

Verbesserte flexoelektrische TiO₂ Cantilever: Feld-Gradienten Modifikation und der Einfluss von Redox-Prozessen

MASTERARBEIT

MARCO TEUSCHEL

März 2021

Masterarbeit Betreuung:

Prof. Dr. Ulrich SCHMID

Franz Josef Maier, MSc

Abstract

Flexoelectricity is an electromechanical coupling effect that occurs in all insulators and can dominate piezoelectricity on the nanoscale. The direct effect describes polarisation due to a mechanical strain gradient or via the converse effect the presence of strain through an electric field gradient. To expand the flexoelectric effect to the microscale, modifications of the field were simulated, and a cantilever process was developed. To analyse the catalytic behaviour of the electrodes cantilever measurements under different atmospheres were made. The results show that the modifications had an influence on the vibrational behaviour of the cantilever. Cantilevers with an inhomogeneous distribution of the permittivity showed the same behaviour as that with a homogeneous dielectric. For further conclusions, the local distribution of the permittivity must be measured. For the cantilevers with different top electrodes, it could be shown that those with more edge effects have a smaller deflection than those with less edge effects. Only after a tailored etching of the dielectric the cantilevers with stronger edge effects outperform those without a specific patterning. The curvature of the fabricated cantilevers, induced by an electric field gradient, are competitive to piezoelectrically stimulated cantilevers. In addition, it has been shown that the flexoelectric constant is getting lower when increasing the temperature during operation, but a change in the humidity did not affect the vibrational behaviour of the cantilever. The results of this work give a fundamental understanding which modifications have an impact on the flexoelectric coupling effect.

Die Flexoelektrizität ist ein elektromechanischer Kopplungseffekt, welche in allen dielektrischen Materialien vorkommt und auf der Nanoskala Piezoelektrizität überwiegen kann. Der direkte Effekt beruht auf eine Polarisierung durch einen Deformationsgradienten oder im konversen Fall auf eine Dehnung des Materials durch einen elektrischen Feldgradienten. Um den flexoelektrischen Effekt auf die Mikroskala auszuweiten, wurden Modifikationen des Feldes simuliert und ein Cantilever-Prozess entwickelt, um die verbesserte Kopplung zu untersuchen. Außerdem wurden die Cantilever unter verschiedenen Atmosphären getestet, um die katalytische Wirkung der Elektroden zu analysieren. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Modifikationen die erzeugten Feldgradienten eine Änderung der Schwingung bewirken. Cantilever mit einer inhomogenen Verteilung der Permittivität zeigten das gleiche Verhalten wie Cantilever mit einem homogenen Dielektrikum. Für weitere Schlussfolgerungen muss der Verlauf der Permittivität bei den hergestellten Bauteilen bestimmt werden. Für die Cantilever mit unterschiedlichen Topoelektroden konnte gezeigt werden, dass diejenigen mit mehr Kanteneffekten eine geringere Auslenkung aufweisen als diejenigen mit weniger Kantenlänge. Erst nach einem strukturierten Ätzen des Dielektrikums zeigten die Cantilever mit stärkeren Kanteneffekten eine stärkere Auslenkung. Die Krümmung der Cantilever, verursacht durch einen elektrischen Feldgradienten, ist vergleichbar mit piezoelektrisch angeregten Cantilevern. Es konnte gezeigt werden, dass die flexoelektrische Konstante mit steigender Temperatur sinkt und unabhängig von der Luftfeuchtigkeit ist. Mit den gewonnenen Erkenntnissen dieser Arbeit können neue Test- und Bauelementstrukturen überlegt werden, um den Feldgradienten weiter zu erhöhen.

Präambel

Vorwort

In den letzten Semestern des Bachelorstudiums und während meiner Masterstudienzeit durfte ich an dem Institut für Sensor- und Aktuatorsysteme der TU Wien, als wissenschaftlicher Mitarbeiter mitwirken. Während dieser Arbeitszeit beschäftigte ich mich mit der Herstellung von ferroelektrischen, elektromechanischen Bauteilen aus dem Co-Polymer P(VDF-TrFe). Die gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf Herstellung, Handhabung und Charakterisierung sind eine Bereicherung für meine persönliche und wissenschaftliche Arbeitsweise. Um das Wissen auch auf die Bereiche der Flexoelektrizität, des reaktiven Sputterns und der Messung von elektromechanischen Bauteilen mithilfe der Laser-Doppler Vibrometrie zu erweitern, habe ich mich für dieses Masterarbeitsthema entschieden. Zudem ist der Effekt der Flexoelektrizität noch ein relativ junges Forschungsgebiet, bei welchem noch einige Neuheiten entdeckt werden können. Diese Tatsache motivierte mich zusätzlich und veranlasste eigene Ideen und Modifikationen in die Arbeit einfließen zu lassen mit der Hoffnung, dass diese Arbeit zu weiteren Erkenntnissen in Bezug auf den flexoelektrischen Effekt beiträgt.

Danksagungen

Ich möchte mich bei dem Prof. Dr. Ulrich Schmid nicht nur für die Unterstützung während der Masterarbeit bedanken, sondern für die gesamte Zeit, die ich auf dem Institut für Sensor- und Aktuatorsysteme der TU Wien verbringen durfte - die Türen standen stets für Fragen und neue Ideen offen. Des Weiteren gilt mein Dank an alle Mitwirkenden am Institut, allen voran meinem Masterarbeitsbetreuer Franz Josef Maier, für Hilfestellungen, Diskussionen und unterhaltsamen Arbeitstage. Meinen Eltern Dijana und Norbert Teuschel und meinem Bruder Sandro Teuschel danke ich für die Unterstützung bei allem was ich tue und nicht lassen kann. Meiner Freundin Sophia Maria Weijler danke ich, weil sie mir Energie gibt und dass sie meinen wissenschaftlichen Erklärungen immer volle Aufmerksamkeit schenkt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theorie	3
2.1 Überblick elektromechanischer Effekte	3
2.2 Flexoelektrizität	9
2.3 Verwendete Materialien.....	12
2.4 Mikromechanische Resonatoren.....	15
3 Modifikation und Redoxeinflüsse	18
3.1 Elektrische Feldgradienten Modifikation	18
3.2 Einfluss von Redox-Prozessen	25
4 Herstellung und Messungen	26
4.1 Bestimmung der Prozessparameter.....	26
4.2 Prozessplan	34
4.3 Messung elektromechanischer Eigenschaften	37
4.4 Messungen vom Einfluss der Redox-Prozesse	40
5 Resultate und Diskussion	44
5.1 Hergestellte Cantilever	44
5.2 Einfluss elektrischer Feld Modifikationen.....	49
5.3 Einfluss von Redox-Prozessen	53
6 Conclusio	57
Referenzen	61

Symbolverzeichnis

A	Fläche
C	Elektrische Kapazität
D	Dielektrische Verschiebung, elektrische Flussdichte
D_{BS}	Biegesteifigkeit
E	Elektrische Feldstärke
E_{mod}	Elastizitätsmodul
I	Flächenträgheitsmoment
P	Elektrische Polarisierung
Q	Quality Faktor, Gütefaktor
S	Mechanische Dehnung
T	Mechanische Spannung, Stress
U_n	Auslenkung
V	Elektrische Spannung
X	Ortskoordinate in Richtung der Länge des Cantilevers
Y	Ortskoordinate in Richtung der Breite des Cantilevers
Z	Ortskoordinate in Auslenkrichtung des Cantilevers
a_0 - a_4	Fitparameter
b_0 - b_3	Terme der Auslenkungsfunktion
c	Elastizitäts-, Federkonstante
e	Piezoelektrische Konstante
f	Flexoelektrische Kopplungskonstante

f_1, f_2	Konstanten für flexoelektrische Terme
g	Elektrostriktions-Konstante
h	Cantileverdicke
l	Schichtdicke
p	Sputterdruck
t	Zeit
u	Auslenkung
w	Cantileverbreite
x, y, z	Ortskoordinaten
β	Wellenzahl
ε	Elektrische Permittivität
ε_0	Vakuum Permittivität, elektrische Feldkonstante
ε_r	Relative Permittivität
ϑ	Piezelektrische Konstante
κ	Krümmung
μ	Flexoelektrische Konstante
ν	Poissonzahl
ρ	Massendichte
σ	Schichtstress
ϕ	Thermodynamisches Potenzial
ϕ_G	Gesamtes thermodynamisches Potenzial
χ	Dielektrische Suszeptibilität
ψ	Allgemeine Zustände

1

Einleitung

Elektromechanische Kopplungseffekte existieren bei einer Vielzahl von Materialien. Auch bei biologischen Materialien übernehmen die elektromechanischen Funktionen eine wesentliche Rolle, wie zum Beispiel bei der auditiven Wahrnehmung, welche durch mechanosensitive Ionenkanäle gewährleistet wird oder während der Reizweiterleitung, bei welcher die Neuronen anschwellen. Solche Phänomene erweckten das Interesse die fundamentalen Eigenschaften dieser Transducer zu verstehen und Materialien zu entwickeln, welche ähnliche Wirkungsweise besitzen. Aus diesem Grund wurden intelligente Werkstoffe entwickelt, welche auf veränderte Umgebungsbedingungen reagieren. Beispiele, bei welchen diese elektromechanisch-aktiven Materialien zum Einsatz kommen, sind Bauelemente wie Sensoren, Aktuatoren und Energy Harvester [1] [2]. Piezoelektrische Kristalle sind ein wesentlicher Bestandteil dieser intelligenten Materialien, welche durch mechanischen Stress eine elektrische Polarisation erzeugen und im umgekehrten Fall sich proportional zum angelegten elektrischen Feld dehnen. Nur Kristallklassen mit fehlender Zentrosymmetrie sind piezoelektrisch und können durch Deformationen der Atome interne Polarisationen erzeugen [1].

Ein alternativer Effekt, welcher im Vergleich zur Piezoelektrizität weniger Aufmerksamkeit geschenkt wurde, ist die Flexoelektrizität. Bei diesem Effekt führt ein mechanischer Dehnungsgradient zur spontanen elektrischen Polarisation des Materials oder beim konversen Effekt zu einer mechanischen Spannung bei einem elektrischen Feldgradienten. Im Gegensatz zur Piezoelektrizität besteht der flexoelektrische Effekt auch in zentrosymmetrischen Materialien, durch Brechung der Symmetrie bei inhomogener Dehnung, beziehungsweise eines Stressgradienten. Aufgrund von mechanischen Einschränkungen fällt der flexoelektrische

Effekt jedoch auf makroskopischer Skala deutlich geringer aus als der piezoelektrische, da ein hoher Stressgradient zur technischen Nutzung vorliegen muss [1] [3].

Durch die vom flexoelektrischen Effekt nur geringe Anzahl an generierten Ladungsträgern, bei geringen Dehnungsgradienten, limitiert praktischen Anwendungen. Aus diesem Grund wurden Ansätze untersucht, um den Effekt zu verstärken. Einerseits kann der Effekt mit Materialien mit hoher Permittivität verstärkt werden, da die Flexoelektrizität proportional mit der Permittivität skaliert. Ein anderer Ansatz beruht auf der Reduzierung der Schichtdicke des Dielektrikums, da dadurch die Auslenkung des Cantilevers aufgrund der geringeren Biegesteifigkeit steigt. Im Gegensatz dazu sinkt beim piezoelektrischen Effekt die Auslenkung mit Reduzierung der Schichtdicke. Dadurch kann der flexoelektrische Effekt stärker als der piezoelektrische werden. Die größte Herausforderung im Feld der Flexoelektrizität ist es bei einer breiten Palette von Materialien, auch auf Mikroskala, ausreichend starke Effekte zu erzielen [3] [4] [5] [6].

In dieser Arbeit wird mit unterschiedlichen Ansätzen versucht, den flexoelektrischen Effekt auf der Mikroskala derart zu verstärken, dass er in MEMS Sensoren und Aktuatoren eingesetzt werden kann. Aus diesem Grund wurden Kondensatoren und Cantilever mit unterschiedlichen Designs hergestellt und mit Laser-Doppler Vibrometrie auf ihr elektromechanisches Verhalten untersucht. Der erste Ansatz beruht auf eine lokal inhomogene Permittivitätsverteilung, der durch Stöchiometrie-Variation im Herstellungsprozess des verwendeten Dielektrikums Titandioxid TiO_2 erreicht wird. Dadurch lassen sich elektrische Feldspitzen mit höherem Gradienten im Material erzeugen. Dieser Ansatz ist ähnlich zu dem hergestellten „barrier-layer“ Kondensator aus der Publikation von J. Narvaez *et al.*, bei welchem in der Mitte des Dielektrikums eine elektrisch leitfähige Schicht eingebracht wird, um die Kapazitäten an den Grenzflächen zu erhöhen [4].

Ein anderer Ansatz den flexoelektrischen Effekt zu erhöhen lehnt sich dem Review Paper von X. Jiang *et al.* an. Hier werden unterschiedliche Strukturen von Dielektrika und Elektroden gezeigt, um den flexoelektrischen Effekt in Mikro- und Nanosystemen zu verstärken [3]. Daraus ist die Idee für den zweiten Ansatz entstanden, in welchem durch eine Strukturierung der Topoelektrode zusätzliche Feldgradienten im Dielektrikum generiert werden, um einen stärkeren flexoelektrischen Effekt zu erhalten. Als Elektrodenmaterial für die Bauelemente wurde Iridiumdioxid IrO_2 verwendet, da es als Seed-layer für TiO_2 wirkt. Außerdem wirkt Iridiumdioxid als Katalysator zur Aufspaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, welches für ein Sensorkonzept verwendet werden könnte. Um die Einflüsse auf die Cantilever-Schwingung durch diese Reaktion zu untersuchen, wurde ein Testaufbau entworfen.

2

Theorie

2.1 Überblick elektromechanischer Effekte

In der Elektrotechnik werden meistens Materialien in amorpher, mono- oder polykristalliner Form verwendet. Die elektromechanischen Eigenschaften der Werkstoffe werden durch die Valenzelektronen, den Bindungstypen, die Bindungsrichtung und die dadurch entstehende Kristallstruktur bestimmt. Die elektromechanische Kopplung hängt zudem von der Anregungsrichtung und der Orientierung des Kristalls ab. Eine nähere Betrachtung der Kristalleigenschaften der verwendeten Materialien in dieser Arbeit wird im Kapitel 2.3 folgen. Die dielektrischen Eigenschaften von Isolatoren spielen eine wesentliche Rolle bei elektromechanischen Effekten, da die Einheitszellen der Kristalle durch elektromagnetische Wellen bzw. auch durch ihre statischen Felder beeinflusst werden können. Metalle besitzen frei bewegliche Elektronen, welche äußere elektromagnetische Felder so beeinflussen, dass die Felder nicht vollständig in das innere vom Metall eintreten können. Da dielektrische Materialien eine sehr geringe Anzahl von freien Ladungsträgern haben, kann ein äußeres elektrisches Feld in das Innere eindringen und mit Atomen bzw. Ionen des Dielektrikums wechselwirken [7].

Pro Kubikzentimeter existieren in intrinsischem Silizium zirka 10^{16} Elektronen bei Raumtemperatur. Im Vergleich dazu befindet sich ungefähr ein Elektron pro Kubikzentimeter in einem Isolator. Somit kann sich in einem Dielektrikum kein Elektronenfluss ausbilden, jedoch können sich die Ladungen im Atom geringfügig gegenläufig verschieben, wenn ein äußeres Feld einwirkt. Durch solch eine Verschiebung entsteht ein atomarer Dipol. Dieser

Vorgang der Ausrichtung der Ladungen und dadurch Erzeugung eines Dipols wird als Polarisation bezeichnet. Dabei spiegelt die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r , auch Permittivität genannt, die Polarisierbarkeit des Materials wider. Wie stark sich ein Material polarisieren lässt, hängt unter anderem von der Materialtemperatur und der Frequenz des anregenden Feldes ab, welches auf die Trägheit der Elektronen, Atome und Dipole zurückzuführen ist. Des Weiteren können sich im Material Ionenströme ausbilden, welche aufgrund von Kristallfehlern zustande kommen. Auf den Einfluss auf die Ionenströme wird im Kapitel 3.2 näher eingegangen [8].

Phänomene, bei welchen elektrische Größen mechanische beeinflussen, werden als elektromechanische Effekte bezeichnet. Die bekanntesten sind die Piezoelektrizität, Elektrostriktion, Ferroelektrizität und die Flexoelektrizität, wobei der zuletzt genannte Effekt in den letzten Jahren immer mehr Aufsehen erregt hat, da mit „anderen“ Materialien ähnliche Ergebnisse wie bei der Piezoelektrizität erreicht werden und die Flexoelektrizität neue Anwendungsbereiche abdecken kann. Die genaue Behandlung dieses Effekts erfolgt im folgenden Kapitel 2.2. In der Abbildung 1 ist das Heckmann Model dargestellt. Es zeigt graphisch auf, wie die Effekte die verschiedenen Energieformen umwandeln. Dabei ist zu erwähnen, dass das Heckmann Model nicht vollständig ist, denn die elektromechanische Energieumwandlung beschränkt sich auf den piezoelektrischen Effekt [8].

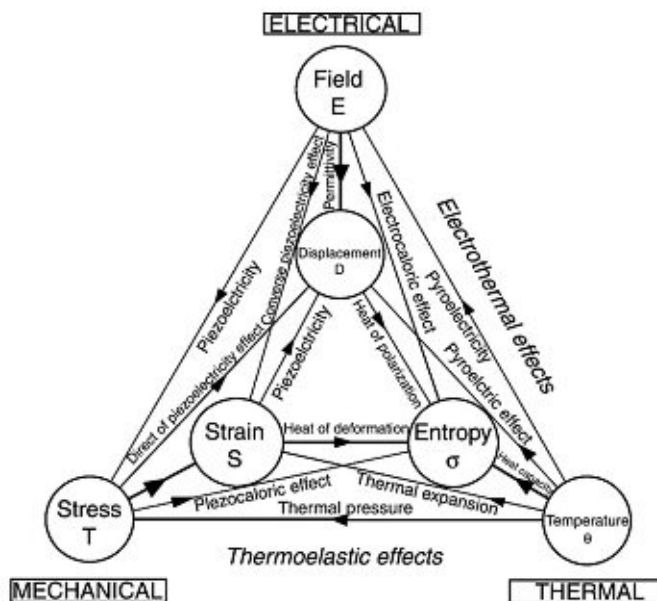


Abbildung 1 Heckmann Model [35]

Um die Elektrostriktion, piezoelektrische und flexoelektrische Effekt unterscheiden zu können, wird im Folgenden auf die Ursachen und Wirkungen eingegangen. Auf die Erklärung der Ferroelektrizität wird verzichtet, da sie eine zusätzliche spezielle Eigenschaft mancher Piezoelektrika ist, welche aber diese Arbeit nicht beeinflusst.

Die Piezoelektrizität und ihr inverser Effekt bezeichnet die Eigenschaft von dielektrischen Kristallen, mit fehlendem Symmetriezentrum, durch eine mechanische Spannung, auch als Stress bezeichnet, eine elektrische Polarisation zu erzeugen und umgekehrt. Durch die erzeugte Polarisation entstehen an der Kristalloberfläche Polarisationsladungen. In der Abbildung 2 ist schematisch ein Kristall dargestellt, in welchem die Pfeile die Dipolmomente angeben. Wenn keine mechanische Spannung σ wirkt, so heben sich die einzelnen Dipolmomente auf und die Polarisation P ist Null. Wird jedoch eine mechanische Spannung an den Kristall angelegt, so verschieben sich die einzelnen Ionengruppen und somit die Dipolmomente. Dadurch fällt der Ladungsschwerpunkt nicht in die Mitte, wodurch ein Dipol entsteht. Die Polarisationsladungen an der Oberfläche des Kristalls werden durch die Dipole hervorgerufen [8].

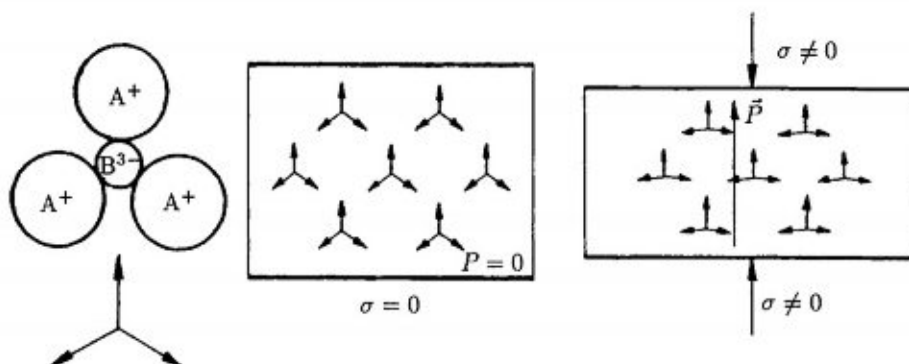


Abbildung 2 Piezoelektrizität – Kristall mit Piezo-Effekt. Polarisation P bei mechanischer Spannung σ [8].

Im Gegensatz dazu veranschaulicht die Abbildung 3 einen Kristall, bei welchem keine Piezoelektrizität auftritt. Bei einer mechanischen Deformation ändern sich zwar auch die Position der Ladungen, jedoch heben sich die Ladungsschwerpunkte auf. Somit kommt es zu keiner Polarisation bei einer mechanischen Spannung [8].

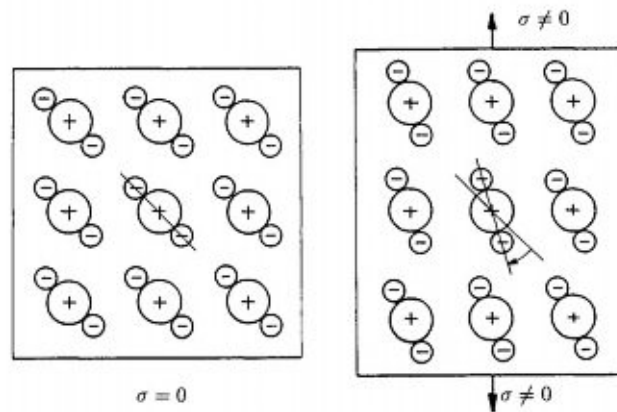


Abbildung 3 Piezoelektrizität – Kristall ohne Piezo-Effekt. Keine Polarisation P bei angelegter mechanischer Spannung σ [8].

Bei der mathematischen Betrachtung des piezoelektrischen Effekts muss jedoch zusätzlich die Richtungsabhängigkeit berücksichtigt werden. Durch Tensoren werden die physikalischen Größen mit Richtungsabhängigkeit repräsentiert. Die Stufe des Tensors ergibt sich aus der Anzahl von Richtungs- und Größenabhängigkeiten. Für den direkten und indirekten piezoelektrischen Effekt ergeben sich somit folgende Beziehungen:

$$T_{kl} = c_{ijkl} \cdot S_{ij} - e_{klm} \cdot E_m, \quad (1)$$

$$D_n = e_{nij} \cdot S_{ij} + \epsilon_{nm} \cdot E_m, \quad (2)$$

wobei T_{kl} der Spannungstensor (das Symbol σ_{kl} ist auch üblich), c_{ijkl} der Elastizitätstensor, S_{ij} der Dehnungstensor, e_{klm} die piezoelektrische Spannungskonstante, E_m die elektrische Feldstärke, D_n die elektrische Flussdichte, auch dielektrische Verschiebung, und ϵ_{nm} die Permittivität darstellen. Die Formel 1 beschreibt den indirekten piezoelektrischen Effekt, dabei setzt sich die Formel aus zwei Teilen zusammen. Der erste Teil, mit dem Elastizitäts- und Dehnungstensor, repräsentiert das Hooke'sche Gesetz. Das Produkt aus der piezoelektrischen Spannungskonstante und der elektrischen Feldstärke bilden den zweiten Teil der Formel. Dies zeigt, dass eine mechanische Spannung in einem piezoelektrischen Material entweder durch mechanische Dehnung oder durch ein elektrisches Feld hervorgerufen werden kann. Die Formel 2 zeigt den umgekehrten Fall, den direkten Piezoeffekt. Dabei kann die elektrische Flussdichte durch ein elektrisches Feld induziert werden oder piezoelektrisch durch eine Dehnung des Materials [9].

Ein weiterer Effekt, welcher eine Längenänderung des Materials beim Anlegen eines elektrischen Feldes verursacht ist die Elektrostriktion. Die Längenänderung ist jedoch proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke. Durch die quadratische Abhängigkeit ist der Effekt unabhängig von der Richtung der elektrischen Feldstärke. Die Ursache der Elektrostriktion ist darauf zurückzuführen, dass bei einem angelegten elektrischen Feld sich die positiven und negativen Ladungen mit bzw. gegen die Feldrichtung verschieben. Durch diese Verschiebung entstehen wiederum Dipole, welche mit dem äußeren Feld wechselwirken und sich in Feldrichtung drehen, welches eine Längenänderung des Materials zur Folge hat [8].

