 | 730 ± 100 |
| frei | 8 ± 2 | 105 ± 10 | 1300 ± 100 |

Tabelle 2.2: Elektrooptische Koeffizienten für tetragonales BaTiO_3 [38] bei Raumtemperatur

2.1.2 ZnO

In den letzten Jahren hat Zinkoxid (ZnO) nicht zuletzt in seiner Eigenschaft als transparentes leitfähiges Oxid (TCO, transparent conductive oxid) und seiner sehr guten piezoelektrischen Eigenschaften sehr an Bedeutung gewonnen.

Mit verschiedenen Methoden, wie PLD [21], Sputtern [25], MBE [8] und MOCVD [20], wurden ZnO -Filme sehr guter Qualität gewachsen. Mit geeigneten Dotierungen, wie z.B. Aluminium oder Gallium, ist ZnO sowohl im sichtbaren Bereich transparent wie auch elektrisch leitend. Diese niederohmigen ZnO -Schichten können als transparente ohmsche Kontakte benutzt werden.

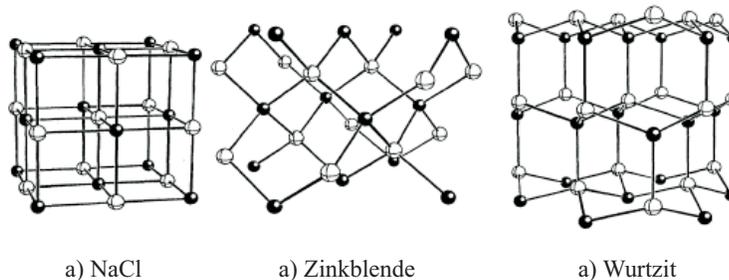


Abbildung 2.4: Kristallstrukturen von ZnO [12]

ZnO ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g = 3.4$ eV. In Abb. 2.4 sind die möglichen Kristallstrukturen für ZnO dargestellt. Die hexagonale Kristallstruktur, in der ZnO üblicherweise auftritt, hat bei Raumtemperatur die Gitterkonstanten $a = 3.252$ Å und $c = 5.313$ Å [24].

Optische Eigenschaften

Wie BaTiO_3 ist auch ZnO ein doppelbrechendes Material mit $n_o = 1.9985$ und $n_e = 2.0147$ bei $\lambda = 632.8$ nm [37]. Das Fenster optischer Transparenz erstreckt sich von 0.4 bis 2.5 μm . Das langwellige Ende des Transparenzfen-

| | $ r_{13} $ [10^{-12} m/V] | $ r_{33} $ [10^{-12} m/V] |
|-------------|---------------------------------|---------------------------------|
| eingespannt | 1.40 | 2.60 |
| frei | 2.50 | 5.00 |

Tabelle 2.3: Elektrooptische Koeffizienten für hexagonales ZnO; eingespannt aus [17] für $\lambda = 630$ nm, und frei aus [22] für $\lambda = 693$ nm

sters verschiebt sich mit zunehmender Al-Konzentration in Richtung kürzerer Wellenlängen.

Die hexagonale Struktur von ZnO zeigt, wie BaTiO₃, einen elektrooptischen Effekt. Die elektrooptischen Koeffizienten, die für Raumtemperatur in Tab. 2.3 aufgeführt werden, sind jedoch deutlich geringer als die des BaTiO₃.

Dotierung

Nominell undotiertes ZnO weist in der Regel eine n -Dotierung auf, die auf besetzte Zwischengitterplätze oder Sauerstoff-Leerstellen zurückgeführt wird. Auch Wasserstoff, der bei vielen Depositionsmethoden eine Rolle spielt, kann Ursache für die intrinsische n -Dotierung sein.

Eine n -Leitfähigkeit in ZnO ist durch ein Überangebot an Zn während des Schichtwachstums, oder eine Dotierung mit Al, Ga, oder In relativ leicht zu erreichen. Die erzielte Leitfähigkeit kann über mehrere Größenordnungen variiert werden [15]. Schwieriger zu realisieren ist eine p -Dotierung des ZnO. Eine Möglichkeit zur Herstellung p -dotierter ZnO-Filme mittels PLD ist die Ablation eines reinen Zn Targets in N₂O Atmosphäre [11].

2.1.3 Materialien zur optischen Isolation

In dieser Arbeit werden die optischen Eigenschaften von BaTiO₃-Schichten auf unterschiedlichen Substraten für integrierte optische Bauelemente untersucht. Auf hochbrechende Materialien, wie Silizium, kann die BaTiO₃-Schicht jedoch nicht unmittelbar deponiert werden. Technisch spricht nichts dagegen, es ist sogar möglich, epitaktische BaTiO₃-Schichten auf Si zu deponieren. Jedoch ist, um die Wellenleitung im BaTiO₃ zu gewährleisten, eine optische Isolationsschicht von hinreichender Dicke mit einem niedrigeren Brechungsindex als BaTiO₃ nötig (siehe Kap. 2.2).

Hier werden kurz die Materialien beschrieben, die in dieser Arbeit als optische Isolationsschichten verwendet werden. Auch auf deren Herstellung bzw. Deposition wird kurz eingegangen.

SiO₂

Als Quarzsand ist SiO₂ eines der häufigsten Materialien in der Erdkruste. Es kann in amorpher Form (Glas) und einer Fülle von kristallinen Formen vorkommen. Bei der Oxidation der Oberfläche von Silizium entsteht SiO₂ in seiner nichtkristallinen Form.

Kristallines SiO₂ tritt bis zu einer Temperatur von 573 °C als α -Quarz (auch Tief-Quarz genannt) mit trigonaler Kristallstruktur auf. Oberhalb dieser Temperatur findet ein Phasenübergang zu dem hexagonalen β -Quarz (Hoch-Quarz) statt. Desweiteren existieren noch die Phasen β -Tridymit (hexagonal, Phasenübergang bei 867 °C) und β -Cristobalit (kubisch, Phasenübergang bei 1470 °C). Es existieren auch α -Modifikationen von Tridymit und Cristobalit, die bei Abkühlung unter 120–160 °C bzw. 200–280 °C aus den jeweiligen β -Phasen durch einen displaziven Phasenübergang hervorgehen. Diese sind jedoch, verglichen mit dem α -Quarz, bei allen Temperaturen metastabil. Zusätzlich zu den Normaldruckphasen sind auch die Hochdruckphasen Coesit, Keatit und Stishovit bekannt.

α -Quarz ist ein positiv einachsiger Kristall mit $n_o = 1.5426$ und $n_e = 1.5517$ [10]. Der Brechungsindex von amorphem SiO₂ beträgt $n = 1.457$ [23]. Dieser Wert kann aber je nach Materialherstellung beträchtlich variieren. Ebenfalls unterscheiden sich die Brechungsindizes dünner Schichten von denen des Bulkmaterials.

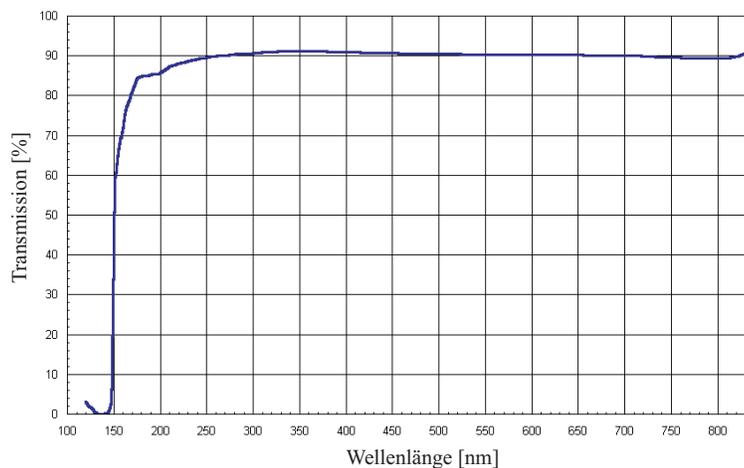


Abbildung 2.5: Transmissionsspektrum eines 5 mm dicken α -Quarz-Kristalls [19]

Der Bereich, in dem Quarz transparent ist, erstreckt sich von ca. 4 μm bis hin zu 150 nm in kurzwelligen Bereich. Abb. 2.5 zeigt, dass α -Quarz für

das Laserlicht des in dieser Arbeit für die Laserablation verwendeten KrF Eximerlasers von $\lambda = 248 \text{ nm}$ sehr transparent ist. Die in einem Quarztar­get absorbierte Energie des Laserstrahls (Details zu Laserablation siehe Kap. 3.1.1) reicht nicht aus, um vernünftige Abtragraten vom Targetmaterial auf das Substrat zu erreichen. Selbst die Verwendung eines Targets aus dem Borosilicatglas DURAN von Schott (Zusammensetzung in Gewichts-%: 81 % SiO_2 , 13 % B_2O_3 , 4 % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ und 2 % Al_2O_3), das eine etwas höhere UV-Absorption zeigt, brachte keine merkliche Steigerung der Abtragraterate.

Auch ein Siliziumtarget wurde hergestellt, um damit mittels Laserablation SiO_2 -Schichten herzustellen. Trotz der hohen Absorption von Si im ultravioletten Spektralbereich wurde aber auch damit keine nennenswerte Abtragraterate erzielt. Aus diesen Gründen ist es nicht möglich, optische Isolations­schichten aus SiO_2 mittels Laserablation (mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 248 \text{ nm}$) herzustellen.

Al_2O_3

Saphir (Al_2O_3 , auch als Korund bezeichnet) hat eine hexagonal-rhomboedrische Kristallstruktur mit den Gitterparametern $a = 4.758 \text{ \AA}$ und $c = 12.992 \text{ \AA}$ [24]. Die verschiedenen Kristallflächen von Saphir sind in Abb. 2.6 dargestellt. Die Oberfläche der in dieser Arbeit verwendeten Saphir-Substrate liegt parallel zu der a -Ebene (*a-cut sapphire*).

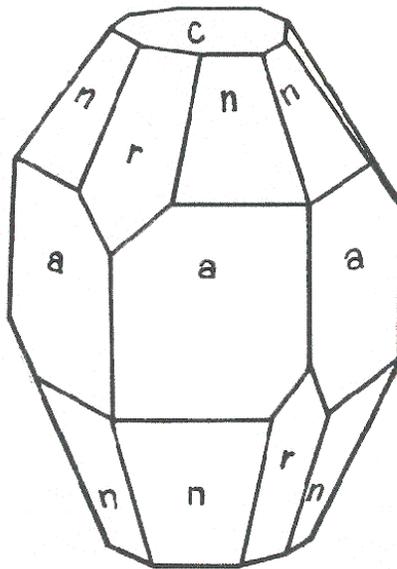


Abbildung 2.6: Kristallflächen von Saphir

Al_2O_3 ist ein negativ einachsiger Kristall mit den Brechungsindizes $n_o = 1.7660$ und $n_e = 1.7579$ [34]. Diese Werte gelten für einen Bulk-Kristall bei $24\text{ }^\circ\text{C}$. Für Licht der Wellenlänge von etwa 300 nm bis hin zu $5\text{ }\mu\text{m}$ ist Saphir transparent. Trotz der bei $\lambda = 248\text{ nm}$ noch relativ geringen Absorption erzielt man mit Laserablation sowohl von kristallinen als auch von amorphen Al_2O_3 -Targets deutlich höhere Abtragraten als bei Quarz- oder Borosilicat-Targets.

Saphir ist ein sehr harter Kristall, was das Polieren, z.B. der Endflächen eines Wellenleiters, schwierig macht. Von den optischen Kristallen weist nur Diamant eine noch größere Härte als Saphir auf.

MgO

Magnesiumoxid (MgO) hat ein kubisches Kristallgitter mit einer Gitterkonstante von $a = 4.2112\text{ \AA}$ [13]. Das ionische Gitter ist aus Mg^{2+} und O^{2-} Ionen aufgebaut. MgO ist sehr hygroskopisch, so dass sich eine Magnesiumhydroxid-Schicht an der Oberfläche bildet, sobald der Kristall längere Zeit der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wird.

Entlang der (100) Ebene besitzt MgO eine Spaltfläche. Dadurch eignet es sich besonders gut als Substrat für optische Bauelemente. Das Spalten des Substrats ist eine einfache Methode, eine sehr glatte Seitenfläche zum Einkoppeln von Licht zu erhalten [6]. Auch wenn die auf dem Substrat aufgewachsene Schicht keine parallele Spaltebene aufweist, so wird durch das Spalten des Substrats in der Regel auch eine sehr glatte Endfläche der aufgewachsenen Schicht erreicht.

MgO ist über einen großen Wellenlängenbereich von etwa 0.25 nm bis $8.5\text{ }\mu\text{m}$ transparent. Der Brechungsindex beträgt $n = 1.734$ für $\lambda = 632.8\text{ nm}$ bei Raumtemperatur.

Um MgO-Schichten mittels Laserablation herzustellen, eignet sich am besten ein metallisches Magnesium Target. Bei einer Ablation in Sauerstoff-Atmosphäre scheidet sich dann eine MgO-Schicht in der richtigen Stöchiometrie auf dem Substrat ab. Bei Verwendung eines MgO-Targets werden aufgrund der noch hohen Transparenz des MgO bei der Laserwellenlänge $\lambda = 248\text{ nm}$ nur sehr geringe Abtragraten erzielt.

2.2 Wellenleitung

Bereits im Jahre 1854 wurde erstmals gezeigt, dass Licht in einem transparenten Medium geführt werden kann, wenn dieses eine Brechungsindex-Diskontinuität zu seiner Umgebung aufweist. Konkret zeigte John Tyndall

[35], dass Licht in einem Wasserstrahl, der aus einem Behälter fließt, geführt wird. Damit war die Tatsache entdeckt, dass Licht in einem Medium geführt werden kann, das einen höheren Brechungsindex als seine Umgebung hat.

2.2.1 Dielektrische Wellenleiter

Ein planarer Wellenleiter besteht neben der lichtführenden Schicht mit dem Brechungsindex n_f aus dem Substrat ($n_s < n_f$) und dem Cladding ($n_c < n_f$). Die Betrachtung des Wellenleiters im Bild der Strahlenoptik als ein System aus zwei planparallelen Spiegeln führt zu richtigen Ergebnissen, was die geführten Moden in der Schicht angeht. Jedoch gibt es zwischen dieser Betrachtungsweise und der elektromagnetischen wellenoptischen Analyse wichtige fundamentale Unterschiede.

Bei guten metallischen Spiegeln beträgt die Reflektivität üblicherweise etwa 96%, was bei der hohen Anzahl von Reflexionen in einem Wellenleiter einen sehr schnellen Intensitätsverlust der geführten Welle zur Folge hätte. Die Totalreflexion an einer dielektrischen Grenzfläche zu einem Medium mit niedrigerem Brechungsindex ist hingegen vollkommen verlustfrei. Lediglich die Absorption im Material (lichtführende- und umgebende Schichten) trägt zum Intensitätsverlust der geführten Welle bei. In den heute für die Langstreckenkommunikation verwendeten Glasfasern ist die Dämpfung kleiner als 0.2 dB/km.

Desweiteren tritt die Totalreflexion an dielektrischen Grenzflächen erst ab dem kritischen Winkel von

$$\theta_c = \arccos\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2.1)$$

auf. Licht, das einen größeren Winkel mit der Grenzfläche bildet, erfährt keine Totalreflexion, sondern wird teilweise gebrochen und in die angrenzende Schicht transmittiert. So geht bei jeder Reflexion ein beträchtlicher Anteil an Intensität verloren und die im Wellenleiter geführte Intensität verschwindet schnell.

Als dritter und letzter Unterschied ist eine Phasenverschiebung φ_r zu nennen, die eine an einer dielektrischen Grenzfläche reflektierte Welle erfährt. Sie ist abhängig vom Einfallswinkel und der Polarisation der Welle. Für transversal elektrisch (TE) polarisierte Wellen (E-Feld Vektor senkrecht zur Einfallsebene) ist diese Phasenverschiebung durch

$$\tan \frac{\varphi_r}{2} = \sqrt{\frac{\sin^2 \theta_c}{\sin^2 \theta} - 1} \quad (2.2)$$

gegeben.

2.2.2 Symmetrischer planarer Wellenleiter

In Abb. 2.7 ist ein Schichtsystem abgebildet, das einen planaren dielektrischen Wellenleiter darstellt.

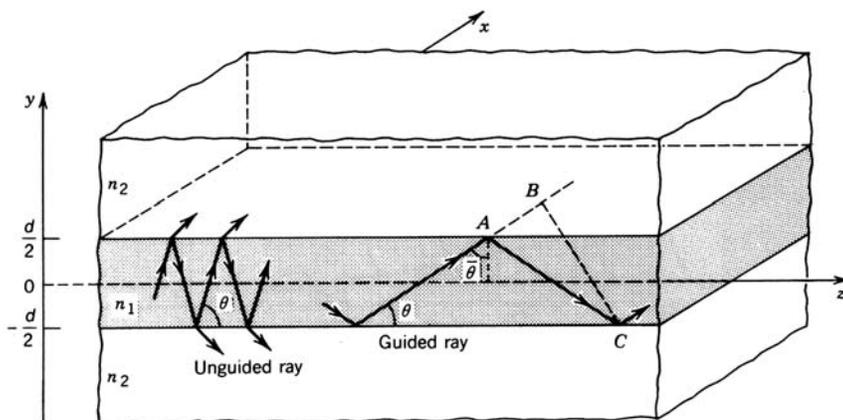


Abbildung 2.7: Skizze eines planaren dielektrischen Wellenleiters [30]

Für die Beschreibung der Wellenleitereigenschaften müssen die Fälle elektrisches Feld senkrecht zur Einfallsebene (parallel zur x -Achse, TE -Welle) oder magnetisches Feld senkrecht zur Einfallsebene (TM -Welle) unterschieden werden. Andere Polarisationen können als Linearkombination dieser beiden Wellen dargestellt werden. Im Folgenden wird eine Analyse für monochromatische TE -Wellen der Wellenlänge $\lambda = \lambda_0/n_1$ unter der Annahme eines verlustfreien Mediums vorgenommen.

In dem Winkelbereich der Totalreflexion für Schicht 1 (Gl. 2.1) ergibt sich konstruktive Interferenz und somit die Ausbreitung einer Welle in z -Richtung nur für ganz bestimmte diskrete Winkel. Der Wellenvektor $n_1 k_0$ der Welle lässt sich in die Komponenten $k_x = 0$, $k_y = n_1 k_0 \sin \theta$ und $k_z = n_1 k_0 \cos \theta$ zerlegen.

Wenn sich eine Welle nach zwei Reflexionen phasenrichtig in sich selbst reproduziert, ist die Bedingung für konstruktive Interferenz gegeben. Am Punkt C in Abb. 2.7 liegt die zweifach reflektierte Welle um die Strecke $\overline{AC} - \overline{AB} = 2d \sin \theta$ hinter der originalen Welle zurück. Desweiteren erfährt die Welle bei jeder Reflexion eine Phasenverschiebung φ_r gemäß den Fresnelschen Formeln, die auch noch mit berücksichtigt werden muss. In dem hier betrachteten Fall der TE -Moden ist φ_r durch Gl. 2.2 beschrieben.

Um konstruktive Interferenz zu erreichen, muss der Gangunterschied der beiden Wellen 0 oder ein Vielfaches von 2π betragen. Somit ergibt sich als Bedingung für geführte Moden

$$\frac{2\pi}{\lambda} 2d \sin \theta - 2\varphi_r = 2\pi m, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.3)$$

Zusammen mit Gl. 2.2 löst sich diese Bedingung zu der transzendenten Gleichung

$$\tan \left(\pi \frac{d}{\lambda} \sin \theta - m \frac{\pi}{2} \right) = \sqrt{\frac{\sin^2 \bar{\theta}_c}{\sin^2 \theta} - 1} \quad (2.4)$$

auf. Diese Gleichung lässt sich nur numerisch lösen. Abb. 2.8 zeigt eine graphische Darstellung von Gl. 2.4 als Funktion von $\sin \theta$.

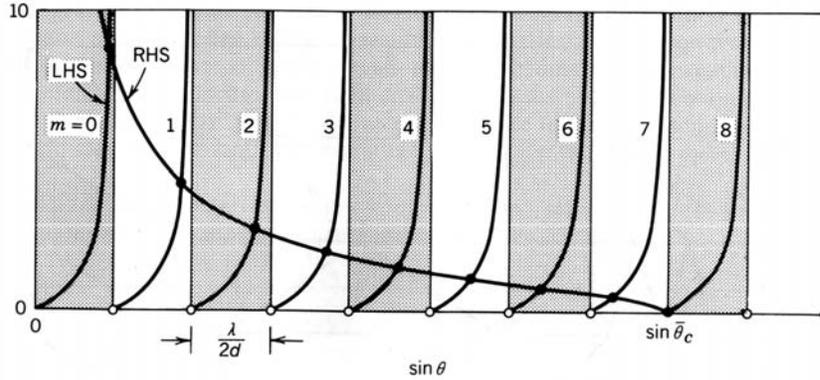


Abbildung 2.8: Graphische Lösung von Gl. 2.4 [30]

Die Schnittpunkte der Kurve bestimmen die Winkel θ_m der geführten TE-Moden des Wellenleiters, die alle zwischen 0° und $\bar{\theta}_c$ liegen. Die z -Komponente des entsprechenden Wellenvektors

$$\beta_m = n_1 k_0 \cos \theta_m \quad (2.5)$$

wird als *Ausbreitungskonstante* der Mode bezeichnet, für die Werte zwischen $n_2 k_0$ und $n_1 k_0$ möglich sind.

Aus Abb. 2.8 ist auch ersichtlich, dass es nur eine begrenzte Anzahl von geführten TE-Moden gibt. Die Tangensfunktion teilt die x -Achse in gleiche Abschnitte der Länge $\lambda/2d$. Jeder dieser Abschnitte enthält einen Schnittpunkt mit der Wurzelfunktion (rechte Seite von Gl. 2.4), die sich auf der x -Achse bis zu $\sin \theta = \sin \bar{\theta}_c$ erstreckt. Da jeder Schnittpunkt eine Lösung

von Gl. 2.4 und somit eine TE-Mode des Wellenleiters darstellt, ergibt sich die Anzahl der Wellenleitermoden für TE-Polarisation zu

$$M \doteq \frac{\sin \bar{\theta}_c}{\lambda/2d}. \quad (2.6)$$

Dabei bedeutet \doteq , dass das Ergebnis der rechten Seite auf die nächstgrößere ganze Zahl aufgerundet wird.

Im dem Fall, dass für Wellenleitergeometrie und Wellenlänge des Lichts $\lambda/2d > \sin \bar{\theta}_c$ gilt, ist lediglich eine TE-Mode erlaubt. Dann spricht man von einem *Monomode-Wellenleiter*. Hierin zeigt sich noch ein weiterer Unterschied des planaren dielektrischen Wellenleiters zu seinem Pendant aus zwei planparallelen Spiegeln. Während der Wellenleiter aus Spiegeln eine Grenzwellenlänge besitzt, oberhalb derer keine Wellenleitung möglich ist, existiert im dielektrischen Fall für jede Wellenlänge mindestens eine TE-Mode. Für TM-Moden existiert jedoch, im Gegensatz zu TE-Moden, eine Grenzwellenlänge.

2.3 Lichteinkopplung

2.3.1 Prismenkopplung

Die Prismenkopplung gehört neben der Stirnflächenkopplung und der Gitterkopplung zu den gängigsten Verfahren zum Ein- und Auskoppeln von Licht in integriert-optische Komponenten. Gerade für den wissenschaftlichen Bereich ist die Prismenkopplung interessant, da sie die selektive Anregung einzelner Moden eines mehrmodigen Wellenleiters erlaubt und damit die Untersuchung dessen modenabhängiger Eigenschaften. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass man weder eine speziell strukturierte Oberfläche (Gitterkopplung) noch polierte Endflächen (Stirnflächenkopplung) des zu untersuchenden Wellenleiters benötigt.

Abb. 2.9 verdeutlicht das Funktionsprinzip der Prismenkopplung. Voraussetzung für das erfolgreiche Lichteinkoppeln durch das Prisma ist, dass das Prismenmaterial einen höheren Brechungsindex besitzt als der Wellenleiter, in den das Licht eingekoppelt werden soll. Der physikalische Hintergrund ist das Phänomen der *frustrierten Totalreflexion*: Die einfallende Lichtwelle würde in Abwesenheit des Wellenleiters an der Grundfläche des Prismas nahe der rechtwinkligen Kante Totalreflexion erfahren. Doch selbst bei Totalreflexion reicht ein Teil der Lichtwelle – das exponentiell abklingende evaneszente Feld – über die Grenzfläche hinaus.

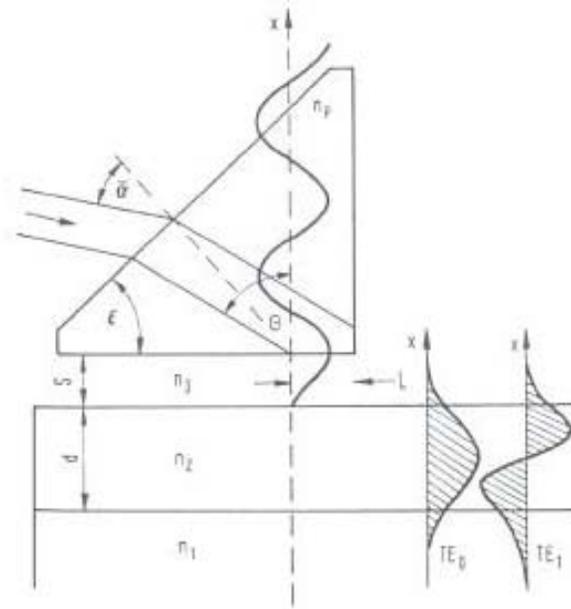


Abbildung 2.9: Prinzip der Prismenkopplung

Um ein Überkoppeln des einfallenden Lichts vom Prisma in den Wellenleiter zu ermöglichen, müssen nun zwei Bedingungen erfüllt sein. Erstens darf der Luftspalt zwischen Prisma und Wellenleiter, auf Grund des exponentiellen Abklingens der evaneszenten Welle, nicht wesentlich größer sein als die Wellenlänge des verwendeten Lichts. Damit ist gewährleistet, dass die evaneszenten Wellen von Prisma und Wellenleitermode im Luftspalt noch einen gewissen Überlapp haben. Zweitens muss die transversale Phasenanpassungsbedingung zwischen dem evaneszenten Feld der einfallenden Welle und der im Wellenleiter geführten Mode mit der Ausbreitungskonstante β_m erfüllt sein:

$$\beta_p = \frac{2\pi}{\lambda} n_p \sin \theta = \beta_m = \frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{eff},m}. \quad (2.7)$$

Die transversale Phasenanpassung erfolgt über die Änderung des Winkels α zwischen Prismennormale und einfallendem Licht. Durch zweimalige Anwendung des Snellius'schen Brechungsgesetzes

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.8)$$

erhält man folgende Beziehung zwischen dem effektiven Brechungsindex der geführten Mode und dem Winkel unter dem das Licht auf das Prisma fällt:

$$n_{\text{eff}} = n_p \sin \left(\epsilon + \arcsin \left(\frac{1}{n_p} \sin \alpha \right) \right), \quad (2.9)$$

wobei ϵ der Innenwinkel des Prismas ist. Mit Hilfe dieser Beziehung ist es möglich, die Modenindizes $n_{\text{eff},m}$ aus den experimentell bestimmten Einkoppelwinkeln α_m zu berechnen.

Analog zu dem Einkoppeln des Lichts in den Wellenleiter ist auch ein Auskoppeln mittels Prisma möglich. Durch Andrücken eines Prismas auf den Wellenleiter koppelt das Licht aus dem Wellenleiter in das Prisma über. Der physikalische Hintergrund ist hier ebenfalls die bereits oben erwähnte frustrierte Totalreflexion. Diese Technik ermöglicht auch eine Messung der Wellenleiterverluste, indem man das Prisma an verschiedenen Punkten aufsetzt und die ausgekoppelte Intensität misst. Durch Vermessen der ausgekoppelten Intensität als Funktion des Auskoppelpunktes erhält man modenabhängigen Dämpfungskoeffizienten des Wellenleiters.

Die Effizienz beim Einkoppeln des Lichts in den Wellenleiter liegt nur bei etwa 80%. Dies ist zum einen bedingt durch das in der Regel gaussförmige Profil des einfallenden Lichts, das nicht mit dem modenabhängigen Intensitätsprofil der geführten Mode übereinstimmt. Zum anderen ist es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit möglich, dass das in den Wellenleiter eingekoppelte Licht nach der ersten Reflexion an der Schichtunterseite direkt wieder über das Prisma auskoppelt. Deswegen ist es wichtig, den Einkoppelpunkt nahe an die rechtwinklige Ecke des Prismas zu legen. Anders verhält es sich mit der Auskoppelleffizienz, die — eine genügend lange Koppellänge vorausgesetzt — nahezu 100% erreicht.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Schichtherstellung

3.1.1 Gepulste Laserdeposition

Erstmals wurde die Technik der gepulsten Laserablation (PLD - Pulsed Laser Deposition) 1965 von Smith und Turner [32] zur Herstellung von Halbleitern und dielektrischen Materialien in dünnen Schichten verwendet. Bei der Filmd deposition mittels PLD wird ein Laserstrahl auf ein Target fokussiert und trägt dort Material ab, welches sich dann auf einem Substrat niederschlägt.

PLD ist eine sehr vielseitige und universell einsetzbare Technik. Die Deposition findet in einer Vakuumkammer statt, kann aber unter den verschiedensten atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden. Neben der Schicht herstellung im Ultrahochvakuum kann die Kammer auch mit verschiedenen Prozessgasen über einen weiten Druckbereich gefüllt sein. Die Schichtabscheidung in reaktiver Atmosphäre, z.B. O_2 , ist ebenfalls möglich. Zusammen mit einem stoichiometrischen Übertrag vom Target und einem beheizbaren Substrat ermöglicht dies die Deposition von dünnen, epitaktischen Schichten einer großen Vielfalt von Materialien, unter anderem Oxide und Nitride. Ebenfalls ist die Herstellung oxidischer Hochtemperatursupraleiter in sehr guter Qualität möglich, wodurch die Technik der PLD noch an Bedeutung gewonnen hat.

Abb. 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der PLD-Anlage, mit der die in dieser Arbeit untersuchten Schichten hergestellt wurden. Der verwendete gepulste KrF-Excimer Laser liefert etwa 1 J/Puls bei einer Pulsdauer von 25 ns und kann mit einer Pulsfrequenz von 1 bis 50 Hz betrieben werden. Mit einer plankonvexen Zylinderlinse wird der Laserstrahl auf das Target fokussiert, an dessen Oberfläche sich ein Strichfokus von ca. $20 \times 1 \text{ mm}^2$ bildet. Dort herrscht eine Leistungsdichte von 5 J/cm^2 , was 0.2 GW/cm^2

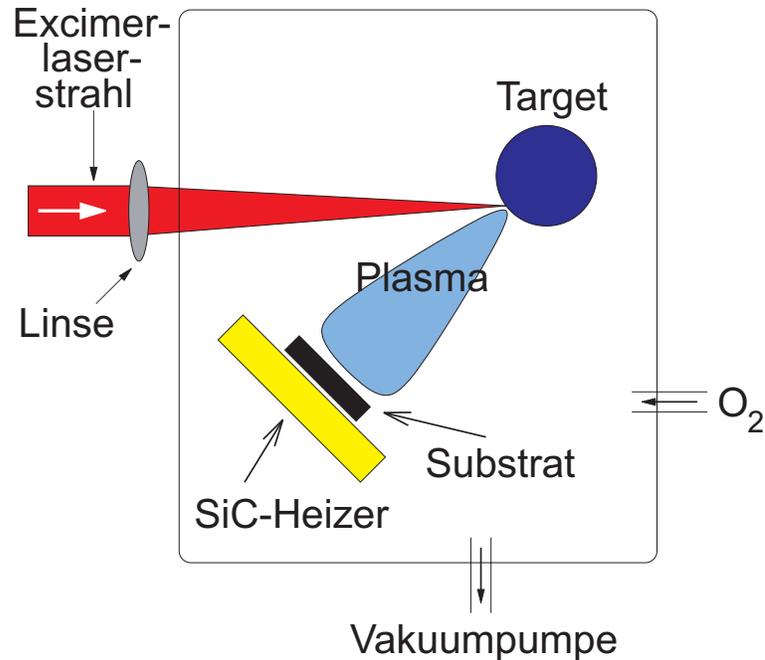


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der PLD-Anlage

entspricht.

Es befinden sich bis zu vier zylindrische Targets gleichzeitig in der Vakuumkammer, die jeweils in den Laserfokus gefahren werden können. So ist es möglich, verschiedene Materialien in situ zu wachsen oder Multilagengestrukturen zu erzeugen. Während der Ablation rotieren die Targets, so dass deren Material gleichmäßig abgetragen wird und sich kein Krater am Strichfokus bildet, der das Strahlprofil und die Abtragrate im Laufe der Zeit verändern würde. Die Targets müssen keineswegs aus kristallinem Material bestehen, um epitaktische Filme abscheiden zu können. Da die Energiedichte im Laserfokus hoch genug ist, um Bindungen aufzubrechen, können ebenfalls mit Targets aus gesintertem Material kristalline dünne Filme deponiert werden.

Um epitaktische Schichten abscheiden zu können, ist es in der Regel erforderlich, dass das Substrat während der Deposition auf eine Temperatur von einigen 100 °C aufgeheizt wird. Dies erfolgt durch einen SiC Mäander-Heizer, der es ermöglicht, das Substrat auch in reaktiver Atmosphäre, wie z.B. O_2 , auf bis zu 1200 °C zu erhitzen. Die Temperatur des Substrats wird mit einem Strahlungs-pyrometer gemessen.

Beim Auftreffen des fokussierten Laserstrahls auf die Targetoberfläche werden die atomaren Bindungen aufgebrochen, und so bildet sich ein Plasma ionisierter Atome mit Energien bis zu 150 eV . Das Substrat wird so posi-

tioniert, dass es sich im Zentrum des Plasmakegels, der sich senkrecht von der Targetoberfläche ausbreitet, befindet. Die Reichweite des Plasmas und die Energie der Ionen wird neben der Laserenergiedichte an der Targetoberfläche im wesentlichen durch den Druck des Prozessgases bestimmt. Dieser Druck wird durch den Zufluss des Prozessgases geregelt, der durch Flowcontroller gesteuert wird und bis zu 50 ml/min betragen kann. Dies erhöht den Basisdruck der Vakuumkammer, der bei $8 \cdot 10^{-4}$ mbar liegt, im Fall von O_2 auf einen Druck von bis zu $1 \cdot 10^{-2}$ mbar O_2 . Üblicherweise wird die Kammer, auch während der Ablation, mit einer Turbopumpe abgepumpt, nachdem sie mit einer Vorpumpe auf einen Schwellenwert von 0.5 mbar evakuiert wurde. Wird die Turbopumpe abgetrennt und die Kammer lediglich von der Vorpumpe abgepumpt, lassen sich Prozessgasdrücke bis zu 0.5 mbar einstellen.

Neben der kurzen Prozessdauer – ein kompletter Durchlauf (incl. Ein- und Ausschleusen der Probe) dauert etwa 30 min – besticht die PLD auch durch hohe Depositionsraten. $BaTiO_3$ beispielsweise wächst bei einem O_2 -Fluss von 10 ml/min, was zu einem O_2 Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar in der Kammer führt, mit bis zu 0.5 nm/Puls auf. Aufgrund der Anordnung der Probe senkrecht zur Achse des Plasmakegels ist die Probengröße auf $20 \times 10 \text{ mm}^2$ beschränkt.

3.2 Analysemethoden

3.2.1 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie

Eine schnelle und aussagekräftige Methode zur Probencharakterisierung hinsichtlich Stöchiometrie, Schichtdicke und Kristallqualität ist die *Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie* (RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry) in Kombination mit *Channeling*. Das Prinzip dieser Analysemethode, dargestellt in Abb. 3.2, basiert auf elastischen Stößen zwischen den Atomkernen.

Auf die zu untersuchende Probe wird ein Strahl hochenergetischer He^+ -Ionen gerichtet und die Anzahl der zurückgestreuten Ionen wird energieaufgelöst gemessen. Der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl beträgt in den hier dargestellten Messungen stets 170° . Die verwendete Energie – hier 1.4 MeV – ist so gering, dass noch keine Kernreaktionen zwischen den Heliumionen und den Atomkernen des Probenmaterials stattfinden können; daher kann die Wechselwirkung der Teilchen näherungsweise als elastischer Stoß zweier geladener Teilchen betrachtet werden.

Der Energieübertrag vom Heliumion auf den Stoßpartner hängt von deren Massenverhältnis ab, so dass die Energie der zurückgestreuten Ionen Rückschlüsse auf die materielle Zusammensetzung der Probe erlaubt (Abb. 3.2 a).

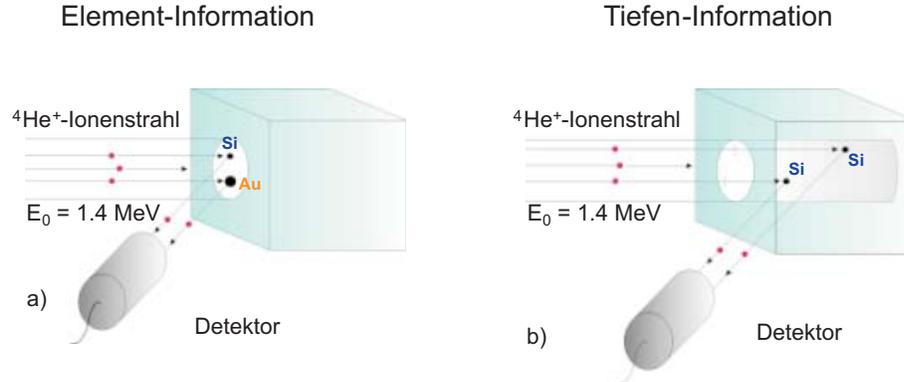


Abbildung 3.2: RBS-Prinzip

Theoretisch beschrieben wird der Energieübertrag durch den *kinematischen Faktor* $k = E_1/E_0$, der sich zu

$$k = \frac{E_1}{E_0} = 1 - \frac{2M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}(1 - \cos \Theta_c) \quad (3.1)$$

berechnet, falls ein elastischer Stoß zwischen zwei Teilchen zugrundegelegt wird. M_1 und M_2 sind dabei die Masse des Heliumions und des Stoßpartners und Θ_c der Winkel zwischen einfallenden Ionen und Detektor. Aus Gl. 3.1 ist ersichtlich, dass die erzielbare Massenaufösung mit der Ionenenergie E_0 und -masse M_1 steigt.

Werden die Ionen nicht an der Oberfläche zurückgestreut, sondern erst im Probeninneren, verlieren sie zusätzliche Energie beim Durchqueren der Probe. Dieser Energieverlust ist hauptsächlich bedingt durch die Wechselwirkung mit den Elektronen im Probenmaterial und ermöglicht eine tiefenaufgelöste Analyse der Probenzusammensetzung (Abb. 3.2 b). Die Bethe-Bloch Formel

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z^2 e^2}{m_e v^2} N_a \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I_0} + \text{relativistische Anteile} \right) \quad (3.2)$$

beschreibt den *Energieverlust* dE/dx , also den Energieverlust dE pro durchdrungener Schichtdicke, und ist eine gute Näherung für den oberflächennahen Bereich bis zu einigen 100 nm. Die Tiefenaufösung ist umgekehrt proportional zu dem Energieverlust.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der *Rutherford'sche differentielle Streuquerschnitt*

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_c = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c \sin^2(\Theta_c/2)} \right)^2 \quad (3.3)$$

mit Z_1 und Z_2 gleich der Massenzahl der einfallenden Ionen und des Streupartners. Für Rückstreuwinkel $\Theta_c \approx 180^\circ$ gilt näherungsweise

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \left(\sin^{-4} \frac{\Theta}{2} - 2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \right). \quad (3.4)$$

Hieraus ergibt sich die hohe Empfindlichkeit dieser Analysemethode für hohe Z_2 , also für schwere Elemente im Probenmaterial. Desweiteren zeigt Gl. 3.3, dass mit sinkender Energie der einfallenden Ionen und für Rückstreuwinkel Θ_c gegen 90° die Ausbeute an zurückgestreuten Ionen steigt.

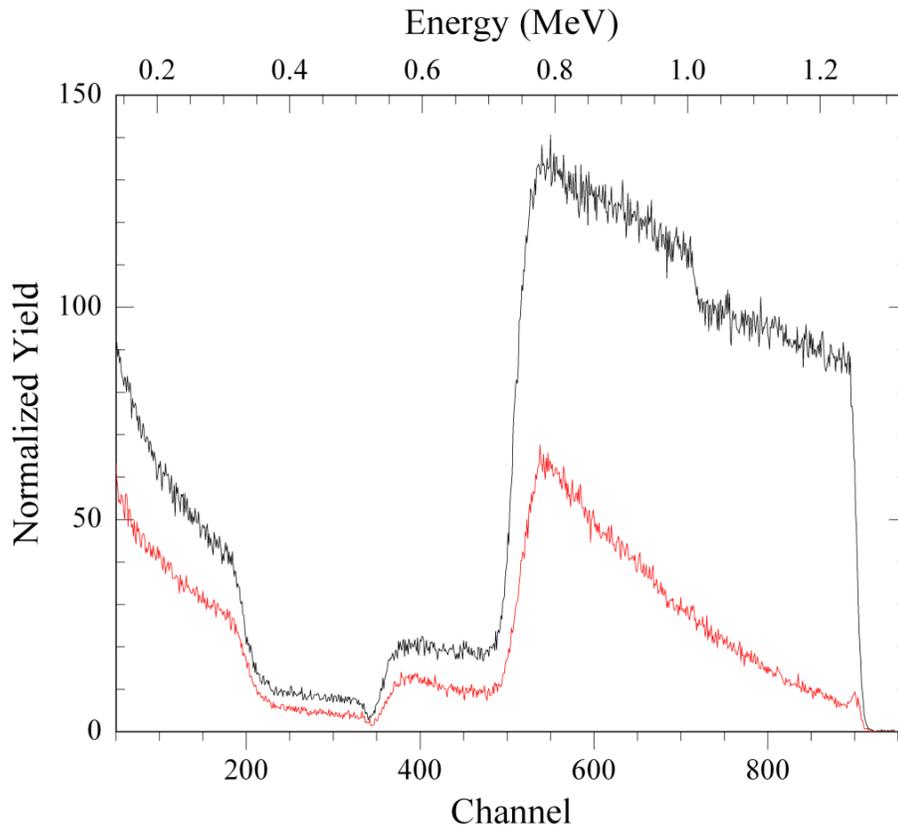


Abbildung 3.3: RBS Random(schwarz)– und Channeling(rot)–Spektrum einer 500 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf einem MgO-Substrat

In Abb. 3.3 ist beispielhaft ein Spektrum einer 500 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf einem MgO-Substrat abgebildet. Während der Aufnahme des in schwarz dargestellten *Random-Spektrums* wurde die leicht gegen den einfallenden Ionenstrahl verkippte Probe um die Probennormale gedreht. Somit

wurde sichergestellt, dass die Heliumionen nicht in Richtung eines Ionenkanals des Kristallgitters der Probe einfallen. Dieses Spektrum kann nun mithilfe der Software RUMP [5] simuliert werden. RUMP berechnet zu vorgegebenen Daten (im wesentlichen die stoichiometrische Zusammensetzung der Schichten und deren Dicke) das theoretisch zu erwartende Spektrum (Anzahl der zurückgestreuten Heliumionen als Funktion der Energie). Bringt man nun das simulierte und das gemessene Spektrum durch Variation dieser Parameter zur Deckung, erhält man so die stoichiometrische Zusammensetzung und die Schichtdicken der untersuchten Probe. Bei der verwendeten Ionenenergie von 1.4 MeV können je nach Probenmaterial Schichten von ca. 1 μm Dicke untersucht werden. Mit steigender Energie der einfallenden Ionen sind aufgrund der höheren Eindringtiefe entsprechend dickere Schichten der Analyse zugänglich. In rot dargestellt ist das *Channeling-Spektrum*, für dessen Aufnahme die Probe sorgfältig ausgerichtet wurde, so dass der Heliumionenstrahl exakt entlang eines Ionenkanals der obersten Probenschicht einfällt. Der kleine Peak am hochenergetischen Ende des Spektrums ist bedingt durch die Rückstreuung von den Oberflächenatomen. Dahinter sinkt die Zählrate auf ein Minimum ab, da die einfallenden Heliumionen über weite Strecken in den Ionenkanälen des Probenmaterials, in diesem Fall der BaTiO₃-Schicht, geführt werden, ohne dass es zu einem Streuprozess kommt. Das Verhältnis der Zählrate von Channeling- zu Randspektrum in diesem Minimum ist ein Maß für die Kristallqualität der Schicht. Bei guten epitaktischen Schichten kann dieser Wert auf bis zu 1 % absinken.

Insgesamt bietet RBS eine schnelle Analyseverfahren — eine Messung dauert nur etwa 10 bis 15 min —, die quantitative Aussagen über Schichtdicke, stoichiometrische Zusammensetzung der Probe und deren Kristallqualität liefert. Eine sehr hohe Empfindlichkeit ergibt sich für schwere Elemente, die in einer leichten Matrix eingebettet sind. In diesen Fällen können Konzentrationen bis zu 10^{-4} nachgewiesen werden. Benachbarte schwere Elemente sind allerdings nicht aufzulösen und die laterale Auflösung ist aufgrund des großen Strahldurchmessers von etwa 1 mm sehr begrenzt.

3.2.2 Röntgenbeugung

Für eine genauere Charakterisierung der Kristallstruktur wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen mit einem Röntgen-Zwei-Kreis-Diffraktometer der Firma Seifert an den hergestellten Schichten vorgenommen. Die verwendete Anlage ist mit einer Kupferanode ausgestattet, die Strahlung der Wellenlänge 1.5405 Å (Cu K_{α_1} -Übergang) und 1.5444 Å (Cu K_{α_2} -Übergang) liefert. Bei sehr guten Einkristallen sind auch Beugungsreflexe des schwächeren Cu K_{β} -Übergangs zu sehen. Hinter der Quelle und vor dem Detektor (ein Szintil-

lationszählrohr) gibt es die Möglichkeit Strichblenden anzubringen, um die Strahldivergenz zu reduzieren. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden in der Regel mit einer $1/8^\circ$ -Blende hinter der Quelle und einer $1/4^\circ$ -Blende vor dem Detektor aufgenommen.

Um die Gitterkonstante senkrecht zur Probenoberfläche (d_\perp) zu bestimmen, werden $\Theta - 2\Theta$ -Scans durchgeführt. In dieser Konfiguration wird der Winkel Θ zwischen Quelle und Probe über einen Bereich von 10 bis 60° verändert, während der Winkel Probe – Detektor denselben Bereich durchfährt. Die Quelle ist in der verwendeten Anlage stationär, so dass hier die Probe (um den Winkel Θ) und der Detektor (um den Winkel 2Θ) gedreht wird. Ein Beispiel für einen $\Theta - 2\Theta$ -Scan ist in Abb. 3.4 dargestellt.

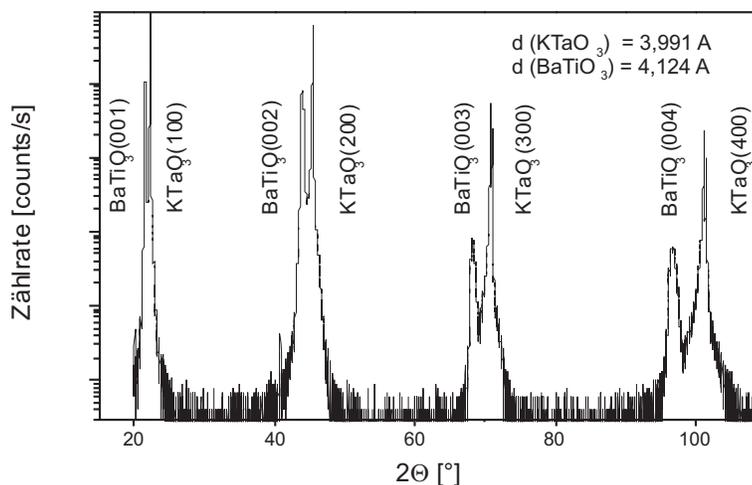


Abbildung 3.4: $\Theta - 2\Theta$ scan einer epitaktischen BaTiO₃-Schicht auf KTaO₃

Der Effekt der Röntgenbeugung an Kristallgittern wurde 1912 von Max v. Laue entdeckt und wird heute routinemäßig für Kristallstrukturuntersuchungen verwendet. Die Winkel, unter denen Röntgenbeugung auftritt, werden durch die Bragg-Bedingung beschrieben.

Gemäß Abb. 3.5 findet man genau dann ein Maximum in der gebeugten Strahlung, wenn für den Winkel zwischen einfallender Strahlung und Probenoberfläche folgende Bedingung erfüllt ist:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.5)$$

wobei d der Netzebenenabstand ist und n eine natürliche Zahl. Aus den gemessenen Winkeln der Maxima lässt sich nach Gl. 3.5 direkt der Gitterparameter senkrecht zur Probenoberfläche (d_\perp) bestimmen.

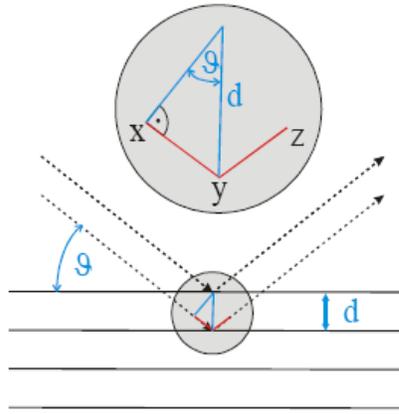


Abbildung 3.5: Bragg-Bedingung

Um den Gitterparameter d_{\parallel} parallel zur Probenoberfläche zu erhalten, müssen die Beugungsmaxima von mindestens einem asymmetrischen Reflex aufgenommen werden. Der Winkel, um den der Probenstisch verkippt werden muss, um Reflexe der $(h0l)$ -Ebene sehen zu können beträgt für die Perovskitstruktur oder ganz allgemein für Gitter mit rechtwinkliger Einheitszelle

$$\alpha = \arctan \frac{h \cdot d_{\perp}}{l \cdot d_{\parallel}}. \quad (3.6)$$

Da d_{\parallel} anfangs noch unbekannt ist, wird $d_{\parallel} = d_{\perp}$ gesetzt, was wegen der sehr geringen zu erwartenden Tetragonalität von $d_{\perp}/d_{\parallel} \approx 1.01$ für die betrachteten BaTiO_3 -Schichten ein guter Ausgangswert ist. Außerdem werden größere Blenden eingesetzt, die zu einer Verbreiterung der Reflexe führen, so dass auch für $d_{\parallel} \neq d_{\perp}$ die Reflexpositionen bei Scans um die anderen beiden Winkel festgestellt werden können.

Scans um die Φ -Achse, das ist die Normale zur Probenoberfläche, ermöglichen Aussagen über die relative Orientierung von Schicht und Substrat zueinander. Justiert man die Probe so, dass der Detektor z.B. den (103) -Reflex der BaTiO_3 -Schicht auffängt, so erwartet man für epitaktische Schichten bei einem 360° - Φ -Scan vier äquidistante Reflexe in einem Abstand von 90° . Auf diese Weise erfährt man die Richtung der a- und b-Achse der BaTiO_3 -Schicht. Indem man nun für das Substrat, z.B. MgO , ebenfalls einen Φ -Scan um einen asymmetrischen Reflex aufnimmt, erfährt man die Orientierung der entsprechenden Achsen des MgO , die im Fall einer epitaktischen c-Achsenorientierten BaTiO_3 -Schicht parallel zu denen des BaTiO_3 ausgerichtet sein sollten.

Auch für die Untersuchung der Kristallqualität ist die Röntgenbeugung

ein geeignetes Werkzeug. Zu diesem Zweck nimmt man eine sogenannte *Rockingkurve* auf. Dazu werden Quelle, Probe und Detektor derart justiert, dass ein Beugungsreflex, üblicherweise der (002)–Reflex, detektiert wird. Für den Scan werden dann Quelle und Detektor festgehalten und die Probe wird derart gedreht, dass sich die Probennormale in der Ebene des ein- und ausfallenden Röntgenstrahls bewegt. Ein Maß für die Perfektion des Kristallgitters ist dann die Breite der Kurve (FWHM — full width at half maximum). Nahezu perfekte Einkristalle erreichen eine Breite von ca. 0.005° . Sehr gute einkristalline BaTiO_3 –Schichten bewegen sich im Bereich von etwa 0.1° . Je breiter diese Kurve ist, desto mehr sind die verschiedenen Domänen der Schicht bzw. des Kristalls gegeneinander verkippt.

3.2.3 Prismenkopplung

Die optischen Eigenschaften der hergestellten Schichten wurden an einem Prismenkoppelplatz untersucht. Dieser ermöglicht es, die Brechungsindizes senkrecht zur und in der Schichtebene sowie den Dämpfungskoeffizienten der Schicht zu messen. Abb. 3.6 zeigt den schematischen Aufbau der Messanordnung.

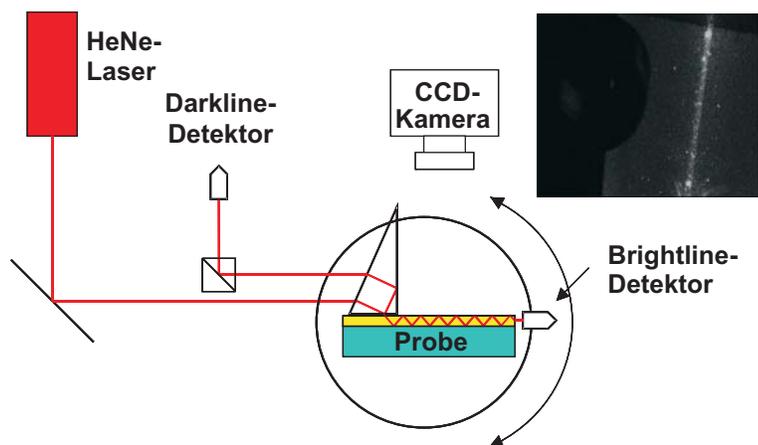


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Prismenkoppelplatzes

Prismenkopplung ist eine sehr genaue und zuverlässige Technik, um die Brechungsindizes und ebenfalls die Dicke von dünnen Filmen zu bestimmen. Theoretisch beschrieben wurde das Prinzip der Prismenkopplung erstmals von Ulrich und Torge [36].

Im Folgenden wird der Aufbau des Messplatzes erläutert. Die Probe wird mit der zu untersuchenden Schicht gegen ein Prisma gedrückt. Der Druck wird auf der Probenrückseite durch eine Halbkugel aus Metall aufgebaut, die

mittels Mikrometerschrauben positioniert werden kann. So kann der Druck — und damit der Abstand zwischen Probenoberfläche und Prisma — kontrolliert werden, wie auch die Andruckposition. Diese liegt idealerweise nahe des rechten Winkels des Prismas, um zu vermeiden, dass ein Brechungsindexsprung (Prismenmaterial zu Luft) im Cladding des planaren Wellenleiters, den die Schicht darstellt, auftritt. Die Halbkugelform wurde gewählt, da so der Druck am Koppelpunkt präziser kontrolliert werden kann als mit einem planaren Mechanismus und deutlich schonender (für Schicht und Prisma) aufgebaut wird als mit einer spitzen punktförmigen Druckquelle. Da das Prismenmaterial einen höheren Brechungsindex haben muss als die zu untersuchende Schicht, wird ein Prisma aus *Rutil* (TiO_2) benutzt, das die Brechungsindizes $n_o = 2.584$ (für TE-Moden) und $n_e = 2.872$ (für TM-Moden) besitzt [4], während die BaTiO_3 -Indizes um 2.34 liegen.

Das System aus Prisma und Andruckmechanismus ist auf einem computergesteuerten Drehtisch derart aufgebaut, dass der Einkoppelpunkt, an dem der Laserstrahl aus dem Prisma in die Schicht eintritt, über weite Winkelbereiche stationär ist. Die genaue Justage der Apparatur, um dies zu erreichen, ist in [39] beschrieben.

Als Quelle wird ein HeNe-Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 632.8$ nm verwendet, der linear polarisiertes Licht mit einem Polarisationsgrad größer als 500:1 und einer Leistung von 5 mW liefert. Der Strahlengang verläuft durch einen Polarisator, um die parallel und senkrecht zur Tischebene polarisierten Anteile des in 45° Richtung polarisierten Laserlichts herauszufiltern. Damit ist es möglich, TE-Moden (Transversal Elektrisch; Polarisation, d.h. E-Feld Vektor des geführten Lichts, senkrecht zur Einfallsebene, die durch einfallenden Laserstrahl und Probennormale beschrieben wird) und TM-Moden (Transversal Magnetisch; Polarisation in der Einfallsebene) in der zu untersuchenden Schicht getrennt anzuregen. Bevor der mit einer Plankonvexlinse von 1 mm auf ca 250 μm Durchmesser fokussierte Laserstrahl auf die Probe trifft, passiert er noch einen Strahlteilerwürfel.

Zur winkelabhängigen Detektion der angeregten Wellenleitermoden gibt es nun zwei Möglichkeiten. Während der Drehtisch den Winkelbereich durchfährt, in dem die Moden zu erwarten sind, wird entweder das über das Prisma in die Schicht eingekoppelte Licht detektiert oder das im Prisma über die rechtwinklige Ecke reflektierte Licht. Im ersten Fall wird das in dem planaren Wellenleiter geführte Licht, das an dem unbehandelten, rauen Ende der Schicht herausgestreut wird, mit einem 10fach Mikroskopobjektiv gebündelt und mit dem sogenannten Brightline-Detektor gemessen. Im zweiten Fall wird ein Teil des zurückgestreuten Lichts vom Strahlteiler in den sogenannten Darkline-Detektor geführt.

In dünnen Schichten mit Schichtdicken von bis zu einigen Wellenlängen

des verwendeten Lichts werden nur diskrete Moden geführt, deren Anzahl und Lage im Winkelspektrum durch die optischen und geometrischen Eigenschaften der lichtführenden und der angrenzenden Schichten bestimmt werden. Da die Brechungsindizes von Substrat und Cladding (Luft) bekannt sind, sowie aufgrund der Depositionsparameter auch die ungefähre Dicke der Schicht, kann man anhand der gemessenen Modenwinkel die Brechungsindizes und Dicke der Schicht bestimmen.

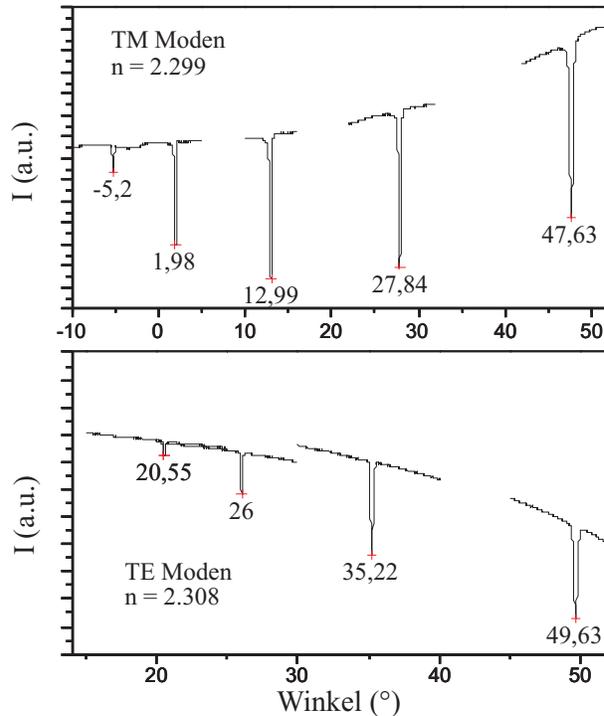


Abbildung 3.7: M-Linien Spektrum eines $1 \mu\text{m}$ dicken BaTiO_3 -Films auf Saphir

In Abb. 3.7 ist beispielhaft ein mit dem Darkline-Detektor aufgenommenes sogenanntes *M-Linien-Spektrum* dargestellt. Die Drift in der Hintergrundintensität ist bedingt dadurch, dass es nicht möglich ist, die Anlage so zu justieren, dass der Koppelpunkt sowohl für TE- als auch für TM-Moden winkelunabhängig ist. Man sieht deutlich die scharfen Einbrüche in der Intensität des reflektierten Laserstrahls für die Winkel, unter denen eine Einkopplung in den planaren Wellenleiter möglich ist.

Wird die Probe auf einen Winkel justiert, der einer möglichen TE- oder TM-Mode der Schicht entspricht, sieht man einen hellen, schmalen Streifen an der Schichtoberfläche, in dem die Wellenleitung in der Schicht stattfindet.

Um den *Dämpfungskoeffizienten* der Schicht bestimmen zu können, wird ein Bild dieses Streifens mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Unter der Annahme, dass die Streuzentren in der Schicht gleichmäßig verteilt sind und somit die Intensität des aus der Schicht gestreuten Lichts proportional zu der des in der Schicht geführten Lichts ist, kann durch eine Messung der gestreuten Intensität gegenüber dem zurückgelegten Weg der Dämpfungskoeffizient bestimmt werden.

Kapitel 4

Kritische Schichtdicke von BaTiO₃

4.1 Arten der Verspannung in dünnen Schichten

Bei der Deposition von dünnen Filmen wachsen diese in der Regel nicht spannungsfrei auf, sondern es ergibt sich ein kompliziertes Zusammenspiel von verschiedenen Spannungsarten. Diese können sich gegenseitig kompensieren oder auch aufeinander aufbauen.

Oft findet die Schichtherstellung bei erhöhten Temperaturen statt. Dadurch erfährt die deponierte Schicht beim Abkühlen auf Raumtemperatur thermische Spannungen. Desweiteren treten bei epitaktischen Schichten Spannungen durch Gitterfehlانpassung zwischen Schicht und Substrat auf.

4.1.1 Thermische Spannungen

Wenn ein Material eine Temperaturänderung ($T_1 \rightarrow T_2$) erfährt, ändert sich auch sein Volumen ($V_1 \rightarrow V_2$). Der mittlere Volumenausdehnungskoeffizient β_m des Materials ist definiert als

$$\beta_m = \frac{V_2 - V_1}{V_1 (T_2 - T_1)}. \quad (4.1)$$

Der Volumenausdehnungskoeffizient β ist der Limes dieses Ausdrucks mit $dT = T_2 - T_1 \rightarrow 0$ bei konstantem Druck:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (4.2)$$

Einkristalle oder epitaktische Schichten weisen je nach Kristallrichtung oft unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten auf. In tetragonalem BaTiO₃ beispielsweise erfährt die a -Achse beim Erwärmen des Kristalls eine prozentual größere Längenausdehnung $(L_2 - L_1)/L_1$ als die c -Achse. Die entsprechenden Definitionen für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind:

$$\alpha_m = \frac{L_2 - L_1}{L_1 (T_2 - T_1)} \quad (4.3)$$

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (4.4)$$

Für isotrope Substanzen beträgt der Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten β genau das Dreifache des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α .