Der inverse Effekt der Elektrostriktion ist umstritten. Dementsprechend besagen Quellen [8] [10], dass es keinen inversen Effekt geben kann und somit eine Dehnung oder Stauchung des Materials zu keiner induzierten Polarisation führt. Hingegen schließen andere Quellen die Existenz nicht aus, auch wenn dieser Effekt womöglich nur auf der Nanoskala messbar ist und sich makroskopisch auslöscht bzw. nur in Zusammenhang mit dem piezoelektrischen Effekt auftreten kann [9] [11]. In dieser Arbeit wird nicht näher auf die Existenz des inversen Effektes eingegangen. Um ein vollständiges Bild zu geben, wurden die Formeln aus der Publikation [11] entnommen, welche den inversen Effekt enthalten. Die Formeln 3 und 4 zeigen den direkten bzw. indirekten Effekt, wobei g_{ijkl} den Elektrostriktionstensor repräsentiert:

$$T_{kl} = -g_{ijkl} \cdot E_{i,j}^2, \quad (3)$$

$$D_n = 2 \cdot g_{ijmn} \cdot E_m \cdot S_{ij}. \quad (4)$$

Als letzten elektromechanischen Effekt wird der flexoelektrische erläutert, sodass der Unterschied zu den bereits genannten ersichtlich wird. Eine tiefgehende Erklärung folgt im Kapitel 2.2. Der flexoelektrische Effekt beschreibt die Kopplung zwischen dem mechanischen Spannungsgradienten und der Polarisation und umgekehrt, das bedeutet, dass eine mechanische Spannung im Material durch einen elektrischen Feldgradienten hervorgerufen wird. Dabei skaliert der Effekt mit der elektrischen Permittivität und der Dicke des Dielektrikums. Die Wirkung gilt für alle Dielektrika, demnach wird die Präsenz einer speziellen kristallographischen Raumgruppe nicht zwingend vorausgesetzt. Die Formeln 5 und 6 zeigen den direkten und konversen flexoelektrischen Effekt:

$$T_{ij} = -\mu_{ijkl} \cdot \frac{\partial E_k}{\partial x_l}, \quad (5)$$

$$D_i = \mu_{ijkl} \cdot \frac{\partial S_{kl}}{\partial x_j}. \quad (6)$$

In den Formeln repräsentiert μ_{ijkl} den flexoelektrischen Tensor. Dabei ist zu erwähnen, dass es je nach Bezugsrichtung andere Vorzeichen gibt [12] [13].

Da für ein piezoelektrisches Material auch die Elektrostriktion und der flexoelektrische Effekt mitberücksichtigt werden müssen, muss eine Superposition aus den Formeln 1 - 6 gemacht werden. Die Überlagerungen sind in den Formeln 7 und 8 dargestellt. Zur besseren Lesbarkeit wurde auf die Tensor-Schreibweise verzichtet. Zudem zeigt die Abbildung 4 den direkten Vergleich zwischen den Effekten [11]:

$$T = c \cdot S - e \cdot E - \mu \cdot \frac{\partial E}{\partial x} - g \cdot E^2, \quad (7)$$

$$D = \varepsilon \cdot E + P + e \cdot S + \mu \cdot \frac{\partial S}{\partial x} + 2 \cdot g \cdot E \cdot S. \quad (8)$$

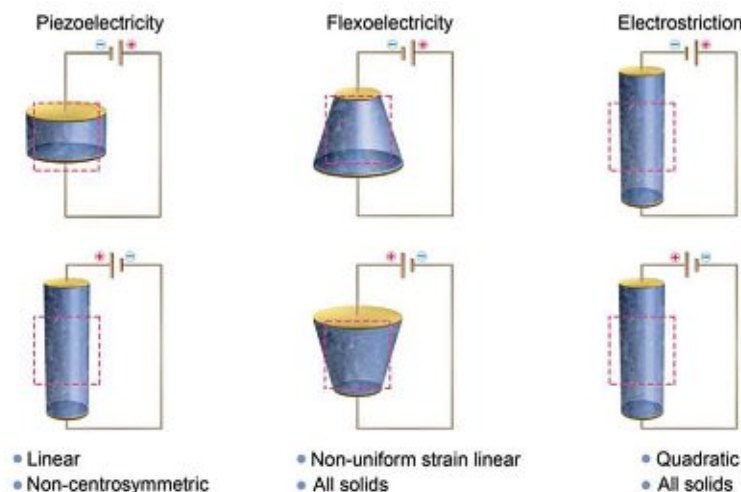


Abbildung 4 Piezoelektrizität, Flexoelektrizität und Elektrostriktion im Vergleich, dabei symbolisiert das rot strichlierte Quadrat das Profil ohne anregendes Feld [11].

2.2 Flexoelektrizität

Den flexoelektrischen Effekt besitzen alle Isolatoren, wobei eine inhomogene Deformation des Materials einen höheren Polarisierungsgrad zur Folge hat. Dabei besteht eine elektro-mechanische Kopplung zwischen der Polarisierung und dem mechanischen Spannungsgradienten. Ein Unterschied zum piezoelektrischen Effekt ist dabei entscheidend: wenn ein zentrosymmetrisches Material, welches nach Definition nicht piezoelektrisch sein kann, einer homogenen Deformation ausgesetzt wird, so wird es auch während und nach dem Anlegen der mechanischen Spannung zentrosymmetrisch bleiben. Wird jedoch das zentrosymmetrische Material inhomogen deformiert, so fallen die Ladungsschwerpunkte nicht mehr zusammen und es wird Polarisierung induziert. Somit ist der flexoelektrische Effekt ein Symmetrie-brechender Effekt, welcher durch einen Tensor vierter Stufe repräsentiert wird. Hingegen kommt der piezoelektrische Effekt, dargestellt durch einen Tensor dritter Stufe, nur in nicht-zentrosymmetrischen Materialien vor. Die Abbildung 5 zeigt den Unterschied zwischen einer homogenen und inhomogenen Deformation eines zentrosymmetrischen Materials [14].

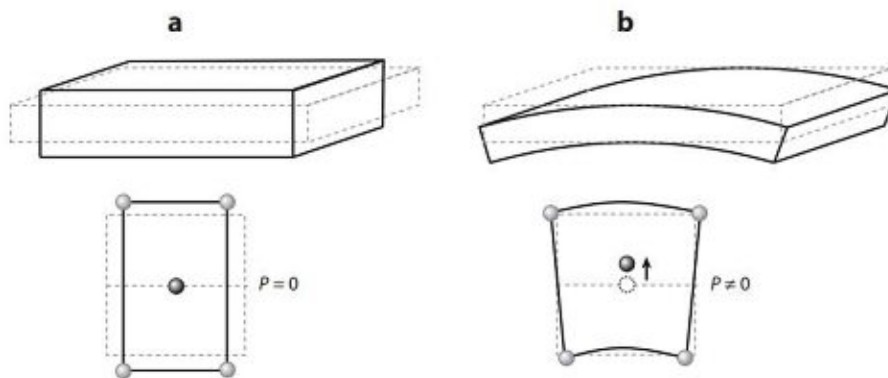


Abbildung 5 Die hervorgerufene Polarisation durch den flexoelektrischen Effekt bei
a) homogener Deformation und **b)** inhomogener Deformation [14].

Für ein theoretisches Verständnis des flexoelektrischen Effekts, werden im Folgenden die Formeln 5 und 6 hergeleitet. Dabei wird die Herleitung aus dem Review Artikel „Flexoelectric Effect in Solids“ von P. Zubko, G. Catalan und A. K. Tagantsev verwendet. Bei der Herleitung wird auf den Elektrostriktionsterm verzichtet. Zudem werden im Gegensatz zu den Formeln 1 - 8 die elektromechanischen Größen in Abhängigkeit von der elektrischen Polarisierung P hergeleitet und nicht über die dielektrische Verschiebung D . Es wird ein 1D

Model gewählt, bei welchem die Tensorschreibweise entfällt und das thermodynamische Potenzial ϕ_G ,

$$\phi_G = \frac{1}{2 \cdot \chi} \cdot P^2 + \frac{c}{2} \cdot S^2 - \vartheta \cdot P \cdot S - f_1 \cdot P \cdot \frac{\partial S}{\partial x} - f_2 \cdot S \cdot \frac{\partial P}{\partial x} - P \cdot E - S \cdot \sigma, \quad (9)$$

über die dielektrische Suszeptibilität χ , die Federkonstante c , und die Konstanten ϑ , für den piezoelektrischen Term und f_1, f_2 für den flexoelektrischen Term definiert. Indem der piezoelektrische Term, $\vartheta = 0$ Null gesetzt wird, kann theoretisch die reine elektromechanische Kopplung über den flexoelektrischen Effekt bestimmt werden. Zudem werden die beiden Terme der Gradienten in der Gleichung 9 zusammengefasst,

$$\phi_G = \phi - \frac{f}{2} \cdot \left(P \cdot \frac{\partial S}{\partial x} - S \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \right), \quad (10)$$

so dass die Differenz der beiden Konstanten f_1 und f_2 in einem Koeffizienten f , dem flexoelektrischen Kopplungs-Koeffizienten, zusammengefasst werden. Durch das Weglassen des piezoelektrischen Anteils und dem Einführen des flexoelektrischen Kopplungs-Koeffizienten ergibt sich Gleichung 9 zu:

$$\phi_G = \frac{1}{2 \cdot \chi} \cdot P^2 + \frac{c}{2} \cdot S^2 - \frac{f}{2} \cdot \left(P \cdot \frac{\partial S}{\partial x} - S \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \right) - P \cdot E - S \cdot \sigma. \quad (11)$$

Um aus der Gleichung 11 die statischen, flexoelektrischen Gleichungen zu erhalten, muss das Minimum des thermodynamischen Potentials für die beiden Zustände, die Polarisation P und die Dehnung S , errechnet werden. Mithilfe der Euler-Gleichung:

$$\frac{\partial \phi_G}{\partial \psi} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \phi_G}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)} \right) = 0, \quad (12)$$

wobei ψ der Platzhalter für die beiden Zustände darstellt, können die Zustandsgleichungen umgeformt werden. Nachdem nacheinander die Zustände in die Formel 12 eingesetzt und nach ihnen das Potenzial ableitet wird, ergibt sich aus der Beziehung,

$$\mu \equiv \chi \cdot f, \quad (13)$$

des flexoelektrischen Kopplungs-Koeffizienten f und der flexoelektrischen Konstante μ , die Formeln des direkten und konversen flexoelektrischen Effekts:

$$P = \chi \cdot E + \mu \cdot \frac{\partial S}{\partial x}, \quad (14)$$

$$\sigma = c \cdot S + \frac{\mu}{\chi} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} = c \cdot S + \mu \cdot \frac{\partial E}{\partial x}. \quad (15)$$

In der Formel 14 entspricht der erste Term, mit der Suszeptibilität χ der dielektrischen Antwort und der zweite der flexoelektrischen mit der flexoelektrischen Konstante μ . In der Formel 15 repräsentiert der erste Term das Hookesche Gesetz mit der Elastizitätskonstanten c und der zweite Term dem konversen flexoelektrischen Effekt. Zudem ist aus Formel 13 ersichtlich, dass die flexoelektrische Konstante proportional mit der elektrischen Suszeptibilität und somit auch mit der Permittivität skaliert [14] [15].

Obwohl der direkte und konverse Effekt denselben Koeffizienten besitzen, zeigt sich eine starke Asymmetrie der Beiden. Für den direkten erzeugt ein Deformationsgradient ohne externes elektrisches Feld eine homogene Polarisation im Material. Aber beim flexoelektrischen Effekt erzeugt ein homogenes Feld keinen Dehnungsgradienten, sondern es benötigt einen Feldgradienten, welcher eine mechanische Spannung erzeugt. Diese Asymmetrie zeigt einen Kontrast zum piezoelektrischen Effekt [14]. In Kapitel 3.1 wird näher auf den Verlauf des elektrischen Feldes an der Grenzfläche Elektrode / Dielektrikum eingegangen.

Eine Fehlinterpretation der flexoelektrischen Konstanten μ kann bei Schichten auftreten, wenn das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen hoch ist. In diesen Fällen können Anteile der Grenzflächeneffekte die aus dem Volumen überwiegen. Einer solcher Effekte ist die Surface-Piezoelektrizität. Dabei wird ein zentrosymmetrisches Material, aufgrund einer Symmetriebrechung durch unterschiedliche Gitterkonstanten an der Grenzfläche im Bereich einer Dicke λ piezoelektrisch, angedeutet in der Abbildung 6. Dies elektromechanische Antwort kann falsch als Flexoelektrizität interpretiert werden, da die Normalkomponente der Flussdichte D bei Grenzflächen konstant ist und dadurch auch im nicht-piezoelektrischen Bereich ein elektrisches Feld und eine Polarisierung P_h erzeugt [14].

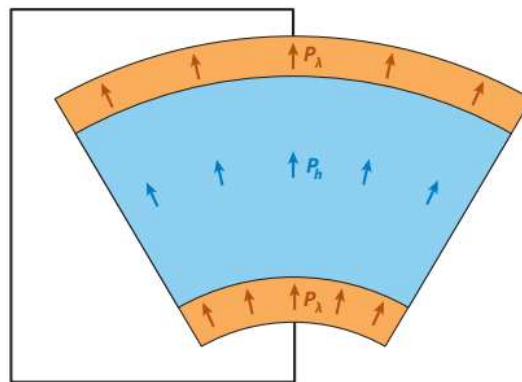


Abbildung 6 Durch Grenzflächen hervorgerufener Piezoeffekt, welcher auch im Bulk eine Polarisierung erzeugt [14].

2.3 Verwendete Materialien

Die Wahl der Materialien für die Dünnschichten und daraus hergestellten Cantilever wurde aufgrund mehrerer Kriterien bestimmt. Als Dielektrikum wurde Titandioxid TiO_2 gewählt, da es aufgrund der hohen Permittivität eine hohe flexoelektrische Konstante besitzt. Zudem kann durch den Sputterprozess die Sauerstoffkonzentration im hergestellten Titandioxid variiert werden, die daraus folgenden Möglichkeiten werden im Kapitel 3.1 erläutert. Als Elektrodenmaterial wurde Iridiumdioxid IrO_2 verwendet, da es aufgrund der ähnlichen Gitterkonstante als Seed-Layer für Titandioxid verwendet werden kann. Aus der ähnlichen Gitterkonstante ergibt sich ein geringer mechanischer Stress an der Grenzfläche, welches die Surface-Piezoelektrizität minimiert. Durch die Wahl von Oxiden können die Materialien ihren

Festkörperzustand durch Oxidation nicht ändern, sodass die Gewährleistung einer ausreichend hohen Langzeitstabilität vermutet werden kann [13].

Für die Untersuchung des flexoelektrischen Effektes eignet sich Titandioxid ideal, da es zentrosymmetrisch ist und somit keine piezoelektrischen Eigenschaften besitzt. Das Material liegt je nach Schichtwachstum in unterschiedlichen Phasen vor. Die zwei gebräuchlichsten polykristallinen Phasen sind Rutil und Anatase, wobei Rutil eine relative Permittivität von 86 – 117.5 entlang der a-Achse und von 151 – 170 entlang der c-Achse der Einheitszelle besitzt [16]. Wenn das Material in der Anatase-Phase vorliegt, so besitzt es eine deutlich geringere Permittivität von 45.1 in Richtung der a-Achse [17]. Aus diesem Grund wurde für die weitere Arbeit TiO_2 in der polykristallinen Phase Rutil verwendet. In [13] konnte mit Röntgendiffraktion (XRD) Messungen nachgewiesen werden, mit welchen Sputter-Parametern die rutile Phase erzeugt werden kann. Diese Prozessparameter werden in der weiteren Arbeit als Standardparameter für TiO_2 verwendet. In der Publikation von C. Lee *et al.* sind die Gitterkonstanten von 4.536 Å in Richtung der a-Achse und 2.915 Å für die c-Achse für TiO_2 bestimmt worden, dabei stimmen Resultate gut mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen überein. Die Abbildung 7 zeigt die Einheitszelle von TiO_2 mit der polykristallinen tetragonalen Phase Rutil [16].

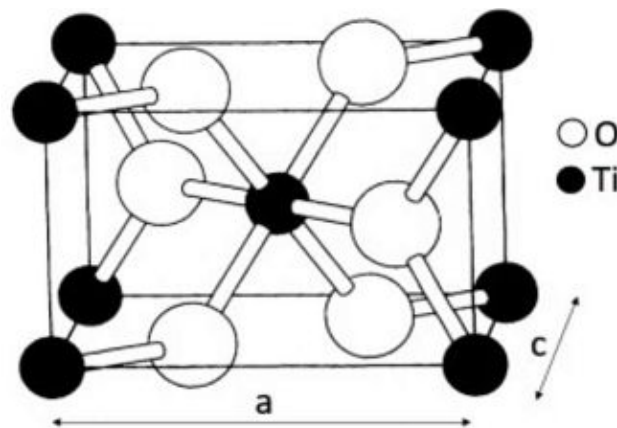


Abbildung 7 Einheitszelle von Titandioxid in der Phase Rutil. Mit den Gitterkonstanten a und c [16].

Des Weiteren hat Titandioxid den Vorteil, dass es günstig und direkt integrierbar in einen Standard Silizium MEMS Prozess ist. Dennoch besitzt das Material die Nachteile der hohen Leckströme und die niedrigen Durchbruchfeldstärken für einen Isolator. Für die hergestellten TiO_2 Schichten am ISAS wurden Durchbruchfeldstärken von 0.3 – 0.5 MV/cm bestimmt [13].

Titandioxid besitzt eine hohe Permittivität, wenn es in der kristallographischen Struktur Rutil aufwächst. Um das Aufwachsen dieser Struktur zu begünstigen, wird ein Seed-Layer mit derselben Struktur gewählt. Iridiumdioxid besitzt nicht nur sehr ähnliche Gitterkonstanten, in Richtung der a-Achse 0.450 \AA und in c-Achse 3.15 \AA [18], sondern wächst auch in der gleichen tetragonal P42/mmm Kristallstruktur wie Titandioxid auf. Ein weiterer Vorteil von Iridiumdioxid als Elektrodenmaterial sind die Chemosorptions-Eigenschaften, bei welchen Sauerstoffatome durch die Schicht diffundieren können. Es konnte gezeigt werden, dass mit IrO_2 -Elektroden die Bauteile stabiler funktionieren und die elektrische Charakteristik ein besseres Verhalten aufweisen [19]. Zudem konnte in Publikationen gezeigt werden, dass in vielen memresistiven Bauteilen, unter anderem auch mit TiO_2 aufgebaut, das elektrische Schaltverhalten stark durch die relative Luftfeuchtigkeit, beziehungsweise durch die Sauerstoffkonzentration im Dielektrikum, verändert wird [20] [21]. In der Publikation von D. S. Jeong *et al.* wird aufgelistet, welchen Einfluss eine Atmosphäre, reich an Sauerstoff, auf einen Titandioxid Kondensator mit Platin-Elektroden haben kann. Dabei konnte bei angelegten elektrischen Feldern festgestellt werden, dass diffundierte Sauerstoffatome zu einem elektrischen Pfad im Dielektrikum führen. Dieses Verhalten ist in der Abbildung 8 gezeigt [22]. Um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die in dieser Arbeit hergestellten Proben zu untersuchen, wurde ein Testaufbau entworfen, sodass während der Messung die Cantilever unterschiedlicher Atmosphären ausgesetzt werden können.

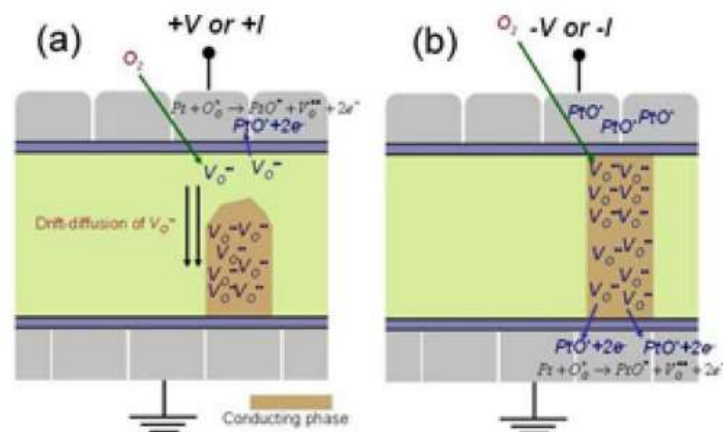


Abbildung 8 Pt/TiO₂/Pt Kondensator unter Sauerstoff Atmosphäre bei a) positiver Spannung an der Topelektrode und b) anschließender Umpolung [22].

2.4 Mikromechanische Resonatoren

Mikromechanische Resonatoren sind mechanische Strukturen, die typischerweise aus balken-, brücken-, platten-, oder membran-artigen Strukturen aufgebaut sind. In dieser Arbeit werden zur Untersuchung des flexoelektrischen Effektes Cantilever, also mikromechanische, einseitig eingespannte Balken verwendet. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel auf ihre zentralen Eigenschaften in Bezug auf Eigen- bzw. Resonanzfrequenzen, Eigenmoden und Gütefaktoren eingegangen.

Mechanische Strukturen besitzen viele Vibrationsmoden, welche auch als Eigenmoden bezeichnet werden. Bei der Eigenfrequenz wird die gesamte Energie des mechanischen Systems von kinetischer in potenzielle Energie, und umgekehrt, umgewandelt. In realen Strukturen schwingt das System jedoch nur für eine begrenzte Zeit aufgrund von Verlusten. Auf die möglichen Mechanismen, welche zu Verlusten führen, wird später bei der Erklärung des Gütefaktors näher eingegangen. Bei realen, verlustbehafteten Systemen wird die Eigenmode als Resonanz bezeichnet. Die Frequenz, bei welcher die Umwandlung von kinetischer und potenzieller Energie am stärksten ausgeprägt ist, wird als Resonanzfrequenz bezeichnet. Sie ist typischerweise ein wenig unterhalb der Eigenfrequenz des verlustfreien Systems. Für die Bestimmung der Resonanzfrequenz von mikro- und nanomechanischen Systemen wird die jeweilige Eigenfrequenz durch analytische Modelle oder durch finite Elemente Simulationen bestimmt [23].

Die analytische Lösung des Eigenmoden-Problems eines Biegebalkens kann unter bestimmten Annahmen exakt bestimmt werden. Dazu wird ein Model basierend auf der Euler-Bernoulli Balken Theorie, von den Schweizer Mathematikern Leonard Euler und Daniel Bernoulli verwendet. Das Biegeverhalten kann unter den Annahmen, dass der Cantilever schmal (Länge / Dicke bzw. Breite > 10) und die Rotations- und Scherkräfte vernachlässigbar sind, modelliert werden. Für ein Material mit linearer Elastizität und kleinen Auslenkungen $u(x, t)$ ergibt sich die Bewegungsgleichung eines dünnen Cantilevers (Euler-Bernoulli beam) zu

$$\rho \cdot A \cdot \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} + E_{mod} \cdot I \cdot \frac{\partial^4 u(x, t)}{\partial x^4} = 0, \quad (16)$$

bei welcher ρ die Massendichte, A die Fläche, t die Zeit, E_{mod} das Elastizitätsmodul und I das Flächenträgheitsmoment des Querschnitts repräsentiert. Je nach Schichtstress und zusätzlichen Kräften kann die Gleichung 16 um Terme erweitert werden, um die Realität besser abzubilden. Die Lösung der Differentialgleichung kann durch einen Separationsansatz der positions- und zeitabhängigen Terme bestimmt werden. Die Formel 17 zeigt eine allgemeine Lösung des positionsabhängigen Terms der Differentialgleichung. Dabei zeigt die Auslenkungsfunktion,

$$U_n(x) = b_0 \cdot \cos(\beta_n \cdot x) + b_1 \cdot \sin(\beta_n \cdot x) + b_2 \cdot \cosh(\beta_n \cdot x) + b_3 \cdot \sinh(\beta_n \cdot x), \quad (17)$$

bei welcher $b_0 - b_3$ die Amplituden der Terme und β_n die Wellenzahl für die jeweilige Mode repräsentieren. Die ersten beiden Terme mit den trigonometrischen Funktionen stellen stehende Wellen des Cantilevers dar, hingegen die letzten beiden hyperbolischen Terme repräsentieren den Einfluss des Ankers, der Einspannung des Cantilevers. Aus der Gleichung geht hervor, dass der Balken mit unterschiedlicher Schwingungsmodi vibriert, je nach geometrischer Form [23].

Für die analytische Betrachtung von verlustbehafteten Systemen kann ein Lumped-Element Model verwendet werden, welches eine Abnahme der Schwingungsenergie während der Vibration berücksichtigt. Dabei wird ein harmonischer Oszillator mit Dämpfung für das System angenommen. Zusätzlich können mehrere lineare Systeme miteinander gekoppelt werden, um die Realität besser abzubilden. Für Herleitungen und weitere Informationen des Lumped-Element Models kann das Buch „Fundamentals of Nanomechanical Resonators“ hinzugezogen werden [23].