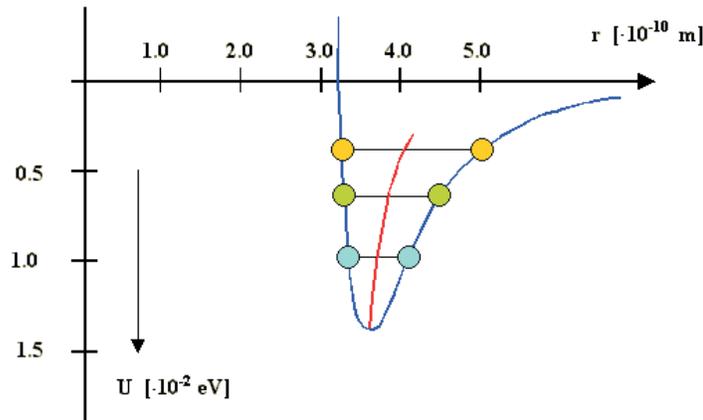


Abbildung 4.1: Bindungspotential eines Atoms in einem Krypton Kristall [7]

Ursache für die thermische Ausdehnung ist die Asymmetrie des Potentialtopfes (Abb. 4.1), in dem sich jedes Kristallatom befindet. Es schwingt zwischen den eingezeichneten Extrempositionen hin und her. Mit steigender Temperatur befindet es sich auf immer höheren Niveaus in dem Potentialtopf. Der mit der Temperatur wachsende mittlere Atomabstand ist in Abb. 4.1 als rote Linie eingezeichnet.

Die Schichtherstellung mittels PLD findet in der Regel bei erhöhter Substrattemperatur statt. Für epitaktische BaTiO₃-Schichten werden z.B. je nach Substrat und gewünschten Schichteigenschaften Temperaturen bis zu 1000 °C verwendet. Dies erleichtert und ermöglicht oft erst die Herstellung von epitaktischen Schichten. Das Substratmaterial und die Schicht haben in der Regel verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten. So entstehen

| T | BaTiO ₃ | Al ₂ O ₃ | MgO | SiO ₂ | Si | ZnO |
|------|--------------------|--------------------------------|------------|------------------|------------|---------|
| [K] | polykristallin | polykr. | kristallin | amorph | kristallin | polykr. |
| 293 | 6.3 | 5.4 | 10.5 | 0.49 | 2.6 | 4.3 |
| 400 | 8.1 | 7.1 | 11.8 | 0.61 | 3.2 | 5.5 |
| 500 | 9.6 | 7.5 | 12.7 | 0.63 | 3.5 | 6.1 |
| 600 | 10.9 | 7.9 | 13.3 | 0.59 | 3.7 | 6.6 |
| 700 | 12.1 | 8.2 | 14.0 | 0.53 | 3.9 | 7.0 |
| 800 | 13.1 | 8.5 | 14.5 | 0.47 | 4.1 | 7.4 |
| 900 | 14.0 | 8.8 | 14.8 | 0.41 | 4.3 | 7.7 |
| 1000 | 14.7 | 9.1 | 15.0 | 0.37 | 4.4 | 7.8 |
| 1100 | 15.2 | 9.4 | 15.2 | - | - | 7.9 |
| 1200 | 15.6 | 9.6 | 15.4 | - | 4.6 | 8.0 |

Tabelle 4.1: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α [10^{-6} K^{-1}] aus [33]

nach der Deposition beim Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur thermische Spannungen in Schicht und Substrat. Da das Substrat ($d \approx 1 \text{ mm}$) um etwa drei Größenordnungen dicker ist als die aufgebrachte Schicht ($d \approx 1 \mu\text{m}$), treten die größten Spannungen in der Schicht auf.

Das bei hoher Temperatur frei von thermischen Spannungen aufgewachsene Kristallgitter der Schicht erfährt während der Abkühlung auf Raumtemperatur entweder Zugspannung (tensile stress) oder Druckspannung (compressive stress). Welche dieser beiden Spannungen auftritt, hängt von dem Verhältnis der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat parallel zur Grenzfläche α_{\parallel} ab.

$$\text{Druckspannung für } \alpha_{\parallel \text{Schicht}} < \alpha_{\parallel \text{Substrat}} \quad (4.5)$$

$$\text{Zugspannung für } \alpha_{\parallel \text{Schicht}} > \alpha_{\parallel \text{Substrat}}. \quad (4.6)$$

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind neben der Kristallrichtung auch von der Temperatur abhängig. In Tab. 4.1 sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der in dieser Arbeit verwendeten Materialien dargestellt. Angegeben sind die Werte von Raumtemperatur $T = 293 \text{ K}$ bis zur maximalen Depositionstemperatur $T = 1200 \text{ K}$. Tab. 4.2 zeigt die lineare Ausdehnung ΔL bezogen auf die Ursprungslänge L_0 für BaTiO₃ und die verwendeten Materialien für Substrat und optische Isolationschicht in Abhängigkeit von der Kristallrichtung.

| T | BaTiO ₃ | Al ₂ O ₃ | MgO | Si | ZnO |
|------|-----------------------------|--------------------------------|---------|---------|-----------------------------|
| [K] | <i>a</i> -/ <i>c</i> -Achse | <i>a</i> -/ <i>c</i> -Achse | kubisch | kubisch | <i>a</i> -/ <i>c</i> -Achse |
| 293 | - / - | 0.000 / 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 / 0.000 |
| 400 | - / - | 0.073 / 0.078 | 0.128 | 0.033 | 0.065 / 0.040 |
| 448 | 0.157 / 0.140 | - / - | - | - | - / - |
| 500 | - / - | 0.145 / 0.155 | 0.255 | 0.066 | 0.130 / 0.080 |
| 573 | 0.335 / 0.265 | - / - | - | - | - / - |
| 600 | - / - | 0.220 / 0.236 | 0.380 | 0.102 | 0.201 / 0.125 |
| 700 | 0.481 / 0.403 | 0.300 / 0.320 | 0.518 | 0.141 | 0.280 / 0.173 |
| 800 | - / - | 0.380 / 0.408 | 0.656 | 0.181 | 0.362 / 0.222 |
| 823 | 0.655 / 0.572 | - / - | - | - | - / - |
| 900 | - / - | 0.465 / 0.500 | 0.800 | 0.223 | 0.453 / 0.272 |
| 948 | 0.846 / 0.717 | - / - | - | - | - / - |
| 1000 | - / - | 0.552 / 0.593 | 0.944 | 0.266 | 0.545 / 0.320 |
| 1073 | 1.037 / 0.856 | - / - | - | - | - / - |
| 1100 | - / - | 0.644 / 0.690 | 1.092 | - | 0.640 / 0.365 |
| 1200 | 1.253 / 1.030 | 0.736 / 0.790 | 1.244 | 0.356 | 0.740 / 0.405 |

Tabelle 4.2: Lineare thermische Ausdehnung $\Delta L/L_0$ [%], BaTiO₃ aus [31], andere Materialien aus [33]

4.1.2 Innere Spannungen

Die innere Spannung (intrinsic stress) wird auch als Wachstumsspannung bezeichnet. Sie ist durch Schicht- und Substrateigenschaften bestimmt und ist eng verknüpft mit der Schichtherstellungs-Methode. Wesentlichen Einfluss auf diese Art von Spannung haben Depositionsparameter wie Temperatur und Druck. Wird die Schicht mittels PLD hergestellt, haben ebenfalls die Laserleistung und -frequenz sowie eine eventuell an das Substrat angelegte elektrische Biasspannung großen Einfluss auf die innere Spannung der Schicht.

Im Allgemeinen wird innere Spannung in dünnen Schichten durch Atome oder Ionen hervorgerufen, die sich nicht in der niedrigstmöglichen Energiekonfiguration befinden. Wenn schnelle energiereiche Ionen auf das Substrat treffen, wird die aufwachsende Schicht in der Regel innere Druckspannungen aufweisen. In diesem Fall sind die Schichtatome sich einander näher als unter Gleichgewichtsbedingungen bzw. in einer spannungsfreien Schicht. Zugspannung entwickelt sich hingegen, wenn die Atome in der Schicht größere Abstände zueinander haben als in entspannten Schichten.

4.1.3 Äußere Spannungen

Strukturelle Änderungen, die mit einer Volumenveränderung einhergehen, führen zu äußeren Spannungen in dünnen Schichten. Dies kann z.B. die Dichteänderung des Films infolge der Kristallisation einer amorphen Phase sein. Damit geht normalerweise eine Vergrößerung der Dichte einher, die zu Zugspannungen in der Schicht führt. Ebenfalls können Reaktionen des Films mit der Umgebung, wie die schon erwähnte Magnesiumhydroxid-Bildung an der Oberfläche von MgO-Schichten, zu Volumenänderungen und somit zu Spannungen in der Schicht führen. Der Aufbau dieser Art von Spannungen kann ein Prozess von einigen Tagen oder Wochen sein, so dass sich an ursprünglich glatten Schichten später eine Rissbildung zeigen kann.

In ferroelektrischen Materialien wie BaTiO₃ findet bei der Curie-Temperatur T_c ein Phasenübergang erster Ordnung statt. Die damit verbundene sprunghafte Volumenänderung des Kristalls oder der Schicht führt ebenfalls zum Aufbau äußerer Spannungen.

Bei epitaktischen dünnen Schichten kann eine weitere Ursache für äußere Spannungen eine mögliche Gitterfehlانpassung an das Substrat sein. Bestimmt wird die Gitterfehlانpassung durch die Differenz der Gitterkonstanten a von Schicht und Substrat parallel zur Grenzfläche. Die sogenannte *relaxierte Gitterfehlانpassung* ist definiert durch

$$f_{\text{relax}} = \frac{a_{\text{Schicht}}^{\text{relax}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}} \quad (4.7)$$

und beschreibt den prozentualen Längenunterschied der beiden Gitterkonstanten in relaxiertem Zustand. In Tab. 4.3 sind die Gitterkonstanten der in dieser Arbeit verwendeten Materialien aufgeführt.

| Material | a [Å] | b [Å] | c [Å] | Referenz |
|--------------------------------|-------|-------|--------|----------|
| BaTiO ₃ | 3.992 | 3.992 | 4.036 | |
| MgO | 4.213 | 4.213 | 4.213 | [24] |
| KTaO ₃ | 3.989 | 3.989 | 3.989 | [24] |
| ZnO | 3.252 | | 5.313 | [24] |
| Al ₂ O ₃ | 4.758 | | 12.992 | [24] |

Tabelle 4.3: Gitterkonstanten bei Raumtemperatur

Für kleine Gitterfehlانpassungen relaxiert die aufgetragene Schicht mit zunehmender Schichtdicke. Die ersten Monolagen der Schicht auf dem Substrat wachsen entsprechend gedehnt oder gestaucht auf, da sich der Gitterparameter der Schicht dem des Substrats anpasst. In diesem Bereich der Schicht herrscht eine hohe innere Spannung:

$$\text{Zugspannung für } a_{\text{Schicht}}^{\text{relax}} < a_{\text{Substrat}} \quad (4.8)$$

$$\text{Druckspannung für } a_{\text{Schicht}}^{\text{relax}} > a_{\text{Substrat}}. \quad (4.9)$$

Mit zunehmender Schichtdicke und größerer Entfernung vom Substrat nimmt die in der Schicht herrschende Spannung stetig ab. Ab einer gewissen Schichtdicke „spürt“ die Schicht nichts mehr von dem größeren oder kleineren Substratgitterparameter und wächst mit einer Gitterkonstante von $a_{\text{Schicht}}^{\text{relax}}$ weiter.

4.2 BaTiO₃ auf verschiedenen Substraten

In dieser Arbeit wurden neben MgO auch Si, Al₂O₃, KTaO₃, und Silicon On Sapphire (SoS) als Substrate für BaTiO₃ verwendet. Die strukturellen und optischen Eigenschaften der auf diesen Substraten mit PLD abgeschiedenen BaTiO₃-Schichten wurden untersucht.

Auf Si- und SoS-Substraten ist es nicht möglich, kristalline oder polykristalline BaTiO₃-Schichten beliebiger Dicke aufzuwachsen. Aufgrund der hohen thermischen Spannung setzt beim Abkühlen von der Depositionstemperatur (einige 100 bis etwa 1000 °C für mit PLD hergestellte Schichten) auf Raumtemperatur ab einer kritischen Dicke Rissbildung ein. Die kritische Schichtdicke und deren Abhängigkeit von den Prozessparametern wurde ermittelt.

4.2.1 Simulation der thermischen Spannung

Die thermischen Spannungen, die in unterschiedlichen Schicht-Substratkombinationen auftreten, wurden anhand der Literaturwerte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α (Tab. 4.1) berechnet.

In Abb. 4.2 ist für amorphes SiO₂-, Si-, Saphir (Al₂O₃)- und MgO-Substrate die Verspannung aufgetragen, die eine BaTiO₃-Schicht bei Abkühlung von Depositionstemperatur (Abszisse) auf Raumtemperatur erfährt. Die Verspannung ist aufgetragen als Differenz der thermischen (negativen) Ausdehnung von Schicht und Substrat beim Abkühlen von Depositions- auf Raumtemperatur (prozentual). Auf einem Al₂O₃-Substrat zieht sich beispielsweise bei Abkühlung von 900 K die aufgewachsene BaTiO₃-Schicht um 0.18 % mehr zusammen als das Substrat.

Somit erfährt eine BaTiO₃-Schicht auf einem Saphir-Substrat eine biaxiale Zugspannung. Außer für MgO gilt für sämtliche in dieser Arbeit verwendete Substrate $\alpha_{\parallel \text{Schicht}} > \alpha_{\parallel \text{Substrat}}$ (Tab. 4.1). In einer auf einem Glas (SiO₂)-, Si-

oder Saphir (Al₂O₃)-Substrat aufgetragenen BaTiO₃-Schicht ist somit gemäß Gl. 4.6 die thermische Spannung eine biaxiale Zugspannung.

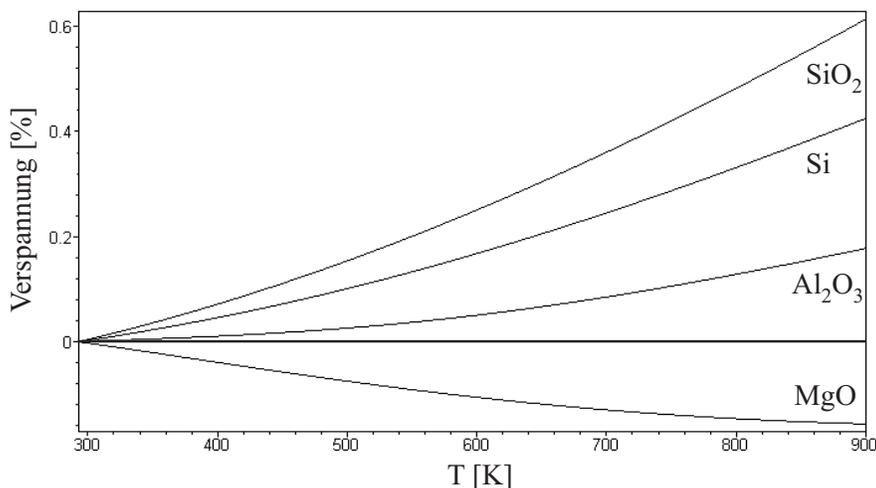


Abbildung 4.2: Thermische Spannung von BaTiO₃ auf SiO₂ (amorph)-, Si-, Al₂O₃-, und MgO-Substraten von Raumtemperatur bis 900 K (Simulation)

Bei MgO-Substraten hingegen liegen die thermischen Verhältnisse entgegen gesetzt. Aus Abb. 4.2 ist ersichtlich, dass die Verspannung zwischen BaTiO₃-Schicht und MgO-Substrat negative Werte annimmt. Das heisst, dass sich im Fall von MgO-Substraten die bei erhöhten Temperaturen aufgewachsene BaTiO₃-Schicht beim Abkühlen weniger zusammenzieht als das Substrat. Dies führt dazu, dass die auf Raumtemperatur abgekühlte BaTiO₃-Schicht eine thermische biaxiale Druckspannung erfährt.

4.2.2 BaTiO₃ auf Si-Substraten

Auf MgO-Substraten wurden elektrooptische Mach-Zehnder Modulatoren mit sehr guten optischen und elektrooptischen Eigenschaften hergestellt [27]. Diese Modulatoren basieren auf epitaktischen (*a*- oder *c*-Achsen orientiert) oder polykristallinen BaTiO₃-Schichten, die mittels PLD auf den MgO-Substraten abgeschieden wurden.

Um die Möglichkeit der Integration dieses Bauelements auf Silizium (Abb. 4.3) zu analysieren, wurden die optischen und strukturellen Eigenschaften vom BaTiO₃-Schichten auf Si-Substraten untersucht (Kap. 5.1). Silizium hat einen Brechungsindex von $n = 3.92$ für $\lambda = 632.8$ nm und von $n = 3.52$ für $\lambda = 1550$ nm [1].

Wie in Kap. 2.2 gezeigt, ist es in diesem Aufbau nötig, noch eine optische Isolationsschicht zwischen der BaTiO₃-Schicht und dem Si-Substrat

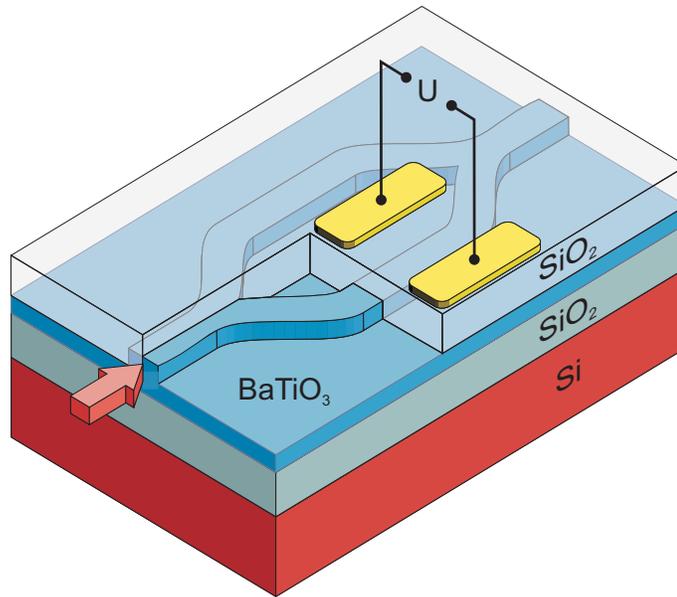


Abbildung 4.3: Konzept eines elektrooptischen Mach-Zehnder-Modulators auf Silizium

einzufragen. Diese muss einen niedrigeren Brechungsindex als BaTiO_3 haben, damit die BaTiO_3 -Schicht als Wellenleiter fungieren kann. In dieser Arbeit wurden SiO_2 , MgO und Al_2O_3 als optische Isolationsschicht eingesetzt.

Um den linearen elektrooptischen Effekt des BaTiO_3 für einen Lichtwellenleiter-Modulator auszunutzen, ist eine amorphe Schicht jedoch ungeeignet. Die besten Ergebnisse, d.h. die geringsten Schaltspannungen, wurden bisher bei sonst gleicher Geometrie (Schichtdicke, Elektrodenabstand) mit einer epitaktischen BaTiO_3 -Schicht erzielt, die mit der c -Achse parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet ist. Aber auch mit polykristallinen BaTiO_3 -Schichten ist es möglich, einen Modulator mit guten Charakteristika zu bauen [27].

Es ist ein wünschenswertes Ziel, Schichten guter Qualität von etwa $1\ \mu\text{m}$ Dicke herzustellen. Die Vorgabe von etwa $1\ \mu\text{m}$ Schichtdicke begründet sich durch die angestrebte Verwendung der Schicht als Basis für einen elektrooptischen Wellenleiter-Modulator mit Mach-Zehnder Geometrie (Abb. 4.3). Wesentlich dickere Schichten widersprechen der Forderung nach einem Monomode-Wellenleiter, der für diese Anwendung notwendig ist. Wesentlich dünnere Schichten haben zwei Nachteile. Zum einen wird mit abnehmender Schichtdicke das Einkoppeln von Licht in die Schicht immer schwieriger. Denn es werden Monomode-Glasfaserkabel mit einem Kerndurchmesser von einigen μm verwendet, um das Licht zu dem Wellenleiter-Modulator zu bringen. Somit wird mit abnehmender Schichtdicke auch die Koppeleff-

fizienz zwischen Glasfaser und Modulator immer geringer. Zum anderen gibt es eine durch Wellenleitergeometrie und -eigenschaften (Brechungsindizes der wellenleitenden und angrenzenden Schichten) bestimmte Abschneidewellenlänge von TM-Moden (siehe Kap. 2.2.2). Für die in der optischen Datenkommunikation verwendete Wellenlänge von $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ kann eine BaTiO₃-Schicht von weniger als $0.5 \mu\text{m}$ Dicke keine TM-Mode mehr führen. Dieses Beispiel bezieht sich auf die im folgenden untersuchte Kombination des BaTiO₃/SiO₂/Si-Schichtsystems.

BaTiO₃ / SiO₂ / Si

Als optische Isolationsschicht wurde auf Silizium-Substraten der Abmessung $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ eine $2 \mu\text{m}$ dicke SiO₂-Schicht verwendet. Da es mit dem für diese Arbeit verwendeten KrF-Excimer-Laser nicht möglich ist, SiO₂ zu deponieren (siehe Kap. 2.1.3), wurden die Si-Substrate thermisch oxidiert.

Wie in Kap. 5.1.1 gezeigt, sind mittels PLD hergestellte BaTiO₃-Schichten erst ab einer Substrattemperatur von mindestens $440 \text{ }^\circ\text{C}$ polykristallin. Bei geringerer Temperatur deponiertes BaTiO₃ wächst als amorphe Schicht auf. Da die amorphe SiO₂-Isolationsschicht keine Basis für epitaktisches Wachstum von BaTiO₃ bietet, wurden nur mit unterschiedlichen Prozessparametern hergestellte polykristalline BaTiO₃-Schichten auf SiO₂/Si-Substraten untersucht.

Aus Abb. 4.2 ist ersichtlich, dass eine BaTiO₃-Schicht auf einem Si-Substrat bei Abkühlung von $440 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\approx 713 \text{ K}$) eine thermische Verspannung von 0.25% erfährt. In absoluten Zahlen ausgedrückt, zieht sich die BaTiO₃-Schicht beim Abkühlen also um $25 \mu\text{m}$ mehr zusammen als das 10 mm breite Substrat. Somit übt das Substrat eine Zugspannung auf die BaTiO₃-Schicht aus (und umgekehrt die Schicht eine Druckspannung auf das Substrat). Die SiO₂-Isolationsschicht verstärkt diesen Effekt noch, da ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient noch geringer ist als der von Silizium. Zwischen der BaTiO₃- und der SiO₂-Schicht herrscht nach dem Abkühlen eine thermische Verspannung von 0.38% .

Die Substrattemperatur von $440 \text{ }^\circ\text{C}$, die die Grenze zwischen amorphem und polykristallem Wachstum von BaTiO₃-Schichten bildet, wird durch die Herstellungsparameter nur unwesentlich verändert. Unabhängig von Kammerdruck, O₂-Fluss, Laserleistung und -frequenz bilden sich bis $420 \text{ }^\circ\text{C}$ amorphe Schichten und erst ab $440 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt das polykristalline Wachstum von BaTiO₃.

In Abb. 4.4 ist die erzielbare Schichtdicke d von BaTiO₃-Schichten als Funktion der Wachstumstemperatur (Substrattemperatur) aufgetragen. Die offenen Quadrate markieren die Schichten mit der größten Schichtdicke, die

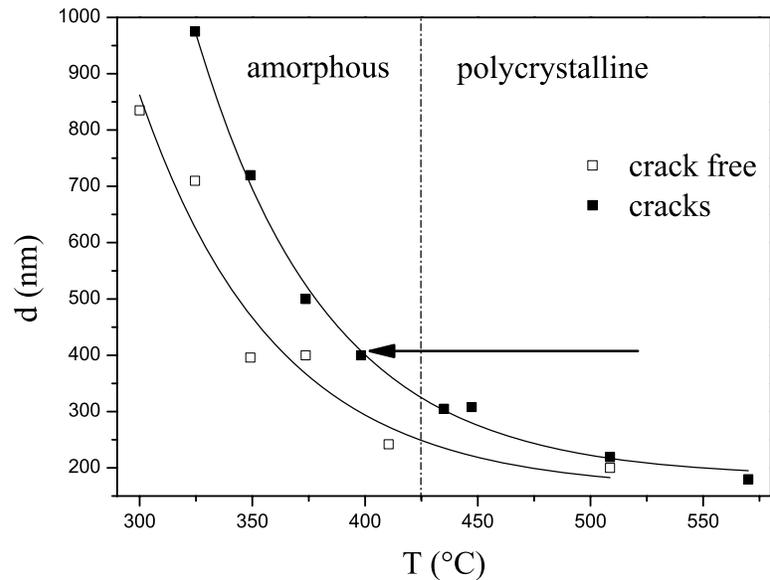


Abbildung 4.4: BaTiO₃-Schichten der Dicke d auf SiO₂/Si im Grenzbereich der kritischen Schichtdicke

bei der jeweiligen Wachstumstemperatur hergestellt werden konnten, ohne dass sich nach dem Abkühlen Risse bildeten. Im Gegensatz dazu markieren die gefüllten Quadrate abhängig von der Wachstumstemperatur die dünnsten Schichten, bei denen unmittelbar nach Entnahme der Probe aus der Kammer Rissbildung beobachtet wurde.

Zwischen den beiden Linien, die die jeweiligen Punkte verbinden, liegt die kritische Schichtdicke. Es ist ein exponentieller Abfall der kritischen Schichtdicke mit ansteigender Temperatur zu beobachten.

Für optische Anwendungen ist aufgrund der enormen Lichtstreuung an Rissen und der damit verbundenen starken Dämpfung von Lichtwellen eine rissfreie Schicht notwendig. Die für elektrooptische Anwendungen erwünschte Schichtdicke von etwa 1 μm lässt sich nur bei Wachstumstemperaturen von unter 300 °C rissfrei erzielen. Die amorphe Struktur der bei diesen Temperaturen erzeugten Schichten zeigt aber keinen linearen elektrooptischen Effekt und ist somit unbrauchbar für elektrooptische Modulatoren. Polykristalline BaTiO₃-Schichten auf SiO₂/Si-Substraten konnten – bei konstanter Wachstumstemperatur – mit einer maximalen Schichtdicke von nicht mehr als 220 nm rissfrei hergestellt werden.

Eine Verschiebung der kritischen Schichtdicke hin zu größeren Werten ist durch eine Variation der Substrattemperatur während der Deposition möglich. Der in Abb. 4.4 eingezeichnete Pfeil stellt eine BaTiO₃-Schicht auf einem SiO₂/Si-Substrat dar, bei deren Deposition die Substrattemperatur nicht konstant gehalten wurde. Vor Depositionsbeginn wurde die Substrattemperatur auf 520 °C (Pfeilbeginn) stabilisiert. Die Dauer der Ablation beträgt bei einer Laserfrequenz von $\nu = 10$ Hz etwa zwei Minuten. Während dieser Zeit, in der die Schichtdeposition stattfindet, wurde die Substrattemperatur kontinuierlich auf einen Endwert von 400 °C (Pfeilende) verringert.

Auf diese Weise konnten rissfreie polykristalline BaTiO₃-Schichten auf SiO₂/Si-Substraten mit einer maximalen Schichtdicke von 400 nm hergestellt werden. Dies bedeutet eine Erhöhung der kritischen Schichtdicke von polykristallem BaTiO₃ auf SiO₂/Si um 80 %.

Bei dieser Depositionsmethode bewahrt das BaTiO₃ sein polykristallines Schichtwachstum selbst nach Absinken der Substrattemperatur unter den Wert von 440 °C. Diese Temperatur war für BaTiO₃-Schichten, die bei konstanter Temperatur hergestellt wurden, die minimal notwendige Temperatur, um polykristallines Wachstum zu erreichen. Erklären lässt sich das Wachstumsverhalten bei Deposition während sinkender Substrattemperatur wie folgt: zu Depositionsbeginn bei höheren Temperaturen bilden sich Kristallisationskeime, die bis zu einem gewissen Grad die Beibehaltung des polykristallinen Wachstums auch bei tieferen Temperaturen ermöglichen.

Die Kristallinität dieser Filme wurde mit XRD-Messungen bestätigt. Mit dieser Analysemethode lässt sich jedoch nicht ausschließen, dass die Schicht aus zwei Phasen besteht: einer polykristallinen Basis und einer amorphen Deckschicht, die bei den tieferen Temperaturen gegen Ende der Deposition aufgewachsen sein könnte.

Um sicherzustellen, dass die BaTiO₃-Schichten über die vollständige Dicke der Schicht polykristallin sind, wurden auch Messungen am Prismenkoppelplatz durchgeführt. Diese geben Aufschluss über Schichtdicke und Brechungsindizes der Schichten. Da amorphes BaTiO₃ mit $n = 1.94$ einen deutlich niedrigeren Brechungsindex als polykristallines BaTiO₃ mit $n \approx 2.30$ hat, ermöglicht die Schichtanalyse mittels Prismenkopplung eine Unterscheidung zwischen vollständig amorphen, vollständig polykristallinen, und teilweise amorphen und teilweise polykristallinen BaTiO₃-Schichten. Mit Prismenkoppel-Messungen wurde bestätigt, dass die Schichten vollständig polykristallin sind.

Durch den Gradienten der Substrattemperatur während der Ablation wird die thermische Spannung, die die Schicht beim Abkühlen erfährt, verringert. Dies wurde auch experimentell verifiziert, indem mit Temperaturgradient rissfrei hergestellte BaTiO₃-Schichten einem Tempersschritt unterzogen

wurden. Die Dicke dieser Schichten ist größer als die kritische Schichtdicke für bei entsprechender konstanter Temperatur gewachsenes BaTiO₃. Diese Schichten wurden dann unter Depositionsbedingungen (evakuierte Kammer mit 10 ml/min O₂-Fluss) auf die Temperatur erhitzt, die zu Ablationsbeginn herrschte. Nach erneuter Abkühlung auf Raumtemperatur wiesen sämtliche Schichten Risse auf. Somit wird die Rissbildung in diesem Fall ausschließlich durch thermische Spannung hervorgerufen.

Eine weitere Anhebung der kritischen Schichtdicke kann durch eine langsame Abkühlrampe nach der Ablation erreicht werden. Normalerweise wird nach Ende der Ablationszeit eine kurze (15 s) Belüftung mit Sauerstoff vorgenommen, die zu einem Sauerstoffdruck von etwa 300 mbar in der Kammer führt. Anschließend wird die Kammer mit Umgebungsluft auf Normaldruck geflutet. Diese Belüftungssequenz führt zu einem kurzzeitigen Anstieg der Proben temperatur gefolgt von einer raschen Abkühlung. Der kurzzeitige Temperaturanstieg ist bedingt durch die bessere thermische Ankopplung der Probe an den nachglühenden SiC-Mäanderheizer durch den steigenden Kammerdruck. Genau dieser schnelle Druckanstieg auf Normaldruck ist auch verantwortlich für die folgende rasche Abkühlung der Probe durch die thermische Ankopplung an die Umgebungsluft.

Man kann diesen thermischen Schock vermeiden, indem man die Probe in der evakuierten Kammer abkühlen lässt und danach erst die Belüftungssequenz einleitet. Dieses Vorgehen führt zu einer Anhebung der kritischen Schichtdicke um einige Prozent. Man kann die Abkühlrate der Probe noch weiter reduzieren, indem man den Heizer eine Temperaturrampe von der Depositionstemperatur auf Raumtemperatur fahren lässt bevor die Kammer belüftet wird. Dies bringt aber unabhängig von der Dauer der Abkühlrampe (und damit der Abkühlrate der Probe) keine weitere Steigerung der kritischen Dicke.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die kritische Schichtdicke von BaTiO₃-Schichten auf SiO₂/Si-Substraten durch eine Verringerung der Substrattemperatur *während* der Ablation erheblich (um 80 %) vergrößert wird. Eine kleinere Abkühlrate der Probe nach Ablationsende bringt eine weitere Verbesserung der kritischen Schichtdicke, allerdings nur im Bereich von einigen Prozent.

Kapitel 5

Charakterisierung der BaTiO₃-Schichten

5.1 BaTiO₃/SiO₂/Si

Als Substrat für BaTiO₃ mit amorphem SiO₂ als optischer Isolationsschicht wurden Si-Substrate mit den Maßen $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ verwendet. Diese wurden mit einer $2 \mu\text{m}$ dicken thermischen Oxidschicht versehen.

Das amorphe SiO₂ an der Oberfläche bietet keine Basis auf der eine Epitaxie fortgeführt werden könnte. Insofern werden selbst bei hohen Substrattemperaturen während der Ablation keine epitaktischen Schichten erwartet. Es ist also zu erwarten, dass ab einer bestimmten minimalen Substrattemperatur polykristallines BaTiO₃ aufwächst. Niedrigere Substrattemperaturen führen zu amorphem BaTiO₃. Eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur führt nicht zu epitaktischem Wachstum des BaTiO₃, sondern die Struktur der abgeschiedenen BaTiO₃-Filme bleibt polykristallin.

5.1.1 Strukturelle Charakterisierung

XRD Analyse

Auf SiO₂-gepufferten Si-Substraten (SiO₂/Si-Substrate) wurde die minimale Substrattemperatur ermittelt, die notwendig ist, um mittels PLD polykristalline BaTiO₃-Schichten wachsen zu können. Sie beträgt etwa $425 \text{ }^\circ\text{C}$ und ist über weite Bereiche unabhängig von den weiteren Prozessparametern O_2 -Druck, Laserleistung und -frequenz.

In Abb. 5.1 ist der Übergang von amorphen zu polykristallinen BaTiO₃-Schichten zu sehen. Dargestellt sind die Röntgenbeugungsbilder (XRD-Bilder) von drei BaTiO₃-Schichten auf SiO₂/Si-Substraten, die bei unterschiedlichen

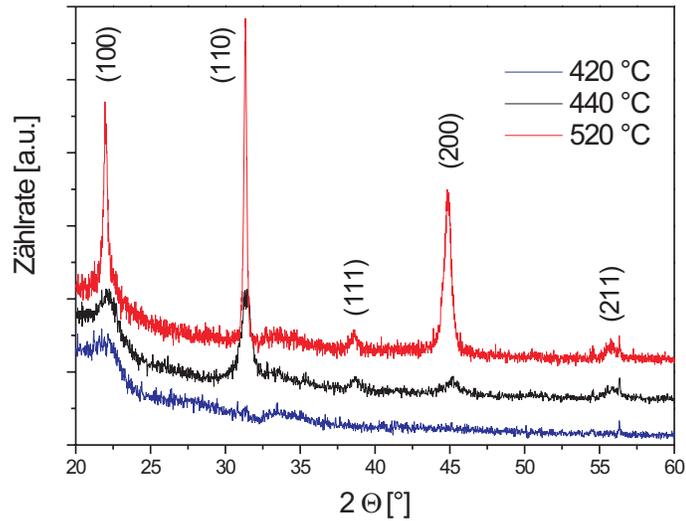


Abbildung 5.1: XRD-Bilder von BaTiO₃-Schichten die bei 420, 440 und 520 °C auf SiO₂/Si-Substraten abgeschieden wurden

Substrattemperaturen (T_{Sub}) abgeschieden wurden. Außer T_{Sub} wurden die Depositionsparameter konstant gehalten. Die Laserfrequenz ν betrug 10 Hz bei einer Energie von 1 J/Puls und der O₂-Fluss 10 ml/min, was zu einem O₂-Druck von $2.1 \cdot 10^{-3}$ mbar führt.

Bei Substrattemperaturen bis zu 420 °C (untere Kurve in Abb. 5.1) tauchen keine Peaks im XRD-Bild auf. Das zeigt, dass es sich um amorphe Schichten handelt. Die energiereichen Ionen (einige 10 eV) aus dem Plasmakegel treffen auf das Substrat und verlieren schlagartig ihre kinetische Energie. Bei einer Oberflächentemperatur von 420 °C oder weniger ist die thermische Energie und damit die Beweglichkeit der Atome auf der Oberfläche noch relativ gering. Die Beweglichkeit der Atome ist nicht hoch genug, um ihnen zu ermöglichen, einen „korrekten“ BaTiO₃-Gitterplatz zu erreichen, bevor sie nach der Zeit $1/\nu$ von der nächsten Atomlage bedeckt werden. Dazu kommt die sehr hohe Depositionsrate des BaTiO₃ von etwa 4 Å/Puls. Das heißt, dass bei jedem Laserpuls genug Material für eine Schicht von der Dicke einer Elementarzelle angeboten wird. Damit sich die Atome bei einem solch großen Materialfluss zu Kristalliten anordnen können, so dass polykristallines Wachstum erfolgen kann, ist eine Substrattemperatur von mehr als 420 °C erforderlich.

Die mittlere Kurve in Abb. 5.1 zeigt das XRD-Bild einer bei 440 °C abgeschiedenen BaTiO₃-Schicht. Bei dieser Temperatur bilden sich erste Reflexe im Beugungsbild aus. Die Reflexe der (111)-, (100)-, und (211)-Ebenen deuten sich bereits an, haben aber nur sehr geringe Intensität. Sehr deutlich zu sehen ist hingegen der Reflex der (110)-Ebene. Das bedeutet, dass der größte Teil der in der Schicht vorhandenen Kristallite in (110)-Richtung ausgerichtet ist.

Bei weiter erhöhter Wachstumstemperatur verstärkt sich der (110)-Reflex und seine Halbwertsbreite verringert sich (obere Kurve in Abb. 5.1, BaTiO₃ deponiert bei 520 °C). Die schmalere Halbwertsbreite deutet auf eine bessere Ausrichtung der Kristallite hin. Desweiteren bilden sich die bei 440 °C schon angedeuteten Reflexe der (100)-Ebenen deutlich heraus.

| T [°C] | c [Å] | Ausrichtung | | | |
|-----------|-------|-------------|-----------------|---------|-----------------|
| 420 | - | amorph | | | |
| 435 | 4.025 | - | (1,1,0)/(1,0,1) | - | - |
| 450 | 4.045 | (0,0,1) | - | (1,1,1) | (2,1,1)/(1,1,2) |
| 460 | 4.045 | (0,0,1) | - | (1,1,1) | (2,1,1)/(1,1,2) |
| 530 | 4.031 | (0,0,1) | (1,1,0)/(1,0,1) | - | - |
| 590 | 4.019 | (0,0,1) | (1,1,0)/(1,0,1) | - | (2,1,1)/(1,1,2) |
| 520 - 420 | 4,048 | (0,0,1) | (1,1,0)/(1,0,1) | (1,1,1) | (2,1,1)/(1,1,2) |

Tabelle 5.1: Gitterparameter und Ausrichtung von pseudokubisch indiziertem BaTiO₃ auf SiO₂/Si, hergestellt bei verschiedenen Wachstumstemperaturen

In Tab. 5.1 sind die Ergebnisse (Kristallit-Orientierung und pseudokubischer Gitterparameter) der Röntgenmessungen an polykristallinen BaTiO₃-Schichten auf SiO₂/Si-Substraten zusammengefasst. Die letzte Zeile stellt eine Probe dar, bei der während der Ablation eine Temperaturrampe von 500 auf 400 °C angewandt wurde. In dieser Schicht sind sämtliche der vier Kristallit-Orientierungen vorhanden, die bei den mit konstanter Temperatur hergestellten Schichten einzeln oder in Kombination auftreten.

Im Übergangsbereich von amorphem zu kristallinem BaTiO₃ (Beugungsbild der bei 440 °C deponierten Schicht in Abb. 5.1) weist die BaTiO₃-Schicht einen Gitterparameter von 4.025 Å auf. Für höhere Depositionstemperaturen zeigt sich eine Abnahme des Gitterparameters mit steigender Temperatur. Beginnend mit $a = 4.045$ Å bei 450 °C sinkt der Gitterparameter ab auf $a = 4.019$ Å bei 590 °C Depositionstemperatur.

Interessant ist, dass die Schichten, bei denen die Substrattemperatur während des Depositionsprozesses reduziert wurde (beginnend mit 520 °C), wieder einen großen Gitterparameter von $a = 4.048$ aufweisen. Eine Ur-

che dafür kann die unterschiedliche Abkühlrate sein, die die Proben nach oder während der Herstellung erfahren. Die bei konstanter Temperatur hergestellten Proben erfahren nach der Deposition eine sehr schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur. Dieses „Abschrecken“ wirkt sich auf Gitterstruktur und -parameter anders aus als das langsamere Abkühlen, das letztgenannte Schicht schon während der Deposition erfährt. Das langsame Durchlaufen des höheren Temperaturbereichs erlaubt dem Gitter zu einem gewissen Grad eine Anpassung an die Gleichgewichtsbedingungen der niedrigeren Temperaturen.

RBS Analyse

In Abb. 5.2 ist das RBS-Spektrum einer polykristallinen BaTiO₃-Schicht auf einem SiO₂/Si-Substrat dargestellt. Die Schicht wurde bei einer konstanten

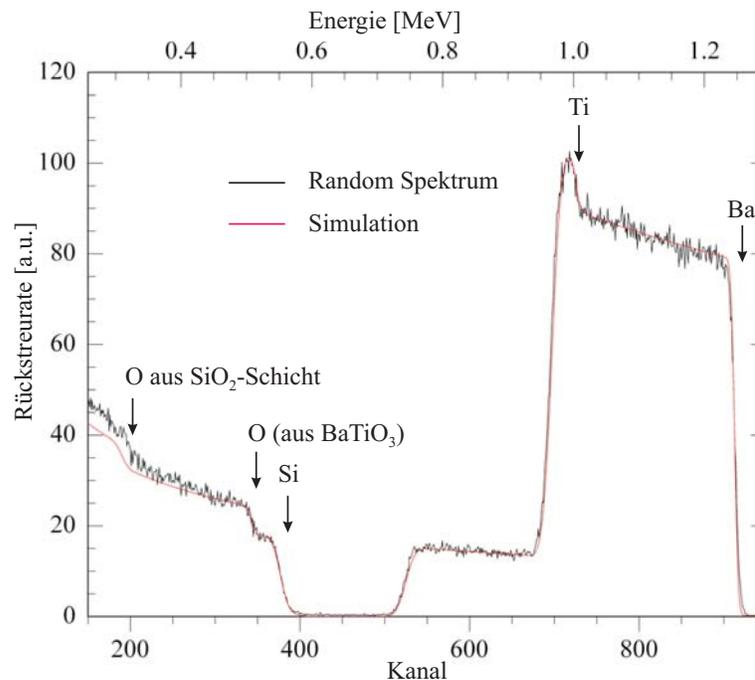


Abbildung 5.2: RBS-Spektrum einer bei 530 °C auf SiO₂/Si abgeschiedenen BaTiO₃-Schicht

Probentemperatur von 530 °C und einem O₂-Fluss von 10 ml/min (entsprechend einem O₂-Druck von $2,25 \cdot 10^{-3}$ mbar) hergestellt. Die Laserfrequenz und -leistung betragen 10 Hz und 1 J/Puls. Die Energie der einfallenden He⁺-Ionen betrug, wie in sämtlichen in dieser Arbeit dargestellten RBS-Spektren soweit nicht anders angegeben, 1,4 MeV.

Die rote Linie in Abb. 5.2 ist die mit RUMP erstellte Simulation des Spektrums. Die Simulation basiert auf der Annahme einer 277 nm dicken BaTiO₃-Schicht. Es zeigt sich nur eine sehr geringe Abweichung zwischen dem gemessenen Spektrum und der Simulation. Dies beweist den sehr guten Stoichiometrieübertrag von dem BaTiO₃-Target auf das Substrat. Hergestellt wurden sämtliche in dieser Arbeit betrachteten Schichten mit Hilfe eines aus einphasigem BaTiO₃-Pulver gepressten und gesinterten Targets.

Das stoichiometrische Verhältnis der schweren Elemente Ba und Ti kann man direkt aus dem gemessenen Spektrum bestimmen. Das Ba:Ti-Verhältnis entspricht dem Verhältnis der Fläche unter dem Barium-Signal zu der unter dem Titan-Signal. In dem in Abb. 5.2 gezeigten Fall verkompliziert sich diese Berechnung dadurch, dass die beiden Signale ineinander verlaufen. Berücksichtigt man noch den elementspezifischen Streuquerschnitt (Gl. 3.3), läßt sich aus dem Flächenverhältnis das Ba:Ti-Verhältnis bestimmen. Innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich für die dargestellte BaTiO₃-Schicht ein Verhältnis von 1:1.

Die elementspezifischen hochenergetischen Anstiegsflanken der Rückstreusignale von der Schichtoberfläche und der Grenzfläche zum Substrat sind in Abb. 5.2 markiert. Das Signal von Ba und Ti zeigt einen sehr steilen Abfall auf der rückseitigen (niederenergetischen) Flanke (Grenzfläche BaTiO₃/SiO₂). Dies weist auf eine über die Fläche des Strahlflecks (etwa 2 mm²) homogene Grenzfläche hin. Eine Dickenvariation in der Schicht würde zu abgeschrägten Flanken führen.

Die steile Rückflanke von Ba und Ti gibt weiterhin darüber Aufschluss, dass keine Diffusion von Elementen aus der BaTiO₃-Schicht in die SiO₂-Isolationsschicht stattgefunden hat. Dies gilt für BaTiO₃-Schichten, die mit Substrattemperaturen von 530 °C oder weniger hergestellt wurden. Anders verhält es sich mit BaTiO₃, das bei höheren Substrattemperaturen abgeschieden wird. In Abb. 5.3 ist das RBS-Spektrum einer bei 590 °C auf einem SiO₂/Si-Substrat abgeschiedenen BaTiO₃-Schicht dargestellt. Die Signale von der BaTiO₃/SiO₂-Grenzfläche zeigen nicht mehr so steile Flanken.

Deutlich zu sehen ist das in Abb. 5.4, in der die beiden hier betrachteten Spektren im direkten Vergleich zu sehen sind. Das Spektrum der bei 530 °C hergestellten Schicht ist in schwarz dargestellt. Qualitativ ist dieses Spektrum auch für alle bei niedrigeren Temperaturen hergestellten BaTiO₃-Schichten auf SiO₂/Si repräsentativ. Die Steilheit der Flanken des Ti- und Ba-Signals der aufgetragenen BaTiO₃-Schicht bleibt für Depositionstemperaturen von Raumtemperatur bis 530 °C gleich hoch. Die einzige Variable im RBS-Spektrum ist in diesem Temperaturbereich die Breite der jeweiligen Signale auf der Energieskala. Mit wachsender Schichtdicke verschiebt sich die rückseitige Flanke in Richtung niedrigere Energien während das Oberflächen-

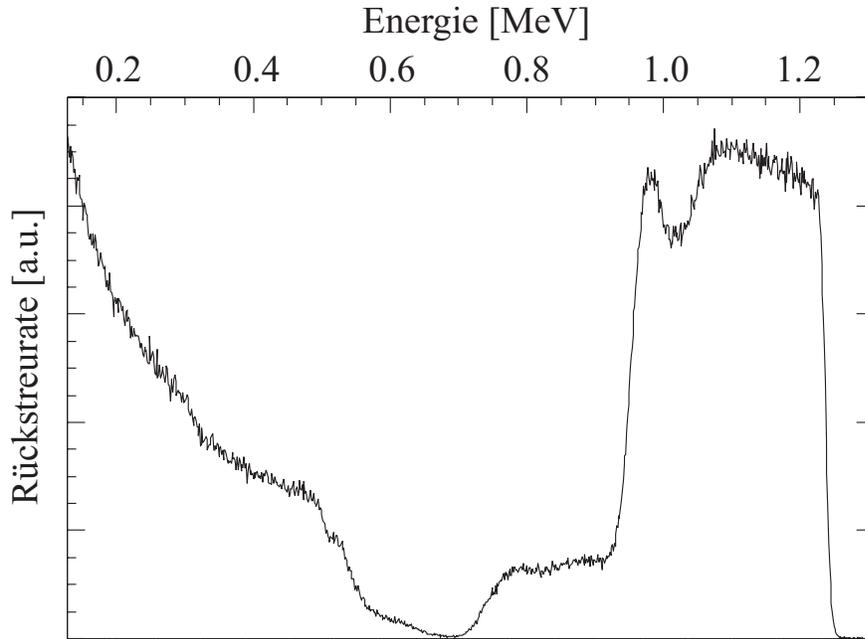


Abbildung 5.3: RBS-Spektrum einer BaTiO₃-Schicht auf SiO₂/Si, die bei einer Substrattemperatur von 590 °C deponiert wurde

signal stets bei der für das Element charakteristischen Rückstreuenergie zu finden ist.

In rot dargestellt ist in Abb. 5.4 das Spektrum der bei 590 °C Substrattemperatur deponierten BaTiO₃-Schicht. Dieses Spektrum lässt sich nicht mehr durch ein Zweischicht-System aus BaTiO₃ und SiO₂ simulieren. Das Si-Substrat braucht in sämtlichen hier betrachteten Spektren nicht mit berücksichtigt zu werden, da es von den einfallenden He⁺-Ionen gar nicht erreicht wird. Die Eindringtiefe der Ionen liegt bei der hier verwendeten Energie von 1.4 MeV etwa bei 1 μm und somit mitten in der SiO₂-Isolationsschicht.

Vielmehr muss zur Darstellung des Spektrums der bei 590 °C gewachsenen Schicht eine Zwischenschicht aus Ba_{2,05}Ti₂Si_{1,4}O₈ mit in Betracht gezogen werden. Das heisst, dass bei dieser Temperatur eine Interdiffusion zwischen der SiO₂-Schicht und dem BaTiO₃ stattfindet.

In einem Pulvergemisch dieser beiden Materialien wurde von Caballero et al. [2] ebenfalls eine Reaktion zwischen BaTiO₃ und SiO₂ beobachtet. Nach Verdichtung und Erhitzung auf 1100 °C an Luft bildete sich Ba₂TiSi₂O₈ und BaTi₂O₅. In dem hier betrachteten Fall von dünnen Schichten setzt die Interdiffusion zwischen BaTiO₃ und SiO₂ schon bei Temperaturen von weniger als 600 °C ein.

In [2] wird ebenfalls die Interdiffusion an dünnen Schichten untersucht.

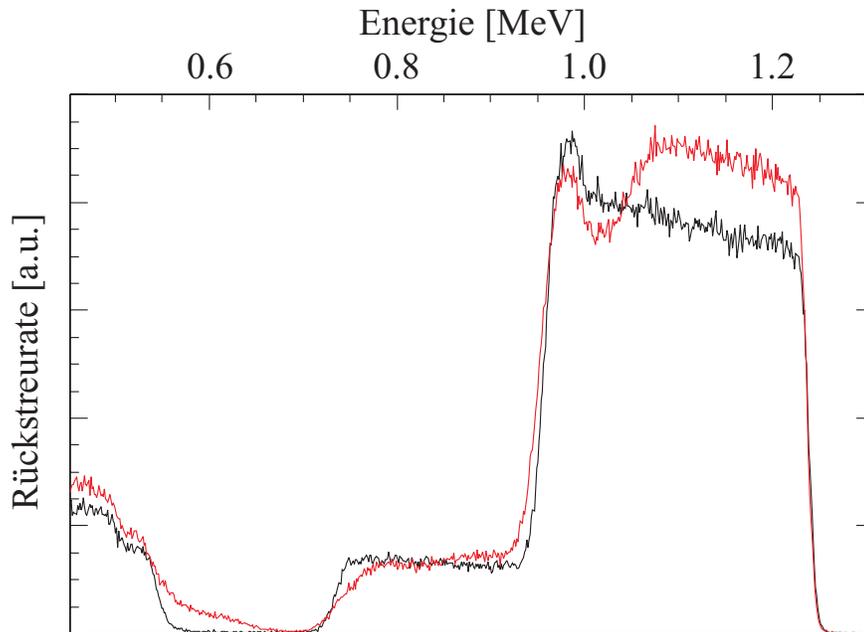


Abbildung 5.4: RBS-Spektren zweier BaTiO₃/SiO₂/Si-Systeme im Vergleich (Herstellungstemperaturen von 530 °C(schwarz) und 590 °C(rot))

Dort wird SiO₂/Si-Substrat mit einer wesentlich dünneren SiO₂-Schicht von nur 30 nm verwendet. Die BaTiO₃-Filme werden mittels thermischem Verdampfen (flash evaporation) hergestellt. Interdiffusion ist in diesen Schichten schon bei einer Substrattemperatur von 70 °C zu beobachten. Im Gegensatz dazu wachsen die in dieser Arbeit mit PLD hergestellten Filme bei Substrattemperaturen bis zu 530 °C ohne messbare Interdiffusion auf SiO₂/Si-Substraten auf.

Desweiteren zeigen die abgeschrägten rückseitigen Flanken der Schichtelemente und der sehr flache Anstieg des Substratsignals (SiO₂), dass es keine scharf definierte Grenzfläche zwischen der Ba_{2,05}Ti₂Si_{1,4}O₈-Schicht und dem SiO₂ gibt. Der Übergang zwischen diesen beiden Schichten findet vielmehr fließend über einen Bereich von einigen 10 nm statt.

5.1.2 Optische Charakterisierung

Die optische Charakterisierung der Schichten wurde an einem Prismenkopplermessplatz durchgeführt. Dort wurden die Brechungsindizes der mit PLD hergestellten BaTiO₃-Schichten gemessen. Desweiteren wurde der Dämpfungskoeffizient der als planarer Wellenleiter fungierenden BaTiO₃-Schicht in dem Luft/BaTiO₃/SiO₂/Si-Schichtsystem bestimmt. Bei genügend dicken Schicht-

ten (Führung von mindestens zwei Moden gleicher Polarisierung) konnte ebenfalls mit Hilfe der optischen Messungen die Schichtdicke ermittelt werden.

Brechungsindizes

Sowohl polykristalline als auch amorphe BaTiO₃-Schichten wurden auf SiO₂/Si Substraten hergestellt und deren Brechungsindizes für TE- und TM-Moden mit der Methode der Prismenkopplung bestimmt.

Der in Kap. 5.1.1 beschriebene Übergang zwischen amorphen und polykristallinen BaTiO₃-Schichten spiegelt sich auch in den Messwerten der Brechungsindizes der Schichten wider.

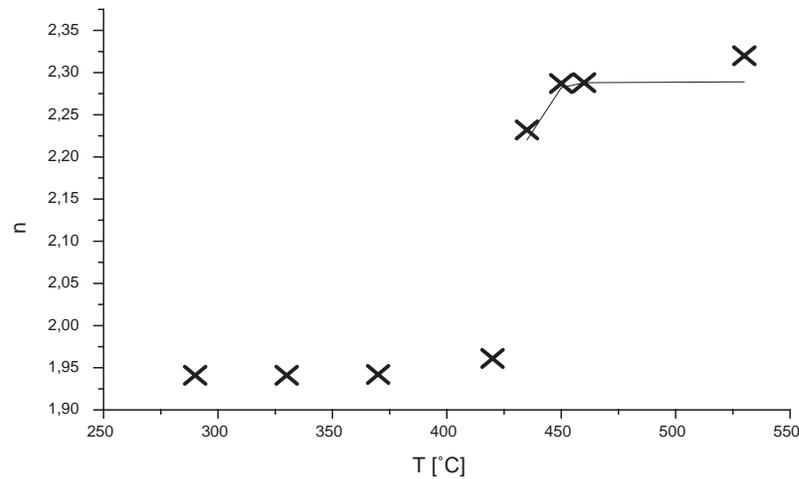


Abbildung 5.5: Brechungsindex n von BaTiO₃-Schichten auf SiO₂ als Funktion der Depositionstemperatur T (TM-Moden: x und TE-Moden durchgezogene Linie)

In Abb. 5.5 sind die Brechungsindizes für TE- und TM-Moden von BaTiO₃-Schichten abhängig von der Depositionstemperatur aufgetragen. Die angegebenen Werte für den Brechungsindex sind Mittelwerte von jeweils mehreren Schichten, die unter den gleichen Prozessparametern hergestellt wurden. Der Übergang von amorphen zu polykristallinen Filmen wird durch einen abrupten Anstieg des Brechungsindex um $\Delta n \approx 0,34$ begleitet.

In Abb. 5.5 ist für Wachstumstemperaturen von 420 °C und weniger nur der Brechungsindex von TM-Moden aufgetragen. Für den hier verwendeten und in Kap. 3.2.3 beschriebenen Aufbau des Prismenkoppel-Messplatzes liegen die TE-Moden dieser Schichten außerhalb des Messbereichs. Für eine

980 nm dicke amorphe BaTiO₃-Schicht auf SiO₂/Si wird beispielsweise die erste TE-Mode (TE 0) bei einem Einkoppelwinkel von 62° erwartet. Das liegt außerhalb des durchfahrbaren Winkelbereichs von -20° bis 52°.

Für die TE-Moden in amorphen BaTiO₃-Schichten wird der gleiche Brechungsindex erwartet wie für TM-Moden. Die amorphe Phase des BaTiO₃ ist nicht doppelbrechend und somit entfällt auch die Unterscheidung zwischen n_e und n_o . Die Unterschiede in den Einkoppelwinkeln für TE- und TM-Moden werden durch das verwendete Rutil-Prisma hervorgerufen, das selbst doppelbrechend ist.

Amorphes BaTiO₃, das bei Temperaturen unterhalb von etwa 400 °C auf SiO₂/Si-Substraten aufgewachsen wurde, weist einen Brechungsindex von $n = 1.941$ auf. Für diesen Temperaturbereich ist der Brechungsindex unabhängig von der Depositionstemperatur der Schicht. Mit Annäherung an den Übergang zu polykristallinem BaTiO₃, d.h. mit steigender Depositionstemperatur, erhöht sich der Brechungsindex der Schicht in geringem Maße.

Sobald die BaTiO₃-Schichten eine polykristalline Struktur aufweisen, wird ein Brechungsindex von 2.28 gemessen. Die Werte für TE- und TM-Moden streuen sehr stark. Auch verschiedene Schichten, die unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurden, weisen deutliche Unterschiede in der Doppelbrechung auf. Selbst das Vorzeichen des Brechungsindexunterschiedes zwischen TE- und TM-Moden unterscheidet sich bei Schichten mit ähnlichen Herstellungsparametern. Dies lässt sich durch die unterschiedliche Orientierung der einzelnen Kristallite erklären. Wie in Kap. 5.1.1 gezeigt, weisen die polykristallinen BaTiO₃-Schichten auf SiO₂/Si-Substraten stets mehrere unterschiedliche Kristallorientierungen auf. Dadurch geht die eindeutige Zuordnung (siehe nächster Absatz) von ordentlichem (n_o) und außerordentlichem Brechungsindex (n_e) zu den Brechungsindizes n_{TE} und n_{TM} verloren.

Der polykristalline Brechungsindex ist mit 2.28 deutlich geringer als der von Bulk-Kristallen ($n_e = 2.360$ und $n_o = 2.412$, Kap. 2.1.1). Auch epitaktische dünne Schichten weisen einen höheren Brechungsindex auf als die hier untersuchten polykristallinen Schichten. Eigene Messungen an epitaktischen BaTiO₃-Schichten auf MgO(100)-Substraten ergaben beispielsweise $n_e = 2.33$ (entspricht dem Index der TM-Moden) und $n_o = 2.35$ (TE-Moden).

Schichtdicke

Wenn entweder der Brechungsindex der Schicht aus anderen Messungen bekannt ist oder die Schichtdicke groß genug ist, um die Führung von zwei oder mehr Moden gleicher Polarisation zu erlauben, lässt sich mit Prismenkoppelmessungen auch die Schichtdicke ermitteln.

Für die amorphen BaTiO₃-Schichten ergeben diese optischen Dickenmes-

sungen einen um 35 % größeren Wert als die Simulation der RBS-Spektren. Diese Diskrepanz erklärt sich durch die Voraussetzungen, die in die Simulation der RBS-Spektren eingehen. In die Berechnung der Schichtdicke geht dort unter anderem die Dichte des Materials ein, aus dem die Schicht besteht. In den in dieser Arbeit angefertigten Simulationen wird für alle Materialien und insbesondere für BaTiO₃ die kristalline Dichte zugrundegelegt. Amorphes Material hat in der Regel eine geringere Dichte als das gleiche Material in kristalliner Form. Somit ergibt eine Simulation von RBS-Spektren, der die kristalline Materialdichte zugrunde gelegt wird, einen Wert der kleiner ist als die reale Dicke der Schicht.

Derartige Voraussetzungen, die das Ergebnis der Dickenmessung beeinflussen könnten, gibt es für Prismenkoppelmessungen nicht. Neben der verwendeten Lichtwellenlänge geht lediglich der Brechungsindex von Luft (obere Grenzschicht), wellenleitender Schicht, und Substrat bzw. optischer Isolationsschicht ein. Der Brechungsindex erfährt zwar ebenfalls eine deutliche Änderung beim Übergang von (poly-)kristallinem zu amorphem Material, jedoch wurde dieser durch Eichmessungen an dicken amorphen BaTiO₃-Schichten eindeutig bestimmt. Denn wenn die Größenordnung von Brechungsindex und Schichtdicke bekannt ist, liefert die Prismenkoppelmessung sowohl Brechungsindex als auch Schichtdicke.

Die Richtigkeit der mittels Prismenkoppelmessplatz bestimmten Schichtdicken wurde auch mit einer rein mechanischen Messung verifiziert. Durch Ablation von BaTiO₃-Schichten auf ein mit einer Schattenmaske versehenes Substrat wurde eine Eichprobe hergestellt. Die so entstandene Kante (Höhenunterschied zwischen BaTiO₃-Schicht und Substrat) wurde mit einem Profilometer (DEKTAK II, Sloan Technology Corporation, USA) mechanisch vermessen. Die so bestimmte Schichtdicke stimmt mit derjenigen aus den Prismenkoppelmessungen überein.

Die unterschiedlichen Eigenschaften von amorphen und polykristallinen BaTiO₃-Schichten, die sich hier an mit PLD hergestellten Schichten zeigen, wurden auch für mit anderen Methoden hergestellte BaTiO₃-Schichten gefunden. Pita et al. untersuchten BaTiO₃-Filme, die mit der Sol-Gel-Methode hergestellt und anschliessend bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden [28]. In diesen Filmen zeigt sich der Übergang von amorpher zu kristalliner Struktur in einem Brechungsindexsprung von etwa 1.7 auf 2.0 (bei $\lambda = 600$ nm) und laut Pita eine Verdoppelung der Dichte.

Der Faktor 2 in der Dichte erscheint jedoch sehr hoch. In dieser Arbeit wurde wie oben beschrieben ein Faktor 1.35 in der Dichte zwischen kristallinen und amorphen BaTiO₃-Schichten ermittelt. Für die Dicke von polykristallinen BaTiO₃-Schichten lieferten Prismenkoppel- und Profilometermessungen ebenfalls einen um etwa 10 % größeren Wert als die RBS-Messungen

unter der Annahme der kristallinen BaTiO₃-Dichte.

5.2 BaTiO₃/SoS

Da die thermische Anpassung von BaTiO₃ an Saphir besser ist als die an Silizium (Abb. 4.2), wurden das Wachstum und die Eigenschaften von BaTiO₃ auch auf Silicon on Sapphire (SoS)-Substraten untersucht. Es wurden SoS-Substrate mit einer 300 nm dicken Si-Schicht verwendet. Als optische Isolationsschichten wurden MgO und Al₂O₃-Schichten verwendet, welche wie BaTiO₃ ebenfalls mittels PLD abgeschieden wurden.