Der Gütefaktor Q , auch Quality Faktor definiert die verlorene Energie pro Schwingungszyklus eines mikromechanischen Resonators. Ein geringer Energieverlust, also ein hoher Gütefaktor ist in den meisten Anwendungen erwünscht. Es werden im Folgenden drei Ursachen von Energie Verlusten der Schwingung aufgezählt. Energie kann an das umgebende flüssige oder gasförmige Medium abgegeben werden. Zudem ergibt sich durch das umgebende Medium ein weiterer Einfluss auf das System, denn dadurch muss eine zusätzliche Masse an der Oberfläche des Cantilevers bewegt werden. Dieser Effekt ist unter dem Namen „mass loading“ bekannt

und die relative Massenänderung δm kann mit der Formel 18 für einen Cantilever, welcher viel länger als breit ist abgeschätzt werden,

$$\delta m = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\rho_{\text{Flüssigkeit}}}{\rho} \cdot \frac{w}{h}, \quad (18)$$

mit den Massendichten für den Cantilever und die umgebende Flüssigkeit, w für die Breite und h die Dicke des Balkens. Eine weitere Möglichkeit, um Energie an das Substrat abzugeben, ist über den Anker, auch clamping genannt. Diese Verluste sind stark von der Geometrie des Ankers abhängig und sind am einfachsten mit finite Elemente Simulationen zu bestimmen. Die dritte Ursache wird als intrinsische Dämpfung bezeichnet, bei welchem Oberflächen- und Bulk-Effekte, wie zum Beispiel der Schichtstress berücksichtigt werden. Der totale Gütefaktor eines Resonators ergibt sich aus der Summe der einzelnen Beiträge [23]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\text{Medium}}} + \frac{1}{Q_{\text{clamping}}} + \frac{1}{Q_{\text{intrinsisch}}} + \frac{1}{Q_{\text{andere}}}. \quad (19)$$

3

Modifikation und Redoxeinflüsse

3.1 Elektrische Feldgradienten Modifikation

Im Kapitel 2.2 wurde der flexoelektrische Effekt erklärt, dabei zeigt die Formel 15 den konversen flexoelektrischen Effekt. Die Formel zeigt den proportionalen Zusammenhang zwischen mechanischer Spannung bei gegebenem elektrischen Feldgradienten. Bei einem Parallelplatten-Kondensator mit homogenem Dielektrikum entsteht jedoch nur im Bereich der Grenzflächen zu den Elektroden ein Feldgradient, da das elektrische Feld in den Elektroden Null ist und im Dielektrikum einen finiten Wert besitzt. In der Theorie handelt es sich um einen Sprung des elektrischen Feldes. Jedoch steigt in der Realität das Feld über eine gewisse Dicke des homogenen Dielektrikums bis zu seinem Maximum an. Dieser Anstieg bzw. Gradient des elektrischen Feldes verursacht den konversen elektrischen Effekt. Um den elektrischen Feldgradienten zu erhöhen bzw. zu modifizieren können verschiedene Ansätze gemacht werden. Zum Beispiel kann durch eine gebogene Cantilever-ähnliche Struktur, ersichtlich in der Abbildung 9, ein Kugelkondensator approximiert werden. Dadurch gibt es unterschiedlich große elektrische Flussdichten an den Elektroden, was zu einem Feldgradienten im Dielektrikum führt [24]. Ein ähnlicher Ansatz, welcher mithilfe von unterschiedlichen Elektrodenflächen eine inhomogene Flussdichte erreicht, wird im Paper von J. Y. Fu *et al.* präsentiert. Dabei wird ein trapezförmiger Dielektrikum-Block einem rechteckigen gegenübergestellt. Dabei wurde festgestellt, dass der trapezförmige einen höhere Auslenkung bei angelegter Spannung besitzt [25].

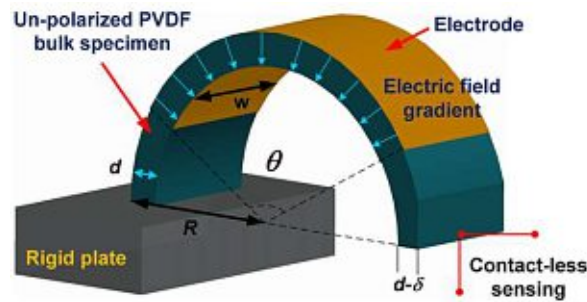


Abbildung 9 Erzeugung eines Feldgradienten durch vorgebogene Cantilever Struktur [24].

In dieser Arbeit werden zwei neue Ansätze präsentiert, um einen Feldgradienten im Dielektrikum TiO_2 hervorzurufen. Als erste Idee wird eine lokale Felderhöhung mithilfe der Modifikation der Permittivität des Dielektrikums vorgestellt. Die zweite Variante beruht wie bereits in den anderen Publikationen vorgestellt, auf asymmetrische Elektrodenflächen, jedoch unter Ausnützen zusätzlicher Kanteneffekte.

Bei einem homogenen Dielektrikum in einem Plattenkondensator ist das elektrische Feld konstant. Lediglich an den Grenzflächen kommt es zu einem Sprung. In der Realität wird dieser Sprung aufgrund der Grenzfläche zweier Materialien zu einem Gradienten [13]. Mit der Software COMSOL Multiphysics wurde das Verhalten simuliert. Dabei wurde für die Schichtdicke der Iridiumdioxid Elektroden und des Dielektrikums aus Titandioxid jeweils

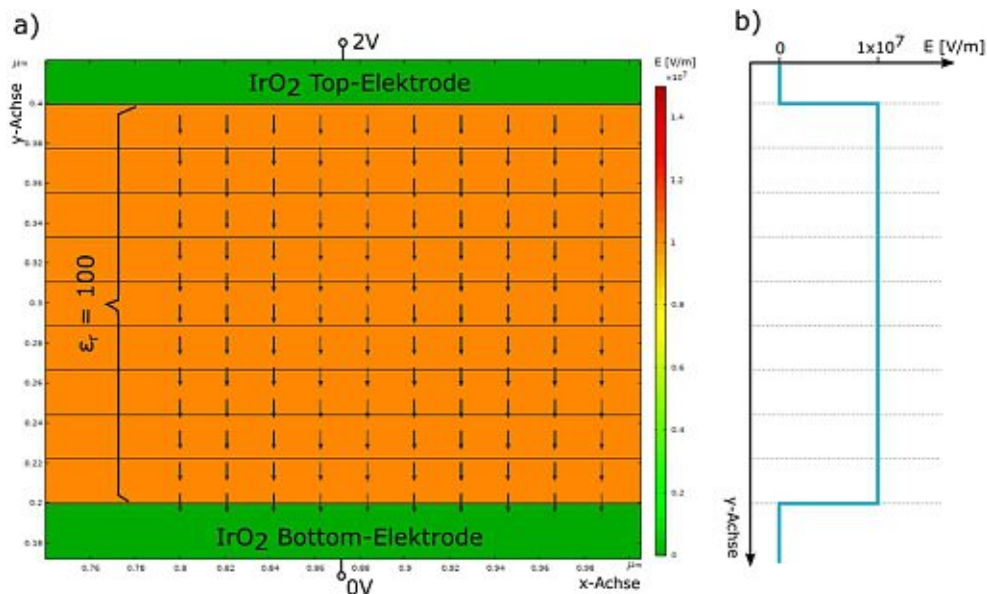


Abbildung 10 Elektrische Feld Verteilung in einem a) Parallelplatten-Kondensator mit konstanter Permittivität $\epsilon_r = 100$ und b) Schematisch dargestellten E-Feld Verlauf.

200 nm gewählt. Es wurden 2 V Spannung an die Topelektrode angelegt, um das elektrische Feld zu simulieren. Zusätzlich zum 2D-Farbplot des Feldes wurde in der Abbildung 10b) der Verlauf schematisch aufgezeichnet. Es ist ersichtlich, dass das Feld zwischen den Elektroden-Grenzfläche auf 10 MV/m ansteigt und dann konstant bleibt.

Den Feldgradienten an der Grenzfläche zu haben, wird relevant, wenn zum Beispiel ein Cantilever hergestellt wird, der durch den flexoelektrischen Effekt bzw. aus dem resultierenden, mechanischen Stress in Vibration versetzt werden soll. Ein Stress mit großem Abstand zur neutralen Achse bewirkt eine starke Auslenkung. Diesen Gradienten zu erhöhen kann mittels Modifikation der Permittivität erreicht werden. Die Abbildung 11 zeigt die Simulation des elektrischen Feldes, wenn ein inhomogenes Dielektrikum vorliegt. In der schematischen Darstellung (Abbildung 11b)) wird ersichtlich, dass nun das Feld an den Grenzflächen höher als 10 MV/m ist und dadurch ein höherer Feldgradient entsteht. Die negativen Feldgradienten Richtung Mitte des Dielektrikums wirken dem am Interface entgegen. Da diese jedoch näher an der neutralen Achse sind, ist ihr Beitrag zur Auslenkung geringer.

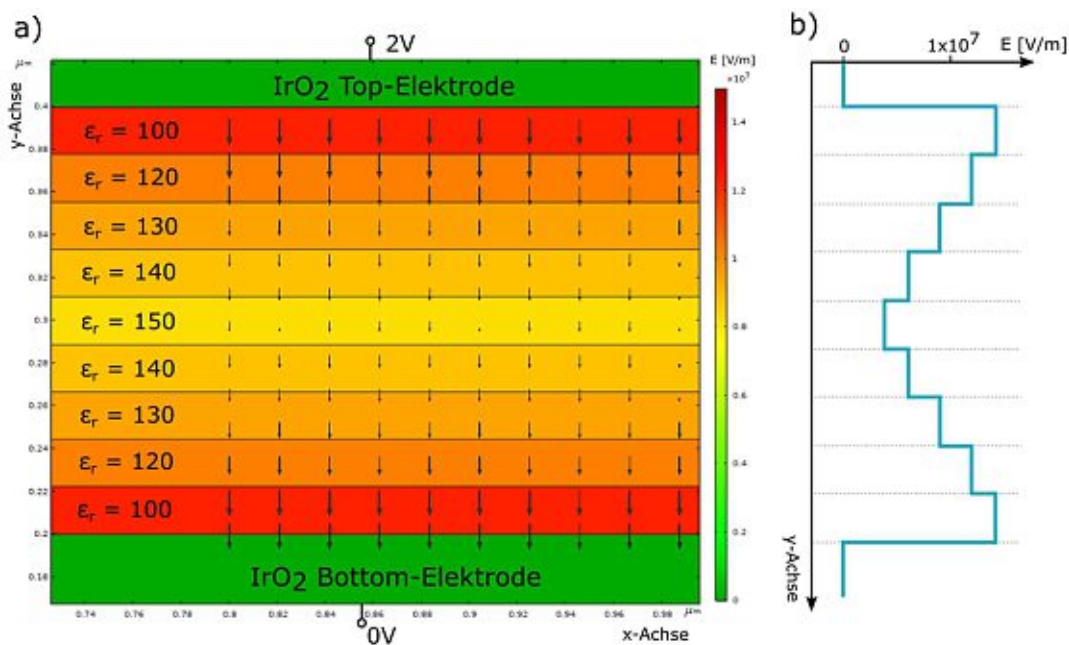


Abbildung 11 Elektrische Feld Verteilung in einem a) Parallelplatten-Kondensator mit Permittivitäts-Modifikation und b) schematisch dargestellten E-Feld Verlauf.

Für die Modifikation der Permittivität würden sich verschiedene Materialien anbieten mit unterschiedlicher Permittivität. Um aber zusätzliche Materialien im Prozess zu vermeiden, wird in dieser Arbeit versucht, die Permittivität von TiO_2 durch lokale Variation der Stöchiometrie

zu variieren. In den Publikationen von D. Lee *et al.* wird gezeigt, dass sich die Gitterkonstante ändert, wenn beim Schichtwachstum der Sauerstoff Partialdruck geändert wird [26] [27]. Zudem zeigt das Paper von P. Alexandrov *et al.* den Einfluss von dem O_2 / Ar -Anteil im Sputtergas auf die dielektrische Konstante [28]. Aufgrund dieser Publikationen wird im Kapitel 4.1 „Bestimmung der Prozessparameter“ der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Permittivität untersucht.

Um zusätzliche Feldgradienten im Dielektrikum zu erzeugen, beruht der zweite Ansatz dieser Arbeit auf asymmetrische Elektrodenflächen. Da bei einem Parallelplattenkondensator der Betrag der Ladungen an den Elektroden gleich groß ist, wird sich durch asymmetrische Flächen die elektrische Flussdichte unterscheiden. Der Unterschied der Elektrodenflächen bei einem Parallelkondensator ist jedoch nicht zu groß zu wählen, da der Gradient der Flussdichte auf Randflüsse zurückzuführen ist. Die Abbildung 12a) zeigt den Querschnitt eines Cantilevers mit IrO_2 -Elektroden und TiO_2 als Dielektrikum. Dabei wurde die Topielektroden so strukturiert, dass geöffnete Segmente zwischen den Topielektrodenflächen sind. In der Abbildung 12b) ist die Vergrößerung im Bereich einer Kante gezeigt, wobei zusätzlich die mit COMSOL Multiphysics simulierte elektrische Feldverteilung bei einer angelegten Spannung von 2 V gezeigt wird. Dabei ist ersichtlich, dass an der Kante der Topielektrode Feldgradienten entstehen.

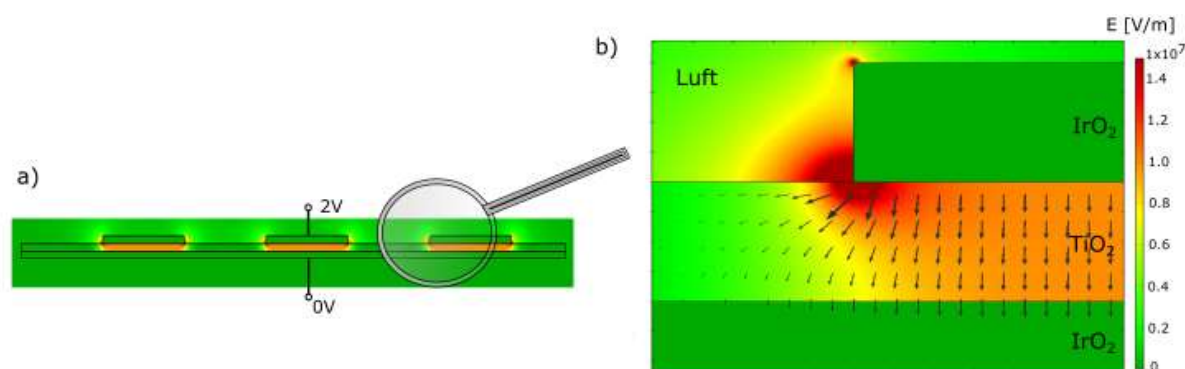


Abbildung 12 Comsol Multiphysics Simulation des elektrischen Feldes (2D-Farbplot) eines **a)** Cantilevers mit strukturierter Topielektrode und **b)** einer Vergrößerung der Kante, um die Randfelder der elektrischen Feldstärke ersichtlich zu machen.

Der Gradient des elektrischen Feldes wirkt sich am stärksten an der Kante der Top-Elektrode aus. Durch den flexoelektrischen Effekt entsteht dort somit die höchste mechanische Spannung. Um die mechanische Spannung an anderen Punkten wirken zu lassen, kann die Kante durch

Ätzen des Dielektrikums verschoben werden. In der Abbildung 13 wird die Feldverteilung gezeigt, nachdem das Dielektrikum bei den geöffneten Segmenten um 150 nm geätzt wurde. Dadurch wurde die Felderhöhung durch die Kante in Richtung der Bottom-Elektrode verschoben.

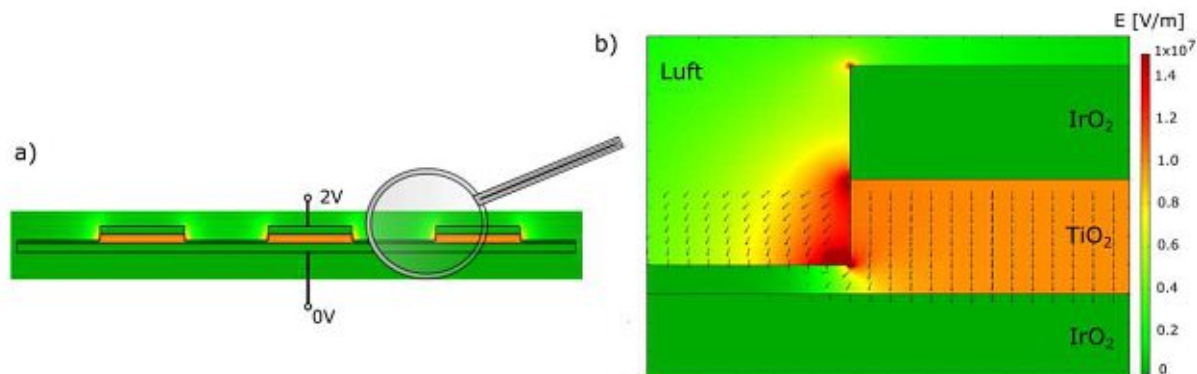


Abbildung 13 COMSOL Multiphysics Simulation des elektrischen Feldes (2D-Farbplot) eines **a)** Cantilevers mit strukturierter Topielektrode und 150 nm geätztem Dielektrikum bei den geöffneten Segmenten der Topielektrode. **b)** Eine Vergrößerung der Kante, wobei nach dem Ätzen die Felderhöhung näher bei der Bottom-Elektrode ist.

In den Abbildungen 12 und 13 wurden das simulierte elektrische Feld als 2D-Farbplot und die Feldrichtung über Pfeile dargestellt. Um den Gradienten des elektrischen Feldes, welcher für den konversen flexoelektrischen Effekt maßgeblich ist, näher zu untersuchen, wurde die Abbildung 14 erstellt. Dabei wurde der 2D-Farbplot des elektrischen Feldes beibehalten und die schwarzen Pfeile geben die Richtung des Gradienten des Feldes an. Die elektrischen Feldgradienten, die schwarzen Pfeile, bestätigen das Verhalten, dass an den Kanten der höchste Feldgradient entsteht. Wobei zu erwähnen ist, dass die Feldgradienten an der Grenzfläche zwischen den Elektroden und dem Dielektrikum nicht simuliert wurden, da es sich in der Simulation um Sprünge des Feldes handelt. Zusätzlich wurde in der Simulation eine blau strichlierte Linie für die neutrale Faser eingezeichnet, welche den geometrischen Schwerpunkt andeutet. Eine tensile Spannung, ein zusammenziehen der Moleküle, oberhalb der neutralen Faser führt zu einer positiven (nach oben) Auslenkung des Cantilevers. Hingegen führt eine tensile Spannung unterhalb der Linie zu einer negativen (nach unten) Auslenkung des Balkens. Die blauen Pfeile wurden symbolisch eingezeichnet, um den Zusammenhang zwischen den Gradienten und der neutralen Achse zu zeigen. Dabei wurden die Beiträge der Grenzfläche miteinbezogen, um zu sehen, ob die Gradienten der Kanten entgegen oder mit dem Gradienten an der Grenzfläche wirken. Bei der Abbildung 14a) ist ersichtlich, dass die beiden Komponenten (blaue Pfeile) oberhalb der neutralen Achse gegeneinander wirken, jedoch die

beiden unterhalb in dieselbe Richtung zeigen. Bei einer Ätzung des Dielektrikums im Bereich den geöffneten Segmenten der Topelektrode mit einer Tiefe von 150 nm (Abbildung 14b) verschwindet der elektrische Feldgradient, welcher dem Gradienten der Topelektrode entgegenwirkt, beziehungsweise wird vernachlässigbar klein.

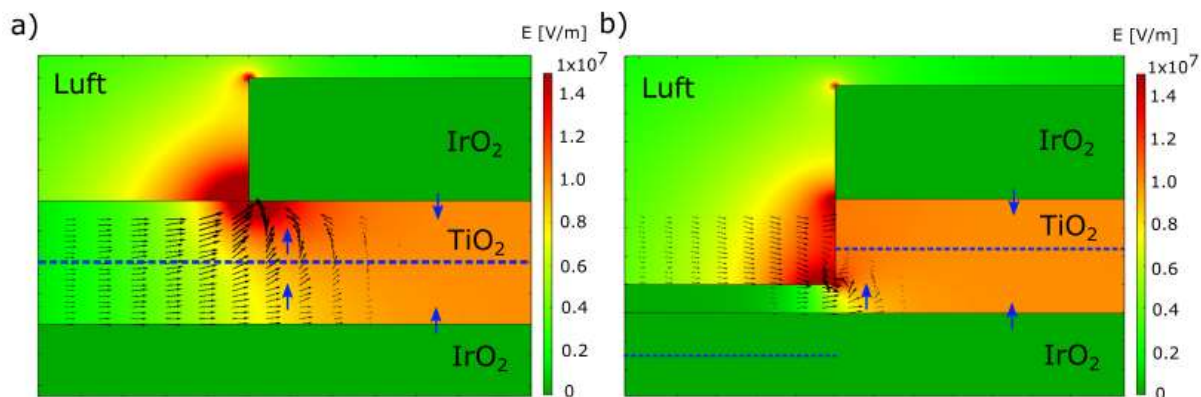


Abbildung 14 COMSOL Multiphysics Simulation des elektrischen Feldes (2D-Farbplot) und des elektrischen Feldgradienten (schwarze Pfeile) eines **a)** Cantilevers mit strukturierter Topelektrode und **b)** zusätzlich 150 nm geätztem Dielektrikum bei den geöffneten Topelektroden Segmenten. Die blau strichlierte Linie symbolisiert die neutrale Achse und die blauen Pfeile den Feldgradienten inklusive an den Grenzflächen.

Um diese Kanteneffekte und ihre Wirkung zu untersuchen wurden neue Masken gezeichnet. Damit soll festgestellt werden, ob die Gradienten an den Kanten, jenen an der Grenzfläche zwischen Elektroden und Dielektrikum überwiegen. Dazu wurden unterschiedliche Topelektroden Strukturen mit derselben Fläche, jedoch unterschiedlichen Kantenlängen entworfen. Die Abbildung 15 zeigt die Maskenstrukturen mit unterschiedlicher Anzahl an geöffneten Segmenten bei der Topelektrode. Als Vergleich wurden außerdem ganzflächige Topelektroden auf die Masken gezeichnet (Abbildung 15, erste Struktur von rechts).



Abbildung 15 Masken-Strukturen mit unterschiedlichen Topelektroden Kantenlängen (blau) durch geöffnete Segmente in der Topelektrode. Die Bottomelektrode (gelb) wurde ganzflächig gelassen.

In der Abbildung 16 wurden die Werte der Kantenlänge über die Anzahl an geöffneten Segmenten in der Topelektrode aufgetragen. Zudem wurde in blauer Farbe die konstante Elektrodenfläche geplottet. Bei den Strukturen wurde darauf geachtet, dass ein linearer Verlauf

zwischen Kantenlänge und Anzahl an geöffneten Segmenten der Topelektrode entsteht. Zudem wurde die kleinste Abmessung auf $3\ \mu\text{m}$ festgelegt, denn kleinere Strukturbreiten würden bei der optischen Lithografie und dem Lift-off Prozess Probleme verursachen. Weitere Informationen zum Herstellungsprozess folgen im Kapitel 4.

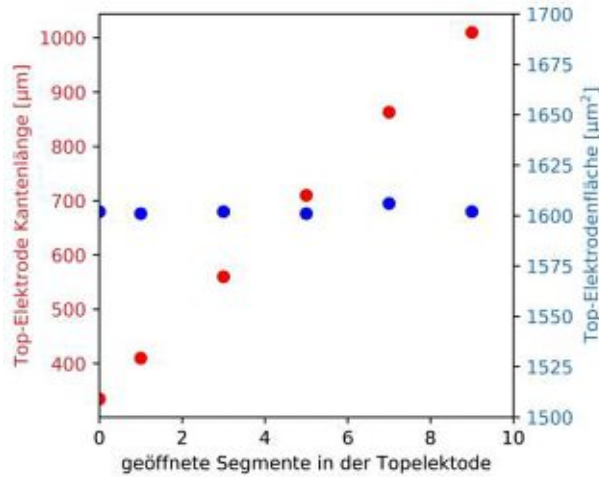


Abbildung 16 Masken Strukturen mit unterschiedlichen Kantenlängen (rot), jedoch gleicher Topelektrodenfläche (blau).

Für die mechanische Betrachtung der Strukturen wurden mit Hilfe von FEM-Simulationen mit COMSOL Multiphysics eine Eigenfrequenzanalyse durchgeführt. Diese Analyse gibt bei der elektrischen Vermessung Aufschluss, in welchem Frequenzbereich die Eigenmoden zu erwarten sind. Die simulierten Cantilever in Abbildung 17 sind $50\ \mu\text{m}$ breit, $80\ \mu\text{m}$ lang und besitzen bei a) und b) ganzflächige Topelektroden und bei c) und d) die strukturierten Topelektroden mit 9 Segmenten. Die Abbildung 17a) zeigt die erste Mode bei $74.788\ \text{kHz}$ und bei b) die zweite Mode bei $261.45\ \text{kHz}$. Bei dem Cantilever mit strukturierter Topelektrode befindet sich die erste Mode bei $61.542\ \text{kHz}$ und die zweite bei $236.02\ \text{kHz}$.

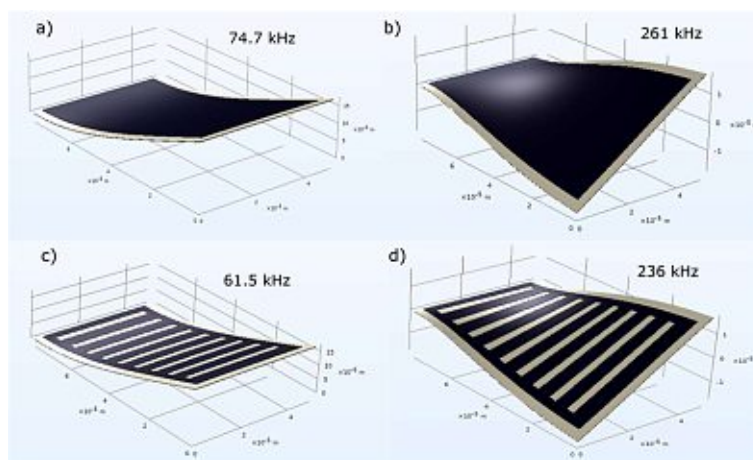


Abbildung 17 COMSOL Multiphysics Simulation der ersten Zwei mechanischen Eigenmoden von $50\ \mu\text{m}$ breiten und $80\ \mu\text{m}$ langen Cantilevern mit ganzflächiger und strukturierter Topelektrode.