5.2.1 BaTiO₃ auf SoS mit MgO-Pufferschicht

Die MgO-Schichten, die die Aufgabe der optischen Isolierung zwischen dem SoS-Substrat und der BaTiO₃-Schicht erfüllen sollen, wurden mittels Laserablation eines metallischen Mg-Targets in oxydischer Atmosphäre hergestellt.

RBS-Messungen bestätigen die korrekte stoichiometrische Zusammensetzung der so hergestellten MgO-Schichten. Die RBS-Spektren zeigen ferner, dass sich bei der Deposition von MgO-Schichten auf SoS-Substraten an der Grenzfläche eine etwa 10 nm dicke SiO₂-Schicht ausbildet. Das SiO₂ bildet sich vor Ablationsbeginn an der Substratoberfläche, da sich das zu diesem Zeitpunkt bereits auf mehrere 100 °C aufgeheizte Substrat mehrere Minuten in Sauerstoffatmosphäre befindet und sich so eine natürliche Oxidschicht bildet.

In Abb. 5.6 ist das Random- und Channeling-Spektrum einer 40 nm dicken MgO-Schicht auf SoS dargestellt. Trotz der fehlenden Basis für epitaktisches Wachstum (natürliches Oxid an der Substratoberfläche) wird ein Wert für den Minimum Yield von $\chi_{\min} = 33\%$ erreicht.

Mit PLD abgeschiedenes MgO zeigt eine sehr hohe Oberflächenrauigkeit. Durch Variation der Depositionsparameter war es nicht möglich, die Oberflächenrauigkeit positiv zu beeinflussen.

Auf die mit der optischen Isolationsschicht aus MgO versehenen SoS-Substrate wurden ebenfalls mit PLD BaTiO₃-Schichten aufgebracht. Die hohe Oberflächenrauigkeit der MgO-Zwischenschichten setzt sich an die Oberfläche der bis zu 1 μm dicken BaTiO₃-Schichten fort. AFM-Messungen für eine 1 μm dicke BaTiO₃-Schicht auf einer 400 nm dicken MgO-Pufferschicht zeigten eine mittlere Rauigkeit von 6.8 nm rms und eine peak-to-valley Rauigkeit von 40.6 nm auf einer Fläche von nur 4 μm^2 .

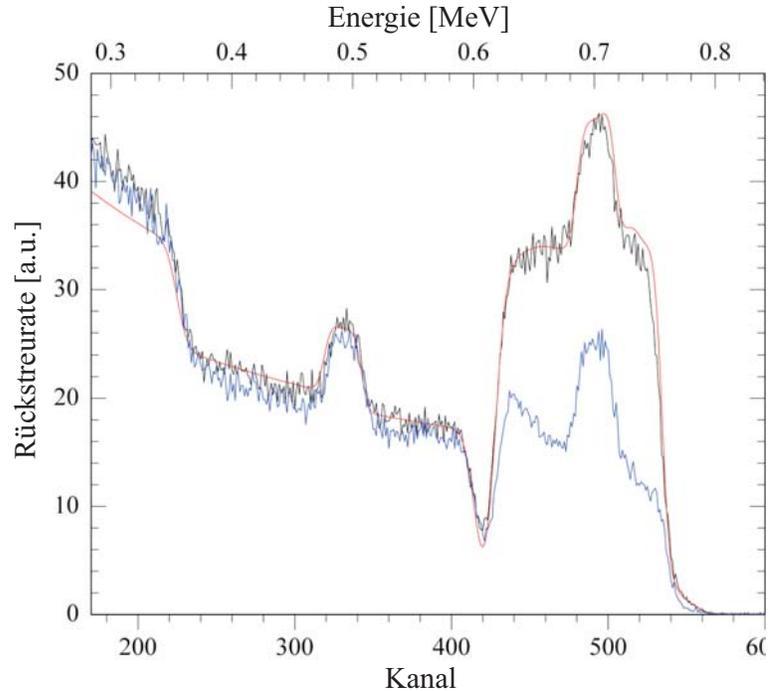


Abbildung 5.6: Random(schwarz)- und Channeling(blau)-Spektrum einer 40 nm dicken MgO-Schicht auf SoS, in rot ist die Simulation eingezeichnet

Optische Messungen am Prismenkoppelplatz ergaben eine sehr geringe Doppelbrechung für BaTiO₃-Schichten auf MgO-gepufferten SoS-Substraten. Die höchste gemessene Doppelbrechung betrug $\Delta n = -0.005$, jedoch wurde für einige Schichten auch $n_{TE} = n_{TM}$ gemessen. Das Verschwinden der Doppelbrechung, bzw. deren sehr geringe Werte kann durch die zufällige Ausrichtung der Kristallite in den polykristallinen BaTiO₃-Schichten erklärt werden. Im Gegensatz zu den polykristallinen BaTiO₃-Schichten auf SiO₂/Si, die eine oder zwei dominierende Kristallit-Orientierungen aufweisen (Abb. 5.1), sind die BaTiO₃-Kristallite in Schichten auf MgO/SoS vollkommen zufällig ausgerichtet. XRD-Messungen zeigen eine Vielfalt von verschiedenen BaTiO₃-Reflexen ohne dass die Reflexe einer bestimmten Ebenenschaar durch höhere Intensität ausgezeichnet wären.

Die hohe Oberflächenrauigkeit der BaTiO₃-Schichten auf MgO/SoS lässt einen hohen Dämpfungskoeffizienten erwarten. Messungen des Dämpfungskoeffizienten mit Hilfe einer CCD-Kamera bestätigen diese Vermutung. Die sehr diffusen Moden weisen Dämpfungskoeffizienten von etwa 40 dB/cm auf.

Insgesamt lässt sich sagen, dass eine mit PLD gewachsene MgO-Schicht aufgrund ihrer sehr hohen Oberflächenrauigkeit nicht als Basis für Wellenlei-

teranwendungen in Dünnschichttechnologie geeignet ist.

5.2.2 BaTiO₃ auf SoS mit Al₂O₃-Pufferschicht

Bessere Ergebnisse werden für Pufferschichten aus Al₂O₃ erzielt. Diese wurden ebenfalls mittels PLD auf die SoS-Substrate aufgebracht bevor die wellenleitende BaTiO₃-Schicht deponiert wurde.

Die Oberflächenqualität von BaTiO₃-Schichten auf Al₂O₃/SoS-Substraten ist deutlich besser als auf MgO/Sos-Substraten. AFM-Messungen zeigen eine mittlere Rauigkeit von 2.1 nm rms und eine peak-to-valley Rauigkeit von 17.1 nm auf einer Fläche von 4 μm².

Die geringe Oberflächenrauigkeit von BaTiO₃-Schichten auf Al₂O₃/SoS zeigt sich auch in den sehr guten optischen Schichteigenschaften. Die Dämpfungskoeffizienten der sehr klaren und scharf definierten Moden sind so gering, dass sie mit der Methode der CCD-Kameraaufnahmen nicht mehr bestimmt werden können. Das heisst, dass die Dämpfung der BaTiO₃-Schichten bei unter 2 dB/cm liegt.

Prismenkoppelmessungen zeigen eine starke Streuung der Werte für die Doppelbrechung. Spitzenwerte von bis zu $\Delta n = -0.009$ wurden gemessen, jedoch gab es auch Schichten mit verschwindender Doppelbrechung. Wie bei der MgO-Isolationsschicht liegt der Grund für die teilweise verschwindende Doppelbrechung in dem Fehlen einer ausgezeichneten Orientierung der BaTiO₃-Schicht wie XRD-Messungen zeigen.

Kapitel 6

Transparente Elektroden aus ZnO

Elektrooptische Mach-Zehnder-Modulatoren auf der Basis von dünnen BaTiO₃-Schichten wurden in [27] auf MgO-Substraten hergestellt und charakterisiert. Neben geringer Dämpfung und hohem Ein/Aus-Verhältnis gehört eine niedrige Schaltspannung zu den wichtigsten Eigenschaften eines solchen Modulators.

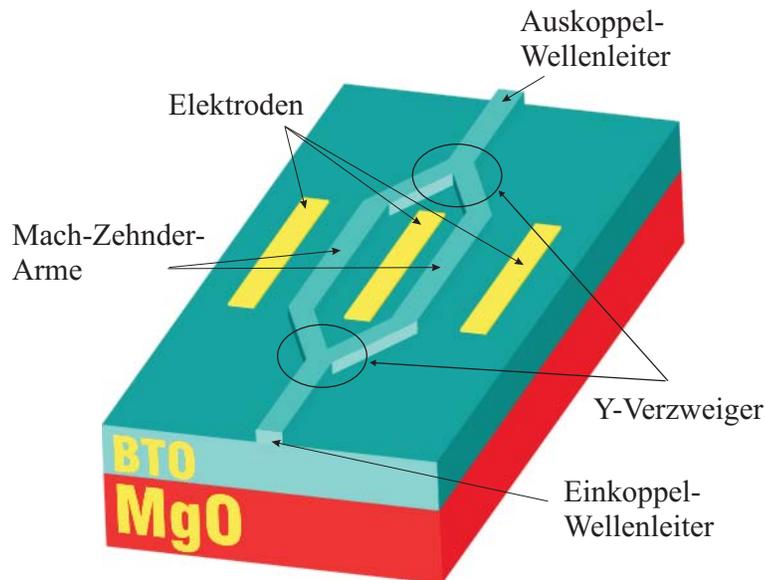


Abbildung 6.1: Mach-Zehnder-Modulator aus BaTiO₃ auf MgO(100)-Substrat [27]

Um die Schaltspannung eines solchen, in Abb. 6.1 dargestellten, Modula-

tors zu reduzieren, gibt es drei Möglichkeiten.

Erstens kann die *Modulator-Geometrie* so geändert werden, dass die Elektroden einen geringeren Abstand sowohl untereinander als auch zu dem Wellenleiter haben. Diese Methode ist sowohl aus technischen wie auch aus physikalischen Gründen nur begrenzt anwendbar. Zum einen sind durch photolithographische Prozesse, mit denen der Modulator hergestellt wird, Grenzen gesetzt und zum anderen dürfen sich die Metallelektroden nicht zu dicht an den Wellenleitern befinden, da sie sonst die geführte Welle sehr stark bedämpfen würden.

Zweitens kann ein wellenleitendes Material mit *größeren elektrooptischen Koeffizienten* oder mit *höherer Doppelbrechung* eingesetzt werden. Mit Blick auf die elektrooptischen Koeffizienten ist BaTiO₃ bereits eine sehr gute Wahl. Es ist aber möglich, die Doppelbrechung dünner BaTiO₃-Schichten zu erhöhen, z.B. durch die Wahl geeigneter Substrate wie KTaO₃ (Kap. 7.2).

Die dritte Möglichkeit ist die Verwendung von *transparenten Elektroden*. Damit ist es möglich, die Elektroden unmittelbar angrenzend an die wellenleitende Schicht anzubringen, denn transparente Materialien dämpfen die Wellenleitung um Größenordnungen weniger als metallische Materialien. Der andere begrenzende Faktor der ersten Möglichkeit – die photolithographischen Methoden zur Wellenleiter- und Elektrodenherstellung – kann mit transparenten Elektroden ebenfalls überwunden werden, indem man eine vertikale statt einer lateralen Elektrodenkonfiguration wählt.

Die Voraussetzungen für die Anwendung transparenter Elektroden in elektrooptischen Bauelementen aus BaTiO₃ sollen im Folgenden untersucht werden. Geeignete Materialien für transparente Elektroden finden sich in der Gruppe der transparenten leitfähigen Oxide (TCO, Transparent Conductive Oxide). Die beiden bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind Aluminium-dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) und Zinn-dotiertes Indiumoxid (In₂O₃:Sn, ITO, Indium Tin Oxide). Diese oxidischen Elektrodenmaterialien können mit verschiedenen Schichtherstellungsmethoden der Dünnschichttechnologie deponiert werden, u.a. auch mit PLD. Dies bietet die Möglichkeit der In-situ-Deposition von Elektrodenmaterial und BaTiO₃-Schicht.

In diesem Kapitel wird die Herstellung von BaTiO₃/ZnO-Schichtsystemen auf MgO- und Saphir-Substraten beschrieben und deren Charakterisierung dargestellt. Die verwendeten ZnO-Schichten wurden sowohl mit PLD wie auch in einer Sputteranlage hergestellt.

6.1 Charakterisierung von gesputtertem ZnO

6.1.1 Schichtherstellung

Mit der Technik des Magnetronsputterns lassen sich ZnO-Schichten guter optischer Qualität herstellen.

Die in dieser Arbeit verwendeten ZnO-Schichten wurden zum Teil mittels RF-Magnetronsputtern hergestellt. Die verwendete Kammer besteht aus einer Lade- und einer Depositionskammer mit vier beheizbaren Target- und Substratplätzen. Zwei Magnetronkathoden sind vorhanden, eine für DC-Sputtern und eine für RF-Sputtern bei 13.56 MHz. Die maximale Substratgröße beträgt $10 \times 10 \text{ cm}^2$ und die Substrattemperatur kann von Raumtemperatur bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt werden.

Für die Herstellung der ZnO-Schichten wurden ZnO:Al₂O₃ Targets (99:1 wt.%) verwendet. Der Substratheizer wird auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, was zu einer Substrattemperatur von etwa 200 bis $230 \text{ }^\circ\text{C}$ führt. Als Prozessgas wird Argon benutzt und der Kammerdruck beträgt $2.7 \cdot 10^{-6}$ bar.

6.1.2 ZnO:Al₂O₃ auf MgO als untere Elektrode

Um zu untersuchen, ob sich gesputtertes ZnO als untere Elektrode für elektrooptische Bauelemente aus BaTiO₃ eignet, wurden ZnO:Al₂O₃-Schichten auf MgO(100)-Substraten aufgesputtert.

RBS Analyse

Untersuchungen mit RBS ergaben, dass die stoichiometrische Zusammensetzung im Rahmen der Auflösung stimmt. Ein Zn:O Verhältnis von 1:1 wurde in allen Schichten bestätigt. Die Al Dotierung ist mit 0.1 % – bei angenommenem stoichiometrischen Übertrag vom Target – zu gering, um im RBS-Spektrum nachgewiesen werden zu können.

Das RBS- und Channeling-Spektrum einer 625 nm dicken ZnO:Al₂O₃-Schicht auf einem MgO(100)-Substrat ist in Abb. 6.2 dargestellt. Vergleicht man das Verhältnis von Channeling- zu Random-Spektrum dieser ZnO:Al₂O₃-Schicht mit z.B. dem der BaTiO₃-Schicht in Abb. 7.4 fällt die von Beginn der Schicht an relativ hohe Rückstreurrate des Channeling-Spektrums auf. Der minimum yield der hier untersuchten gesputterten ZnO:Al₂O₃-Schicht auf MgO beträgt $\chi_{\min} = 26 \%$. Das heisst, dass die Schicht nicht epitaktisch auf dem Substrat aufwächst. Dies kann aufgrund der unterschiedlichen Kristallgitter von ZnO (hexagonal) und MgO (kubisch) auch nicht erwartet werden. Dennoch fällt die Rückstreurrate der ausgerichteten ZnO:Al₂O₃-

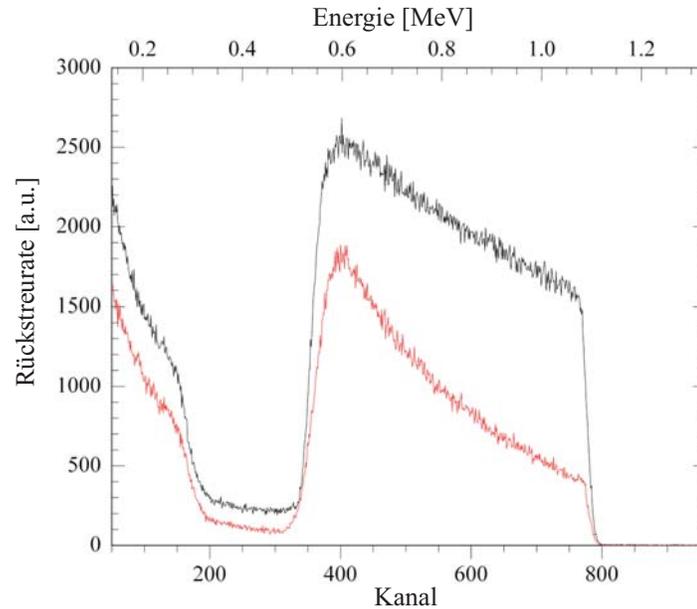


Abbildung 6.2: RBS-Spektrum einer 625 nm dicken ZnO:Al₂O₃-Schicht auf MgO(100)

Schicht (Channeling-Spektrum) an der Schichtoberfläche bis auf 26 % derjenigen des Random-Spektrums ab. Das heisst, dass das Kristallgitter der ZnO:Al₂O₃-Schicht eine Vorzugsorientierung aufweist. Jedoch gibt es eine Domänenstruktur und die einzelnen Domänen sind jeweils etwas gegeneinander verkippt.

Es wurden ZnO:Al₂O₃-Schichten verschiedener Dicke von 30 bis 650 nm auf MgO-Substraten untersucht. Unabhängig von der Dicke wiesen alle Schichten ein ähnliches Verhältnis zwischen Channeling- und Random-Spektrum auf. Bei den dünnsten Schichten mit 30 und 60 nm Dicke wurde ein höherer Wert für χ_{\min} von bis zu 50 % ermittelt. Dieses Verhalten ist aber auch bei epitaktischen Schichten zu beobachten, und deutet nicht auf eine stärkere Verkipfung oder schlechtere Ausrichtung der Domänen hin.

XRD Analyse

XRD-Messungen bestätigen die texturierte Struktur der ZnO:Al₂O₃-Filme auf MgO(100)-Substraten. Abb. 6.3 zeigt ein XRD-Bild ($\theta - 2\theta$ -Scan) der 625 nm dicken ZnO:Al₂O₃-Schicht, deren RBS-Spektrum in Abb. 6.2 dargestellt ist.

Neben den Reflexen des MgO-Substrats sind nur die (001)-Reflexe von ZnO zu sehen. Die sehr schmalen und kleinen Reflexe bei 38.6 und 82.7° sind

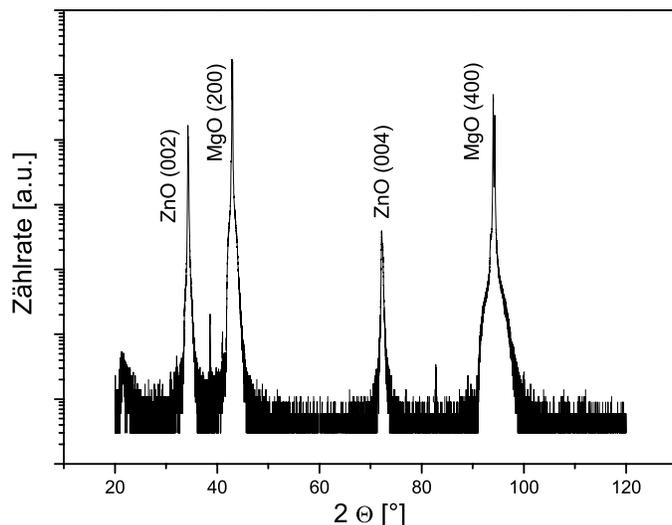


Abbildung 6.3: $\theta - 2\theta$ XRD-Scan einer 625 nm dicken ZnO:Al₂O₃-Schicht auf MgO(100)

die Cu-K _{β} -Nebenlinien der MgO-Substratreflexe. Ebenso sind die Reflexe bei 41.0 und 89.0° Reflexe der W-L _{α} -Nebenlinie. Die ZnO:Al₂O₃-Schichten wachsen somit streng *c*-Achsen-texturiert auf MgO(100) auf. Der Gitterparameter der *c*-Achse beträgt $c = 5.230 \text{ \AA}$.

Das Ergebnis der RBS-Channeling Messung, die an dieser Schicht nur ein χ_{\min} von 26 % zeigt, findet sich in der XRD Analyse in der Rockingkurvenbreite wieder. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve des ZnO(002)-Reflexes beträgt für die hier untersuchte Schicht $\text{FWHM}(\omega) = 0.861^\circ$. Das bedeutet eine deutlich stärkere Verkipfung der Domänen um die (001)-Ausrichtung der Schicht, als es bei z.B. guten epitaktischen BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃ der Fall ist (Kap. 7.1.1). Dort beträgt die Halbwertsbreite des BaTiO₃ (002)-Reflexes 0.109° .

6.1.3 ZnO:Al₂O₃ auf BaTiO₃ als obere Elektrode

Bei der Betrachtung von gesputterten ZnO:Al₂O₃-Filmen als obere Elektrode wurden zwei unterschiedliche Fälle untersucht. Im Folgenden wird das Wachstum von ZnO:Al₂O₃ auf epitaktischen (001)-orientierten und auf texturierten (111)-orientierten BTO-Schichten betrachtet.

XRD Analyse

Texturierte BaTiO₃-Schichten mit (111)-Orientierung (Kap. 6.3.1), die hier als Basis für Wachstumsuntersuchungen von ZnO:Al₂O₃-Schichten verwendet werden, wurden mittels PLD auf (001)-texturierten ZnO:Al₂O₃-Schichten auf MgO (Kap. 6.1.2) hergestellt. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve des BaTiO₃ (111) Reflexes dieser BaTiO₃/ZnO:Al₂O₃/MgO-Substrate liegt bei 0.77°.

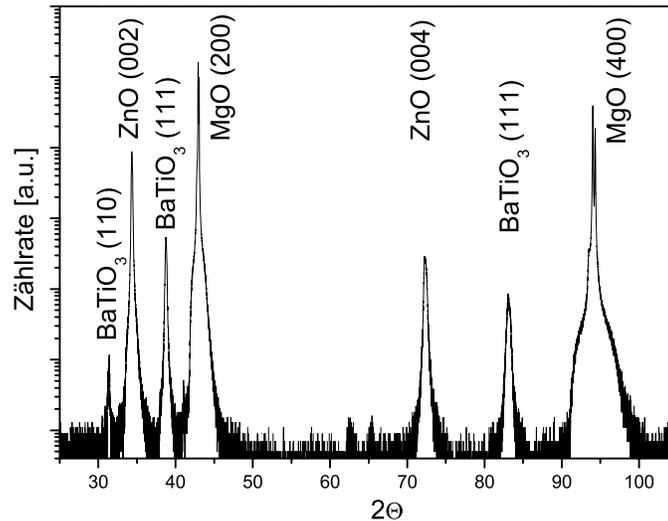


Abbildung 6.4: XRD-Bild einer ZnO:Al₂O₃-Schicht auf BaTiO₃ (111)/ZnO:Al₂O₃ (001)/MgO(100)

Das XRD-Bild eines $\theta - 2\theta$ -Scans einer 600 nm dicken, auf einem BaTiO₃ (111)/ZnO:Al₂O₃ (001)/MgO(100)-Substrat aufgebracht, gesputterten ZnO:Al₂O₃-Schicht ist in Abb. 6.4 zu sehen. Neben den Substrat-Reflexen von MgO, ZnO:Al₂O₃ und BaTiO₃ zeigen sich keine weiteren Reflexe. Das heisst, dass die obere ZnO:Al₂O₃-Schicht ebenfalls *c*-Achsen-texturiert aufgewachsen ist. Die kristalline Struktur der oberen Schicht wurde durch XRD-Messungen in der *Thin-Film*-Geometrie bestätigt. Die Halbwertsbreite der ZnO(002)- und ZnO(004)-Reflexe hat sich nicht vergrößert.

Somit wächst ZnO:Al₂O₃ sowohl auf einkristallinem MgO(100) wie auch auf texturiertem BaTiO₃ (111) mit der gleichen, in (001)-Richtung orientierten Textur auf.

6.2 Charakterisierung von mit PLD hergestelltem ZnO

6.2.1 Schichtherstellung

Die im Folgenden charakterisierten ZnO-Filme wurden in der Gruppe von M. Lorenz an der Universität Leipzig mittels PLD hergestellt. Die 730 und 900 nm dicken ZnO-Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 650 °C auf Al₂O₃-Substraten (*a-cut*) abgeschieden.

Die elektrische Leitfähigkeit erhalten die ZnO-Schichten durch eine Al-Dotierung. Anders als bei den gesputterten ZnO-Schichten (Kap. 6.1) wird die Dotierung hier nicht explizit durch Verwendung eines dotierten Targets vorgenommen. Es wird ein reines ZnO-Target für die Deposition verwendet. Stattdessen erfolgt während der Deposition eine Diffusion von Aluminium aus dem Al₂O₃-Substrat in die aufwachsende ZnO-Schicht.

Mit SNMS (Sekundär Neutralteilchen Massenspektrometrie) wurden die ZnO-Schichten auf Al₂O₃ mit solchen auf MgO-gepuffertem Al₂O₃ verglichen. So wurde verifiziert, dass die Al-Konzentration in den ZnO:Al-Schichten tatsächlich durch Diffusion aus dem Substrat hervorgerufen wird. Ohne die MgO-Diffusionsbarriere liegt die Al-Konzentration im ppm-Bereich. Das führt zu einer Ladungsträgerdichte von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Mit MgO-Pufferschicht liegt die Ladungsträgerkonzentration unterhalb von $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Das ist die Auflösungsgrenze für die Hall-Messungen, mit denen die Ladungsträgerkonzentrationen bestimmt wurden.

6.2.2 Strukturelle Charakterisierung

RBS Analyse

Die Simulation der gemessenen RBS-Spektren weist innerhalb der Messgenauigkeit auch bei den mit PLD abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten ein korrektes stoichiometrisches Verhältnis von Zn:O von 1:1 nach. Die Al-Konzentration ist wiederum zu gering, um einen Nachweis mit RBS zu erlauben.

Eine RBS Random- und Channeling-Messung ist in Abb. 6.5 dargestellt. Die Channeling-Messung der ausgerichteten Probe zeigt nach einem Oberflächenpeak eine sehr niedrige Rückstreurrate. Der minimum yield Wert beträgt nur 3 %. Dies zeigt, dass die ZnO:Al-Schicht eine sehr hohe Kristallqualität hat.

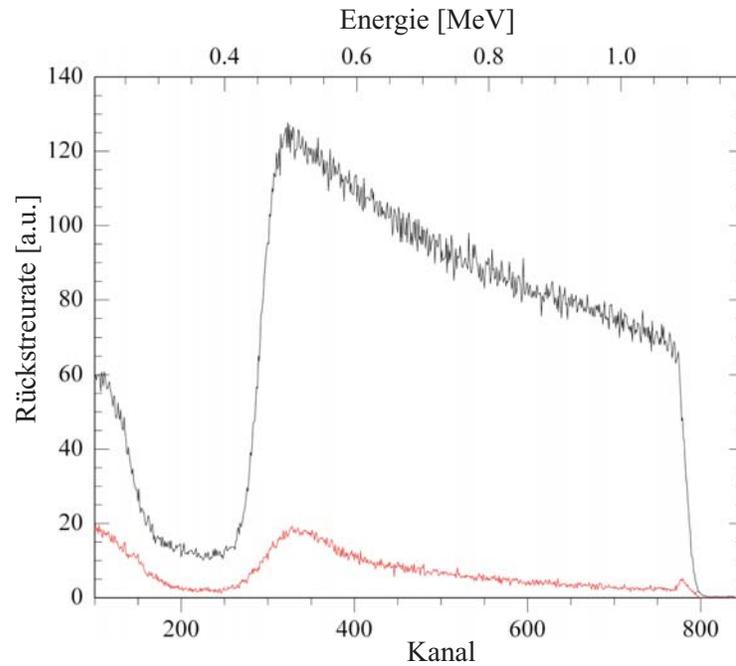


Abbildung 6.5: RBS Random- und Channeling-Spektrum einer 730 nm dicken ZnO:Al Schicht auf Al_2O_3

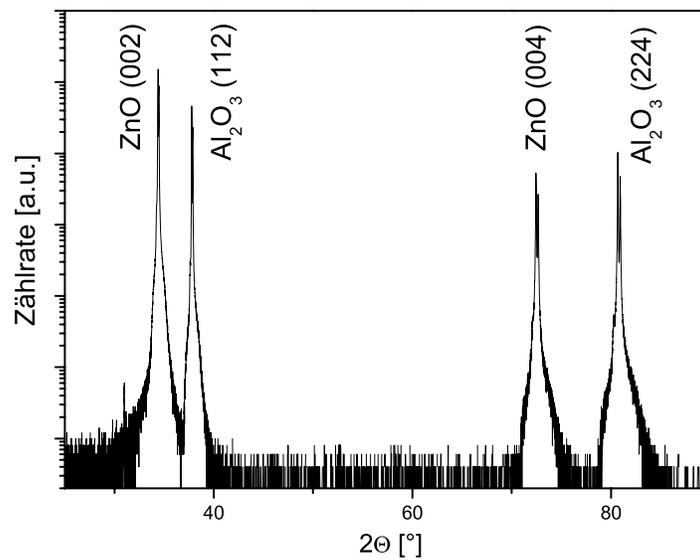


Abbildung 6.6: XRD-Bild einer 730 nm dicken ZnO:Al-Schicht auf Al_2O_3

XRD Analyse

Das XRD-Bild eines $\theta - 2\theta$ -Scans der oben betrachteten ZnO:Al-Schicht auf Al_2O_3 ist in Abb. 6.6 dargestellt. Neben den Substrat-Reflexen sind nur noch der (002) und (004)-Reflex von ZnO zu sehen.

Im Unterschied zu den gesputterten ZnO-Schichten auf MgO und BaTiO_3 ist die Halbwertsbreite der Rockingkurve des ZnO(002)-Reflexes viel geringer. Für die abgebildete 730 nm dicke Schicht beträgt die Halbwertsbreite nur 0.153° und für die 900 nm dicke Schicht 0.199° . Somit wird die bereits mit der RBS-Channeling-Messung festgestellte sehr gute kristalline Ausrichtung der Schicht von den XRD-Messungen bestätigt.

AFM Analyse

Mit dem Rasterkraftmikroskop wurde die Oberflächenrauigkeit der ZnO:Al-Schichten auf Al_2O_3 -Substraten untersucht.

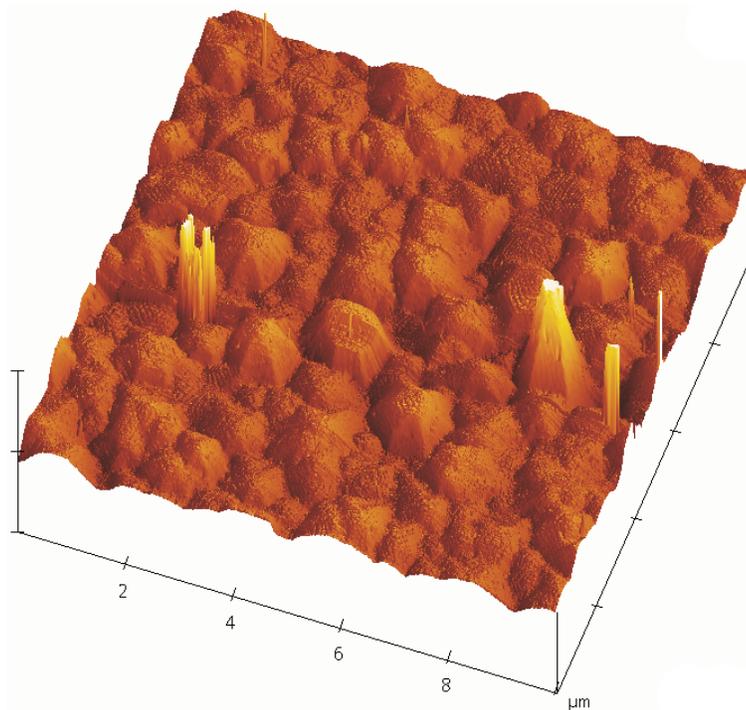


Abbildung 6.7: AFM-Aufnahme einer 900 nm dicken ZnO:Al-Schicht auf Al_2O_3 (Unterteilung der z-Achse: 40 nm)

Abb. 6.7 zeigt eine AFM-Aufnahme einer 900 nm dicken ZnO:Al-Schicht, die mittels PLD auf ein Al_2O_3 -Substrat aufgewachsen wurde. Deutlich zu

erkennen ist eine Inselbildung an der Oberfläche. Die Inseln haben die Form einer Pyramide mit sechseckiger Grundfläche. In vollständiger Pyramidenform sind nur wenige Inseln ausgeprägt. Die Inseln wachsen zur Spitze der Pyramide hin rund zusammen. So entsteht das Bild eines Pyramidenstumpfes, der mit einem „Plateau“ mit sehr großem Krümmungsradius abschliesst.

6.2.3 Optische Charakterisierung

Mit Hilfe von M-Linien-Spektroskopie wurde der Brechungsindex der ZnO:Al-Schichten bestimmt. Für TM-Moden zeigen die mit PLD gewachsenen Schichten einen Brechungsindex von $n = 2.007$. Da die Schichten epitaktisch mit der c -Achse senkrecht zur Substratoberfläche aufgewachsen sind, entspricht dies dem ausserordentlichen Brechungsindex n_e . Der gemessene Brechungsindex für ZnO:Al-Schichten liegt nahe bei dem Literaturwert $n_e = 2.0147$ für Bulk-ZnO-Kristalle [37]. Der niedrigere ordentliche Brechungsindex n_o des doppelbrechenden ZnO konnte mit dem Rutilprisma nicht ermittelt werden, da die Moden ausserhalb des Drehbereiches des Goniometers liegen.

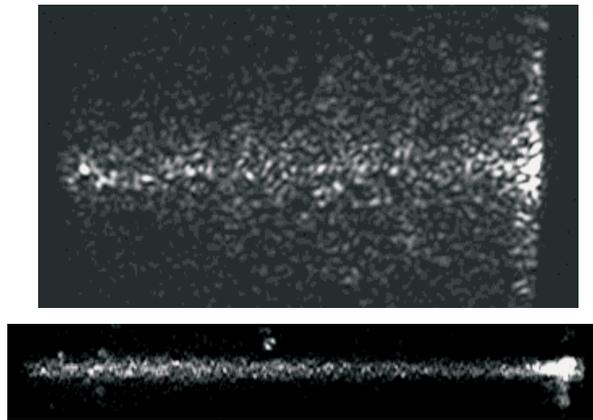


Abbildung 6.8: CCD-Kamera-Bild von geführten Lichtwellenleitermoden in ZnO:Al auf Al_2O_3 (oben) im Vergleich zu BaTiO_3 auf MgO (unten)

Wie in Abb. 6.9 zu sehen ist, ist die Dämpfung der unterschiedlichen Wellenleitermoden stark von dem Modenindex abhängig. Niedrig indizierte Moden wie TM_0 und TM_1 weisen eine sehr geringe Dämpfung von 2 dB/cm und weniger auf. Für höher indizierte Moden steigt der Dämpfungskoeffizient α sehr stark an. Für den in Abb. 6.9 betrachteten Film mit $\alpha_{\text{TM}_1} < 2\text{dB/cm}$ steigt der Dämpfungskoeffizient der folgenden TM_2 -Mode bereits auf fast 14 dB/cm an.

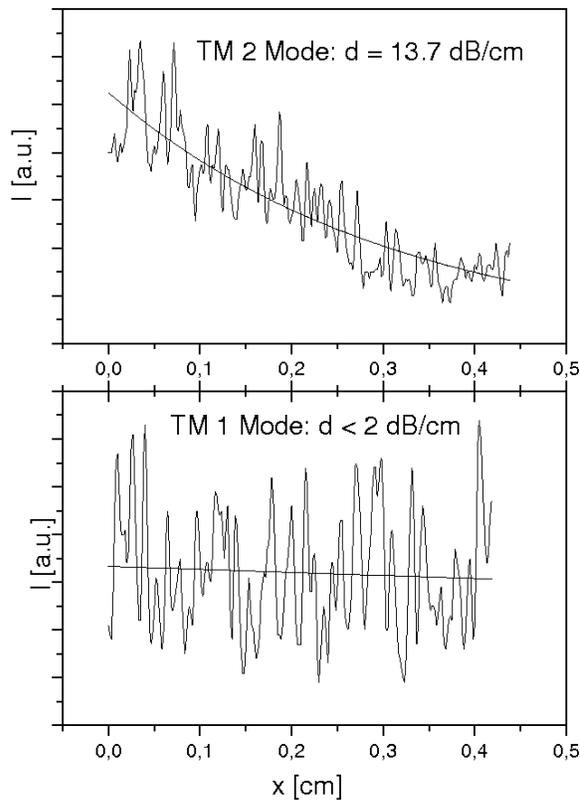


Abbildung 6.9: Dämpfung von Wellenleitermoden in ZnO:Al auf Al_2O_3

Dieses Verhalten ist begründet durch die modenabhängige Feldverteilung im Wellenleiter. Mit steigendem Modenindex befindet sich ein immer größerer Anteil des geführten Feldes in den Randbereichen des Wellenleiters, also hier in der Nähe der ZnO:Al-Schichtoberfläche und der Grenzfläche zum Substrat. Somit bekommt die raue Wellenleiteroberfläche immer größeren Einfluss, je höher der Modenindex ist. Dies führt zu einer starken Streuung an der rauen Oberfläche und so zu einem hohen Dämpfungskoeffizienten.

Die geführten Wellenleitermoden der ZnO:Al $_2$ O $_3$ -Schicht sind in der Aufsicht auf die Probe trotz der geringen Dämpfung für niedrig indizierte Moden nicht so stark gebündelt wie die von z.B. BaTiO $_3$. Abb. 6.8 zeigt je ein Beispiel für die typische Modenführung in den Systemen ZnO:Al/Al $_2$ O $_3$ (oben)

und BaTiO₃/MgO (unten) nach Lichteinkopplung (linke Seite) über ein Prisma.

In BaTiO₃-Schichten auf MgO pflanzt sich das über das Prisma eingekoppelte Laserlicht ($\varnothing \approx 1$ mm) entsprechend der Einkoppelrichtung linear in einem Bereich desselben Durchmessers fort. In den hier betrachteten ZnO:Al-Schichten ist hingegen eine deutliche Streuung des geführten Lichts in Bereiche senkrecht zur Ausbreitungsrichtung zu beobachten. Dies ist durch die hohe Oberflächenrauigkeit der Schicht zu erklären. Die trotzdem sehr geringe Dämpfung niedrig indizierter Moden zeigt, dass der durch Absorption im ZnO:Al bedingte Anteil der Dämpfung deutlich geringer ist. In BaTiO₃-Schichten auf z.B. MgO ist der Absorptionsanteil größer. Das wird aber durch die deutlich geringere Streuung an den Schichtgrenzflächen ausgeglichen, so dass die resultierende Dämpfung durch Absorption und Streuung wieder ähnlich gering ist.

6.3 BaTiO₃-Schichten auf gesputtertem ZnO

Die in Kap. 6.1 beschriebenen ZnO:Al₂O₃-Schichten werden hier im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit als transparente Elektroden für elektrooptische Anwendungen untersucht.

6.3.1 Strukturelle Charakterisierung

Um die Eignung von ZnO:Al₂O₃ als untere Elektrode zu untersuchen, wurden 300 und 600 nm dicke ZnO:Al₂O₃-Schichten auf MgO(100)-Substrate aufgesputtert. Diese mit *c*-Achsen-orientierten (Kap. 6.1) ZnO:Al₂O₃-Schichten versehenen MgO-Substrate wurden dann als ZnO:Al₂O₃/MgO-Substrate für die Deposition von BaTiO₃ mittels PLD verwendet.

Während der Deposition der im Folgenden charakterisierten BaTiO₃-Schichten wurde die Substrattemperatur von 650 auf 470 °C abgesenkt. Diese Technik wurde bereits in Kap. 4.2.2 beschrieben. Die ZnO:Al₂O₃-Pufferschicht macht den Einsatz dieser Technik notwendig. ZnO zeigt eine deutlich niedrigere thermische Ausdehnung als BaTiO₃ und MgO. In Richtung der *a*-Achse ist die thermische Ausdehnung von ZnO im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C vergleichbar mit derjenigen von Al₂O₃. Eine Deposition von mindestens 1 μm dicken BaTiO₃-Schichten auf ZnO:Al₂O₃/MgO ist nur bei konstanten Substrattemperaturen von $T_{\text{Sub}} \leq 620$ °C möglich. Bei höheren Temperaturen setzt beim Abkühlen auf Raumtemperatur nach der Deposition Rissbildung ein. Wenn die Substrattemperatur 620 °C oder weniger beträgt, leidet – wie weiter unten beschrieben – die Schichtqualität.

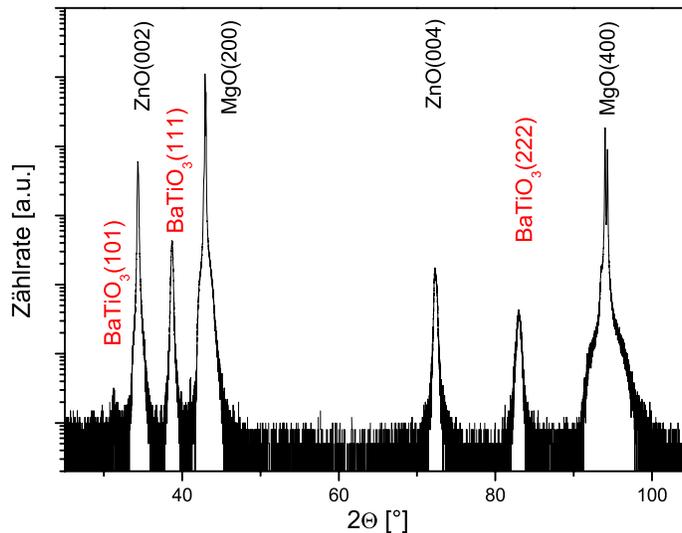


Abbildung 6.10: XRD-Bild einer 1 μm dicken BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al₂O₃/MgO

XRD-Untersuchungen zeigen, dass BaTiO₃ auf diesen ZnO:Al₂O₃/MgO-Substraten vorzugsweise in (111)-Richtung aufwächst (pseudokubisch indiziert). Dies steht ganz im Gegensatz zu dem Wachstum von BaTiO₃ auf allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Substraten. Dort wächst BaTiO₃, sobald die Substrattemperatur hoch genug ist für ein epitaktisches oder texturiertes Wachstum, in (001)- oder (100)-Richtung auf. (111)-orientiertes Wachstum wurde – ausser in Bereichen polykristallinen Wachstums – nicht beobachtet.

Abb. 6.10 zeigt einen θ - 2θ -Scan einer 1 μm dicken BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al₂O₃/MgO. Neben den Substrat-Reflexen sind intensive Reflexe von BaTiO₃ (111) und BaTiO₃ (222) zu sehen. Aus diesen Reflexen wurde der Gitterparameter zu $a = 4.027 \text{ \AA}$ berechnet.

Mit ganz geringer Zählrate wird in dieser Messung auch der BaTiO₃ (101)-Reflex detektiert. Im Vergleich zu dem BaTiO₃ (111)-Reflex ist dieser aber vernachlässigbar klein. In der JCPDS-Datenbank [13] wird das Flächenverhältnis von (111)- zu (101)-Reflex für BaTiO₃-Pulver mit 0.46 angegeben. In Abb. 6.11 und Abb. 6.12 sind die betreffenden Peaks aus Abb. 6.10 vergrößert dargestellt. Durch das Anpassen einer Gauss-Kurve an die gemessenen Peaks wurde jeweils die Fläche unter den Reflexen bestimmt. Hier

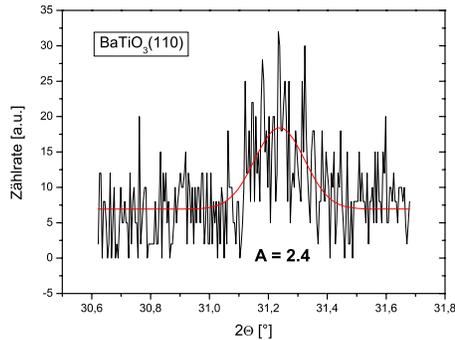


Abbildung 6.11: (110)-Reflex der BaTiO₃-Schicht aus Abb. 6.10

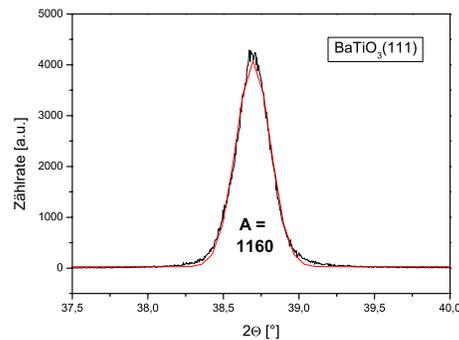


Abbildung 6.12: (111)-Reflex der BaTiO₃-Schicht aus Abb. 6.10

berechnet sich das Verhältnis von (111)- zu (101)-Reflex zu 480. Insofern weist die hier betrachtete Schicht eine reine (111)-Orientierung auf.

Die Halbwertsbreite der Rockingkurve des BaTiO₃ (111)-Reflexes beträgt 0.679°. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve der obersten Substratschicht (ZnO:Al₂O₃) liegt bei 0.861° (Kap. 6.1.2). Damit ist die Kristallqualität der BaTiO₃-Schicht hinsichtlich der Verkippung der Domänen um die Orientierungsrichtung der Schicht sogar etwas besser als das Substrat. Es ist nicht möglich, dünne Schichten mit einem deutlich geringeren Grad an Verkippungen als dem des verwendeten Substrats aufzuwachsen. Das heisst, dass es hier gelungen ist, BaTiO₃-Schichten maximaler Kristallqualität auf die ZnO:Al₂O₃/MgO-Substrate aufzuwachsen.

BaTiO₃-Schichten, die bei konstanter, geringerer Temperatur aufgewachsen werden, weisen keine reine (111)-Orientierung mehr auf. Abb. 6.13 zeigt die XRD-Bilder zweier BaTiO₃-Schichten, die bei 570 und 620 °C hergestellt wurden.

Es ist zu sehen, dass sich mit sinkender Wachstumstemperatur zunehmend Bereiche mit anderen Kristallorientierungen bilden. Dies geschieht auf Kosten der in (111)-Richtung orientierten Bereiche, deren Röntgenreflexe an Intensität verlieren. Bei 620 °C Depositionstemperatur gewinnt der BaTiO₃ (101)-Reflex an Intensität und der BaTiO₃ (202)-Reflex beginnt sich auszubilden. Verringert man die Substrattemperatur weiter auf 570 °C, werden die Reflexe einer weiteren Kristallrichtung (112) des BaTiO₃ im Diffraktogramm sichtbar.

Desweiteren verringert sich mit der Wachstumstemperatur auch die Kri-

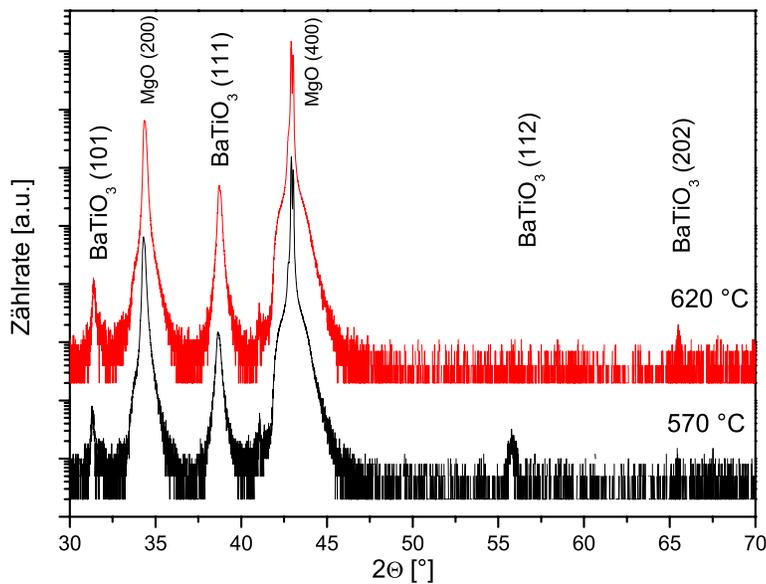


Abbildung 6.13: XRD-Bilder von BaTiO₃ auf ZnO:Al₂O₃/Mg, abgeschieden bei 570 °C und 620 °C

stallqualität der (111)-orientierten Bereiche. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve des BaTiO₃ (111)-Reflexes steigt ausgehend von den oben genannten 0.679° kontinuierlich an. Bei 620 °C Substrattemperatur beträgt sie schon 1.12°, und bei 570 °C erhöht sich ihr Wert auf FWHM $\omega = 1.67^\circ$. Bei diesen Werten für die Rockingkurve des BaTiO₃ (111)-Reflexes kann man nicht mehr von einer gut texturierten Schicht sprechen.

Zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit wurden AFM-Messungen durchgeführt. Auf einer Fläche von 60 μm^2 wurde für die mittlere Rauigkeit einer 1 μm dicken BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al₂O₃/MgO ein Wert von 3.66 nm rms gemessen.

6.3.2 Optische Charakterisierung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung der BaTiO₃-Schichten auf ZnO:Al₂O₃/MgO mit dem Prismenkopplermessplatz dargestellt.

Abb. 6.14 zeigt das M-Linien-Spektrum einer 1 μm dicken BaTiO₃-Schicht, die im Substrattemperaturbereich von 650 °C < T_{Sub} < 470 °C (während der Deposition durchlaufen) hergestellt wurde. Aus den Positionen der TE-

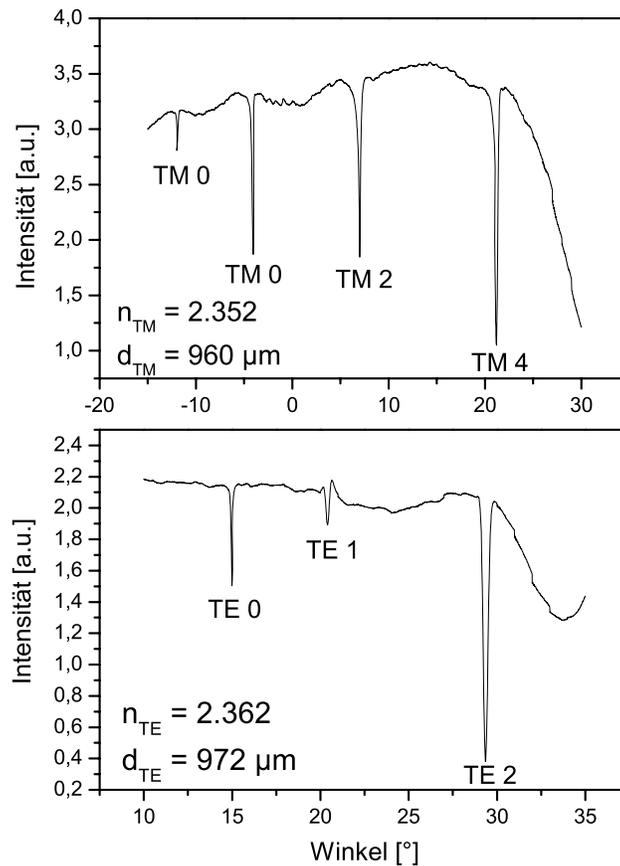


Abbildung 6.14: M-Linien-Spektrum einer $1 \mu\text{m}$ dicken BaTiO_3 -Schicht auf $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$

und TM-Moden wurden die Brechungsindizes der BaTiO_3 -Schicht und deren Schichtdicke bestimmt.

Der Brechungsindex für TE-Moden beträgt $n_{TE} = 2.362$ und für TM-Moden wurde $n_{TM} = 2.352$ ermittelt. Mit $\Delta n = n_{TM} - n_{TE} = -0.010$ zeigen die BaTiO_3 -Schichten auf $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ eine negative Doppelbrechung, wie es für c -Achsen-orientierte BaTiO_3 -Schichten auch erwartet wird. Bedingt durch das lediglich texturierte, nicht aber epitaktische Wachstum der BaTiO_3 -Schicht auf $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ist die Doppelbrechung geringer als für BaTiO_3 -Schichten direkt auf MgO ($\Delta n = -0.031$) oder auf KTaO_3 ($\Delta n = -0.057$).

Der maximale Wert für die Doppelbrechung, der an BaTiO_3 -Schichten

auf ZnO:Al₂O₃/MgO gemessen wurde, beträgt $\Delta n = -0.013$. Dieser Wert bietet eine gute Ausgangsbasis für elektrooptische Anwendungen.

Abb. 6.15 zeigt die CCD-Aufnahme einer 1 μm dicken BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al₂O₃/MgO zur Bestimmung des Dämpfungskoeffizienten der Schicht.

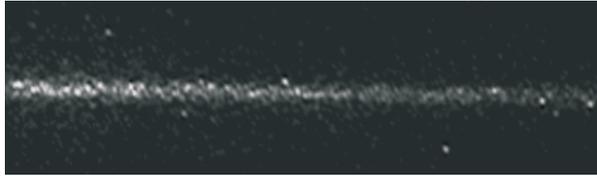


Abbildung 6.15: CCD-Aufnahme der TE₀ Mode einer 1 μm dicken BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al₂O₃/MgO zur Dämpfungsmessung

Deutlich zu erkennen ist die geringe Streuung des geführten Lichts senkrecht zur Ausbreitungsrichtung verglichen mit der Lichtführung in den mit PLD hergestellten ZnO-Schichten (vgl. Abb. 6.8). Die Dämpfungskoeffizienten der niedrig indizierten Moden liegen bei 5 dB/cm. Mit steigendem Modenindex wird auch die Dämpfung der geführten Mode größer, da die Oberflächenrauigkeit aufgrund der Feldverteilung im Wellenleiterquerschnitt stärker ins Gewicht fällt.

6.4 BaTiO₃-Schichten auf mit PLD hergestelltem ZnO

Die epitaktischen ZnO-Schichten auf Al₂O₃-Substraten, die in Kap. 6.2 charakterisiert wurden, bilden die Basis für die im Folgenden beschriebenen BaTiO₃-Schichten. Auf diesen ZnO:Al/Al₂O₃-Substraten wurden mittels PLD BaTiO₃-Schichten deponiert, und im Hinblick auf elektrooptische Anwendungen charakterisiert.

6.4.1 Strukturelle Charakterisierung

XRD Analyse

XRD Messungen zeigen, dass das Temperaturfenster für *c*-Achsen-orientiertes Wachstum von BaTiO₃ auf ZnO:Al/Al₂O₃ von 650 bis 730 °C reicht. Befindet sich die Depositionstemperatur für mit PLD hergestelltes BaTiO₃ in diesem Bereich, so zeigen XRD-Messungen an den aufgewachsenen Schichten neben den Substratreflexen ausschließlich die (001)-Reflexe des BaTiO₃.

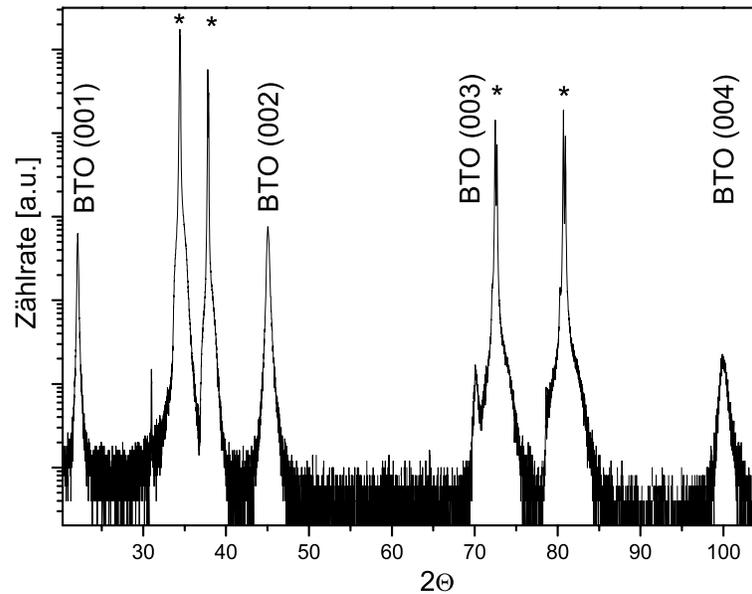


Abbildung 6.16: XRD-Bild einer bei 690 °C aufgewachsenen BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al/Al₂O₃ (Substratreflexe mit * markiert)

Das XRD-Bild einer *c*-Achsen-orientierten BaTiO₃-Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 690 °C auf ZnO:Al/Al₂O₃ aufgewachsen wurde, ist in Abb. 6.16 dargestellt. Bei 31.0° ist der schmale ZnO(002)-Reflex der Cu-K_β-Linie zu sehen. Der Gitterparameter des BaTiO₃ beträgt in dieser Schicht $c = 4.023 \text{ \AA}$.

Mit einer Laserfrequenz von $\nu = 10 \text{ Hz}$ für die Deposition von BaTiO₃ wurden auf vielen anderen Substraten sehr gute Ergebnisse erzielt. Hier führt diese Frequenz nicht zu optimalen Ergebnissen. Eine Reihe von BaTiO₃-Schichten wurde auf ZnO:Al/Al₂O₃ mit unterschiedlicher Laserfrequenz, sonst aber gleichen Prozessparametern hergestellt. Es zeigt sich, dass mit wachsender Laserfrequenz die Kristallqualität der abgeschiedenen BaTiO₃-Schichten abnimmt. Die besten BaTiO₃-Schichten wurden mit einer Laserfrequenz von $\nu = 2 \text{ Hz}$ hergestellt. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve des BaTiO₃ (002)-Reflexes dieser Schichten beträgt 0.98°. Mit steigender Laserfrequenz verbreitert sich die Rockingkurve stetig. Für 10 Hz beträgt sie bereits 1.52° und für 20 Hz sogar 2.4°.

Das reine *c*-Achsen-orientierte Wachstum setzt sich auch fort, wenn die

Substrattemperatur während der Ablation abgesenkt wird. Voraussetzung dafür ist eine genügend hohe Substrattemperatur zu Beginn der Deposition. Beträgt T_{Sub} zu diesem Zeitpunkt mindestens 650 °C, so findet reines c -Achsen-orientiertes Wachstum von BaTiO₃ statt, auch wenn die Substrattemperatur während der Schichtdeposition auf einen Endwert von bis zu 470 °C abgesenkt wird.

Weicht die Depositionstemperatur der BaTiO₃-Schicht entweder nach oben oder nach unten von dem Bereich des c -Achsen-orientierten Wachstums (650 - 730 °C) ab, so findet auch Kristallwachstum in (101)-Richtung statt.

AFM Analyse

Die schon bei den ZnO:Al/Al₂O₃-Substraten festgestellte hohe Oberflächenrauigkeit und das dort beobachtete Inselwachstum findet sich auch an der Oberfläche von darauf abgeschiedenen BaTiO₃-Schichten wieder.

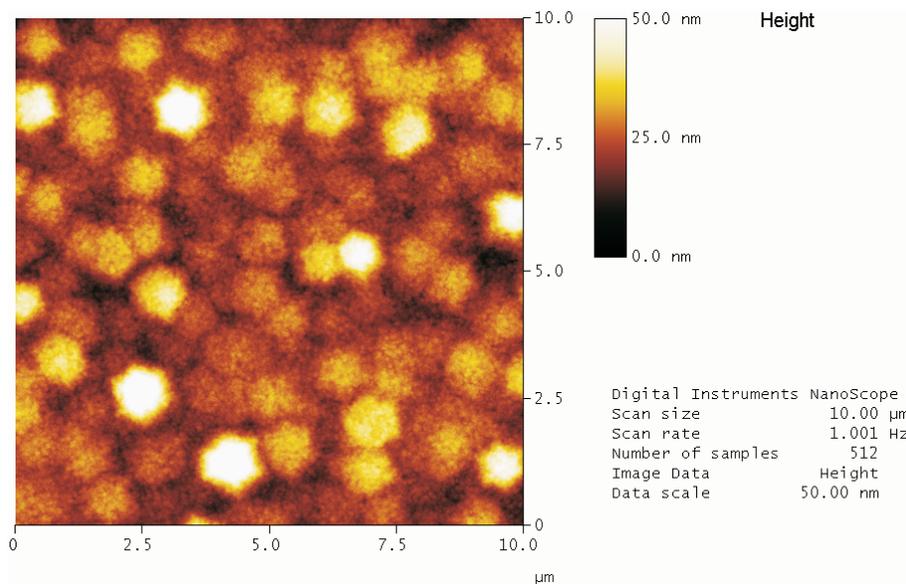


Abbildung 6.17: AFM-Aufnahme einer 750 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al/Al₂O₃

Eine AFM-Aufnahme einer 750 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al/Al₂O₃ ist in Abb. 6.17 dargestellt. Der peak-to-valley-Wert auf der abgebildeten Fläche von 100 µm² beträgt 87 nm.

Mit PLD hergestellte BTO-Schichten wachsen auf glatten Substraten mit einer sehr geringen Oberflächenrauigkeit auf. Eine 1 µm dicke BaTiO₃-Schicht auf einem MgO-Substrat zeigt beispielsweise eine rms-Rauigkeit von

1.1 nm bei einer peak-to-valley-Rauigkeit von 5.2 nm [6]. Hier wurden die BaTiO₃-Schichten aber auf ZnO:Al-Schichten abgeschieden, die eine peak-to-valley-Rauigkeit von mehr als 100 nm zwischen hochgewachsenen Inseln und der Umgebung aufweisen. Die sechseckige Grundfläche der Inseln hat einen durchschnittlichen Durchmesser von $d \approx 1 \mu\text{m}$. Genau diese Oberflächenstruktur des Substrats wird auch von den darauf abgeschiedenen BaTiO₃-Schichten widergespiegelt. In Abb. 6.17 sind diese Substratstrukturen selbst nach Wachstum einer 750 nm BaTiO₃-Schicht noch sehr deutlich zu erkennen. Die peak-to-valley-Rauigkeit beträgt immer noch fast 90 nm.

Auf einer kleineren Skala zeigen die Schichten eine sehr geringe Rauigkeit. Ein AFM-Scan einer $3 \mu\text{m}^2$ großen Fläche, die benachbarte Inseln ähnlicher Höhe einschließt, ergibt eine rms-Rauigkeit von nur 1.929 nm und einen peak-to-valley-Wert von 14.0 nm. Somit wächst das BaTiO₃ sehr glatt auf, nur wird die Inselstruktur des Substrats mit dem sehr großen peak-to-valley-Wert in der Größenordnung von 100 nm von der BaTiO₃-Schicht übernommen.

Auch durch die Deposition verschiedener Zwischenschichten konnten die Zwischenräume zwischen den hohen Inseln der ZnO:Al-Oberfläche nicht aufgefüllt werden. Dies wurde mit amorphen BaTiO₃-Schichten sowie amorphen wie polykristallinen Schichten aus MgO und Al₂O₃ versucht. Doch unabhängig von Dicke und Material der Zwischenschicht findet sich die Inselstruktur der ZnO:Al-Schicht an der Oberfläche der BaTiO₃-Schicht wieder.

6.4.2 Optische Charakterisierung

Dämpfungsmessungen

Angesichts der sehr großen Oberflächenrauigkeit der BaTiO₃-Schicht werden erstaunlich gute Dämpfungswerte für die niedrig indizierten Moden erreicht. Der Dämpfungskoeffizient der TE₀- und TM₀-Mode einer $1 \mu\text{m}$ dicken BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al/Al₂O₃ beträgt lediglich 8,3 dB/cm. Das CCD-Kamerabild, aus dem dieser Wert ermittelt wurde, ist in Abb. 6.18 dargestellt.

Zu erkennen ist – wie schon bei der Wellenleitung in der ZnO:Al-Schicht selbst – die nicht zu vernachlässigende Streuung transversal zur Ausbreitungsrichtung der Mode.