3.2 Einfluss von Redox-Prozessen

Im Kapitel 2.3 wurde bereits die Wirkung von Wassermolekülen in der Atmosphäre auf Platin Elektroden angesprochen. Die Publikation von T. Heisig *et al.* zeigt, dass Sauerstoffatome von Wassermolekülen, welche durch Adhäsion an die Platin Oberfläche gebunden werden, durch dieses Material diffundieren können. Diese Eigenschaft gilt für Elektroden mit einigen 10 nm an Schichtdicke und funktioniert sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen. Aufgrund dieser Sauerstoff Diffusion werden Fehlstellen im Dielektrikum belegt und erhöhen dadurch den elektrischen Widerstand der Bauteile. In der Publikation wird außerdem erklärt, dass Oxide noch besser als Platin sind, da sie bei höherer Luftfeuchtigkeit eine höhere Oberflächen Adsorption besitzen [20].

Iridiumdioxid besitzt die ähnlichen Chemiesorptions-Eigenschaften wie Platin. In der Publikation J. D. Baniecki *et al.* konnte gezeigt werden, dass Kondensatoren mit einer IrO₂ Elektrode geringere Leckströme hatten als solche mit einer Platin Elektrode [19]. IrO₂ ist nicht nur auf Sauerstoff sensitiv, sondern kann auch mit anderen Atomen Bindungen eingehen. Die Publikation von D. F. Abbott *et al.* befasst sich mit der Absorption von Stickstoff N₂ an der IrO₂-Elektrode, da sich durch die Oberflächen-Adsorption die katalytischen Eigenschaften der Elektrode ändern [29].

Um die oben genannten Effekte zu untersuchen, werden die hergestellten IrO₂ / TiO₂ / IrO₂ Cantilever verschiedenen Atmosphären ausgesetzt, um die elektromechanische Antwort darauf zu analysieren. Dabei wird das Verhalten der Cantilever bei verschiedener Luftfeuchtigkeit in einer Stickstoff Atmosphäre, bei Raumluft und bei Raumluft unter Temperatur untersucht. Zudem werden Leckstrom-Messungen bei Kondensatoren bei Raumluft unter Temperatur durchgeführt, um die Temperaturstabilität der Schichten zu charakterisieren.

4

Herstellung und Messungen

4.1 Bestimmung der Prozessparameter

Die Herstellung eines MEMS Cantilevers fordert mehr Kontrolle über die Schichteigenschaften als zum Beispiel im Rahmen eines Kondensator Herstellungsprozesses. Neben den elektrischen Eigenschaften der Schichten spielen auch die mechanischen eine wesentliche Rolle. Da die hergestellten Cantilever, bestehend aus Bottomelektrode, Dielektrikum und Topoelektrode, keinen Handle Layer besitzt, ist eine gute Kontrolle über den Schichtstress von Iridiumdioxid und Titandioxid absolut notwendig, dass die Cantilever horizontal stehen. Aus diesem Grund wurden die Materialien auf ihren Schichtstress bei unterschiedlichen Parametern charakterisiert. Als Sputterparameter für Titandioxid wurden die Standardparameter, 1 μ bar Kammerdruck, 20 sccm (sccm = Standardkubikzentimeter pro Minute) Sauerstofffluss und 800 W Leistung in der Sputteranlage LS730S VonArdenne verwendet. Diese Parameter wurden konstant gehalten, da sie zu guten dielektrischen Schichten führen. Um die Abhängigkeit des Schichtstress von der Schichtdicke zu erhalten, wurden unterschiedlich dicke Titandioxidschichten auf IrO₂ Schichten gesputtert und mit dem Messgerät MX 203-6-33 von E&H Metrology vermessen. Um den Schichtstress von der Titandioxid Schicht zu erhalten, wurden der Schichtstress der Wafer mit der Iridiumdioxid Schicht im Vorhinein als Referenz bestimmt.

Der Abbildung 18 ist zu entnehmen, dass sich der Schichtstress von Titandioxid ab der Schichtdicke von 50 nm auf einen druckverspannten Schichtstress σ von $-2.05 \text{ GPa} \pm 50 \text{ MPa}$ einpendelt. Unterhalb von 50 nm dicken Schichten nimmt die Druckspannung ab. Eine mögliche Erklärung dafür könnte das Erwärmen durch den Sputterprozess sein [30]. Denn die

Substrate besitzen beim Einschleusen Raumtemperatur und beim Ausschleusen befinden sie sich auf erhöhter Temperatur. Dieses Ergebnis zeigt, dass ein Stressgradient im Material vorliegt, wodurch sich der Cantilever verbiegen würde, wenn für Top- und Bottoelektrode dieselben Herstellungsparameter verwendet werden. Dies bedeutet, bei einer 200 nm dicken Titandioxid Schicht, in der die neutrale Achse in der Mitte bei 100 nm liegt, ist die Schicht oberhalb der neutralen Achse stärker Druckverspannt als unterhalb, sodass sich der Cantilever nach unten verbiegt.

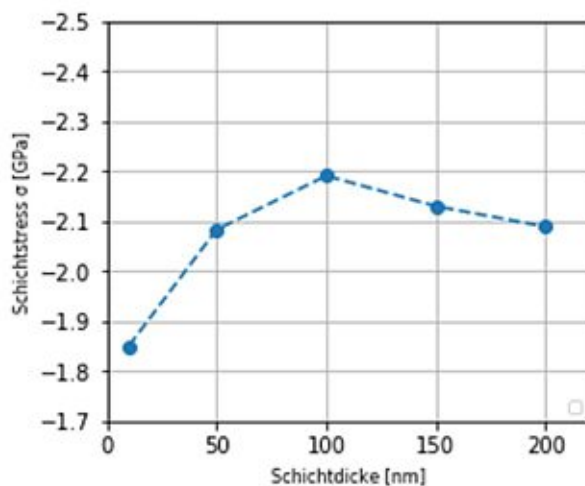


Abbildung 18 Schichtstress von unterschiedlich dicken Titandioxidschichten.

Um horizontal stehende Cantilever zu erhalten, wurde der Schichtstress von Iridiumdioxid bei unterschiedlichen Kammerdrücken charakterisiert, um dem Druckstress von der TiO_2 -Schicht entgegenzuwirken. Iridiumdioxid Schichten wurden auf Silizium Substrate gesputtert, um die Abhängigkeit des Sputterdruckes zu messen.

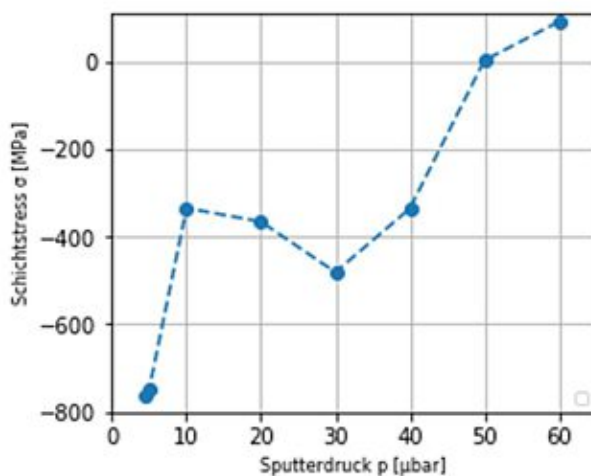


Abbildung 19 Schichtstress von Iridiumdioxid bei unterschiedlichem Kammerdruck, 500 W Leistung und ungeheiztem Substrathalter der Sputteranlage.

Die Iridiumdioxid-Schichten wurden mit 20 sccm Sauerstofffluss und bei 500 W Leistung DC gesputtert. Um die hohen Kammerdrücke ab 10 μ bar zu erreichen wurde ein zusätzlicher inerter Gasfluss mit Argon von 80 sccm hinzugefügt. Die Abbildung 19 zeigt das Resultat der Messungen. Es geht hervor, dass sich der Stress mit steigendem Kammerdruck von druckverspannt (compressive) bis zugverspannt (tensil) einstellen lässt.

Um den Stressgradienten des Dielektrikums zu kompensieren, gibt es mehrere Varianten. Um den Cantilever dahingehend symmetrisch zu gestalten, wurde die Beschichtungszeit für die beiden Elektroden auf 20 s fixiert. Die Beschichtungsrate für Iridiumdioxid wurde bei einem Sample auf 10 nm/s bestimmt. Hingegen wächst Titandioxid mit den Standardparametern um das 100-fache langsamer auf. Die Abbildung 20 zeigt die Schichtdickenmessung des Dielektrikums, welche mit dem Rasterelektronenmikroskop Hitachi SU8000 durchgeführt wurde. Zudem zeigt die Aufnahme, wie Iridiumdioxid als Seed-layer für Titandioxid dient. Die Kristallstrukturen von IrO_2 wachsen im Dielektrikum weiter.

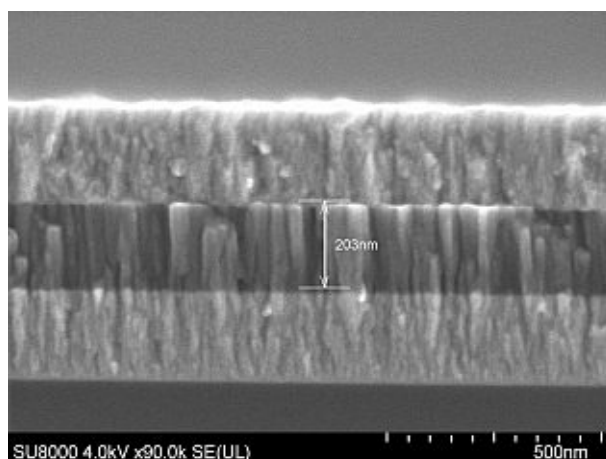


Abbildung 20 Schichtdickenmessung von 2000 s lang aufgesputtertem Titandioxid mit Standard Prozessparameter. Bottom- und Topelektrode aus IrO_2 wurden bei 60 μ bar, 20 s lang mit 80 / 20 Argon-/Sauerstofffluss bei 500 W gesputtert.

Mit gleich dicken Schichten für die Elektroden und das Dielektrikum kann der Stressgradient des Dielektrikums nur durch unterschiedliche Prozessparameter für die Elektroden kompensiert werden. Durch Druckverspannung der Bottomelektrode und Zugverspannung der Topelektrode wird der mechanischen Spannung des Titandioxid entgegengewirkt. In der Abbildung 21a) wird der Stressgradient von Titandioxid, ohne Elektroden symbolisiert. Dadurch dass oberhalb der strichliert eingezeichneten neutralen Achse eine höhere Druckverspannung als unten wirkt,

biegt sich der Cantilever nach unten. In Abbildung 21b) wird das Verhalten ohne Dielektrikum aufgezeigt, wenn die Bottomelektrode druckverspannt und die Topelektrode zugverspannt sind. Durch Kombination kompensiert sich der Stress des Cantilevers (Abbildung 21c)). Die Werte der mechanischen Spannungen, welche den TiO_2 Stress kompensieren, wurden in dieser Arbeit experimentell bestimmt. Die besten Ergebnisse wurden mit den Maximalwerten für Zug- und Druckspannung aus der Abbildung 19 erzielt. Somit ergeben sich die Prozessparameter von $5 \mu\text{bar}$ Kammerdruck, 20 sccm Sauerstofffluss und 500 W Leistung für die Bottomelektrode und $60 \mu\text{bar}$ Kammerdruck, $20 / 80 \text{ sccm}$ Sauerstoff-/Argonfluss und 500 W Leistung für die Topelektrode.

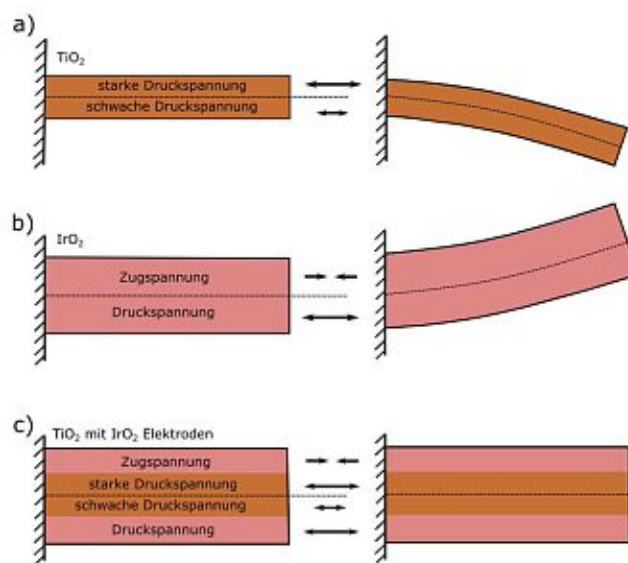


Abbildung 21 Schematische Darstellung der Biegung von **a)** TiO_2 , **b)** IrO_2 und **c)** die Kombination der Materialien, angelehnt an die Dissertation von C. Hollauer [34].

Für die elektrische Charakterisierung von Titandioxid wurden Kondensatoren hergestellt. Für die Herstellung der Kondensatoren wurde auf einen Silizium Wafer ganzflächig Iridiumdioxid bei $5 \mu\text{bar}$ Sputterdruck, 20 sccm Sauerstofffluss und 500 W Leistung und Titandioxid mit Standardwerten gesputtert. Zwischen den beiden Schichten wurde der Wafer aus der Sputteranlage genommen, so dass das Interface mit der Atmosphäre in Berührung kommt. Auf der ganzflächigen IrO_2 -Schicht wurden Silizium Schnipsel platziert, so dass nach dem Entfernen der Schnipsel die Bottomelektrode kontaktierbar ist. Durch das Ausschleusen aus der Vakuumkammer sind ähnliche Bedingungen wie beim folgenden Cantilever-Herstellungsprozess gegeben. Um die Topelektrode zu strukturieren, wurde ein Lift-Off Prozess gewählt. Die Maske enthält kreisförmige Elektrodenflächen, die Durchmesser von $250 \mu\text{m}$ und $500 \mu\text{m}$ aufweisen.

Um zu sehen, ob die elektrische Permittivität mit steigender Dicke des Dielektrikums sich ändert, wurden Kondensatoren einer Titandioxiddicke von 50 nm, 100 nm, 150 nm und 200 nm hergestellt. Mit dem LCR Meter IM3533 von Hioki wurden die Kapazitäten der Schichten bei 0.1 V Spannung und im Frequenzbereich von 200 Hz bis 200 kHz gemessen. Mithilfe der Formel 20,

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{l}, \quad (20)$$

für die Kapazität eines Parallelplattenkondensators kann die elektrische Permittivität berechnet werden. Dabei steht C für die Kapazität, ε_0 für die elektrische Feldkonstante des Vakuums, ε_r für die relative Permittivität, A die Elektrodenfläche und l für die Dicke des Dielektrikums. Die Abbildung 22 zeigt, dass die Permittivität im Schichtdickenbereich von 50 nm bis 200 nm konstant bleibt. Bei höheren Frequenzen besitzen die Bauteile höhere elektrische Verluste, jedoch besitzen sie alle noch ein ausgeprägtes kapazitives Verhalten, denn die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom ist nahe an -90° . Die dünneren Schichten haben zusätzlich höhere Leckströme, daraus ergibt sich ein stärkerer, von -90° abweichender Phasenwinkel.

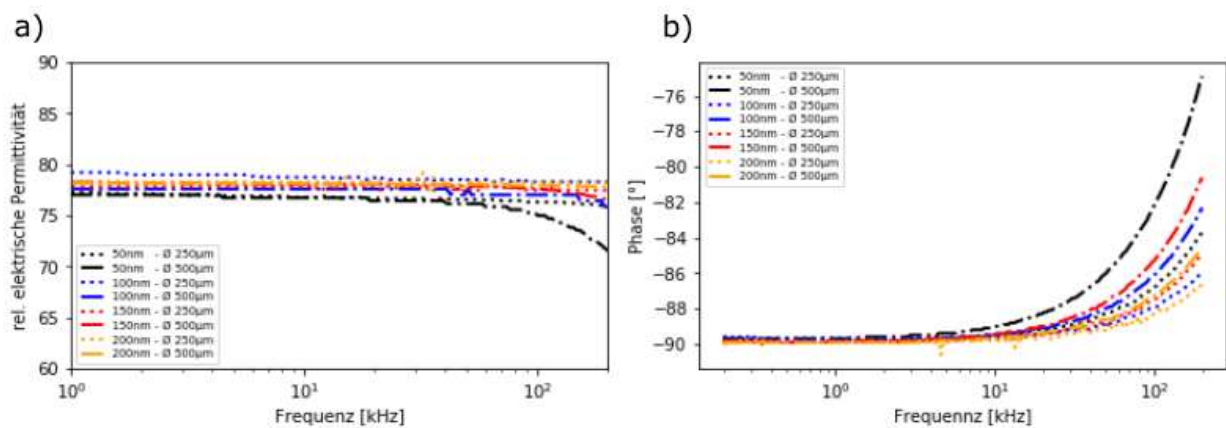


Abbildung 22 a) Elektrische Permittivität bei unterschiedlich dicken Titandioxid Schichten. Gemessen bei 0.1 V im Frequenzbereich von 200 Hz bis 200 kHz. **b)** Phasenwinkel zwischen Spannung und Strom der Kondensatoren. Die Bottom-Elektrode wurde bei 5 µbar Sputterdruck, 20 sccm Sauerstofffluss und 500 W Leistung gesputtert, die Top-Elektrode bei 20 / 80 sccm Sauerstoff-/Argonfluss und 60 µbar, das Dielektrikum mit den Standard-Prozessparametern.

In Abbildung 23 sind die Permittivitätswerte bei der Frequenz 50 kHz, welche in Größenordnung der Resonanzfrequenz der hergestellten Cantilever liegt (Abbildung 17),

dargestellt, um den konstanten Wert der Permittivität über die Schichtdicke hervorzuheben. Die Proben besitzen eine elektrische Permittivität zwischen 75 und 80.

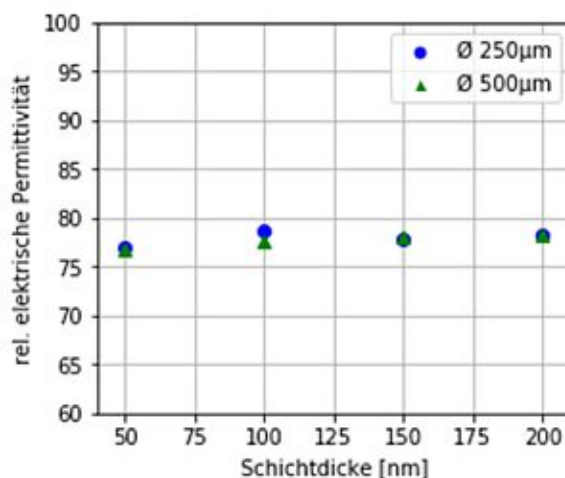


Abbildung 23 Elektrische Permittivität bei unterschiedlich dicken Titandioxid Schichten, gemessen bei einer Frequenz von 50 kHz und 0.1 V Spannung.

Der Ansatz, welcher im Kapitel 3.1 für die Modifikation des Feldgradienten mithilfe einer Variation der elektrischen Permittivität vorgestellt wurde, beruht auf eine Änderung der Prozessparameter während dem Sputterprozess. Um die Permittivität von Titandioxid in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Prozessgas zu untersuchen wurden Kondensatoren hergestellt. Die Kondensatoren besitzen als Elektroden Iridiumdioxid bei 60 μbar Sputterdruck, 20 / 80 sccm Sauerstoff-/Argonfluss und 500 W Leistung gesputtert. Für das Titandioxid wurden der Sputterdruck, die Leistung und die Sputterzeit konstant gehalten und der Gasfluss variiert. Von einem 20 sccm O₂-Fluss ausgehend für die erste Probe wurde für die folgenden der Sauerstofffluss um jeweils 2 sccm gesenkt. Um den Sputterdruck nicht zu ändern, wurde der 20 sccm Gasfluss konstant gehalten, indem die Differenz durch einen entsprechenden Argonfluss ausgeglichen wurde. Es wurden Kondensatoren mit Dielektrika mit 20 sccm O₂, also 100 % Sauerstoff im Prozessgas bis 10 sccm O₂, somit 50 % Sauerstoffanteil im Sputtergas hergestellt. Die Proben wurden bei 0.1 V, 0.5 V und 1 V Spannung in einem Frequenzbereich von 200 Hz bis 200 kHz mit dem LCR Meter vermessen. Die Abbildung 24 zeigt den Permittivitäts- und Phasenverlauf der Kondensatoren bei 0.1 V Spannung. Dabei ist zu erwähnen, dass zu den Permittivitätswerten auch immer der Phasenverlauf betrachtet werden muss, da das LCR Meter von Hioki die Messergebnisse auf Basis eines Ersatzschaltbildes ausgibt. Das Messgerät misst die Impedanz und die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung. Anhand eines Ersatzschaltmodelles bei welchem ein Widerstand in Serie oder

Parallel zu einem Kondensator geschaltet wird, bestimmt das Messgerät die Kapazität. Wenn die Phase zu weit weg ist von der idealen -90° Phasenverschiebung, so ist der berechnete Wert von ϵ_r mit einem Fehler behaftet, da das Modell des Ersatzschaltbildes nicht mit der Realität übereinstimmt.

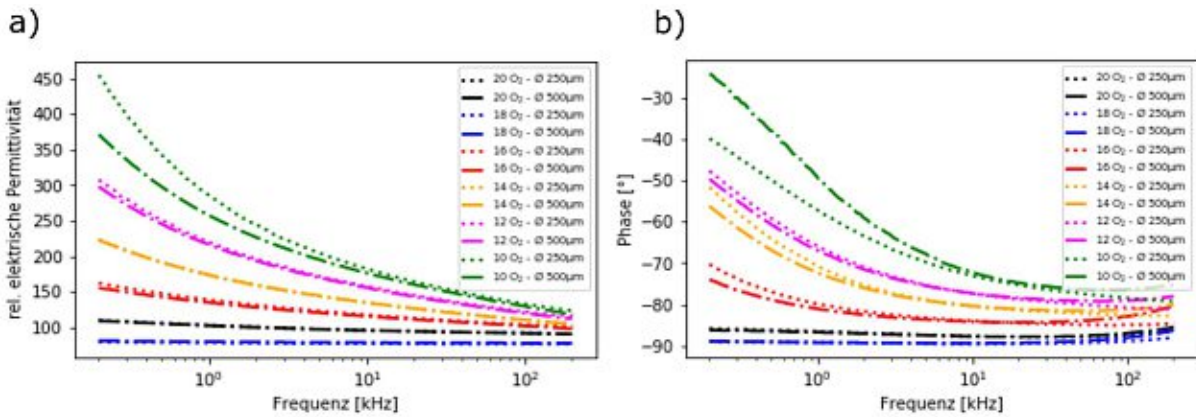


Abbildung 24 a) Permittivität und **b)** Phasenwinkel bei unterschiedlichen Sauerstoffanteilen im Prozessgas bei konstantem Druck. Gemessen bei 0.1 V im Frequenzbereich von 200 Hz bis 200 kHz. Die Elektroden wurden bei 60 μbar Sputterdruck, 20 / 80 sccm Sauerstoff- / Argonfluss und 500 W Leistung gesputtert, das Dielektrikum mit den Standard-Prozessparametern.

In der Publikation von D. Lee *et al.* wird erklärt, dass durch Variation des Sauerstoff-Partialdruckes während dem Schichtwachstum sich Sauerstoffdefekte im Material bilden [26]. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die Änderung der kapazitiven Eigenschaften sein, denn aufgrund der Defekte käme es zu höheren Leckströmen. Bei höheren Messspannungen zeigt sich das gleiche Verhalten der Kondensatoren. Die Kondensatoren mit größerer Elektrodenfläche zeigen im Allgemeinen höhere Leckströme. Die Abbildung 25 zeigt den Permittivitäts- und Phasenverlauf bei einer Messspannung von 1 V.

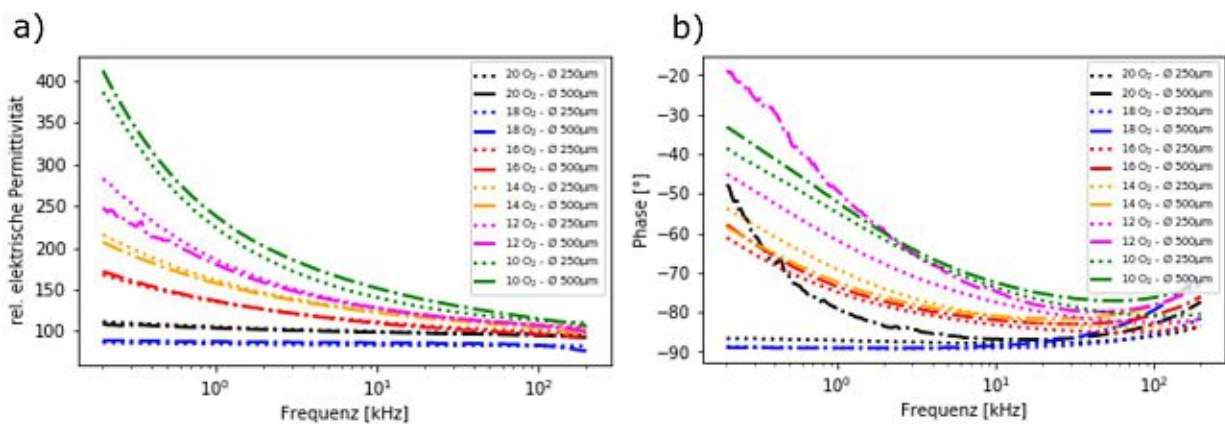


Abbildung 25 a) Permittivität und **b)** Phasenwinkel bei unterschiedlichen Sauerstoffanteilen im Prozessgas bei konstantem Druck. Gemessen bei 1 V im Frequenzbereich von 200 Hz bis 200 kHz. Die Elektroden wurden bei 60 μbar Sputterdruck, 20 / 80 sccm Sauerstoff- / Argonfluss und 500 W Leistung gesputtert, das Dielektrikum mit den Standard-Prozessparametern.

Die Permittivität, von den Kondensatoren mit unterschiedlichem Sauerstoffanteil, wurde bei der Frequenz von 50 kHz, bei welcher auch die Phase aller Proben einen akzeptablen Wert besitzt, verglichen. Die Abbildung 26 zeigt die Permittivität, gemessen bei verschiedenen Spannungen in Abhängigkeit vom Anteil des Sauerstoffflusses. Es geht hervor, dass die Permittivität bei geringerem Sauerstoffanteil im Prozessgas steigt. Lediglich bei einem 18 / 2 sccm O₂- / Ar-Fluss sinkt die Permittivität. Eine weitere Erkenntnis ergibt sich aus der 20 sccm O₂-Probe (100 % Sauerstoff Anteil im Prozessgas), denn deren Wert ist bei ca. 100. Bei den Kondensatoren mit unterschiedlichen Schichtdicken (Abbildung 23) wurde bei den gleichen Prozessparameter für Titandioxid jedoch eine Permittivität von 75 – 80 bestimmt. Der Unterschied liegt bei anderen Prozessparametern der Bottomelektrode, welche als Seed-Layer für das TiO₂ dient. Bei einer Bottomelektrode, welche mit 5 µbar Druck und 20 sccm O₂-Fluss gesputtert wird, ist die Permittivität von TiO₂ kleiner, als wenn die Bottomelektrode bei 60 µbar Druck und 20 / 80 sccm O₂-/Ar-Fluss gesputtert wird.

Die Messungen der Kondensatoren haben gezeigt, dass die Variation des Sauerstoff Anteils im Prozessgas die Permittivität von Titandioxid ändert. Um den Verlauf der Permittivität wie in Abbildung 11 zu erhalten, wurde bei dem Wafer für den „Stöchiometrie-Cantilever-Run“ das 200 nm Dicke Dielektrikum in 9 Sputterschritte unterteilt, ohne das Vakuum zu brechen. Für ein 200 nm Dickes Dielektrikum ist jeder Prozessschritt ca. 222 s lang. Durch schrittweise Änderung des Sauerstoffflusses entsprechend 20 / 16 / 14 / 12 / 10 / 12 / 14 / 16 / 20 sccm konnte der gewünschte Permittivitäts-Verlauf realisiert werden.

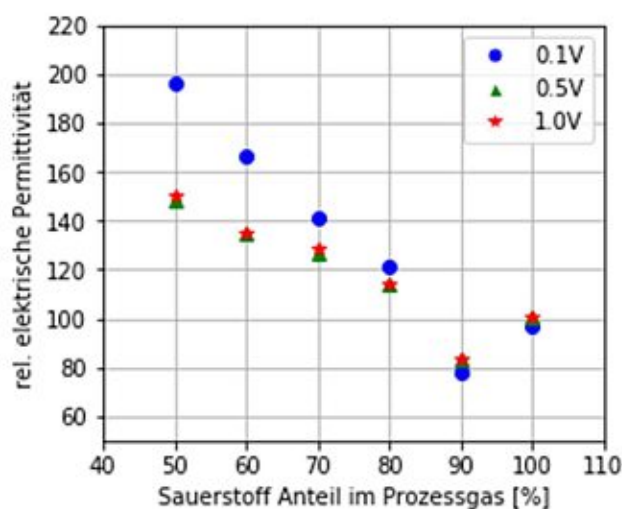


Abbildung 26 Elektrische Permittivität bei unterschiedlichen Sauerstoffanteilen im Prozessgas. Gemessen bei Spannungen von 0.1 V, 0.5 V und 1 V bei der Frequenz 50 kHz.

Weitere kritische Prozessparameter sind die Einstellungen der Fotolacke für die Lift-off Prozesse der Bottom- und Topoelektrode. Bei der Bottomelektrode dürfen an den Kanten keine Flanken nach oben stehen bleiben, da sie sonst zu Kurzschlüssen führen. Dies erfordert einen starken Unterschnitt des Lackes für den Sputter Lift-off. Hingegen ist es bei der Topoelektrode weniger kritisch, wenn an ihrer Oberseite Flanken wegstehen. Dennoch ist die Wahl des richtigen Lackes für die Topoelektroden Lithografie und dessen Prozessparameter wichtig, denn der Unterschnitt muss genügend groß sein, dass ein Lift-Off Prozess funktioniert, aber darf nicht grösser sein als die Hälfte der kleinsten Strukturbreiten. In Abbildung 15 ist zu sehen, dass die kleinsten Abmessungen $3\ \mu\text{m}$ sind, das ist die Breite der geöffneten Segmente der Topoelektrode bei 9 Segmenten. Abbildung 27a) zeigt den eingestellten Negativlack Nlov2070 für die Bottomelektrode mit einem Unterschnitt von ca. $7\ \mu\text{m}$. In Abbildung 27b) ist der Umkehrlack AZ5214, mit einem Unterschnitt von ca. $400\ \text{nm}$ dargestellt. Weitere Informationen folgen im Kapitel „Prozessplan“.

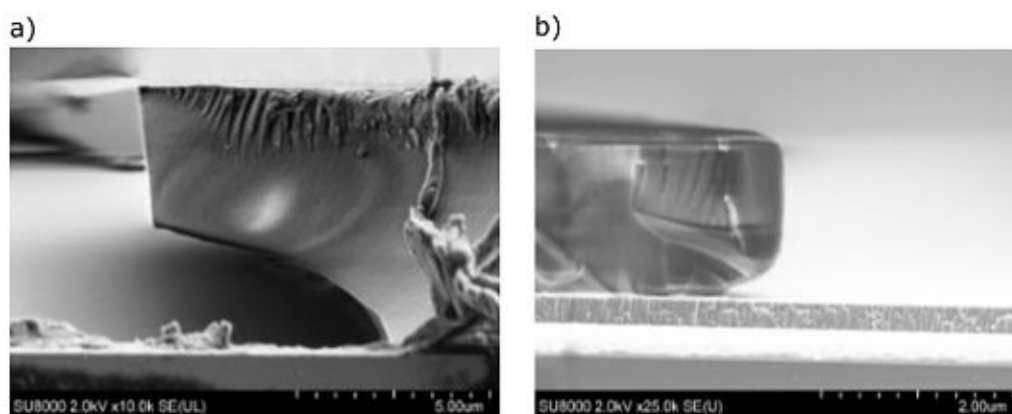


Abbildung 27 Rasterelektronenmikroskop Aufnahme eines a) Nlov2070 Negativlack mit ca. $7\ \mu\text{m}$ Unterschnitt und b) Umkehrlack AZ5214 mit ca. $200\ \text{nm}$ Unterschnitt.

4.2 Prozessplan

Für die Analyse des flexoelektrischen Effektes wurden Masken für einen Cantilever-Prozess gezeichnet, welcher die im Kapitel 3.1 erklärten Feldgradienten Modifikationen enthält. Zudem wurden neben den verschiedenen Cantileverformen auch Kondensatoren auf der Maske inkludiert, welche für Leckstrom-Messungen und zur Bestimmung der Permittivität dienen. Die Kondensatoren unterscheiden sich in ihrer kreisförmigen Elektrodenfläche mit einem

Durchmesser von 250 μm und 500 μm . Für die Topoelektrode der Cantilever wurden wie in der Abbildung 15 gezeigt verschiedene Kantenlängen verwendet. Zudem wurden drei unterschiedliche Cantilever-Geometrien designed, um zu sehen, ob das Breiten / Längen-Verhältnis einen Einfluss auf den flexoelektrischen Effekt hat.

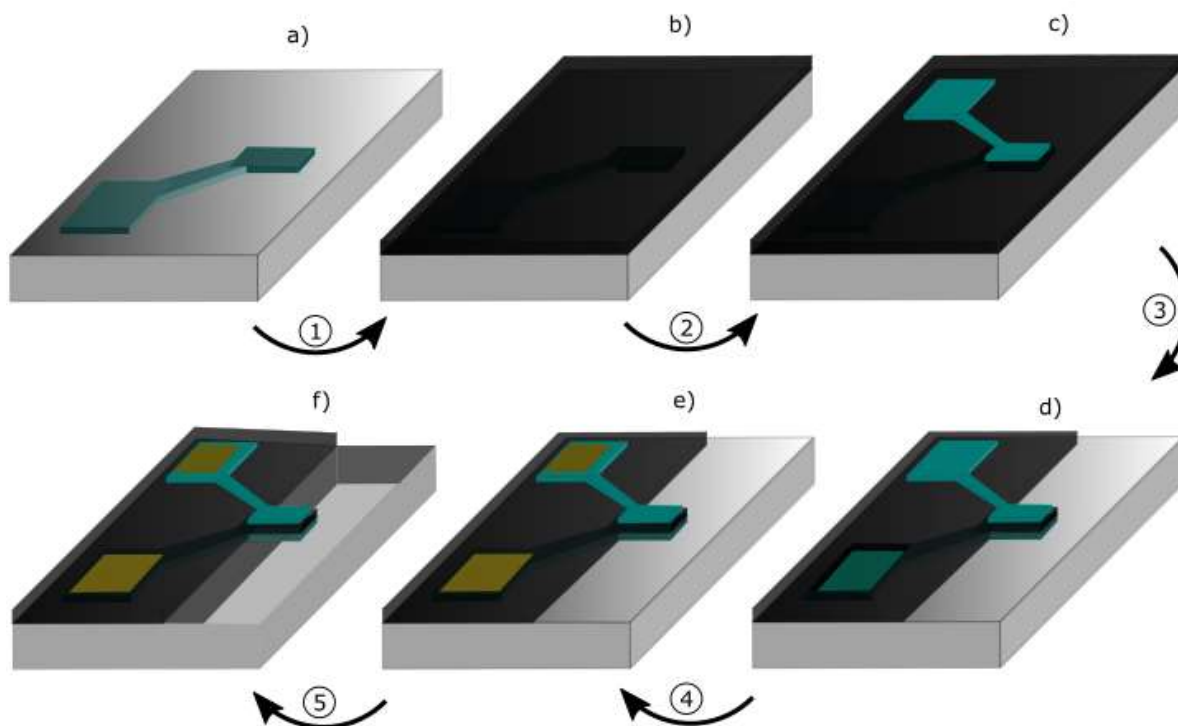


Abbildung 28 Cantilever Prozessplan mit a) IrO₂ Bottomelektrode, b) ganzflächig gesputtertes TiO₂, c) IrO₂ Topoelektrode, d) strukturiertem TiO₂, e) Chrom / Gold Bondpads und f) Xenondifluorid-geätztem Silizium, um den Cantilever freizustellen.

Die Abbildung 28 zeigt den Prozessplan mit schematisch dargestellten Prozessschritten. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte erklärt: Die Ausgangslage ist ein intrinsischer Silizium Wafer, welcher einen Bulk-Widerstand grösser als 10 k Ω cm besitzt (Hersteller SiMat). Um Kantenreste, verursacht durch einen Sputter Lift-off Prozess, zu vermeiden, ist die Wahl des Lackes und dessen Handhabung für die Bottomelektroden Lithografie entscheidend. Im Kapitel 4.1 wurden die abgestimmten Prozessparameter für den Negativlack AZ nLov2070 von MicroChemicals mithilfe der Abbildung 27 veranschaulicht. Nachdem der Lack aufgespinn wurde, wird ein Prebake gemacht. Für die Strukturierung wird die Bottomelektroden Maske mit Vacuum-Kontakt an den Wafer gebracht mit dem Belichter MA / BA6 von Süss MicroTec belichtet. Für eine Verstärkung der photochemischen Reaktion wird der Wafer nach der Belichtung auf eine Heizplatte gelegt. Mithilfe Puddle-Entwicklung werden die löslichen Lackstellen entfernt. Die 200 nm dicke Bottomelektrode wurde durch

reaktives DC Sputtern, mit der Anlage LS730S von VonArdenne, hergestellt. Dabei wurde bei einem Kammerdruck von 5 μbar , einem Sauerstofffluss von 20 sccm und einer Leistung von 500 W 20 s lang von einem Iridium Target gesputtert. Durch einen Lift-off Prozess im Acetonbad unterstützt durch Ultraschall, wird der Negativlack und die darauf liegende IrO_2 Schicht entfernt. Die Abbildung 28a) zeigt die Struktur mit der Bottomelektrode des Cantilevers und Verbindung zum Bondpad nach dem Lift-off.

Der nächste Prozessschritt ist das Sputtern des Dielektrikums. Das Titan Target wird 2000 s lang bei 1 μbar Druck, 20 sccm Sauerstofffluss und 800 W Leistung gesputtert, um eine 200 nm dicke Schicht zu erhalten (Abbildung 28b).

Für die Topelektroden Lithografie kann nicht der gleiche Lack wie bei der Bottomelektrode verwendet werden, da die kleinsten Strukturen 3 μm breit sind. Der Negativlack nLov2070 besitzt mit den gewählten Parametern einen Unterschnitt von mehr als 5 μm , somit eignet er sich nicht. Für diese Lithografie wird ein dünnerer Umkehrlack aufgespinnt und anschließend ein Prebake gemacht. Nach dem Belichten der Maskenstrukturen wird der Wafer auf eine Heizplatte gelegt. Um negative Lackflanken zu erhalten wird nach dem Postbake der Lack flutbelichtet und zum Schluss sprühentwickelt.

Die Topelektrode wurde durch einen DC Sputter Prozess hergestellt. Dabei besitzt sie aufgrund des Schichtstresses des Dielektrikums nicht die gleichen Prozessparameter wie die Bottomelektrode, um den Schichtstress zu kompensieren. Für die Herstellung der Top-Elektrode wurde 20 s lang mit einer Leistung von 500 W, 20 sccm Sauerstofffluss und bei 60 μbar Kammerdruck von dem Iridium Target gesputtert. Um diesen Kammerdruck zu erreichen, wird zu dem Sauerstofffluss ein Inertgasfluss von 80 sccm Argon dazu gegeben. Das Ergebnis nach dem Lift-off des Umkehrlacks mit Aceton und Ultraschall ist in Abbildung 28c) zu sehen. In der Abbildung ist mit Prozessschritt 3 das Ätzen von TiO_2 symbolisiert. Dazu wird für die Lithografie ein Positivlack verwendet.

Mithilfe eines reaktiven Ionenätzprozess mit der Anlage STS 320PC wird mit einem SF_6 / O_2 Plasma das TiO_2 bei den Kontaktpads und um den Cantilever entfernt. Dabei wirkt das Plasma für 3 min mit 300 W Leistung bei einem Druck von 150 mTorr. Um den Positivlack nach dem Ätzen zu entfernen, wird mit derselben Anlage ein Veraschungsprozess für 15 min durchgeführt.

Der Prozessschritt 4 in Abbildung 28 dient zur Beschichtung der Kontaktierungspads mit Chrom und Gold, damit sie bondbar sind. Dazu wird eine Lithografie mit dem Umkehrlack, mit

denselben Lithografie Parametern wie bei der Topelektroden Strukturierung verwendet. Durch einen Aufdampfprozess, mit einer Beschichtungsanlage von der Balzers AG, werden 50 nm Chrom, als Haftvermittler und 150 nm Gold aufgedampft. Durch einen Lift-off im Acetonbad, unterstützt durch Ultraschall wird der Lack entfernt.

Der letzte Prozessschritt, in Abbildung 28f) dargestellt, beinhaltet das Sägen und Freistellen der Cantilever. Für die letzte Lithografie wird ein Positivlack, mit den gleichen Parametern wie für das TiO_2 Ätzen, verwendet. Nach der Lithografie wird der Wafer in quadratische 1.5 cm Chips gesägt. Auf jedem Chip befinden sich acht Cantilever mit unterschiedlichen Topelektroden Strukturen. Nach dem Sägen werden die Chips einzeln mit der Anlage XactiX Xetch E1 Xenondifluorid XeF_2 geätzt, um das Silizium unter dem Cantilever zu entfernen und ihn somit freizustellen. Der Lack für die Lithografie wird durch einen Veraschungsprozess entfernt.

4.3 Messung elektromechanischer Eigenschaften

Die Charakterisierung des elektromechanischen Verhaltens der Cantilever wurde mit einem Laser-Doppler-Vibrometer (Micro System Analyser 400), des Unternehmens Polytec durchgeführt. Die Messung beruht auf dem Doppler-Effekt, bei welchem sich die Frequenz eines Signals ändert, wenn sich der Abstand zwischen Sender und Empfänger ändert. Im Fall des Vibrometers ist der Laser der Sender und eine CCD Kamera der Empfänger. Der an der Oberfläche des Cantilevers reflektierte Laserstrahl ändert seine Frequenz aufgrund der Bewegung des Cantilevers. Durch das Interferenzmuster des gesendeten und empfangenen Signals kann auf die Geschwindigkeit und durch Integration auf die Auslenkung des gemessenen Punktes geschlossen werden [31].

Für die Messung der Cantilever wurde ein Feld von 15x7 Punkten auf der Oberfläche des Cantilevers als Messgitter verwendet. Um die Resonanzfrequenz des Cantilevers zu bestimmen, wurde der Laser an die Spitze des Cantilevers gesetzt, da dort die höchste Geschwindigkeit zu erwarten ist und somit das höchste Signal. Aufgrund des thermischen Rauschens, welches jede Frequenzkomponente enthält, wird der Cantilever unter anderem mit seiner Resonanzfrequenz angeregt. Trotz dieser schwachen Anregung ist es möglich die Resonanzfrequenz des Cantilevers zu bestimmen. Eine Alternative wäre, wenn zum Beispiel das Signal im Rauschen

untergeht, ein Chirp-Signal an die Elektroden des Cantilevers anzulegen. Dabei wird bei einer konstanten Amplitude die Signalfrequenz mit der Zeit erhöht. Dadurch wird die Resonanzfrequenz stärker angeregt als beim thermischen Rauschen. Wenn die Resonanzfrequenz des Cantilevers bekannt ist, kann ein Sinus Signal bei der Resonanzfrequenz an die Elektroden angelegt werden. Bei den Messungen wurden Spannungsamplituden zwischen 0.2 V und 2 V an die Elektroden angelegt, um die Änderung der Auslenkung zu analysieren und den flexoelektrischen Koeffizienten zu berechnen.

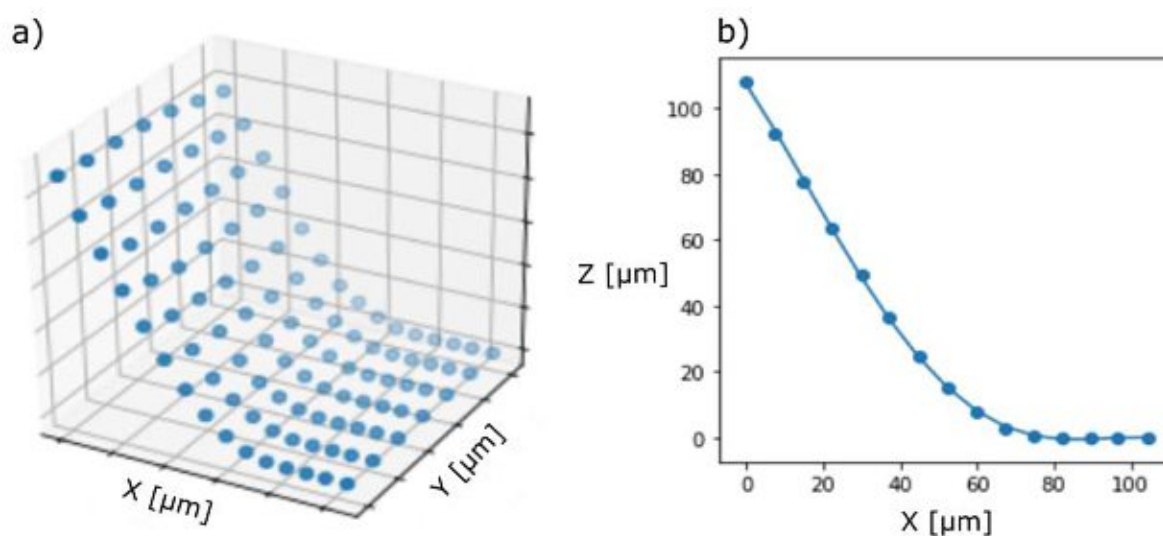


Abbildung 29 a) Datenpunkte des Micro System Analysers der maximalen Auslenkung und b) Datenpunkte bei einem konstanten Y-Achsen Wert mit einem Fit eines Polynom 4.Grades.

Die Auswertung der Daten erfolgt in dieser Arbeit mit Python 3.7 mit der Software Spyder. In der Abbildung 29a) sind die Daten des Micro System Analysers dargestellt. Es handelt sich dabei um die maximalen Auslenkungswerte. Um den Flexokoeffizienten zu erhalten, muss nach Formel 21 zuerst die Krümmung und die Biegesteifigkeit des Cantilevers bestimmt werden.

Die flexoelektrische Konstante μ errechnet sich aus der Krümmung κ , der Biegesteifigkeit D_{BS} und der elektrischen Spannung V folgendermaßen:

$$\mu = D_{BS} \cdot \frac{\kappa}{V}, \quad (21)$$

dabei wird die Biegesteifigkeit,

$$D_{BS} = E_{mod} \cdot \frac{h^3}{12 \cdot (1 - \nu^2)}, \quad (22)$$

mit dem Elastizitätsmodul E_{mod} , der Gesamtdicke des Cantilevers h und der Poissonzahl ν bestimmt. Die Gesamtdicke des Cantilevers wird im Kapitel 5 durch eine Messung mit dem Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Das effektive Elastizitätsmodul des Cantilevers lässt sich aus den, nach Schichtdicke gewichteten Bulk-E-Modul Werten von IrO_2 und TiO_2 bestimmen [13]. Für die Poissonzahl wird ein Literaturwert $\nu = 0.35$ verwendet [32]. Um für die Berechnung der flexoelektrischen Konstante die Krümmung κ zu bestimmen, wird für die Auslenkung z entlang der x -Achse jedes konstanten y -Achsen Punktes y_i , in der Abbildung 29b) ersichtlich, die zweite Ableitung gebildet. Dabei wird der zentrale Differenzenquotient

$$\kappa(y_i) = \frac{z(x_{i+1}) - 2 \cdot z(x_i) + z(x_{i-1}))}{(x_{i+1} - x_i)^2}, \quad (23)$$

für die Berechnung verwendet. Alle $z(x_i)$ -Punkte entlang eines y_i -Wertes führen zu einem Krümmungswert. Für die Berechnung des flexoelektrischen Koeffizienten wird der gemittelte Wert verwendet. Diese Art der Berechnung der Krümmung ist jedoch sehr sensitiv auf die x_i -Punkte an der Stelle der stärksten Krümmung. Bei geringen Messungenauigkeiten des Laser-Doppler Vibrometers führt dies zu einer hohen Abweichung der effektiven Krümmung. Aus diesem Grund wurde, anstatt die Krümmung diskret zu bestimmen, eine Funktion an die Messpunkte gefittet, um das Problem analytisch zu lösen (Abbildung 29b)). Als Funktion für den Fit wurde ein Polynom 4. Grades,

$$z_{bern} = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + a_3 \cdot x^3 + a_4 \cdot x^4, \quad (24)$$

mit z_{bern} für die Auslenkung und a_0, a_1, a_2, a_3 , und a_4 für die Koeffizienten der Fit Funktion verwendet, da die Differentialgleichung der Biegelinie nach der Euler-Bernoulli Theorie einer 4ten Ordnung entspricht [33]. Nachdem die Koeffizienten a bis e in der Formel 24 durch den

Fit bestimmt wurden, kann die zweifache Ableitung der Formel gebildet werden, um die Krümmung für jeden x-Wert zu erhalten:

$$\kappa = \frac{\partial^2 z_{bern}}{\partial x^2} = 2 \cdot a_2 + 6 \cdot a_3 \cdot x + 12 \cdot a_4 \cdot x^2. \quad (25)$$

Für die Berechnung des flexoelektrischen Effektes wurde die maximale Krümmung verwendet. Neben den spannungsabhängigen Messungen wurden auch die unterschiedlichen Modenformen der Cantilever aufgezeichnet, indem ein breitbandiger Chirp Impuls angelegt wurden. Sobald eine Modenform identifiziert wird, kann der Chirp Impuls schmalbandiger gemacht werden, um die Resonanzfrequenz besser zu bestimmen. Des Weiteren wurden auch Messungen out-of-Resonance gemacht, um die daraus berechneten flexoelektrischen Koeffizienten mit Literaturwerten zu vergleichen.