Mit zunehmender Größe des Einkoppelwinkels zwischen der Schichtoberfläche und dem einfallenden Laserstrahl nimmt die Dämpfung stark zu. Dieses Verhalten wird generell in BaTiO₃-Schichten beobachtet und wurde weiter oben bereits auf die Feldverteilung im Wellenleiter und die Oberflächenrauigkeit zurückgeführt.

Koppelt man Licht unter noch größerem Winkel in das BaTiO₃/ZnO:Al/Al₂O₃-Schichtsystem ein, so zeigen sich weitere Moden im M-Linien-Spektrum.

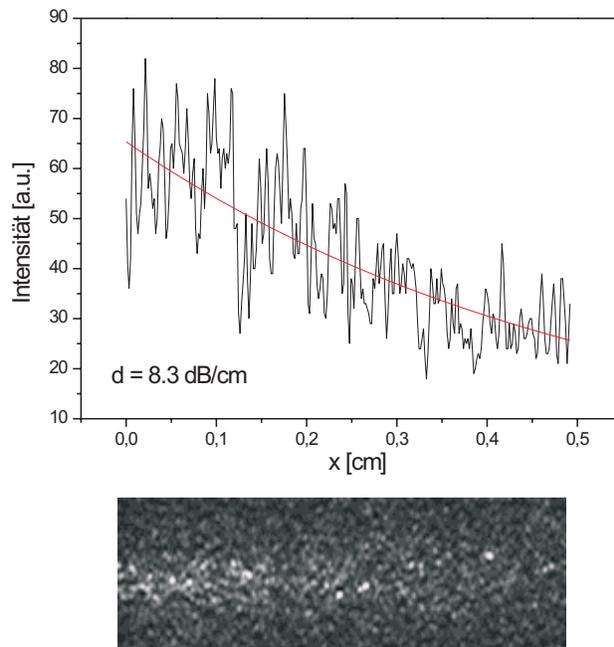


Abbildung 6.18: Dämpfungsmessung an der TE₀-Mode einer 1 μm dicken BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al/Al₂O₃ und CCD-Kameraaufnahme der Mode

Dies wird im Folgenden am Beispiel einer 470 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf 900 nm ZnO/Al₂O₃ gezeigt.

Nach Gl. 2.6 beträgt die Anzahl der geführten Moden in der BaTiO₃-Schicht 2 TE-Moden und 2 TM-Moden (nach einer analogen Gleichung für TM-polarisierte Wellen). Diese 4 Moden sind in einem Schichtsystem mit den oben beschriebenen Schichtdicken auch zu beobachten. Die TM₁-Mode ist mit 28.9 dB/cm wie erwartet stärker gedämpft als die TM₀-Mode mit 20.1 dB/cm. Erhöht man den Einkoppelwinkel über den der TM₁-Mode weiter hinaus, zeigen sich 3 weitere Moden im M-Linienspektrum. Alle TM-Moden der Schicht sind in Abb. 6.19 dargestellt.

Der Übergang von der TM₁- zu der TM₂-Mode zeigt einen Bruch in der Erfahrung, dass mit steigendem Modenindex auch die Dämpfung der Mode zunimmt. Erklären lässt sich dieses Verhalten mit der Feldverteilung der geführten Lichtwelle in den Schichten.

Die Moden TM₀ und TM₁ sind reine BaTiO₃-Moden. Ihre Feldverteilung ist in Abb. 6.20 oben dargestellt. Die Moden TM₂ bis TM₄ (Abb. 6.20 unten) hingegen breiten sich sowohl in der BaTiO₃- als auch in der ZnO:Al-Schicht

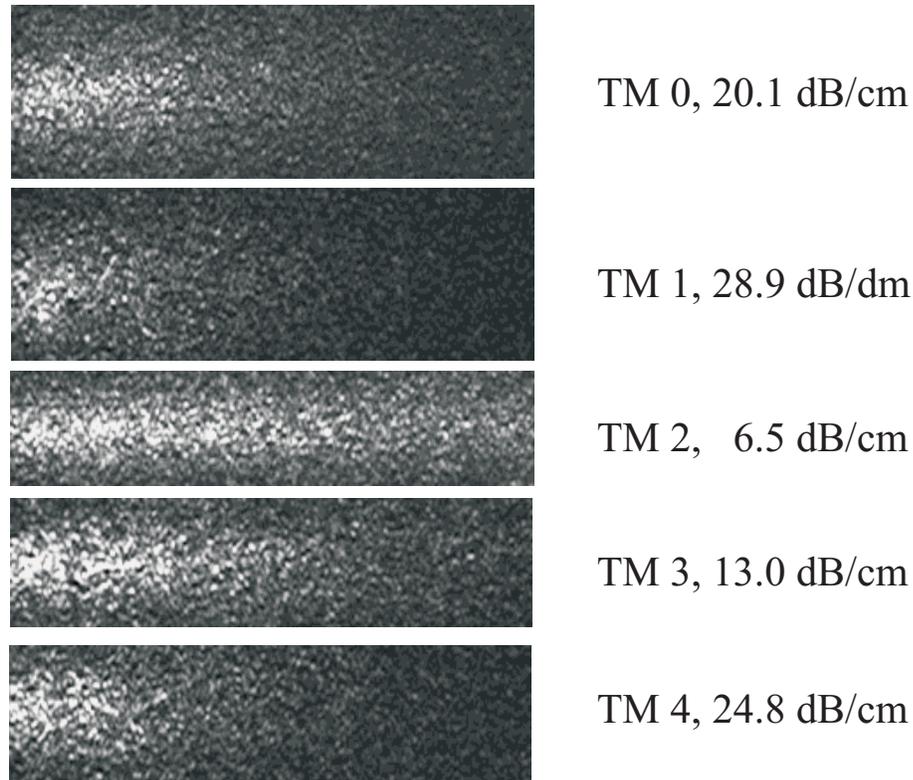


Abbildung 6.19: CCD-Kameraaufnahmen der 5 TM-Moden eines 470 nm BaTiO₃/900 nm ZnO:Al/Al₂O₃-Schichtsystems

aus. Der größte Teil ihrer Intensität wird in der ZnO:Al-Schicht geführt.

Aus Abb. 6.20 unten ist auch ersichtlich, warum die TE 2-Mode eine so geringe Dämpfung zeigt. Das breite Maximum der Intensitätsverteilung (Quadrat der in Abb. 6.20 dargestellten Kurven) liegt im Zentrum der ZnO:Al-Schicht. Im Bereich der rauen Grenzfläche zu der BaTiO₃-Schicht wird nur ein geringer Intensitätsanteil geführt. Desweiteren reduziert sich in dieser Schichtkonfiguration die streuende Wirkung der rauen oberen Grenzfläche der ZnO:Al-Schicht. Denn der dort vorhandene Brechungsindexsprung beträgt jetzt nur noch $|\Delta n| = |n_{\text{ZnO:Al}} - n_{\text{BaTiO}_3}| \approx 2.32 - 2 = 0.32$ statt 1.32 an der Grenzfläche ZnO:Al/Luft, der in Kap. 6.2 mit Ursache für die starke Streuung aus der Schicht heraus war.

Bei dünneren aufgetragenen BaTiO₃-Schichten zeigen die Moden, bei denen die Lichtintensität zum größten Teil in der ZnO:Al-Schicht geführt wird, eine so niedrige Dämpfung ($\alpha < 2$ dB/cm), dass sie die Nachweisgrenze der Messmethode (CCD-Kameraaufnahme) unterschreitet. In Abb. 6.21 sind die ersten zwei dieser „ZnO-Moden“ eines 200 nm BaTiO₃/900 nm

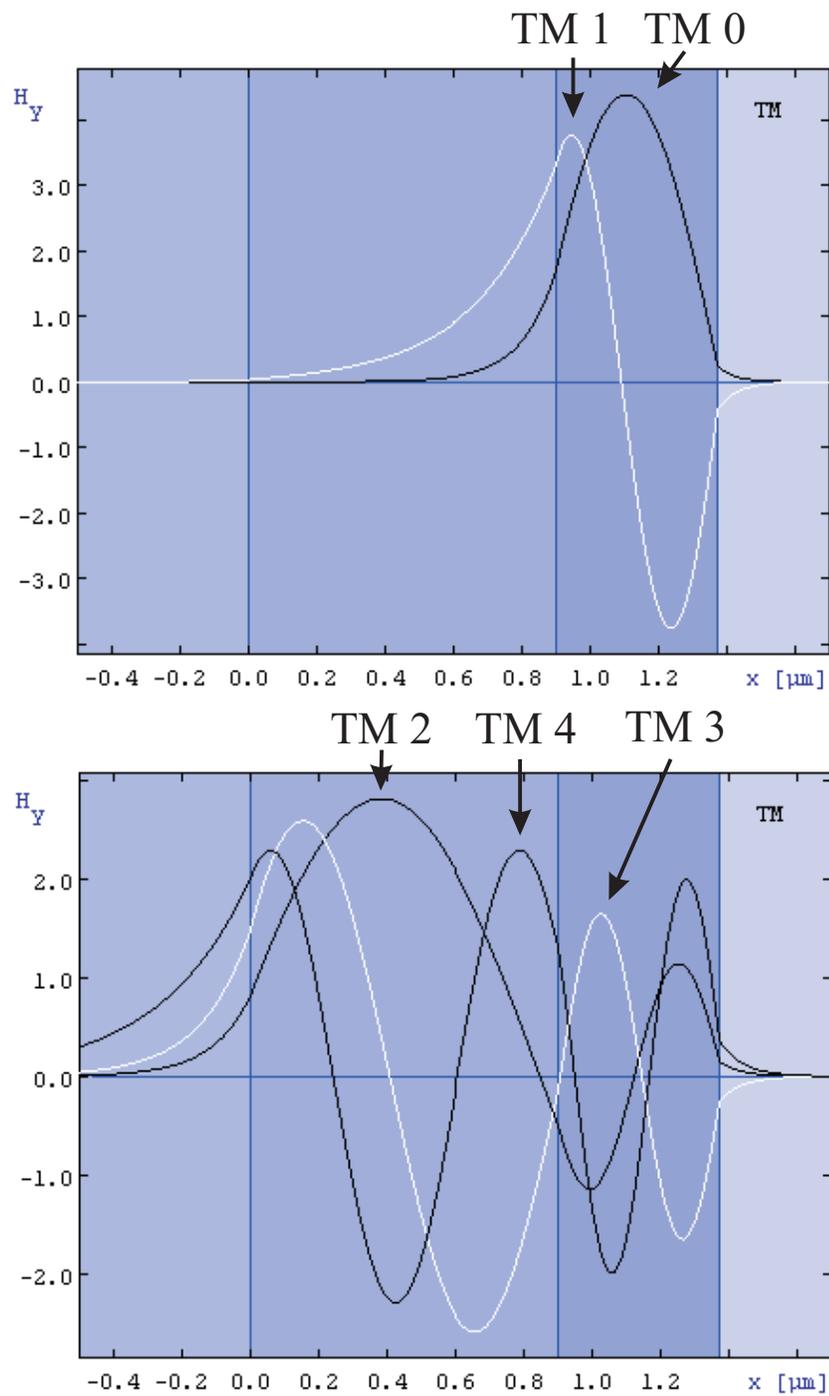


Abbildung 6.20: Feldverteilung der 5 TM-Moden eines 470 nm BaTiO₃/900 nm ZnO:Al/Al₂O₃-Schichtsystems [16]

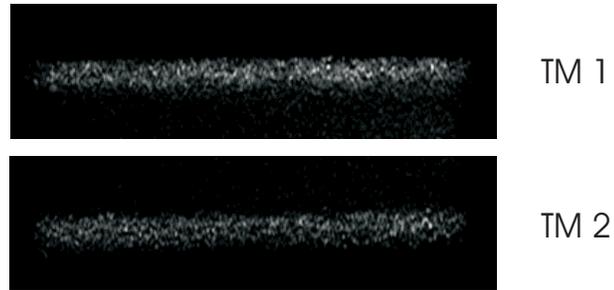


Abbildung 6.21: CCD-Kameraaufnahme von zwei TM-Moden eines 200 nm BaTiO₃/900 nm ZnO:Al/Al₂O₃-Schichtsystems

ZnO:Al/Al₂O₃-Schichtsystems dargestellt.

Messung der Doppelbrechung

Messungen mit dem Prismenkopplermessplatz ergaben für BaTiO₃-Schichten auf mit PLD hergestelltem ZnO:Al auf Al₂O₃ eine geringere Doppelbrechung als für Schichten auf gesputtertem ZnO.

Abb. 6.22 zeigt das M-Linien-Spektrum einer 500 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al/Al₂O₃. Aus den Peak-Positionen berechnet sich eine Doppelbrechung von $\Delta n = -0.006$. Verglichen mit BaTiO₃-Schichten auf gesputtertem ZnO bedeutet das eine Reduzierung der Doppelbrechung um einen Faktor von fast zwei. Eine höhere Doppelbrechung konnte an BaTiO₃-Schichten auf ZnO:Al/Al₂O₃ nicht gemessen werden. Bei sämtlichen Schichten wurde eine, wenn auch geringe, negative Doppelbrechung gemessen. Dies deckt sich mit den Erwartungen für die hauptsächlich *c*-Achsen-orientiert aufgewachsenen BaTiO₃-Filme.

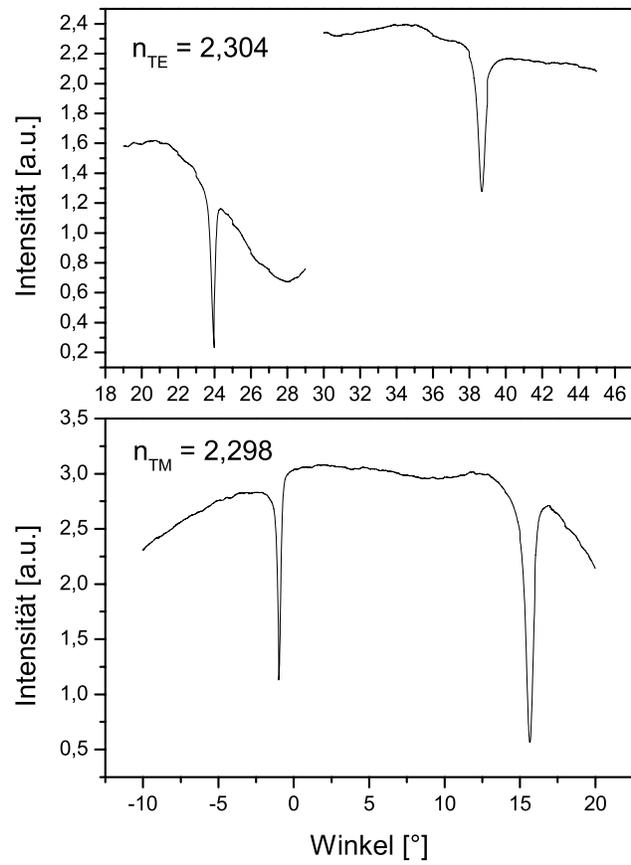


Abbildung 6.22: M-Linien-Spektrum einer 500 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf ZnO:Al/Al₂O₃

Kapitel 7

BaTiO₃/KTaO₃

KTaO₃ hat eine kubische Perowskitstruktur mit einem Gitterparameter von $a = 3.989 \text{ \AA}$ [33]. Damit bringt KTaO₃ ideale strukturelle Voraussetzungen mit sich, um als Substrat für BaTiO₃-Dünnschichten zu fungieren. Die a -Achse des BaTiO₃ hat einen Gitterparameter von $a = 3.992 \text{ \AA}$ (Kap. 2.1.1) und somit haben c -Achsen orientierte BaTiO₃-Schichten eine Gitterfehlanpassung von nur 0.075 % mit dem KTaO₃-Substrat.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der strukturellen und optischen Charakterisierung von BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃(100)-Substraten dargestellt.

7.1 Strukturelle Charakterisierung

7.1.1 XRD Analyse

Aufgrund der nahezu perfekten Gitteranpassung zwischen BaTiO₃ und KTaO₃ ist es möglich, BaTiO₃-Schichten sehr guter Qualität (geringe Verkipfung der einzelnen Domänen und geringe Defektdichte) auf KTaO₃-Substraten aufzuwachsen.

Die BaTiO₃-Schichten wachsen über weite Bereiche der Depositionsparameter c -Achsen-orientiert auf KTaO₃ auf. Dies ergibt sich durch die oben erwähnte perfekte Gitteranpassung zum Substrat in dieser Orientierung. Läge die c -Achse in der Schichtebene (a -Achsen orientiertes Wachstum), so würde die BaTiO₃-Schicht in Richtung der c -Achse eine Gitterfehlanpassung von 1.2 % zum Substrat aufweisen (verglichen mit 0.075 % für c -Achsen orientiertes Wachstum).

In Abb. 7.1 ist das XRD-Bild einer BaTiO₃-Schicht abgebildet, die mittels PLD auf einem KTaO₃-Substrat deponiert wurde. Die Prozessparameter waren 730 °C Substrattemperatur, Laserleistung 1 J/Puls, Laserfrequenz

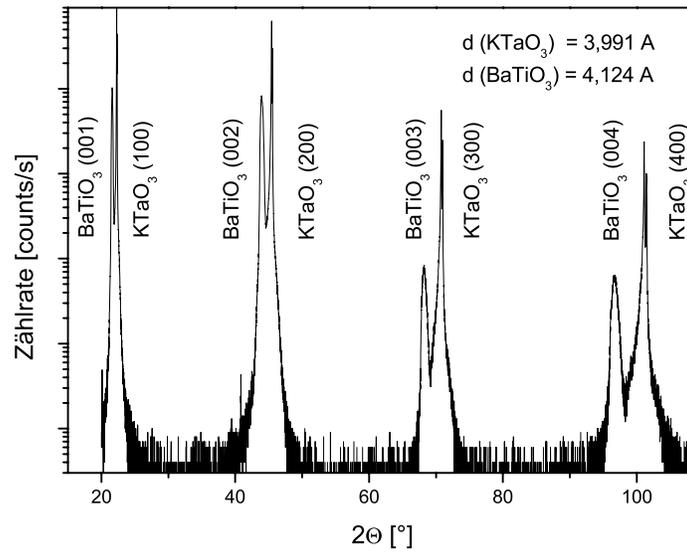


Abbildung 7.1: XRD-Bild einer auf einem KTaO₃-Substrat hergestellten BaTiO₃-Schicht

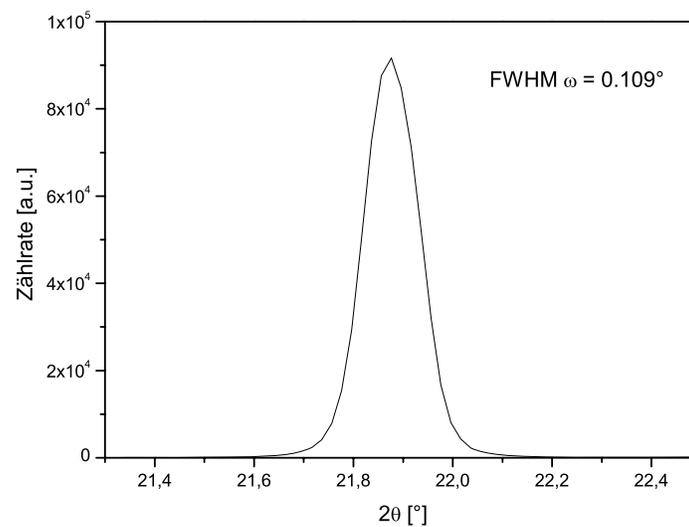


Abbildung 7.2: Rockingkurve des 002-Reflexes der BaTiO₃-Schicht aus Abb. 7.1

10 Hz und ein O₂-Fluss von 10 ml/min, der zu einem Kammerdruck von $2.5 \cdot 10^{-3}$ mbar führte. Mit diesen Parametern wurde eine Ablationszeit von 192 s für eine 1 μm dicke BaTiO₃-Schicht benötigt.

Die Rockingkurve des BaTiO₃ (002)-Reflexes dieser Schicht ist in Abb. 7.2 dargestellt. Die Halbwertsbreite von nur 0.109° spricht für eine sehr gute Ausrichtung der BaTiO₃-Schicht entlang der [001]-Richtung mit nur sehr gering verkippten Domänen.

BaTiO₃-Schichten dieser Qualität konnten in einem Temperaturfenster von 650 bis 730 °C hergestellt werden. Beim Absenken der Substrattemperatur auf 650 °C nimmt die Halbwertsbreite der Rockingkurve lediglich auf 0.139° zu.

Entscheidend für die Qualität der Schichten ist im Fall von BaTiO₃ auf KTaO₃ die Wachstumsrate der Schichten, während der Einfluss der Temperatur in den oben genannten Grenzen gering ist. Die Wachstumsrate der mit PLD hergestellten Schichten kann direkt über die Laserleistung und den Abstand zwischen Target und Substrat gesteuert werden. Mit wachsender Laserleistung und abnehmendem Target-Substrat-Abstand nimmt die Wachstumsrate stetig zu. Desweiteren ist ein Erhöhen der Wachstumsrate durch eine Steigerung der Laserfrequenz möglich. Diese beträgt jedoch bei allen BaTiO₃-Schichten, die auf KTaO₃-Substraten abgeschieden wurden, $\nu = 10$ Hz. Bei dieser Frequenz wurden die besten Ergebnisse erzielt.

| Wachstumsrate [$\text{\AA}/\text{Puls}$] | c [\AA] | FWHM ω [$^\circ$] |
|--|----------------------|----------------------------|
| 5.06 | 4.124 | 0.109 |
| 3.32 | 4.068 | 0.134 |
| 2.87 | 4.023 | 0.220 |

Tabelle 7.1: Gitterparameter c und Halbwertsbreite der Rockingkurve in Abhängigkeit der Wachstumsrate für eine bei 730 °C hergestellte BaTiO₃-Schicht auf KTaO₃.

Wie in Tab. 7.1 dargestellt, verringert sich die Halbwertsbreite der Rockingkurve auf die Hälfte ihres Wertes, wenn die Wachstumsrate der Schicht in etwa verdoppelt wird. Neben der Schichtqualität (ausgedrückt durch die Rockingkurvenbreite) nimmt auch der Gitterparameter der c -Achse stark zu mit steigender Wachstumsrate der Schicht. Im Bereich von 2.51 bis 3.32 $\text{\AA}/\text{Puls}$ wird der Bulk-Gitterparameter von $c = 4.036$ \AA erreicht. Für eine Wachstumsrate von 5.06 $\text{\AA}/\text{Puls}$ wächst die BaTiO₃-Schicht mit einem Gitterparameter von $c = 4.124$ \AA auf. Ein analoges Verhalten wurde auch bei niedrigeren Wachstumstemperaturen bis zu $T_{\text{Sub}} = 650$ °C beobachtet.

RBS Analyse

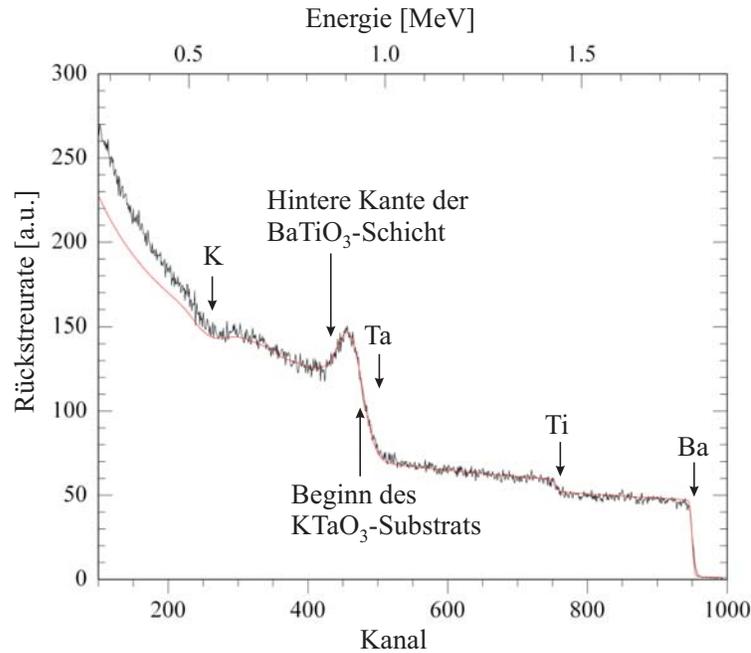


Abbildung 7.3: RBS-Random-Spektrum (2.0 MeV) einer bei 690 °C abgeschiedenen BaTiO₃-Schicht auf KTaO₃ (100)

Auch die BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃-Substraten wurden mit RBS/Channeling-Messungen auf Kristallqualität und korrekte stoichiometrische Zusammensetzung der Schichten untersucht.

In Abb. 7.3 ist das RBS-Random-Spektrum einer BaTiO₃-Schicht zu sehen, die bei 690 °C auf einem KTaO₃-Substrat abgeschieden wurde. Die weiteren Prozessparameter sind eine Laserleistung von 0.95 J/Puls, eine Laserfrequenz von 10 Hz und ein O₂-Fluss von 10 ml/min, der zu einem Kammerdruck von $2.5 \cdot 10^{-3}$ mbar führte. Der Abstand zwischen Target und Substrat betrug 4 cm. Mit diesen Parametern wurde für die 1000 nm dicke Schicht (optische Dickenmessung am Prismenkoppelmessplatz) eine Wachstumsrate von 3.35 Å/Puls erzielt. Für die RBS-Messung wurde die Energie des He⁺-Ionenstrahls von den üblichen 1.4 auf 2.0 MeV erhöht. Damit haben die He⁺-Ionen eine genügend hohe Eindringtiefe, um auch noch Informationen über die BaTiO₃/KTaO₃-Grenzfläche zu liefern. Bei He⁺-Ionen mit der Energie 1.4 MeV läge die Grenzfläche mit 1 μm unterhalb der Oberfläche am Rande des messbaren Tiefenbereichs.

Die Simulation des RBS-Spektrums (in Abb. 7.3 rot dargestellt) ist für eine 890 nm dicke BaTiO₃-Schicht auf KTaO₃ angefertigt worden. Die perfekte

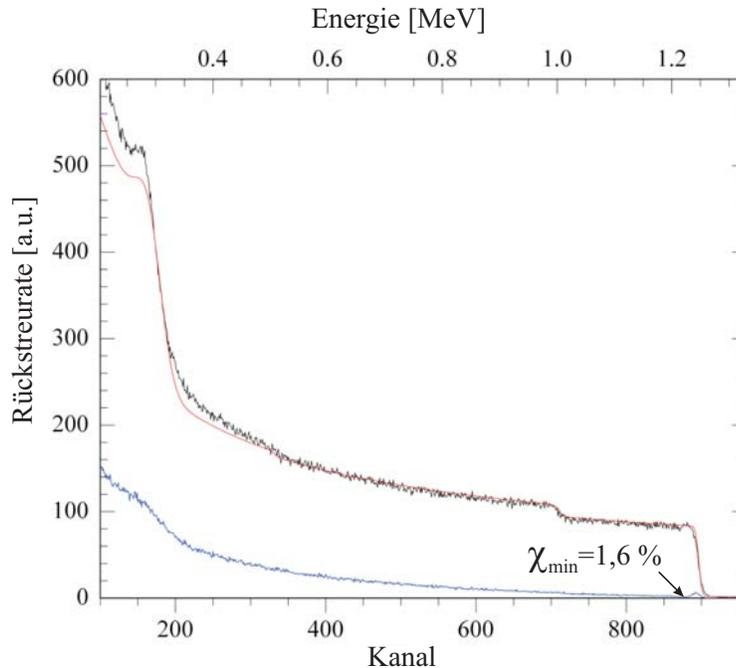


Abbildung 7.4: RBS-Random- und Channeling-Spektrum (1.4 MeV) einer bei 730 °C abgeschiedenen BaTiO₃-Schicht auf KTaO₃ (100)

Übereinstimmung des simulierten mit dem gemessenen Spektrum bestätigt das korrekte stoichiometrische Verhältnis von Ba:Ti von 1:1. Die Flanken der BaTiO₃-Schichtunterseite und der KTaO₃-Substratoberfläche sind in der Abbildung markiert. Es ist zu sehen, dass diese Flanken etwas abgeschrägt sind. Dieser Tatsache wurde in der Simulation dadurch Rechnung getragen, dass eine Schichtdickenvariation von $\Delta d = 30$ nm angenommen wurde. Dies ist über den Strahldurchmesser von gut 1.5 mm bei mit PLD abgeschiedenen Schichten dieser Dicke durchaus möglich, wenn der He⁺-Ionenstrahl die Probenoberfläche zwischen Probenmitte und -rand trifft. Denn die Schicht wird bei der Ablation so positioniert, dass die Probenmitte im Zentrum des Plasmakegels liegt. Abseits des Zentrums nimmt die Ionendichte im Plasmakegel ab, so dass sich die Depositionsrate in Richtung der Probenränder leicht reduziert.

Neben einer Schichtdickenvariation kann auch eine Oberflächen- bzw. Grenzflächenrauigkeit oder eine Interdiffusion an der Grenzfläche zu abgeschrägten Kanten im RBS-Spektrum führen. Dies kann aber im hier betrachteten Fall von BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃-Substraten ausgeschlossen werden. Die Oberflächenrauigkeit der BaTiO₃-Schicht ist sehr gering, wie noch an anderer Stelle gezeigt werden wird. Gegen eine raue Grenzfläche oder In-

terdiffusion an der Grenzfläche sprechen die optischen Messungen (siehe Kap. 7.2), die sehr scharfe Modenspektren und sehr geringe Dämpfung zeigen.

Das RBS-Random- und Channeling-Spektrum einer anderen BaTiO₃-Schicht auf einem KTaO₃-Substrat ist in Abb. 7.4 dargestellt. Für die Herstellung dieser Schicht wurden folgende Prozessparameter verwendet: Substrattemperatur 690 °C Laserleistung 0.95 J/Puls, Laserfrequenz 10 Hz, O₂-Fluss 10 ml/min (Kammerdruck 2.5·10⁻³ mbar) und Target-Substrat-Abstand 2 cm. Verglichen mit den Prozessparametern der in Abb. 7.3 betrachteten Schicht wurde die Substrattemperatur um 40 °C erhöht und der Target-Substrat-Abstand auf 2 cm halbiert. Es wurde eine ähnlich dicke Schicht von 970 nm (optische Dickenmessung) aufgewachsen. Allerdings in deutlich geringerer Depositionszeit: es wurde eine Wachstumsrate von 5.06 Å/Puls erzielt.

Der Vergleich von Random- und Channeling-Spektrum in Abb. 7.4 führt zu einem Wert für χ_{\min} von nur 1.6 %. Dies bestätigt die außerordentlich gute Kristallqualität der BaTiO₃-Schicht, die sich im vorherigen Abschnitt schon durch die sehr geringe Halbwertsbreite der Rockingkurve gezeigt hat.

7.1.2 AFM Analyse

Die für optische Anwendungen wichtige Oberflächenqualität wurde mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht.

Abb. 7.5 zeigt eine AFM-Aufnahme der Oberfläche einer 960 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf einem KTaO₃-Substrat. Die Schicht wurde bei einer Substrattemperatur von 730 °C aufgewachsen. Bei einer Laserleistung von 0.92 J/Puls und einem Target-Substrat-Abstand von 2 cm wurde eine Wachstumsrate von 3.8 Å/Puls erzielt.

| A [μm^2] | peak to valley [nm] | rms [nm] |
|-----------------------|---------------------|----------|
| 100.0 | 16.07 | 1.31 |
| 42.7 | 10.51 | 1.29 |
| 4.00 | 10.39 | 1.35 |
| 0.81 | 8.30 | 1.38 |

Tabelle 7.2: Ergebnisse der AFM-Messungen an einer 960 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf KTaO₃(100) (gescannte Fläche A)

Die Ergebnisse der mit dem AFM durchgeführten Oberflächenrauigkeitsmessungen sind in Tab. 7.2 aufgelistet. Die Werte für die quadratische mittlere Rauigkeit (rms, root mean square) sind vergleichbar mit den Werten, die für epitaktische *c*-Achsen-Filme auf MgO(100)-Substraten ermittelt wurden [27] (0.98 nm rms auf einer Fläche von 9 μm^2).