4.4 Messungen vom Einfluss der Redox-Prozesse

Für die Untersuchung der Schwingung des Cantilevers unter unterschiedlichen Atmosphären und Cantilever Temperaturen wurde die Temperatur Control-Stage von dem Unternehmen Linkam erweitert. In der Abbildung 30 ist die Stage mit dem erweiterten Anschluss für den Luftfeuchtigkeitssensor DHT22 und dem Anschluss für die Kontaktierung der gebondeten Probe zu sehen. Zudem wurde in den Deckel der Stage das Glasfenster N-BK7 von Thorlabs integriert, sodass bei geschlossener Kammer eine Messung mit dem Laser-Doppler-Vibrometer möglich ist.

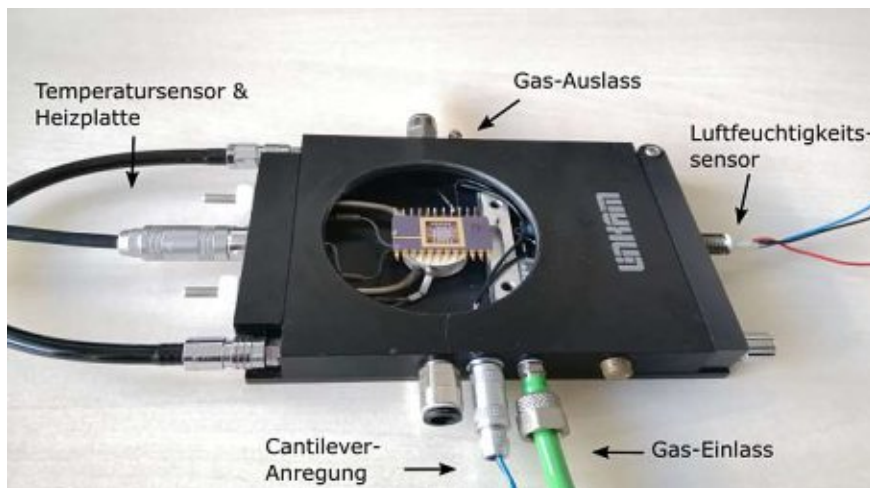


Abbildung 30 Modifizierte Stage von Linkam mit offenem Deckel. Mit den Anschlüssen für die Heizplatte, Temperatursensor für die Heizplatte, Gas Ein- und Auslass, Anrege Signal und für den Luftfeuchtigkeitssensor.

Die Stage beinhaltet des Weiteren Anschlüsse für die Heizplatte, Temperatursensor für die Heizplatte und Gasein- und -auslass Buchsen. Für die Heizplatte wurde der Temperatur Controller PR600 von Linkam verwendet. Um zu gewährleisten, dass die eingestellte Temperatur beim Controller auch der Cantilever Temperatur entspricht, wurde eine Kalibration bei offenem und geschlossenem Stage-Deckel durchgeführt. Dazu wurde ein selbstklebendes Thermoelement Typ K am Chip befestigt und mit einem Multimeter ausgelesen. In der Abbildung 31 ist der Unterschied zwischen der Temperatur der Heizplatte und des Cantilevers ersichtlich. Für die weiteren Temperaturmessungen wurde diese Abweichung berücksichtigt.

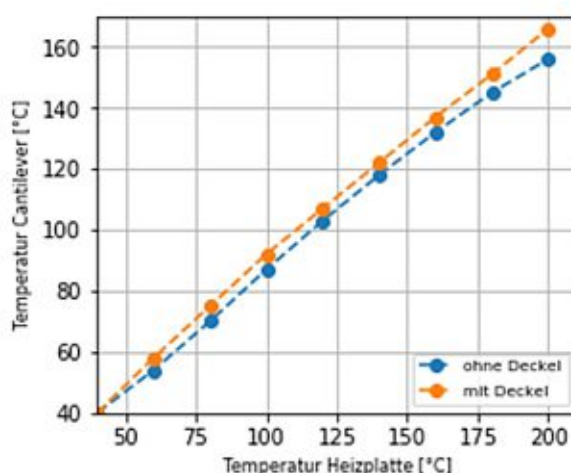


Abbildung 31 Cantilever Temperatur bei offenem und geschlossenem Stage-Deckel bei gegebener Temperatur der Heizplatte.

Für die Untersuchung der Auswirkung der Luftfeuchtigkeit auf den Cantilever wurde ein Bubbler mit einem Manometer hergestellt. Dabei wird aus einer Stickstoffflasche das Gas in zwei in Serie geschaltete Manometer geleitet. Das erste Manometer besitzt einen mit Wasser gefüllten Ölabscheider, dadurch reichert sich der Stickstoff mit Wasser an. Mit dem zweiten Manometer kann der mit Wasser angereicherte Stickstofffluss gesteuert werden. Parallel zu den beiden Manometern befindet sich ein Drittes, durch welches reiner Stickstoff fließt, mit welchem die Luftfeuchtigkeits-Konzentration in der Kammer besser eingestellt werden kann. Die Abbildung 32 zeigt einen Luftfeuchtigkeitsverlauf in der Kammer bei geschlossenem Deckel. Eine Messung des Doppler-Laser Vibrometers dauert ungefähr 120 s, davor wurde die Luftfeuchtigkeit auf einem konstanten Wert gehalten, um ein Gleichgewicht zu erhalten.

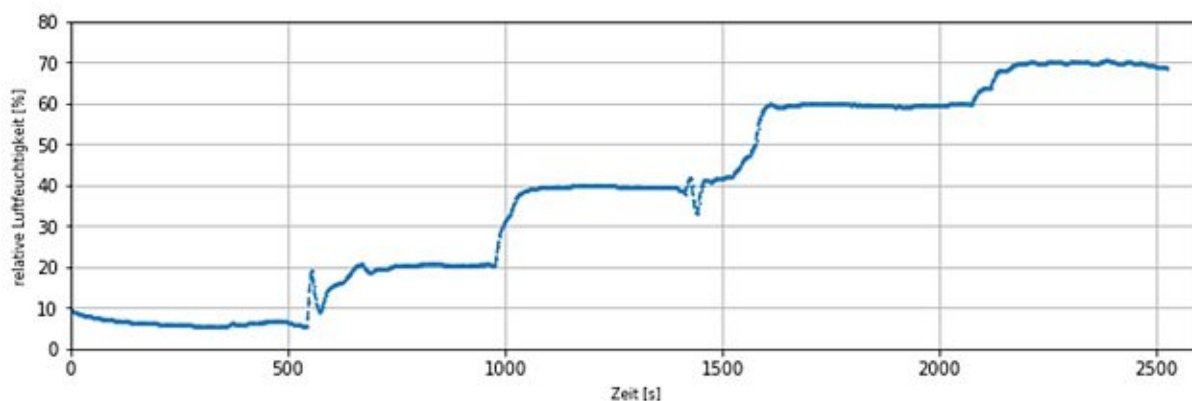


Abbildung 32 Luftfeuchtigkeitsverlauf in der Linkam Stage bei geschlossenem Deckel. Dabei wurde vor jeder Messung die Luftfeuchtigkeit auf einem konstanten Wert gehalten.

Vor der Messung der Schwingung des Cantilevers wurde das Ventil an der Stickstoffflasche zuge dreht, sodass die Schwingung des Cantilevers nicht durch den Gasfluss beeinflusst wird. In der Abbildung 33 ist der Messaufbau schematisch dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung ist die Luftfeuchtigkeits-Messung, ausgewertet durch einen Mikrocontroller Arduino Uno und dem Sensor DHT22, und der Bubbler dargestellt. Auf der rechten Seite der Abbildung ist der Micro System Analyser, mit Monitor, Vibrometer und Funktions-Generator, und der Temperatur-Controller von Linkam dargestellt.

Die Messungen bei verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit wurden bei Spannungen von 0.5 V und 2 V durchgeführt. Es wurden die relativen Luftfeuchtigkeitswerte von 7 %, 20 %, 40 %, 60 % und 70 % in der Kammer eingestellt. Bei den Messungen bei unterschiedlicher Temperatur wurde jeweils 30 min vor jeder Messung gewartet, um zu gewährleisten, dass der Cantilever seine Temperatur laut Abbildung 31 erreicht hat. Zudem musste bei jeder Messung

unter Temperatur die Resonanzfrequenz neu ermittelt und angepasst werden, da sich diese durch die Temperatur geändert hat. In der Abbildung 34 ist ein Bild des Messaufbaus während der Messung dargestellt.

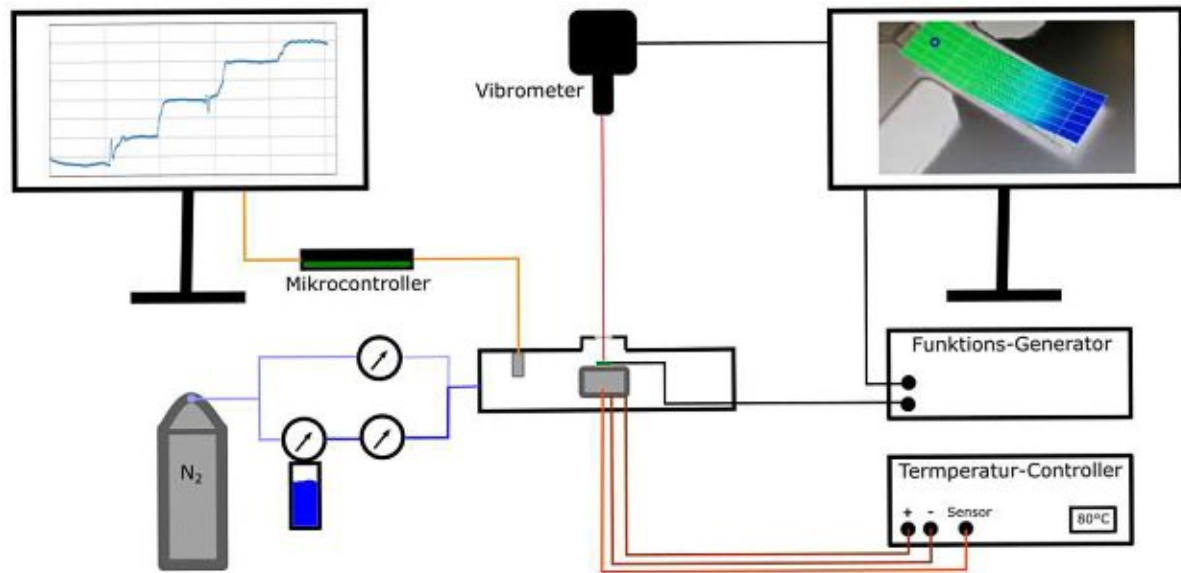


Abbildung 33 Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Untersuchung der Redox-Einflüsse auf die Schwingung der Cantilever mit dem Mirco System Analyser, Temperatur-Controller und Stage von Linkam, Luftfeuchtigkeits-Anreicherung mithilfe eines Bubblers und Luftfeuchtigkeitssensor und Auswertung mit einem Mikrocontroller Arduino Uno.

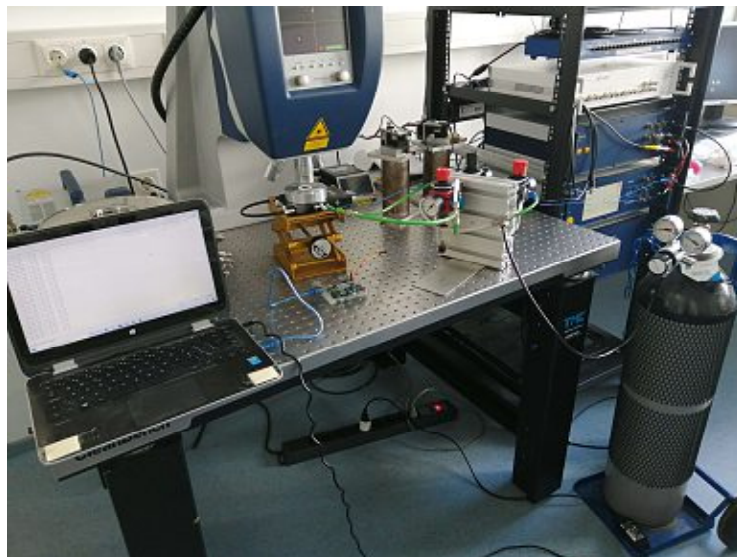


Abbildung 34 Messaufbaus zur Untersuchung der Redox-Einflüsse auf die Schwingung der Cantilever mit dem Mirco System Analyser und Temperatur-/Luftfeuchtigkeits-Setup.

5

Resultate und Diskussion

5.1 Hergestellte Cantilever

Es konnten Wafer mit Cantilevern, welche gute elektromechanische Eigenschaften besitzen, hergestellt werden. Es wurden Wafer mit homogenem Dielektrikum Tantaloxid TiO_2 und inhomogener Verteilung der Permittivität, wie in Kapitel 3.1 gezeigt wurde, hergestellt. Für beide Ausführungen wurden dieselben Masken für die Lithografie verwendet, somit konnten Cantilever mit unterschiedlicher Struktur der Topielektrode hergestellt werden. Des Weiteren befinden sich Kondensatoren auf den Wafern für die elektrische Charakterisierung der Schicht. Die Herstellung der Cantilever Proben musste mehrmals wiederholt werden, da es zu technologischen Problemen, während dem Prozess kam. Dementsprechend wurden die Fehler bei jedem neuen Prozess durch bessere Prozessparameter, wie im Kapitel 4.1 aufgezeigt, behoben.

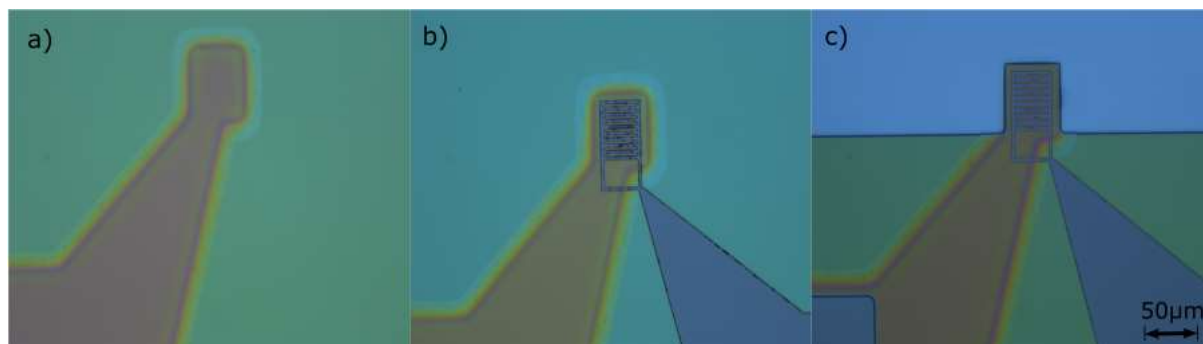


Abbildung 35 Prozessschritt Aufnahmen, mit einem optischen Mikroskop, nach a) dem Lift-off Prozess der Bottomelektrode, b) dem Lift-off Prozess der Topielektrode und c) vor dem Freistellen der Cantilever-Strukturen.

Die Abbildung 35 zeigt optische Mikroskop Aufnahmen von einzelnen Prozessschritten bei der Herstellung. In der Abbildung 35a) ist die IrO_2 Bottomelektrode nach dem Lift-off zu sehen. Da der Negativlack NLOV2070 einen Unterschnitt von ca. $7 \mu\text{m}$ besitzt, werden die Kanten des Cantilevers nicht scharf. Dennoch hat dies den Vorteil, dass es an den Kanten keine Erhöhungen gibt, welche mit der Topoelektrode einen elektrischen Kurzschluss verursachen können. In der Abbildung 35b) ist die Topoelektrode nach dem Lift-off zu sehen, dabei sind an den Elektrodenkanten Rückstände zu erkennen. Die Rückstände sind Iridiumoxid, welches sich beim Sputter Prozess an dem Lackunterschnitt abgelagert hat. In der Abbildung 35c) ist der Prozessschritt vor dem Xenondifluorid Ätzen gezeigt. Die Rückstände an der Topoelektrode haben sich durch das SF_6 / O_2 Plasma des Titandioxid Ätzschrittes verringert. Zudem ist erkennbar, dass durch diesen Ätzschritt auch die Kanten der Bottomelektrode wieder scharfkantig sind. Das Freistellen der Cantilever Strukturen wurde mithilfe eines trockenchemischen Ätzprozesses mit Xenondifluorid gemacht. Da das Ätzverhalten der Anlage XactiX Xetch E1 mit den gewählten Prozessparametern stark inhomogen ist, wurden die Wafer vor dem Ätzen in Chips gesägt und anschließend einzeln geätzt. Zudem musste die Ätzdauer für jeden Chip angepasst werden, da die Ätzrate stark variierte. Es konnte festgestellt werden, dass die Ätzrate unter der Bottomelektrode höher ist als beim restlichen Silizium. Eine mögliche Erklärung könnte die Erwärmung der Bottomelektrode während dem Ätzen sein, was zu einer höheren Ätzrate führt.

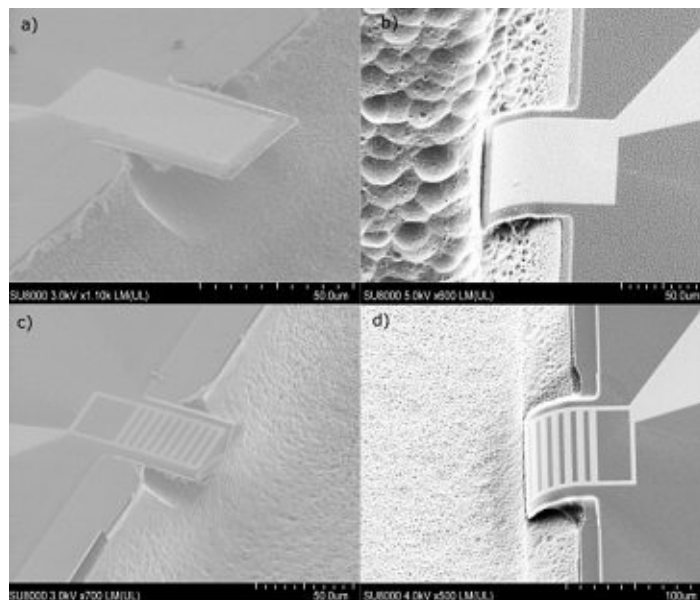


Abbildung 36 Elektronenmikroskop Aufnahmen von freigestellten Cantilevern nach dem Entfernen des Lackes. Die Abbildungen **a)** und **b)** zeigen die stresskompensierten Cantilever und **b)** und **d)** die gekrümmten Cantilever mit denselben Elektroden Herstellungsparametern.

In der Abbildung 36 sind Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop der freigestellten Cantilever zu sehen. Es ist ersichtlich, dass unter den Aufhängungsbereich des Cantilevers am Silizium-Rahmen eine Grube geätzt wird. Um dies zu verhindern, wurden der Cantilever nicht bis zur Kante geätzt, sondern es wurde darauf geachtet, dass das Silizium unter der Basis bestehen bleibt, um das Schwingungsverhalten nicht zu beeinflussen. Für die Auswertung der Krümmung und des flexoelektrischen Koeffizienten ist die Länge des Cantilevers irrelevant. Für die Auswertung der Auslenkung wurde jeweils die Länge des Cantilevers, welche je nach Unterätzung variiert, bestimmt oder nur gleich lange Cantilever miteinander verglichen. In der Abbildung 36b) und d) sind Cantilever gezeigt, bei welchen die Top- und Bottomelektrode dieselben Prozessparameter besitzen. Dadurch krümmen sich die Cantilever aufgrund des Schichtstresses nach unten. Die Abbildungen 36a) und c) zeigen die stresskompensierten Cantilever mit unterschiedlichen Prozessparametern, wie in Kapitel 4.1 bestimmt.

Für die Berechnung des flexoelektrischen Koeffizienten, nach den Formeln 21 und 22, muss die Dicke des Cantilevers und des Dielektrikums bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden Kondensatoren in der Mitte gebrochen, um den Querschnitt mit dem Elektronenmikroskop zu betrachten. Die Aufnahme eines Querschnittes ist in Abbildung 37 zu sehen. Die Dicken der Topelektrode und des Dielektrikums sind wie erwartet bei $200\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$. Die Bottomelektrode, welche zur Schichtstress-Kompensation mit anderen Prozessparametern gesputtert wurde, besitzt jedoch nur eine Schichtdicke von ca. 60 nm . Bei der Bestimmung der Prozessparameter wurde das Augenmerk auf die Kompensation des Schichtstresses verlagert und die Schichtwachstumsrate wurde als konstant angenommen. Dies hat zur Folge, dass die neutrale Achse nicht mehr in der Mitte des Dielektrikums verläuft, sondern darunter. Diese Tatsache wird in der Interpretation und Diskussion der Daten berücksichtigt.

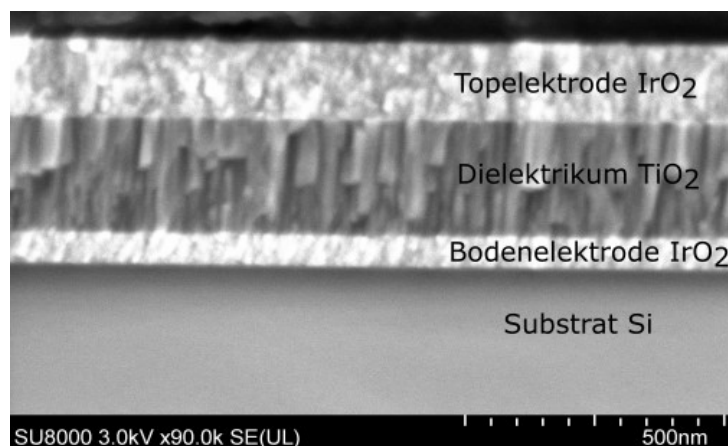


Abbildung 37 Elektronenmikroskop Aufnahmen des Querschnitts eines Kondensators mit Schichtdicke der Topelektrode und des Dielektrikums von ungefähr 200 nm und der Bottomelektrode von zirka 60 nm .

Durch die Bestimmung der Schichtdicken kann das effektive Elastizitätsmodul E_{mod} des Cantilevers, wie in der Publikation von Maier *et al.* durch die Schichtdicken gewichteten Elastizitätsmoduli von Iridiumdioxid und Titandioxid bestimmt werden [13]. Durch die gemessenen Schichtdicken ergibt sich ein effektives Elastizitätsmodul von $E_{mod} = 215$ GPa für die Cantilever. Mithilfe des berechneten Elastizitätsmoduls kann die Biegesteifigkeit mit der Formel 22 auf $D_{BS} = 4.32$ kPa m³ festgelegt werden. Die flexoelektrischen Koeffizienten können mit der konstanten Biegesteifigkeit und den Krümmungen der Cantilever bei definiert angelegter Spannung nach Formel 21 berechnet werden.

Um die unterschiedlichen Modenformen der Cantilever zu zeigen, wurde ein Chirp-Signal mit der Spannungsamplitude von 2 V bis zu einer Frequenz von 1 Mhz an die Elektroden angelegt. In den Abbildungen 17a) und b) im Kapitel 3.1 sind die ersten zwei Moden eines Cantilevers mit ganzflächiger Topelektrode simuliert worden. Bei der Simulation ist die erste Mode die Out-of-plane Mode mit einer Resonanzfrequenz von 74.788 kHz und die zweite eine Torsionsmode bei 261.45 kHz. In der Abbildung 38 ist die Antwort auf das Chirp-Signal, welches an einen Cantilever mit ganzflächiger Topelektrode angelegt wurde, aufgezeichnet. Damit konnten die Resonanzfrequenzen der Moden bestimmt werden. Die Inset-Plots der Modenformen wurden durch Anregung mit einem Sinus Signal mit 1 V Spannungsamplitude bei den jeweiligen Resonanzfrequenzen aufgezeichnet. Die gemessene Frequenz der ersten Mode bei 70.3 kHz stimmt gut mit der simulierten Resonanzfrequenz von 74.7kHz überein. Im Gegensatz zu den Simulationen sind bei den Bauteilen auch höhere Modenformen in dem Frequenzbereich zu erkennen. Dieser Unterschied mit der Simulation ist durch Stressgradienten, Herstellungstoleranzen und Inhomogenitäten bei der neutralen Achse zu erklären, welche bei der Simulation nicht berücksichtigt werden. Außerdem sieht man an den

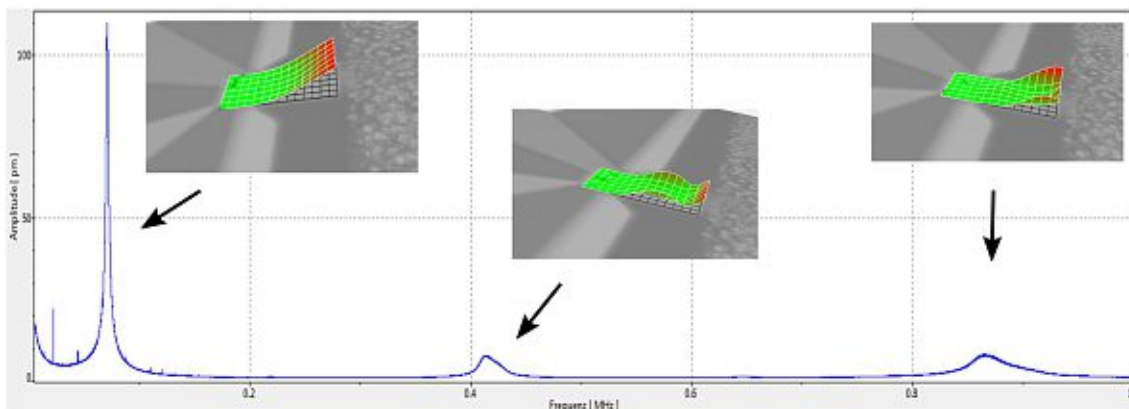


Abbildung 38 Auslenkung eines Cantilevers mit ganzflächiger Topelektrode bei Anregung mit einem Chirp-Signal mit 1 V Spannungsamplitude bis 1 MHz. Die Inset-Plots zeigen die Moden bei Anregung mit einem Sinus-Signal mit 1 V Spannungsamplitude bei der jeweiligen Resonanzfrequenz 70.3 kHz, 409 kHz und 865 kHz.

Inset-Plots, dass die Basis des Cantilevers bei allen Moden nicht mitschwingt. Dies lässt darauf deuten, dass die Basis beim Xenondifluorid Ätzschritt nicht unterätzt wurde.

Mit der Wahl von Titandioxid als Dielektrikum, welches nicht piezoelektrisch ist, ist die Ursache der Auslenkung des Cantilevers auf die Elektrostriktion oder die Flexoelektrizität zurückzuführen. Dabei wird der Effekt der Surface-Piezoelektrizität, welche im Kapitel 2.2 vorgestellt wurde, vernachlässigt. Um zu zeigen, dass die Elektrostriktion bei der Resonanzfrequenz vernachlässigbar klein ist, wurde ein Cantilever bei der Hälfte seiner Resonanzfrequenz mit 2 V Spannung angeregt. Da bei der Elektrostriktion die Auslenkung einen quadratischen Zusammenhang mit dem elektrischen Feld besitzt, wird die damit verknüpfte Auslenkung bei der doppelten Anregungsfrequenz schwingen. Dadurch wirkt die Elektrostriktion bei der Resonanzfrequenz des Cantilevers und bei der Hälfte der Resonanzfrequenz wirkt allein der flexoelektrische Effekt. Die Abbildung 39 zeigt den flexoelektrischen und den elektrostriktiven Anteil eines Cantilevers mit Resonanzfrequenz bei 70.3 kHz und Anregungsfrequenz bei 35147 Hz. Zudem wurden Inset-Plots von den beiden Frequenzen erstellt, bei welchen ersichtlich ist, dass der Cantilever sowohl bei flexoelektrischem als auch bei der elektrostriktivem Effekt in der Out-of-Plane Mode schwingt. Anhand der Höhe der Auslenkung ist erkennbar, dass obwohl die Elektrostriktion bei der Resonanzfrequenz des Cantilevers wirkt, die Auslenkung nicht viel grösser ist als der Peak der out-of-Resonanz Frequenz, verursacht durch den flexoelektrischen Effekt.

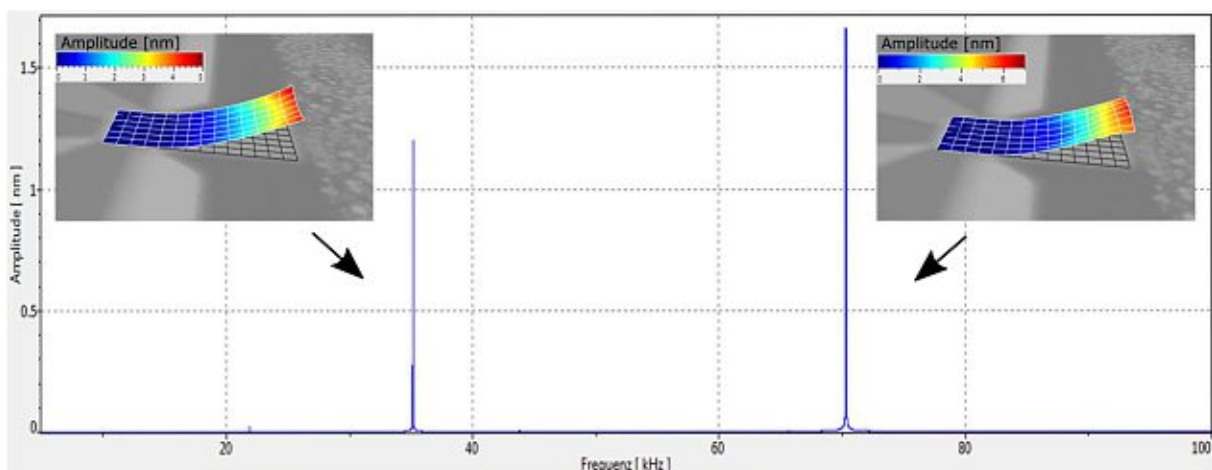


Abbildung 39 Anregung bei der Hälfte der Resonanzfrequenz bei 35.1 kHz und Auslesung des flexoelektrischen Effekts bei 35.1 kHz. Bei der Resonanzfrequenz 70.3 kHz ist die Auslenkung aufgrund der Elektrostriktion zu sehen. Die Inset-Plots zeigen die Moden der beiden Frequenzen.

5.2 Einfluss elektrischer Feld Modifikationen

Die elektrischen Feld Modifikationen in dieser Arbeit beruhen, wie in Kapitel 3.1 erklärt, auf zwei Prinzipien. Die erste Modifikation wird durch ein lokal inhomogenes Dielektrikum erreicht, hingegen die zweite durch elektrische Kanteneffekte. Bei der erst Genannten wird durch die Änderung des Sauerstoffflusses während dem Sputtern von Titandioxid die Stöchiometrie und dadurch die Permittivität lokal verändert. Durch geeigneten Verlauf der Permittivität im Dielektrikum können elektrische Feldgradienten erhöht werden. Für die elektrische Charakterisierung wurden Kondensatoren von zwei Cantilever-Wafern verwendet. Dabei besitzt einer der Kondensatoren den inhomogenen Permittivitäts-Verlauf, wie im Kapitel 4.1 beschrieben und der andere eine homogene Permittivität, welche durch einen konstanten Sauerstofffluss von 20 sccm beim Sputtern hergestellt wurde. Die Abbildung 40 zeigt die Permittivität der Kondensatoren von den Cantilever-Wafern zusammen mit der Permittivität der Kondensatoren mit unterschiedlicher Stöchiometrie. Mithilfe der Formel 26 lässt sich die relative Permittivität, gegeben durch den Stöchiometrie-Verlauf berechnen. Die Formel beruht auf der Serienschaltung mehrerer Kondensatoren mit unterschiedlicher Permittivität, gewichtet mit den jeweiligen Dicken des Dielektrikums. Die gesamt Permittivität der inhomogenen Schicht

$$\varepsilon_r = \frac{1}{\frac{2}{9 \cdot \varepsilon_{r-20O_2}} + \frac{2}{9 \cdot \varepsilon_{r-16O_2}} + \frac{2}{9 \cdot \varepsilon_{r-14O_2}} + \frac{2}{9 \cdot \varepsilon_{r-12O_2}} + \frac{1}{9 \cdot \varepsilon_{r-10O_2}}}, \quad (26)$$

mit den Werten für die Permittivität der einzelnen Stöchiometrie-Schichten ε_{r-10O_2} bis ε_{r-20O_2} , aus der Abbildung 26 für eine Spannung von 1 V und bei einer Frequenz von 50 kHz, folgt eine effektive Permittivität von $\varepsilon_r = 121$. In der Abbildung 40 ist zu sehen, dass der Kondensator mit dem homogenen 20 sccm O₂ Titandioxid gut mit der stöchiometrischen Probe 20 sccm O₂ übereinstimmt. Die leichte Abweichung könnte aufgrund der unterschiedlichen Bottomelektroden zustande kommen. Die Permittivität des inhomogenen Dielektrikums zeigt jedoch keine Übereinstimmung mit dem aus der Formel 26 berechneten Wert. Die Permittivität des inhomogenen Dielektrikums ist praktisch ident mit der des homogenen Dielektrikums ohne Stöchiometrie-Verlauf.

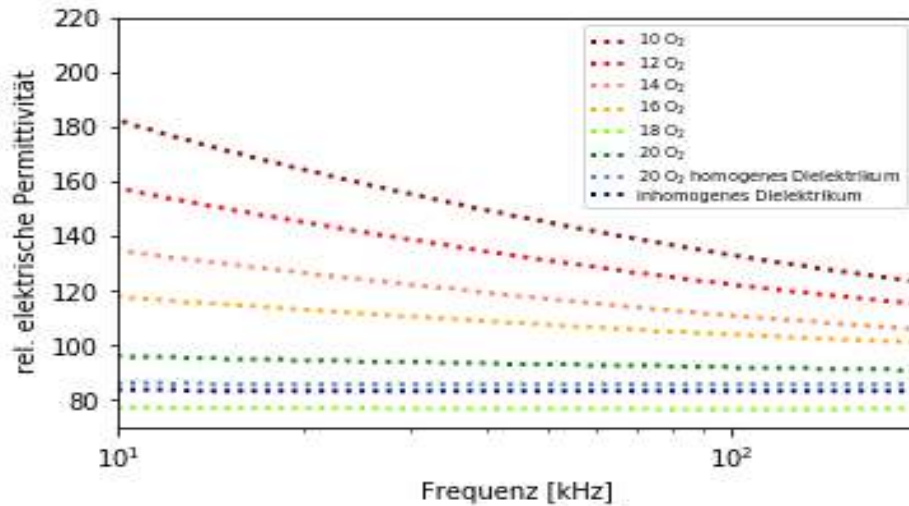


Abbildung 40 Effektive, relative Permittivität in Abhängigkeit der Frequenz, gemessen bei 1 V Spannung. In der Abb. sind die Stöchiometrie Proben 10 O₂ bis 20 O₂ und die Kondensatoren, mit homogenem und inhomogenem Dielektrikum, von den Cantilever-Runs dargestellt.

Für die elektromechanische Untersuchung wurde das Schwingverhalten mit dem Mikro System Analyser vermessen. Dabei wurden mehrere Cantilever mit und ohne Stöchiometrie-Verlauf verwendet. Für den Vergleich zwischen eines Cantilevers mit homogenem Dielektrikum und eines Stöchiometrie-Cantilevers, welche in den Abbildungen 41 und 42 aufgezeigt werden, wurden zwei Cantilever mit derselben Länge verwendet. Die Abbildung 41 zeigt mit blauen Punkten die Auslenkung, die Krümmung und den flexoelektrischen Koeffizienten eines Cantilevers mit homogenem Dielektrikum ohne Variation der Permittivität auf. Die roten Punkte symbolisieren den Verlauf des designgleichen Cantilevers mit inhomogenem Dielektrikum. Für die Messung wurden unterschiedliche Spannungen an die Elektroden des Cantilevers bei einer Out-of-Resonanz-Frequenz von 10 kHz angelegt. In der Abbildung 41a) ist anhand der Auslenkung zu sehen, dass obwohl die Cantilever gleich lang sind, die Auslenkung des Stöchiometrie-Cantilevers nicht wesentlich grösser ist als diejenige vom Cantilever mit homogenem Dielektrikum. Die Berechnung der Krümmung, wie im Kapitel 4.3 gezeigt, ist nicht immer eindeutig. Kleinste Abweichungen der Messpunkte, unter anderem auch bei der Basis des Cantilevers, ändern die Fitparameter des Polynom 4. Grades deutlich. Aus diesem Grund musste speziell auf die Qualität des Fits geachtet werden. Eine Methode, um die Berechnung des flexoelektrischen Koeffizienten stabiler zu machen, besteht darin, durch einen linearen Fit durch die Punkte in der Abbildung 41) die Steigung zu bestimmen. In der Formel 21 ist zu erkennen, dass sich der effektive flexoelektrische Koeffizient durch die Steigung von Krümmung zu elektrischer Spannung, multipliziert mit der konstanten

Biegesteifigkeit errechnen lässt. Durch diese Art der Bestimmung ergibt sich eine flexoelektrische Konstante von 2.17 nC/m für den Cantilever mit homogenem Dielektrikum und 1.36 nC/m für den Cantilever mit inhomogenem Dielektrikum. Für eine genauere Bestimmung der flexoelektrischen Konstanten müssten mehr Spannungswerte an den Cantilever angelegt werden, so dass der lineare Fit von Krümmung zu angelegter, elektrischer Spannung robuster wird.

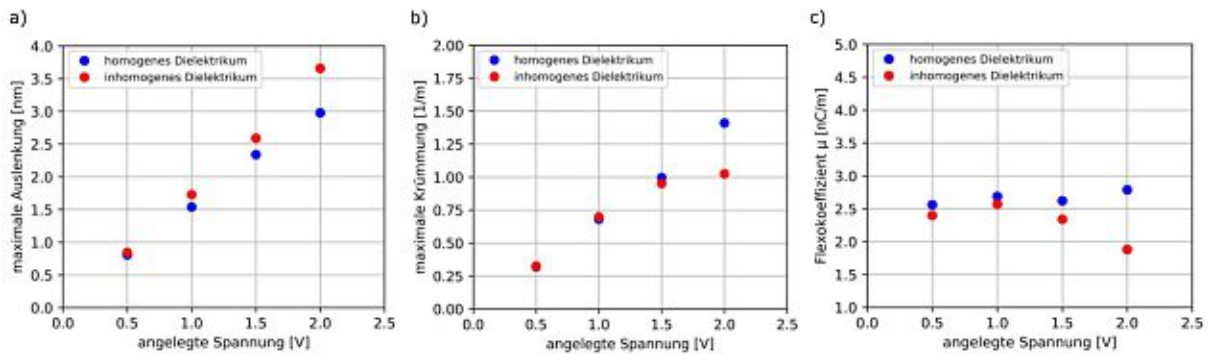


Abbildung 41 Out-of-Resonance Messung bei 10 kHz **a)** der Auslenkung und Berechnung **b)** der Krümmung und **c)** des flexoelektrischen Koeffizienten eines Cantilevers mit homogenem Dielektrikum (blaue Punkte) und eines mit inhomogener Permittivität (rote Punkte).

Das Anlegen der gleichen Spannungsamplituden, jedoch bei der Resonanzfrequenz, bestätigt das Verhalten der Out-of-Resonanz Messung. Beide Cantilever, dargestellt in Abbildung 42a) besitzen eine maximale Auslenkung derselben Größenordnung. In der Abbildung 42b) ist die Krümmung aufgezeichnet. Beim Stöchiometrie Cantilever ist zu sehen, dass bei 2 V Spannung eine deutlich höhere Krümmung als bei geringeren Spannungen entsteht. Solche Datenpunkte sind schwer zu interpretieren und verändern den flexoelektrischen Koeffizienten stark. Für eine

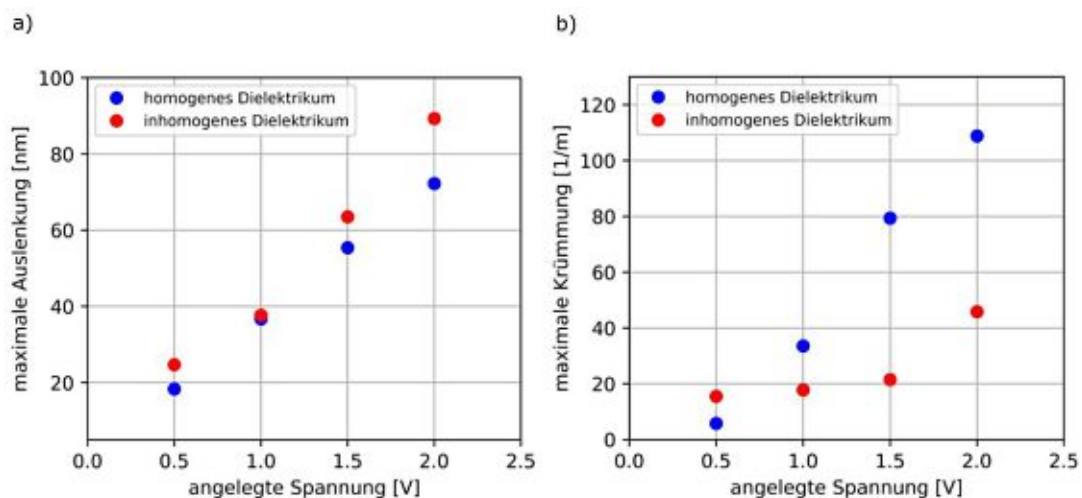


Abbildung 42 Messung bei der jeweiligen Resonanzfrequenz **a)** der Auslenkung und Bestimmung **b)** der Krümmung eines Cantilever mit homogenem Dielektrikum (blaue Punkte) und eines mit inhomogener Permittivität (rote Punkte).

deutliche Bestimmung des flexoelektrischen Koeffizienten müssen daher viele Spannungswerte verwendet werden und die Fit-Funktion je nach Krümmungsgrad angepasst werden. Mehr Messpunkte durch Laser-Doppler-Vibrometrie Messungen entlang der Cantileverlänge würden beitragen, Messfehler bei einzelnen Punkten, aufgrund von der Oberflächenbeschaffenheit, auszugleichen. Die errechneten flexoelektrischen Konstanten bei einer Anregung bei der Resonanzfrequenz der jeweiligen Cantilever ergeben $\mu = 192 \text{ nC/m}$ für den Cantilever mit homogenem Dielektrikum und $\mu = 64.4 \text{ nC/m}$ für den mit Stöchiometrie-Variation.

Den Einfluss auf die Schwingung des Cantilevers durch die Kanteneffekte der strukturierten Topelektroden wird im Folgenden aufgezeigt. Dabei konnten nur Topelektroden mit 5, 7 und 9 Segmenten vermessen werden, da eine kleinere Anzahl an Segmenten nicht ausreichte, um den Schichtstress von TiO_2 zu kompensieren. Diese Cantilever konnten aufgrund der großen statischen Biegung nicht vermessen werden.

Um jedoch eine Tendenz festzustellen, wie sich die Kanteneffekte auf die Bauelementperformance auswirken, sind die 3 unterschiedlichen Leiterstrukturen aber ausreichend. Die 3 Cantilever befinden sich auf dem gleichen Chip, wodurch die Unterätzungen ähnlich stark sind und die Cantilever somit die gleiche Länge besitzen. Dadurch kann anhand der Auslenkung direkt auf den Einfluss der Kanteneffekte geschlossen werden. In den Abbildung 43 sind die maximalen Auslenkungen der drei Cantilever mit unterschiedlichen Topelektroden-Kantenlänge bei einer Anregung in Resonanz aufgetragen. Der Cantilever mit 5 Segmenten besitzt die stärkste elektromechanische Antwort gefolgt von jenem mit 7 Segmenten. Die geringste Auslenkung besitzt der Cantilever mit 9 Segmenten, also mit den am stärksten ausgeprägten Kanteneffekten.

In Kapitel 4.1 ist in der Abbildung 14a) aufgezeigt worden, dass die elektrischen Feldgradienten, verursacht durch die Kanteneffekte, den Gradienten an den Grenzflächen entgegenwirken. Dies erklärt den Verlauf der Auslenkung in Abbildung 43a). Um die Gradienten konstruktiv wirken zu lassen, muss wie in Abbildung 14b) gezeigt, im Bereich der Segmente das Titandioxid auch geätzt werden. Aus diesem Grund wurden die drei Proben mit unterschiedlicher Anzahl an Segmenten nach der Messung aus Abbildung 43a) in den Parallelplattenätzter gelegt, um die Gruben zu ätzen. Das SF_6/O_2 -Plasma wirkte eine Minute lang, bei einer Ätzrate von zirka 110 nm/min . Anschließend wurden die Proben erneut vermessen.

Das Ergebnis ist in der Abbildung 43b) ersichtlich. Die maximale Auslenkungen aller drei Proben wurde geringer durch den Ätzprozess, jedoch wirkte sich die Ätzung am schwächsten auf den Cantilever mit 9 Segmenten in der Topelektrode aus. Eine Verstärkung des flexoelektrischen Effektes, aufgrund zusätzlicher Feldgradienten durch die Ätzung ist nicht zu erkennen.

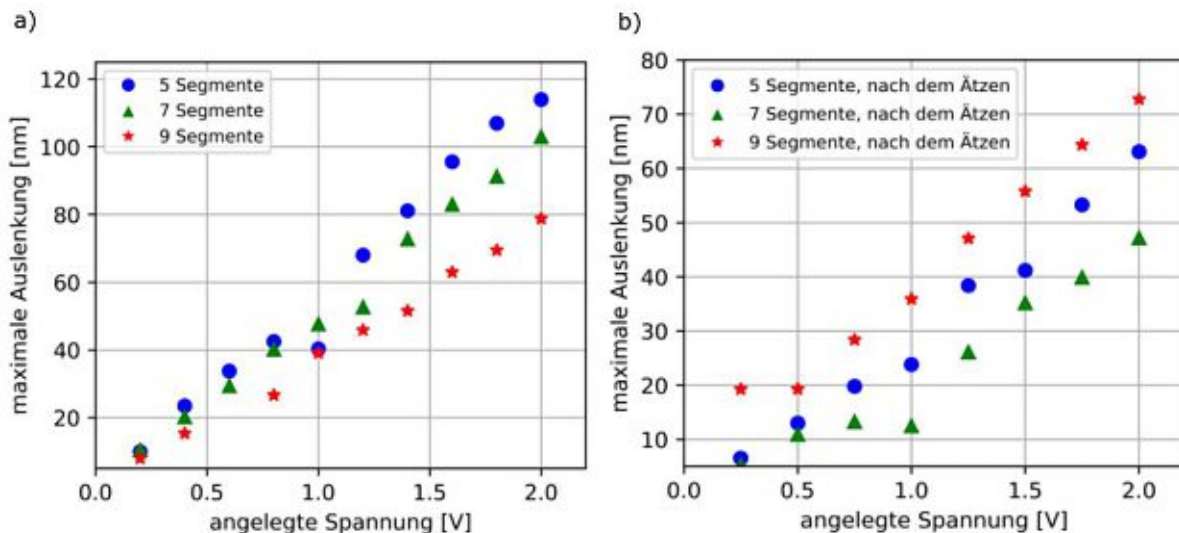


Abbildung 43 Messung bei der jeweiligen Resonanzfrequenz von Cantilovern mit unterschiedlicher Topelektroden-Struktur. Bei den Cantilovern mit 5, 7 und 9 Segmenten in der Topelektrode wurde die maximale Auslenkung gemessen a) ohne Ätzung bei den Segmenten und b) nach einer Minute Ätzen des Titandioxides.

5.3 Einfluss von Redox-Prozessen

Die Cantilever wurden mit dem eigen entworfenen Messaufbau auf deren Temperatur und Luftfeuchtigkeits-Einfluss analysiert. In der Abbildung 44a) ist die maximale Auslenkung eines Cantilevers mit ganzflächiger Topelektrode in Abhängigkeit der Spannung bei unterschiedlichen Temperaturen zu sehen. Mit Erhöhung der Temperatur sinkt im Allgemeinen die maximale Auslenkung des Cantilevers. Dies könnte auf eine Änderung der Permittivität, des Elastizitätsmodules, Änderungen des Feldgradienten oder Verluste im Material zurückzuführen sein. In der Abbildung 44b) ist die Krümmung gegenüber der Temperatur aufgetragen. Wie erwartet, ist bei höherer Spannung eine höhere Krümmung zu sehen. Mit Erhöhung der Temperatur wird spannungsunabhängig die Krümmung geringer. Der in

Abbildung 44c) berechnete flexoelektrische Koeffizient in Abhängigkeit der Temperatur des Cantilevers zeigt eine Abnahme des Koeffizienten bei Erhöhung der Temperatur.

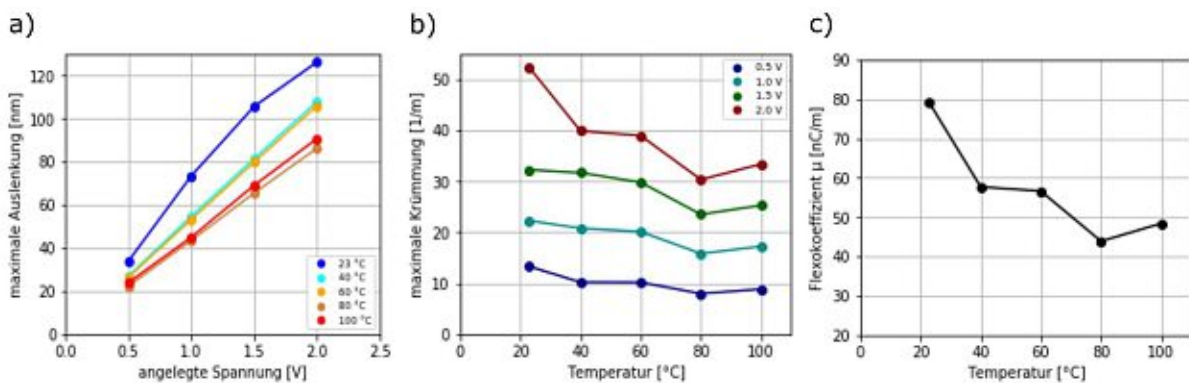


Abbildung 44 Ein Stöchiometrie Cantilever wurde bei unterschiedlichen Spannungen auf den Einfluss der Temperatur untersucht. Es wurde **a)** die maximale Auslenkung bestimmt und **b)** daraus die Krümmung und **c)** den flexoelektrischen Koeffizienten berechnet.

Um sicherzustellen, dass das Temperaturverhalten des Cantilevers nicht aufgrund der Stöchiometrie-Variation zustande kommt, wurde ein Cantilever mit homogenem Dielektrikum vermessen und die Resultate in Abbildung 45 dargestellt. Auch beim Cantilever ohne Variation der Stöchiometrie ist das gleiche Temperaturverhalten der maximalen Auslenkung, wie bei dem Cantilever mit inhomogenem Dielektrikum zu erkennen.