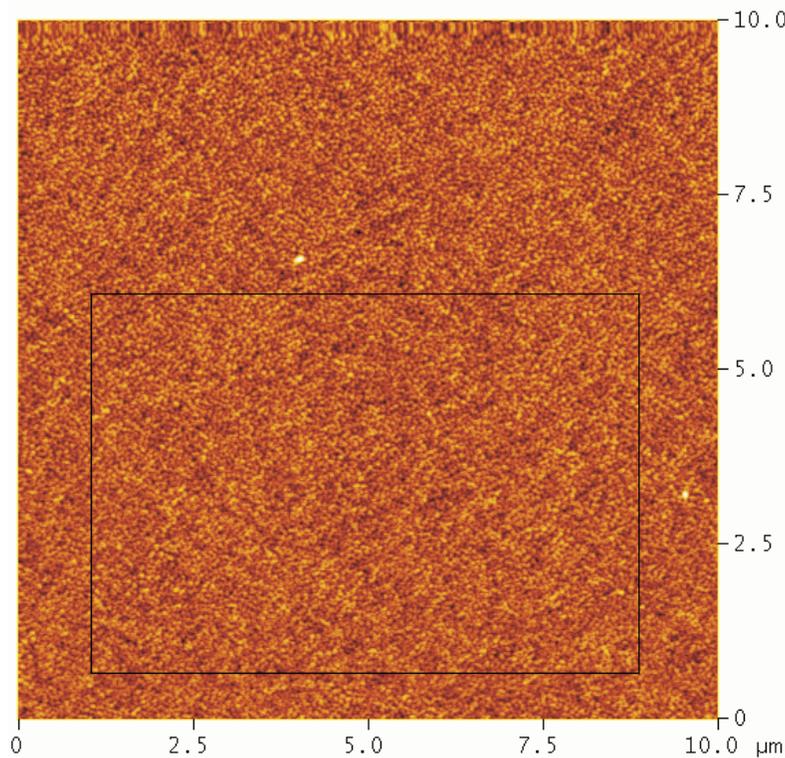


Abbildung 7.5: AFM-Bild einer $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Fläche einer 960 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf KTaO₃(100)

Für optische Anwendungen bildet die erzielte rms-Rauigkeit von 1.3 nm eine sehr gute Basis, wie auch die niedrigen Dämpfungswerte im folgenden Kapitel zeigen.

7.2 Optische Charakterisierung

7.2.1 Brechungsindizes

Auf KTaO₃(100) Substraten ist es möglich, BaTiO₃-Schichten mit sehr hoher Doppelbrechung Δn aufzuwachsen. Verglichen mit allen anderen in dieser Arbeit verwendeten Substraten weisen BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃ die höchste Doppelbrechung auf. Auf MgO(100)-Substraten wurde schon eine hohe Doppelbrechung von bis zu $\Delta n = -0.027$ gezeigt [27]. Messungen an eigenen BaTiO₃-Schichten auf MgO(100) ergaben maximale Werte für $\Delta n = -0.031$. BaTiO₃-Bulk-Kristalle zeigen eine Doppelbrechung von $\Delta n = -0.052$.

Auf KTaO₃-Substraten wurden in dieser Arbeit BaTiO₃-Schichten mit einer Doppelbrechung von bis zu $\Delta n = -0.057$ hergestellt. Somit weisen BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃ eine höhere Doppelbrechung als BaTiO₃-Bulk-Kristalle auf.

Die Brechungsindizes wurden für die BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃ an dem Prismenkoppelmessplatz bestimmt. In Abb. 7.6 ist das M-Linien-Spektrum (aufgenommen mit dem Darkline-Detektor) einer 1 μm dicken BaTiO₃-Schicht zu sehen, die bei 730 °C auf KTaO₃ aufgewachsen wurde. Die Moden sind scharf definiert und heben sich deutlich vom Hintergrund ab.

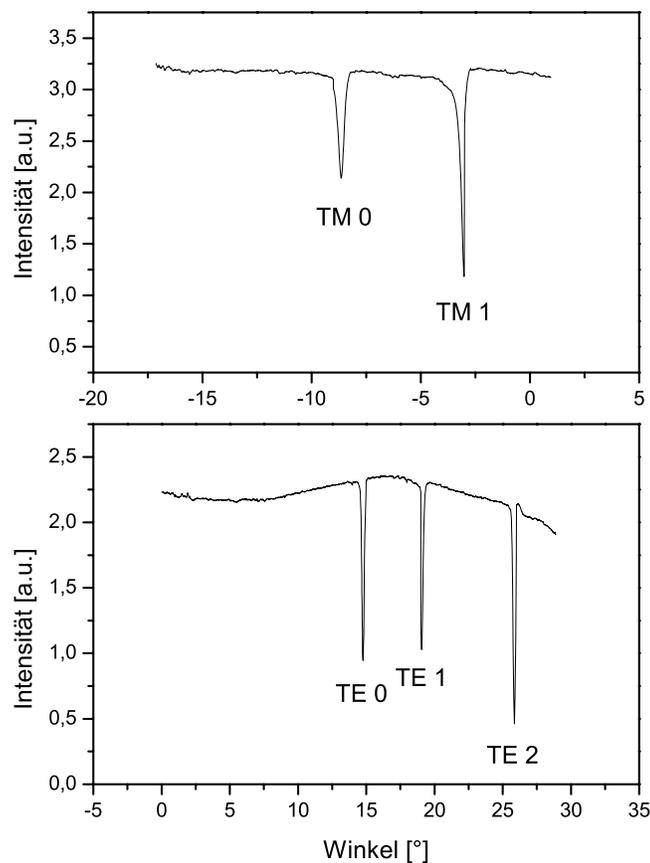


Abbildung 7.6: M-Linien-Spektrum einer 1 μm dicken BaTiO₃-Schicht auf KTaO₃ (100)

Trotz der großen Schichtdicke von 1 μm erlaubt die BaTiO₃-Schicht nur

die Führung von 2 TE- und 3 TM-Moden, da zwischen BaTiO₃ ($n \gtrsim 2.3$) und dem KTaO₃-Substrat ($n = 2.227$) nur ein sehr geringer Brechungsindex-Sprung besteht.

Aus den Positionen der TE- und TM-Moden und den Brechungsindex der angrenzenden Schichten (Luft mit $n = 1$ und KTaO₃ mit $n = 2.227$) werden die Brechungsindizes der lichtführenden BaTiO₃-Schicht berechnet. Für die Schicht, deren Moden in Abb. 7.6 dargestellt sind, ergibt sich $n_{\text{TM}} = 2.293$ und $n_{\text{TE}} = 2.350$ und somit eine hohe Doppelbrechung von $\Delta n = n_{\text{TM}} - n_{\text{TE}} = -0.057$.

Die Beobachtung aus Kap. 7.1.1, dass der Gitterparameter der c -Achse des BaTiO₃ mit zunehmender Wachstumsrate größer wird, spiegelt sich auch in den optischen Eigenschaften der auf KTaO₃ (100) gewachsenen BaTiO₃-Schichten wider.

| Wachstumsrate [$\text{\AA}/\text{Puls}$] | c [\AA] | n_{TE} | n_{TM} | Δn |
|--|----------------------|-----------------|-----------------|------------|
| 5.06 | 4.124 | 2.350 | 2.293 | -0.057 |
| 3.32 | 4.068 | 2.362 | 2.321 | -0.041 |
| 2.87 | 4.023 | 2.356 | 2.355 | -0.001 |

Tabelle 7.3: Brechungsindizes (für TE- und TM-Moden) und Gitterparameter der c -Achse von BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃ (100) abhängig von der Wachstumsrate

In Tab. 7.3 sind die Brechungsindizes von BaTiO₃-Schichten, die bei 730 °C Substrattemperatur auf KTaO₃-Substrate aufgewachsen wurden, in Abhängigkeit der Wachstumsrate dargestellt. Im Fall hoher Wachstumsraten bildet sich eine tetragonale BaTiO₃-Schicht mit stark verlängerter c -Achse aus. Für eine Wachstumsrate von 5.06 $\text{\AA}/\text{Puls}$ ist der Gitterparameter der c -Achse mit $c = 4.124 \text{ \AA}$ um 2.2 % länger als in einem BaTiO₃-Bulk-Kristall.

In den optischen Eigenschaften zeigt sich der Einfluss der verlängerten c -Achse in einem reduzierten Brechungsindex für Lichtwellen, deren E-Feldvektor parallel zur c -Achse verläuft. Im Fall von c -Achsen-orientierten Filmen ist dies der Brechungsindex n_{TM} .

Mit abnehmender Wachstumsrate reduziert sich auch der Gitterparameter der c -Achse der aufwachsenden BaTiO₃-Schicht. Der Wert des Brechungsindex n_{TM} steigt entsprechend an. Auf den Brechungsindex in den dazu senkrechten Richtungen n_{TE} (E-Feld parallel zu den a -Achsen des BaTiO₃) hat dies keinen Einfluss.

Bei weiterer Reduktion der Wachstumsrate verringert sich der Gitterparameter c ebenfalls weiter. Damit nähert sich die tetragonale Perowskitstruktur des BaTiO₃ einer kubischen Perowskitstruktur an. Auf die optischen Kon-

stanten der BaTiO₃-Schicht wirkt sich dies so aus, dass der Index n_{TM} weiter steigt. Schliesslich erreicht n_{TM} den Wert von n_{TE} , was in einem Verschwinden der Doppelbrechung Δn resultiert.

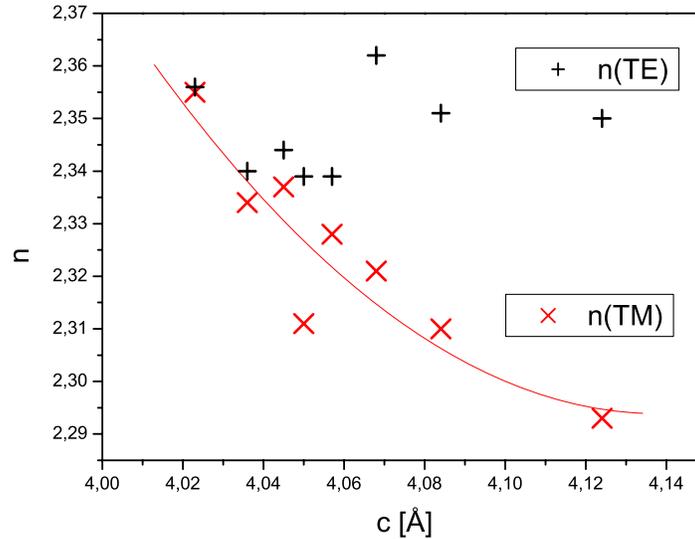


Abbildung 7.7: Brechungsindex der TE- und TM-Moden von BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃(100) als Funktion der BaTiO₃-Gitterkonstante c

In Abb. 7.7 ist sind die Brechungsindizes für TE- und TM-Moden von verschiedenen BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃-Substraten in Abhängigkeit von der Gitterkonstante der c -Achse der BaTiO₃-Schicht dargestellt. Die Schichten wurden bei verschiedenen Substrattemperaturen von 620 bis 730 °C hergestellt. Laserfrequenz ($\nu = 10$ Hz), O₂-Fluss (10 ml/min) und Target-Substrat-Abstand ($d = 4$ cm) war für alle Schichten gleich. Die Gitterkonstante der BaTiO₃-Schicht wurde über die Laserleistung gesteuert, die von 0.5 bis 1 J/Puls variiert wurde. Alle dargestellten Schichten haben eine Dicke von etwa 1 μm .

Deutlich erkennbar ist die stetige Reduzierung des Brechungsindex n_{TM} für TM-Moden mit wachsender Gitterkonstante c . Auf den Brechungsindex n_{TE} hingegen hat die Größe der c -Achse des BaTiO₃ keinen Einfluss. Ein derartiger Einfluss ist auch nicht zu erwarten, da n_{TE} (entspricht bei c -Achsen-Filmen dem ordentlichen Brechungsindex n_o von BaTiO₃) durch die Polarisierbarkeit des BaTiO₃ in Richtung der a -Achse bestimmt wird. Diese wird aber durch eine Längenänderung der c -Achse (bei konstanter a -Achse) nicht wesentlich beeinflusst.

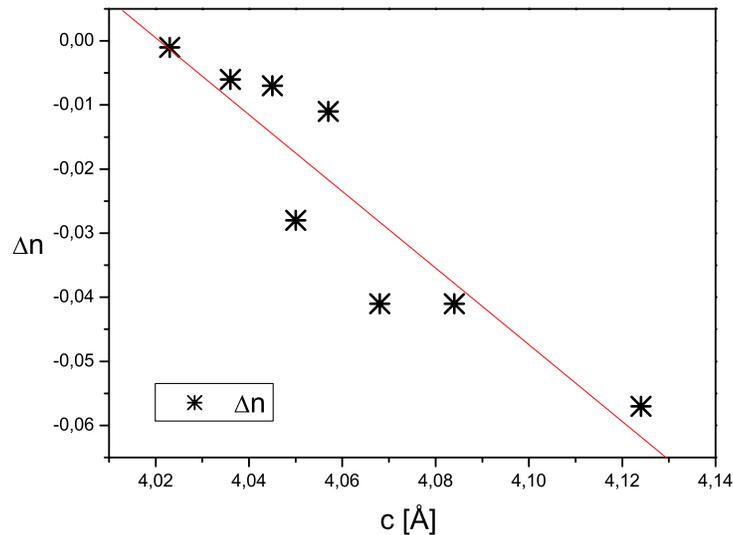


Abbildung 7.8: Doppelbrechung von BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃ (100) als Funktion der BaTiO₃-Gitterkonstante c

7.2.2 Dämpfungskoeffizient

Der Dämpfungskoeffizient der planaren BaTiO₃-Wellenleiter auf KTaO₃-Substraten ist, wie die sehr guten Ergebnisse der AFM-Messungen erwarten lassen, sehr gering. An verschiedenen Schichten wurden Dämpfungen um 2 dB/cm ermittelt. Das ist nahe der Nachweisgrenze der verwendeten Messmethode (Kap. 3.2.3).



Abbildung 7.9: Bild der TE₀ Mode einer 1 μm dicken BaTiO₃-Schicht auf KTaO₃ (100)

In Abb. 7.10 ist die mit einer CCD-Kamera aus der BaTiO₃-Schicht herausgestreute Lichtintensität gegen die Distanz vom Einkoppelpunkt aufgetragen. Die 1 μm dicke BaTiO₃-Schicht wurde bei 730 °C auf einem KTaO₃

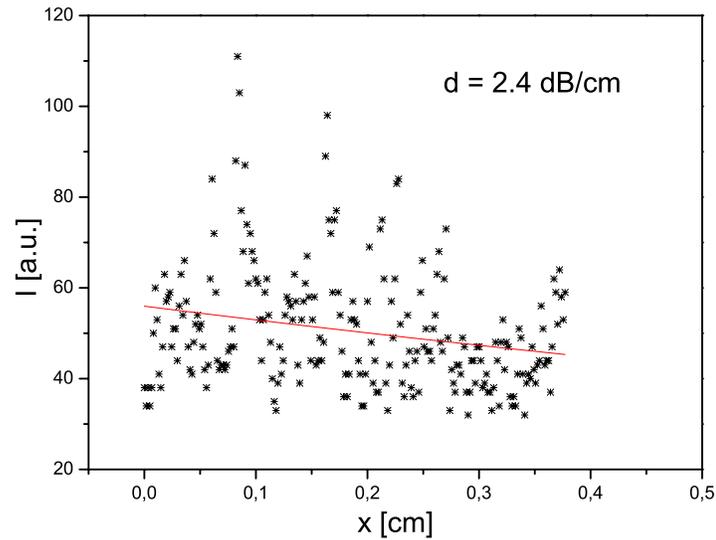


Abbildung 7.10: Aus der Schicht gestreute Lichtintensität der TE₀ Mode einer 1 μm dicken BaTiO₃-Schicht auf KTaO₃ (100)

(100)-Substrat hergestellt. Die dargestellte TE₀-Mode weist eine Dämpfung von 2.4 dB/cm auf.

Die Dämpfung von BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃ sind noch etwas niedriger als die von BaTiO₃ auf MgO. Auf MgO-Substraten wurden für die Dämpfung in epitaktischen BaTiO₃-Schichten Werte von 3 dB/cm ermittelt [27].

Abb. 7.9 zeigt die CCD-Aufnahme der Wellenleitermode, die der Dämpfungsmessung aus Abb. 7.10 zugrunde lag. Die schwachen Linien, die neben der klar erkennbaren Mode zu sehen sind, sind Reflexionen von der nicht polierten Substratunterseite.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Diese Dissertation umfasst optische Messungen an dünnen Schichten, die für elektrooptische Bauelemente der integrierten Optik von Bedeutung sind. Das eingesetzte Herstellungsverfahren ist die gepulste Laserdeposition, kurz PLD. Die PLD ist ein sehr vielseitiges und universelles Verfahren. Es erlaubt die Abscheidung von kristallinen dünnen Filmen verschiedenster Materialien mit meist sehr hoher Depositionsrate (für BaTiO_3 z.B. mit bis zu 6 nm/s bei 10 Hz Laserfrequenz). Die Möglichkeit, Schichten in reaktiver Atmosphäre, insbesondere in Sauerstoff abzuscheiden, macht die Laserablation zu einer wertvollen Depositionsmethode für oxidische Materialien.

In der Optik wird die Laserablation erfolgreich für die Deposition von ferroelektrischen Oxiden eingesetzt. Als Basis für elektrooptische Modulatoren wurden z.B. Bariumtitanat (BaTiO_3)-Schichten hoher optischer Qualität mit Laserablation auf Magnesiumoxid (MgO)-Substraten abgeschieden.

In dieser Arbeit wird das Wachstum von BaTiO_3 auf einer Reihe wichtiger Substrate untersucht und eine ausführliche Charakterisierung der strukturellen und optischen Eigenschaften der Schichten dargestellt. Insbesondere im Hinblick auf die Integration elektrooptischer Bauelemente in die bestehende Silizium-Mikroelektronik wurden das Wachstum und die Eigenschaften von BaTiO_3 auf Silizium (Si)- und SoS (*engl.: Silicon on Sapphire*)-Substraten untersucht.

Durch die sehr unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von BaTiO_3 und Si ist dem Wachstum von BaTiO_3 auf Si in optischer Qualität eine Grenze gesetzt: da die Schicht-Deposition bei einigen 100 °C stattfindet bilden sich aufgrund der hohen thermischen Spannung beim Abkühlen auf Raumtemperatur ab einer gewissen Schichtdicke Risse. Es ist in dieser Arbeit gelungen, ein Herstellungsverfahren zu entwickeln, das diese Grenze deutlich in Richtung höherer Dicken verschiebt. Durch Absenkung der Substrattemperatur während der Schichtdeposition ist eine Anhebung der

kritischen Schichtdicke von polykristallinem BaTiO₃ auf SiO₂-gepuffertem Si um 80 % gelungen.

Besonders erfolgreiche Wachstumsuntersuchungen von BaTiO₃ wurden auf Kaliumtantalat (KTaO₃) durchgeführt. Mit einer minimalen Gitterfehlanpassung an BaTiO₃ und einem ähnlichen thermischen Verhalten gilt KTaO₃ als vielversprechendes neues Substrat für BaTiO₃. Auf KTaO₃ wurden BaTiO₃-Schichten sehr hoher optischer Qualität aufgebracht und charakterisiert. Der Dämpfungskoeffizient liegt mit 2.4 dB/cm niedriger als der von BaTiO₃-Schichten auf MgO. Bemerkenswert ist die hohe Doppelbrechung $\Delta n = -0.057$, die an den BaTiO₃-Schichten auf KTaO₃ gemessen wurde. Damit wurde der bisher an dünnen BaTiO₃-Schichten z.B. auf MgO erzielte Wert ($\Delta n = -0.031$) fast verdoppelt und übertrifft sogar die Doppelbrechung von BaTiO₃-Bulk-Kristallen ($\Delta n = -0.052$).

Für die integrierte Optik ist der Einsatz von leitfähigen transparenten Elektroden von großem Interesse. Deshalb wurden in dieser Arbeit Zinkoxid (ZnO)-Schichten, die mittels PLD- und RF-Sputtern hergestellt wurden, im Hinblick auf ihre Verwendung als transparente Elektroden für elektrooptische Bauelemente aus BaTiO₃ charakterisiert. Außerdem wurde das Wachstumsverhalten von BaTiO₃ auf ZnO untersucht und es wurden Herstellungsparameter ermittelt, die es ermöglichen, gut texturierte BaTiO₃-Schichten entweder in (001)- oder (111)-Richtung auf ZnO zu wachsen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Adachi, *Model dielectric constants of Si and Ge*, Phys. Rev. B, Vol. 38, No. 18, 15 Dec. 1988, pp.12966-12976.
- [2] J.V. Caballero, V.M. Fuenzalida, R. Avila und I. Eisele, *Materials compatibility between Si/SiO₂ substrates and BaTiO₃ thin films*, Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 403 (1996) 189
- [3] L. Carlsson, Acta Crystallogr. **20** (1966) 459
- [4] J. R. DeVore, Refractive indices of rutile and sphalerite, J. Opt. Soc. Am., Vol. 41, No. 6, June 1951, pp. 416-419.
- [5] L.R. Doolittle, *Algorithms for the rapid simulation of Rutherford back-scattering spectra*, Nucl. Instr. Meth. (1985), B9:344.
- [6] A. Eckau, *Optische und elektrooptische Eigenschaften von BaTiO₃-Dünnschichtwellenleitern*, Dissertation, Universität zu Köln (2001)
- [7] Prof. Dr. Helmut Föll, *Einführung in die Materialwissenschaft I*, Vorlesungsskript
- [8] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃*, J. Cryst. Growth 201-202, 627 (1999)
- [9] F. S. Galasso, *Structure and Properties of Inorganic Solids*, Pergamon Oxford (1970), 179
- [10] G. Ghosh, *Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals*, Opt. Comm. Vol. 163, 95-102 (1999)
- [11] X.-L. Guo, H. Tabata, T. Kawai, *Pulse laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source*, J. cryst. Growth 223, 135 (2001).

- [12] J.E. Jaffe and A.C. Hess, *Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure*, Phys. Rev. B **48**, 7903 (1993)
- [13] JCPDS Datenbank, JCPDS International Centre for Diffraction Data, ©1997
- [14] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, Oxford-New York, 1962.
- [15] E.M. Kaidashev, M. Lorenz, H.v. Wenckstern, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, K.-H. Han, G. Bendorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, and M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. **82**, (2003) 3901).
- [16] M. Hammer, *OMS*, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands
- [17] I.P. Kaminow, E.H. Turner, Proc. IEEE 54 (1966) 1374
- [18] H.E. Kay, P. Vousden, Philos. Mag. [7] **40** (1949) 1187
- [19] Korth Kristalle GmbH, Deutschland, www.korth.de
- [20] Y. Liu, C.R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, and M. Wraback, *Ultraviolet Detectors Based on Epitaxial ZnO Films Grown by MOCVD*, J. Electron. Mater., **29**, (2000) 69
- [21] M. Lorenz, H. Hochmuth, R. Schmidt-Grun, E.M. Kaidashev, and M. Grundmann, *Advances of pulsed laser deposition of ZnO thin films*, Ann. Phys. **13**, No. 1–2, 59–60 (2004).
- [22] C. Klingshirn, Z. Phys, 248 (1971) 433.
- [23] I.H. Malitson, *Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica*, J. Opt. Soc. Am. 55, 10, (1965) 1205-1209.
- [24] MTI Corporation, USA, www.mticrystal.com
- [25] J. Müller, G. Schöpe, O. Kluth, B. Rech, V. Sittinger, B. Szyszka, R. Geyer, P. Lechner, H. Schade, M. Ruske, G. Dittmar, H.-P. Boehm, *State-of-the-art mid-frequency sputtered ZnO films for thin film silicon solar cells and modules*, Thin Solid Films 422 (2003) 158-162
- [26] D.N. Nikogosyan, *Properties of Optical and Laser-Related Materials* (John Wiley & Sons Inc., New York, 1997).

- [27] A.I. Petraru, *Optical and electro-optical properties of BaTiO₃ thin films and Mach-Zehnder waveguide modulators*, Dissertation, Universität zu Köln
- [28] K. Pita, S.D. Cheng, C.H. Kam, Y. Zhou, Y.L. Lam and Y.C. Chan, *The Crystallinity, the Surface Morphology and the Optical Constant of Sol-gel Derived Thin Films of BaTiO₃ on SiO₂/Si and Si Substrates*, *Ferroelectrics*, vol. 231 (1999) 67
- [29] R.G. Rhodes, *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 105
- [30] B.E.A. Saleh und M.C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Wiley Series in Pure and Applied Optics, John Wiley & Sons Inc., New York (1991)
- [31] Skinner, K.G., *The Effect of Mineralogical Composition, Crystal Phases, Particle Size, and Particle-Size Distribution on the Physical Properties of Barium Titanate*, U.S. Naval Research Laboratory Rept. NRL-5713 (1962) [AD 270 221]
- [32] H.M. Smith und A.F. Turner, *Appl. Opt.* **4**, 147 (1965)
- [33] Y.S. Touloukian, ed., *Thermophysical properties of matter in The TPRC Data Series Vol. 13: Thermal Expansion Nonmetallic Solids*, Plenum, New York (1977)
- [34] W.J. Tropf and M.E. Thomas, *Handbook of Optical Constants of Solids III* Ed. Palik, Academic Press, 1998.
- [35] J. Tyndall, *Roy. Inst. Great Britain Proc.*, **6**, 189, 1870 – 1872
- [36] R. Ulrich and R. Torge, *Appl. Opt.* **12**, 2901 (1973)
- [37] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology (Principles, Technology and Application)*, Noyes Publication (1992)
- [38] M. Zgonik et al., *Dielectric, elastic, piezoelectric, electro-optic, and elasto-optic tensors of BaTiO₃ crystals*, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 5941.
- [39] J. Ziesmann, *Untersuchung optischer Eigenschaften dünner BaTiO₃-Filme für die integrierte Optik mit Hilfe eines Prismenkoppelmeßplatzes*, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1997).

Danksagung

Die erfolgreiche Durchführung dieser Arbeit war nur mit Hilfe vieler anderer Personen möglich. So gilt all jenen, die mir dabei geholfen haben, mein herzlicher Dank. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

Herrn Prof. Dr. Christoph Buchal für die intensive wissenschaftliche Betreuung der vorliegenden Arbeit sowie für Gespräche und Ratschläge wissenschaftlicher wie privater Art.

Herrn Prof. Ladislav Bohatý für die Unterstützung im Rahmen des *Graduiertenkolleg - Azentrische Kristalle*.

Herrn Prof. Dr. Sigfried Mantl und Herrn Prof. Dr. Hans Lüth für die Möglichkeit, meine Arbeit am Institut für Schichten und Grenzflächen durchzuführen.

Herrn Dr. Jürgen Schubert für die konstruktive Zusammenarbeit im PLD-Labor und die gewissenhafte Durchsicht der Arbeit, sowie für viele private und aufbauende Gespräche.

Herrn Tassilo Heeg für seine Freundschaft, seine (fast) uneingeschränkte Hilfsbereitschaft in allen denkbaren Angelegenheiten, sowie für die kulinarische Versorgung unseres Büros.

Frau Steffi Lenk für die angenehme Atmosphäre und viel Freude sowie gute Gespräche im Büro.

Herrn Dr. Dan Buca für seine Freundschaft und die vielen Stunden, die wir gemeinsam mit guten Gesprächen verbracht haben.

Frau Brigitte Modolo für die kompetente Hilfestellung bei allen Bürokratischen Angelegenheiten und viele gute Gespräche.

Herrn Dr. Adrian Petraru für die Einweisung in das Optiklabor und die Einführung in die Theorie der elektrooptischen Modulatoren.

Lynn Boatner, Oak Ridge National Laboratory, für die Bereitstellung der KTaO_3 -Substrate.

Herrn Dr. Reinhard Carius für Informationen zu transparenten, leitfähigen Oxiden (TCOs) und die Vermittlung des Kontakts zu Gunnar Schöpe.

Herrn Gunnar Schöpe, IPV, Forschungszentrum Jülich, für die Herstellung der gesputterten ZnO-Schichten.

Herrn Dr. Michael Lorenz für die Vermittlung des Kontakts zu Herrn Hochmuth.

Herrn Hochmuth, Universität Leipzig, für die Herstellung der ZnO-Schichten mit PLD.

Katja Panitz, Wilfried Michelsen und Heinz Schwalbach für die Betreuung des Tandem Beschleunigers für die RBS-Messungen.

Sämtlichen Arbeitskollegen der Abteilung ISG1-IT des Forschungszentrums Jülich für die angenehme Arbeitsatmosphäre im Institut.

Last but not least meiner lieben Frau

Ellen Lipinsky für die unendliche Geduld und Unterstützung insbesondere während der Endphase der Doktorarbeit.

Lebenslauf

Thomas Lipinsky

Institut für Schichten und Grenzflächen
Forschungszentrum Jülich GmbH
52425 Jülich
Tel. 02461/61-5640

Dürener Str. 3
52428 Jülich
Tel. 02461/340099
Thomas.Lipinsky@gmx.de

Personendaten

| | |
|---------------------|--------------|
| Geburtsdatum | 05. Mai 1973 |
| Geburtsort | Köln |
| Staatsangehörigkeit | Deutsch |
| Familienstand | Verheiratet |

Schulbildung

| | |
|---------------|--|
| 1979 - 1983 | Grundschule in Odenthal |
| 1983 - 1989 | Gymnasium im Schulzentrum Schlebusch, Leverkusen |
| 1989 - 1990 | Burroughs High School in Ridgecrest, California, USA |
| 1990 - 1992 | Gymnasium im Schulzentrum Schlebusch, Leverkusen |
| 17. Juni 1992 | Abitur |

Zivildienst

| | |
|-------------|------------------------------------|
| 1992 - 1993 | Malteser Hilfsdienst in Leverkusen |
|-------------|------------------------------------|

Berufsausbildung

| | |
|-------------|--|
| 1993 - 1994 | Ausbildung im Architekturbüro Weisswange-Markmann-Rattay in Overath abgebrochen zwecks Aufnahme eines Studiums |
|-------------|--|

Hochschulausbildung

| | |
|-------------------|--|
| 1994 - 1998 | Physikstudium an der Universität zu Köln |
| 1998 - 1999 | Diplomarbeit im Institut für Schicht- und Ionentechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH Thema: Spektrale Empfindlichkeit von Metall-Silizium-Metall- Detektoren im langwelligen Limit |
| 29. November 1999 | Diplom |

Berufliche Tätigkeiten

| | |
|-------------------|---|
| 12/1999 - 11/2002 | Projektleiter im Bereich Informatik bei der Bayer AG in Leverkusen auf eigenen Wunsch ausgeschieden zwecks Aufnahme des Promotionsstudiums |
|-------------------|---|

Promotion

| | |
|-------------------|--|
| 12/2002 - 11/2005 | Arbeiten zur Dissertation im Institut für Schichten und Grenzflächen, Forschungszentrum Jülich GmbH Thema: Integriert-optische Wellenleiter aus BaTiO ₃ auf ZnO und Si |
|-------------------|--|

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Ch. Buchal betreut worden.

Thomas Lipinsky, Jürgen Schubert, and Christoph Buchal, *Crack-free BaTiO₃ films on Si with SiO₂, MgO, or Al₂O₃ buffer layers*, J.Opt.Soc.Am. B, Vol. 22, No. 4 (2005) 913