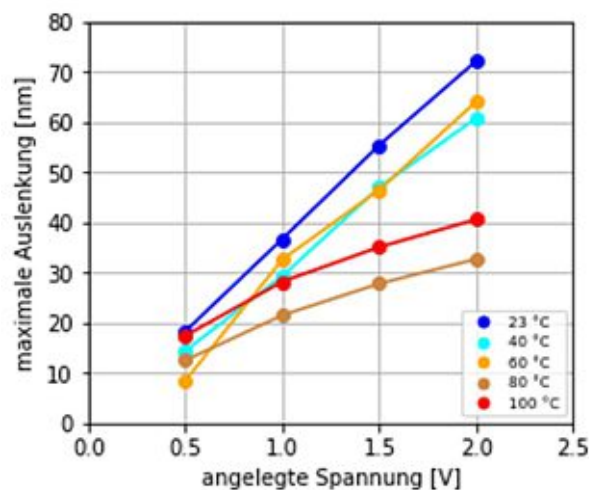


Abbildung 45 Die maximale Auslenkung in Abhängigkeit der Spannung und der Temperatur eines Cantilevers mit homogenem Dielektrikum.

Für eine Interpretation der Temperaturabhängigkeit wurde die Änderung der Resonanzfrequenz bestimmt. In der Abbildung 46 sind die Resonanzfrequenzen des Cantilevers bei unterschiedlichen Temperaturen aufgezeigt. Sie wurden mithilfe thermischer Anregung ermittelt. Aus der Grafik ist zu entnehmen, dass sich die Resonanzfrequenz im gemessenen Temperaturbereich nicht stark ändert. Dies lässt auf ein konstantes Elastizitätsmodul schließen. Außerdem ist anhand der Breite der Peaks ersichtlich, dass sich auch der Gütefaktor nicht wesentlich über die Temperatur ändert.

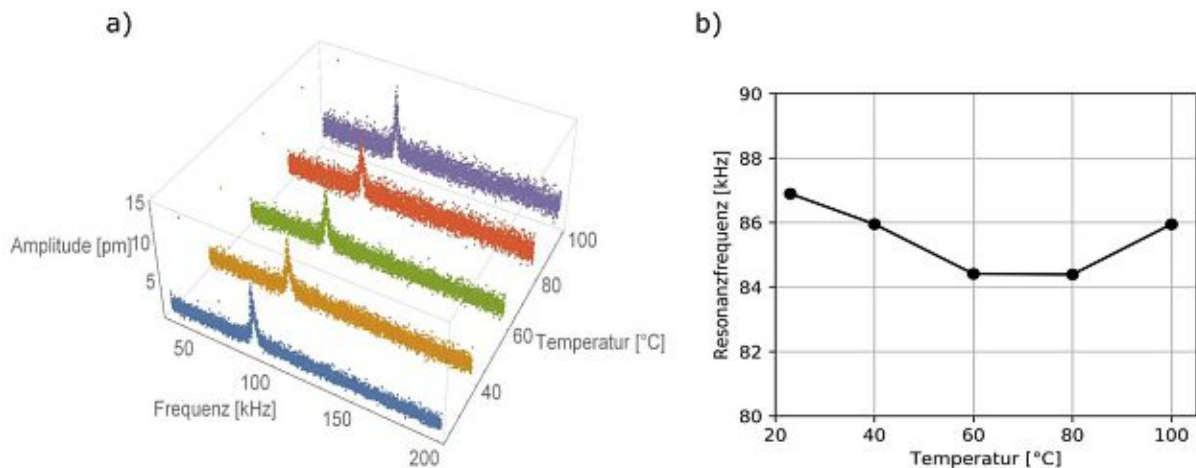


Abbildung 46 a) Spektrum eines Cantilevers bei thermischer Anregung bei unterschiedlichen Temperaturen und b) die daraus bestimmte Resonanzfrequenz der ersten Mode für jede Temperatur.

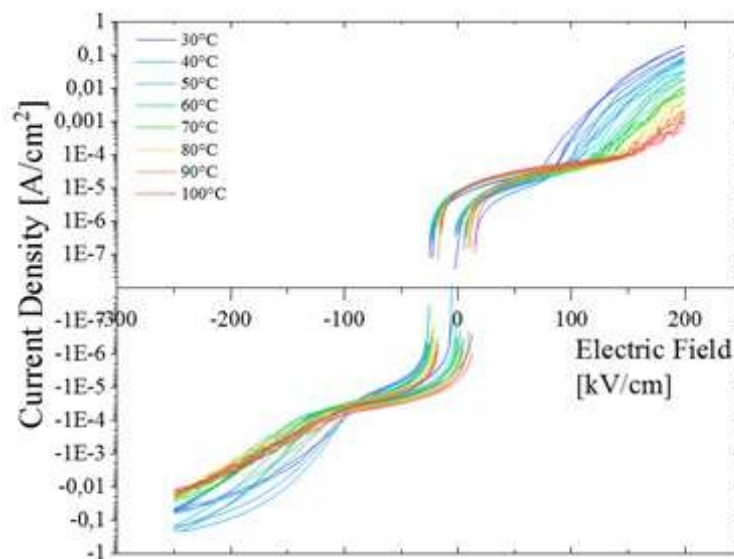


Abbildung 47 Leckstrom Messungen von Kondensatoren mit homogenem Dielektrikum bei unterschiedlichem elektrischem Feld und Temperaturen von 30 °C bis 100 °C. Die Messungen wurden von F. J. Maier durchgeführt.

An den Kondensatoren, welche sich auf dem gleichen Wafer wie die Cantilever befinden, wurden Leckstrom Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen von F.J. Maier durchgeführt. Für die Messung wurden Spannungen von -4 V bis 4 V an die Kondensatoren bei Temperaturen bis 100 °C angelegt. Die Messungen zeigen eine Reduktion der Leckströme bei Erhöhung der Temperatur (Abbildung 47).

Den Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Cantilever Schwingung wurde mit einem Cantilever mit homogenem Dielektrikum und einem Stöchiometrie-Cantilever untersucht. Dabei wurden bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeitswerten in der Stickstoff-Atmosphäre an die Cantilever nacheinander zwei Spannungswerte von 0.5 V und 2 V bei der Resonanzfrequenz angelegt. In der Abbildung 48 sind die Messergebnisse dargestellt. Beide Cantilever, mit homogenem und inhomogenem Dielektrikum zeigen das gleiche Verhalten auf Änderungen der relativen Luftfeuchtigkeit. Es kann bei diesen Messungen sowohl in Bezug auf die maximale Auslenkung als auch auf die maximale Krümmung ein konstanter Zusammenhang mit der Luftfeuchtigkeit festgestellt werden.

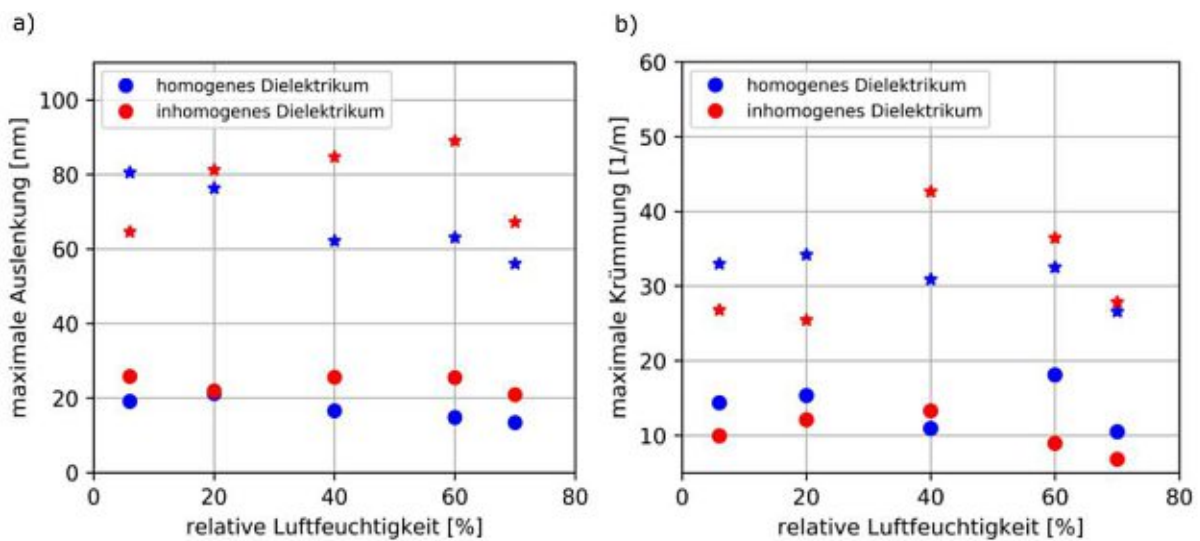


Abbildung 48 a) Abhängigkeit der maximalen Auslenkung und b) der maximalen Krümmung eines Cantilevers mit homogenem Dielektrikum (blaue Punkte / Sterne) und eines Stöchiometrie Cantilevers (rote Punkte / Sterne). Die Sterne deuten eine Anregespannung von 2 V und die Punkte von 0.5 V an.

6

Conclusio

Für die Untersuchung des flexoelektrischen Effektes auf der Mikroskala wurden MEMS Cantilever hergestellt. Durch Modifikationen an den Bauteilen wurden zusätzliche Feldgradienten erzeugt, um den flexoelektrischen Effekt zu verstärken. Es wurden FEM-Simulationen der Strukturen und Bauteile durchgeführt und anhand dessen Masken für den Herstellungsprozess entworfen. Die Prozessparameter wurden während der Herstellung optimiert, wodurch flexoelektrisch angeregte, schwingungsfähige Cantilever realisiert werden konnten. Zur Bestimmung, welchen Einflusses die Atmosphäre auf die Bauteile hat, wurde ein Messaufbau zur Steuerung der Luftfeuchtigkeit und Temperatur entworfen.

Mithilfe einer gezielten Modifikation der Feldgradienten lässt sich der flexoelektrische Effekt verstärken. Die mit COMSOL Multiphysics durchgeführten Simulationen von modifizierten Cantilever-Strukturen konnten das Verhalten veranschaulichen. Mithilfe von Kanteneffekten und einer lokalen Variation der Permittivität lassen sich erhöhte Feldgradienten erzeugen, beziehungsweise verstärken. Mithilfe entsprechender Photomasken konnten die Cantilever-Strukturen hergestellt werden. Dabei sind die richtigen Prozessparameter für die Lift-off Lacke entscheidend, um elektrisch funktionierende Bauteile zu erhalten. Aufgrund der unterschiedlichen Topelektroden-Designs wurde die Schichtstresskompensation der Titandioxid Schicht erschwert. Ein Mittelmaß für den Schichtstress der Top- und Bottomelektrode zu finden, sodass die Balkenstrukturen mit ihrem unterschiedlichen Aufbau stresskompensiert sind, ist sehr schwer. Die Eigenfrequenzen der ersten Cantilever-Mode stimmten mit den simulierten Werten überein, bei höheren Frequenzen weichen jedoch die

simulierten Modenformen von den gemessenen aufgrund von Herstellungstoleranzen und Inhomogenitäten ab.

Durch die Messung der Permittivität von Titandioxid, hergestellt bei unterschiedlichen Sauerstoffflüssen während des Sputterns, konnte festgestellt werden, dass sich dieser Materialparameter gezielt verändern lässt. Trotzdem konnte bei den hergestellten Cantilevern mit Variation der Stöchiometrie keine Änderung der Permittivität festgestellt werden. Dieser Sachverhalt zeigt sich auch im Vergleich der Cantilever mit homogenem und inhomogenem Dielektrikum, da beide Cantileverarten einen flexoelektrischen Koeffizienten in derselben Größenordnung besitzen. Der flexoelektrische Koeffizient der Cantilever liegt im Größenbereich von 2.5 nC/m, welcher mit den Werten in [13] übereinstimmt.

Mit Hilfe des Messaufbaus zur Bestimmung des Einflusses der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur auf das Schwingungsverhalten des Cantilevers erlaubt sowohl die Temperatur als auch die Luftfeuchtigkeit stabil in der Messkammer zu halten. Der Einfluss der Temperatur ist deutlich zu sehen. Mit Erhöhung der Temperatur sinkt jedoch die Performance der Cantilever. Durch Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit in der Atmosphäre konnte keine Wirkung auf die Schwingung nachgewiesen werden.

Für eine einfachere Handhabung des Schichtstresses wäre die Anordnung eines Handle Layers aus Silizium unterhalb der Bottomelektrode für zukünftige Bauteile zu empfehlen. Das Freistellen der Cantilever durch den Xenondifluorid Ätzprozess verursacht Unterätzungen der Cantilever-Basis bei zu langen Ätzzeiten. Aufgrund der stark unterschiedlichen Ätzrate und des inhomogenen Ätzverhaltens innerhalb der Kammer müssen für jeden Chip die Ätzparameter angepasst werden. Um diese Ätzprozess bedingten Probleme zu umgehen, würde sich die Verwendung eines Bosch-Ätzprozesses empfehlen.

Eine mögliche Erklärung für die Abweichung der höheren Modenformen der Cantilever im Vergleich zu den simulierten ist auf Stressgradienten oder Toleranzen bei der Herstellung zurückzuführen. Ob eine strukturierte Topoelektrode eine definierte Modenformen durch den flexoelektrischen Effekt anregen kann, wurde in dieser Arbeit nicht untersucht, wäre aber für zukünftige Untersuchungen interessant.

Die Möglichkeit der Variation der Permittivität des Dielektrikums durch unterschiedlichen Sauerstofffluss während des Sputterprozesses ermöglicht neue Ansätze zur Steuerung des elektrischen Feldes innerhalb des Dielektrikums. Die hergestellten Proben könnten noch zusätzlich mit Röntgendiffraktions-Spektroskopie untersucht werden, um festzustellen, ob sich die Gitterkonstante von Titandioxid durch den Sauerstofffluss während der Herstellung ändert. Weshalb die relative Permittivität des Stöchiometrie Cantilevers von dem errechneten Wert abweicht, muss näher untersucht werden. Dies könnte einerseits mit dem unterschiedlichen Seed-Layer zu tun haben oder andererseits durch einen fehlenden Spühlprozess zwischen den einzelnen Stöchiometrie-Schritten beim Wachstum des Dielektrikums. Eine erneute Herstellung der Proben mit Stöchiometrie-Variation, um den Einfluss auf die Cantileverschwingung zu untersuchen, wäre zusätzlich zu empfehlen. Nichtsdestotrotz sind die hergestellten flexoelektrisch angeregten Cantilever mit piezoelektrisch angeregten vergleichbar. In der Nature Publikation [5] von U. K. Bhaskar *et al.* wurde die Krümmung / elektrischer Feldeinheit von flexoelektrischen Cantilevern mit piezoelektrischen mit unterschiedlichen Schichtdicken verglichen. Die Out-of-Resonanz Messungen dieser Arbeit eines Cantilevers mit 200 nm dickem Dielektrikum liefern einen Wert von 0.13 (MV)^{-1} für die Krümmung / angelegter Feldeinheit. Dieser Wert ist vergleichbar mit den in der Nature Publikation berichteten Werte [5].

Die Ursache für die Temperaturabhängigkeit könnte elektrischer, mechanischer oder auch elektrochemischer Natur sein. Für die weitere Untersuchung sollten Temperaturmessungen unter verschiedenen Atmosphären gemacht oder das Elektrodenmaterial ausgetauscht werden, um zu sehen, ob die katalytische Wirkung oder die Grenzfläche von Iridiumdioxid einen Einfluss hat. Die Leckstrom Messungen zeigen jedoch eine Abnahme des Leckstroms bei Erhöhung der Temperatur. Außerdem bleibt die Resonanzfrequenz konstant mit Erhöhung der Temperatur, welches auf keine Änderung der mechanischen Eigenschaften deutet.

Die Ursache für die Unabhängigkeit der Luftfeuchtigkeit könnte einerseits an der gegebenen Diffusionszeit liegen, denn möglicherweise waren die 10 Minuten bei konstanter Luftfeuchtigkeit vor jeder Messung zu kurz. Ein weiterer Grund, dass kein Effekt zu ermitteln war, könnte auf die Elektrodendicke zurück zu führen sein, da die entsprechende Zeitkonstante bei Diffusion durch eine dünnere Elektrode kleiner ist. Für die Auswertung der Daten sind genug Messpunkte zu nehmen und über diese zu mitteln, da die Bestimmung der Krümmung bei geringsten Abweichungen der Cantilever Auslenkung zu großen Abweichungen führt.

Es konnten in dieser Arbeit neue Ideen und technologische Möglichkeiten aufgezeigt werden, um einen Feldgradienten zu erzeugen beziehungsweise zu verstärken. Der Effekt zeigt Konkurrenzfähigkeit zum piezoelektrischen Effekt und dominiert bei kleineren Bauteildimensionen. Die Ursache der reduzierten Leckströme bei Erhöhung der Temperatur muss in Zukunft weiter untersucht werden, woraus sich neue Anwendungsgebiete der flexoelektrischen Cantilever ermöglichen. Um die katalytische Wirkung der Elektroden mit dem flexoelektrischen Effekt zu koppeln, sollten weitere Strukturen mit dünneren Elektroden hergestellt werden, um Diffusionsvorgänge zu beschleunigen.

Referenzen

- [1] T. D. Nguyen, S. Mao, Y. Yeh, P. K. Purohit & M. C. McAlpine, „Nanoscale Flexoelectricity,“ *Adv. Mater.*, Bd. 25, pp. 946 - 974, 2013.
- [2] F. Vasquez-Sancho, A. Abdollahi, D. Damjanovic & G. Catalan, „Flexoelectricity in Bones,“ *Adv. Mater.*, Bd. 30, Nr. 21, 2018.
- [3] X. Jiang, W. Huang & S. Zhang, „Flexoelectric nano-generator: Materials structures and devices,“ *Nano Energy*, Bd. 2, pp. 1079 - 1092, 2013.
- [4] J. Narvaez, F. Vasquez-Sancho & G. Catalan, „Enhanced flexoelectric-like response in oxide semiconductors,“ *Nature*, Bd. 538, pp. 219 - 221, 2016.
- [5] U. K. Bhaskar, N. Banerjee, A. Abdollahi, Z. Wang, D. G. Schlom, G. Rijnders & G. Catalan, „A flexoelectric microelectromechanical system on silicon,“ *Nature Nanotechnology*, Bd. 11, pp. 263 - 266, 2016.
- [6] M. S. Majdoub, P. Sharma & T. Cagin, „Dramatic enhancement in energy harvesting for a narrow range of dimensions in piezoelectric nanostructures,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 78, Nr. 12, 2008.
- [7] W. Kowalsky, *Dielektrische Werkstoffe der Elektronik und Photonik*, Stuttgart: B.G. Teubner, 1994.
- [8] G. Fasching, *Werkstoffe für die Elektrotechnik*, Wien: Springer, 2005.
- [9] W. Heywang, K. Lubitz & W. Wersing., *Piezoelectricity*, Berlin: Springer, 2008.

- [10] J. Wehr, „Temperaturabhängige Untersuchungen zum mikroskopischen und makroskopischen Dehnungsverhalten von akzeptor- und donator-dotierten PZT-Keramiken,“ Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2003.
- [11] M. Willatzen, P. Gao, J. Christensen & Z. L. Wang, „Acoustic Gain in Solids due to Piezoelectricity, Flexoelectricity, and Electrostriction,“ *Adv. Funct. Mater.*, Bd. 30, Nr. 39, 2020.
- [12] L. E. Cross, „Flexoelectric effects: Charge separation in insulating solids subjected to elastic strain gradients,“ *Journal of Material Science*, Bd. 41, pp. 53-63, 2006.
- [13] F. Maier, M. Schneider, J. Schrattenholzer, W. Artner, K. Hradil, A. Artemenko, A. Kromka & U. Schmid, „Flexoelectricity in polycrystalline TiO₂ thin films,“ *Acta Materialia*, Bd. 190, pp. 124 - 129, 2020.
- [14] P. Zubko, G. Catalan & A. K. Tagantsev, „Flexoelectric Effect in Solids,“ *Annu. Rev. Mater. Res.*, Bd. 43, pp. 387 - 421, 2013.
- [15] R. D. Mindlin, „Polarization gradient in elastic dielectrics,“ *Int. J. Solids Structures*, Bd. 4, pp. 637 - 642, 1968.
- [16] C. Lee, P. Ghosez & X. Gonze, „Lattice dynamics and dielectric properties of incipient ferroelectric TiO₂ rutile,“ *Phy. Rev. B*, Bd. 50, pp. 379 - 387, 1994.
- [17] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao & H. Arakawa, „Lattice dynamics and dielectric properties of TiO₂ anatase: A first-principles study,“ *Phy. Rev. B*, Bd. 66, Nr 15, 2004.
- [18] Y. Liu, H. Masumoto & T. Goto, „Electrical and Optical Properties of IrO₂ Thin Films Prepared by Laser-ablation,“ *Mater. Trans.*, Bd. 45, pp. 3023 - 3027, 2004.
- [19] J. D. Baniecki, J. S. Cross, M. Tsukada & J. Watanabe, „H₂O vapor-induced leakage degradation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin-film capacitors with Pt and IrO₂ electrodes,“ *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 81, pp. 3837 - 3839, 2002.
- [20] T. Heisig, C. Baeumer, U. N. Gries, M. P. Mueller, C. L. Torre, M. Luebben, N. Raab, H. Du, S. Menzel, D. N. Mueller, C. Jia, J. Mayer, R. Waser, I. Valov, R. A. D. Souza & R.

- Dittmann, „Oxygen Exchange Processes between Oxide Memristive Devices and Water Molecules,“ *Adv. Mater.*, Bd. 30, Nr. 29, 2018.
- [21] S. Kim & Y. Choi, „A Comprehensive Study of the Resistive Switching Mechanism in Al/TiO_x/TiO₂/Al-Structured RRAM,“ *IEEE Trans. Electron. Devices*, Bd. 56, pp. 3050 - 3053, 2009.
- [22] D. S. Jeong, H. Schroeder, U. Breuer & R. Waser, „Characteristic electroforming behavior in Pt/TiO₂/Pt resistive switching cells depending on atmosphere,“ *J. Appl. Phys.*, Bd. 104, Nr. 12, 2008.
- [23] S. Schmid, L. G. Villanueva & M. L. Roukes, *Fundamentals of Nanomechanical Resonators*, Springer Nature, 2016.
- [24] S. Zhang, K. Liu, M. Xu & S. Shen, „A curved resonant flexoelectric actuator,“ *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 111, Nr. 8, 2017.
- [25] J. Y. Fu, W. Zhu, N. Li & L. E. Cross, „Experimental studies of the converse flexoelectric effect induced by inhomogeneous electric field in a barium strontium titanate composition,“ *J. Appl. Phys.*, Bd. 100, Nr. 2, 2006.
- [26] D. Lee & T. W. Noh, „Giant flexoelectric effect through interfacial strain relaxation,“ *Phil. Trans. R. Soc. A*, Bd. 370, pp. 4944 - 4957, 2012.
- [27] D. Lee, A. Yoon, S. Y. Jang, J. G. Yoon, J. S. Chung, M. Kim, J. F. Scott & T. W. Noh, „Giant Flexoelectric Effect in Ferroelectric Epitaxial Thin Films,“ *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 107, Nr. 5, 2011.
- [28] P. Alexandrov, J. Koprinarova & D. Todorov, „Dielectric properties of TiO₂-films reactively sputtered from Ti in an RF magnetron,“ *Vacuum*, Bd. 47, pp. 1333 - 1336, 1996.
- [29] D. F. Abbott, D. Lebedev, K. Waltar, M. Povia, M. Nachtegaal, E. Fabbri, C. Coperet & T. J. Schmidt, „Iridium Oxide for the Oxygen Evolution Reaction: Correlation between Particle Size, Morphology and the Surface Hydroxo Layer from Operando XAS,“ *Chem. Mater.*, Bd. 28, pp. 6591 - 6604, 2016.

- [30] J. H. Jou, M. Y. Han & D. J. Cheng, „Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films,“ *J. Appl. Phys.*, Bd. 71, pp. 4333 - 4336, 1992.
- [31] J. F. Portoles, P. J. Cumpson, J. Hedley, S. Allen, P. M. Williams, S. J. B. Tendler, „Accurate velocity measurements of AFM-cantilever vibrations by Doppler interferometry,“ *J. Exp. Nanosci.*, Bd. 1, pp. 51 - 62, 2006.
- [32] S. Shanmugan, M. Devarajan & H. A. Hassan, „Structural Analysis of RF Sputtered TiO₂ thin film on Cu substrate for various annealing temperatures,“ *IJETT*, Bd. 14, pp. 57 - 60, 2014.
- [33] C. Spura, Einführung in die Balkentheorie nach Timoshenko und Euler-Bernoulli, Springer Vieweg, 2019.
- [34] C. Hollauer, „Modeling of Thermal Oxidation and Stress Effects,“ *unv. Diss. TU Wien*, 2007.
- [35] S. Baoyuan, W. Jiantong, Z. Jun & Q. Min, „A new model describing physical effects in crystals: the diagrammatic and analytic methods for macro-phenomenological theory,“ *J. Mater. Process. Technol.*, Bd. 139, pp. 444 - 447, 2003.

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit gemäß dem Code of Conduct, insbesondere ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel, angefertigt wurde. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder in ähnlicher Form in anderen Prüfungsverfahren vorgelegt.

Datum

Unterschrift

Name