

**Einfluss der Präparationsbedingungen auf die
strukturellen und dielektrischen Eigenschaften
von Gd₂O₃-Schichten gewachsen mit
Molekularstrahlepitaxie auf Si(001)**

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informatik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor rerum naturalium
(abgekürzt: Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

von
M. Sc. Philipp Gribisch
geboren am 04.10.1991
in Hannover

2020

1. Referent: Prof. Dr. Andreas Fissel

2. Referent: Prof. Dr. Herbert Pfnür

Tag der Promotion: 09.12.2020

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung des Einflusses der epitaktischen Wachstumsparameter auf die Kristallstruktur, die Morphologie und die dielektrischen und elektrischen Eigenschaften von Gadoliniumoxid (Gd_2O_3)-Schichten gewachsen auf Si(001).

Das Wachstum der Gd_2O_3 -Schichten wurde mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie durchgeführt und in zwei unterschiedlichen Temperaturbereichen untersucht: das Wachstum bei tiefen Temperaturen (250 °C - 400 °C) und das Wachstum bei hohen Temperaturen (850 °C).

Beim Wachstum bei tiefen Temperaturen bildet sich in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck eine unterschiedliche Kristallstruktur aus. Die Gd_2O_3 -Schichten gewachsen mit geringem Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) zeigen eine kubische Struktur mit einer (110)-Orientierung. Beim Wachstum mit einem höheren Sauerstoffpartialdruck, bildet die Gd_2O_3 -Schicht die monokline Phase mit einer $(20\bar{1})$ -Orientierung in sechs rotationssymmetrischen Domänen aus. Die Änderung der Kristallstruktur in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck kann auf der Grundlage des Gibbs-Thomson-Effektes erklärt werden, wobei eine spannungsinduzierte Phasentransformation aufgrund der Änderung der kritischen Keimgröße stattfindet. An der Gd_2O_3 /Si-Grenzfläche bildet sich im Anfangsstadium des Wachstums eine amorphe Zwischenschicht mit konstanter Dicke aus, was anhand von thermodynamischen Effekten erklärt werden kann. Eine RTA-Temperung in Stickstoffatmosphäre führt zu einer Vergrößerung der Dicke der Zwischenschicht in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei die Anwesenheit von Restsauerstoff während der Temperung als Ursache vermutet wird.

Beim Gd_2O_3 -Wachstum bei hohen Temperaturen bildet sich eine kubische Kristallstruktur mit einer (110)-Orientierung mit zwei senkrecht zueinander orientierten Domänen aus. Auf der Oberfläche bilden sich nanodrahtartige Strukturen aus, die senkrecht zueinander angeordnet sind. Des Weiteren zeigt die Siliziumoberfläche eine starke Facettierung. Als Ursache für die Formierung der nanodrahtartigen Strukturen wird eine Kombination aus unterschiedlichen Prozessen angenommen. Eine erhöhte Diffusion entlang der Dimerreihen kann für die Bildung der Strukturen verantwortlich sein. Außerdem ist eine anfängliche Ausbildung eines Silizids als Ursache für die Facettierung der Si-Oberfläche denkbar, das die Struktur vorgibt und sich während des weiteren Wachstums in ein Oxid umwandelt.

Ferner weisen die Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei tiefen Temperaturen

eine große Bandlücke (5,8 eV) und eine symmetrische Bandanordnung zu Silizium auf. Die Schichten mit monoklinem Gd_2O_3 -Anteil wurden im Hinblick auf die Identifikation von vorhandenen Defektarten und -dichten und Leckstromverhalten elektrisch charakterisiert. Es zeigt sich zunächst eine erhöhte Defektdichte, die sich jedoch durch die Variation der Wachstumsparameter (T , p_{O_2}) und einer nachträglichen Formiergastemperatur deutlich reduzieren lässt. Die dielektrische Konstante der monoklinen Struktur ist gegenüber der kubischen Struktur deutlich erhöht und wurde zu $\epsilon_{\text{ox}} = 33 \pm 2$ bestimmt. Für die Zwischenschicht wurde $\epsilon_{\text{il}} \approx 7$ ermittelt, was auf eine silikatische Komposition hindeutet. Des Weiteren zeigen sich niedrige Leckströme im Bereich von einigen μA bis nA , was die Anwendung der Schichten in elektronischen Bauelementen ermöglicht.

Insgesamt konnte gezeigt werden, wie die Struktur und Morphologie sowie die dielektrischen Eigenschaften von Gd_2O_3 gewachsen auf Si(001) durch die Variation der Wachstumsparameter modifiziert werden können.

Abstract

This work deals with the influence of the epitaxial growth conditions on the crystal structure, morphology and electric and dielectric properties of gadolinium oxide (Gd_2O_3) layers grown on $\text{Si}(001)$.

The growth was performed with molecular beam epitaxy at two different temperature regimes: growth at lower temperatures (250 °C - 400 °C) and growth at higher temperatures (850 °C).

During the growth at lower temperatures, different crystal structures are forming in dependence on the oxygen partial pressure. The Gd_2O_3 layers grown with low oxygen partial pressure show the cubic crystal structure with a (110) orientation. The growth of Gd_2O_3 layers at higher oxygen partial pressure results in the formation of the monoclinic phase with a $(20\bar{1})$ orientation and six rotational domains. The change in crystal structure depending on the oxygen partial pressure can be explained based on the Gibbs-Thomson effect, where a pressure-induced transformation in the framework of crystal structures takes place due to the change in the size of the critical nuclei. The layers form an amorphous interfacial layer with constant thickness at the $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ interface at the beginning of the growth process, which can be explained by thermodynamics. Annealing of the layers in nitrogen flow regime leads to an increase in the interfacial layer thickness in dependence on the temperature, whereby the presence of remaining oxygen during annealing might be responsible.

During the Gd_2O_3 growth at higher temperatures, the layers form the cubic crystal structure with a (110) orientation with two orthogonal domains. Nanowire-like structures are forming on the surface, which are oriented orthogonal to each other. Additionally, the silicon surface reveals strong faceting. The reason for the formation of the nanowire-like structures is assumed a combination of different processes. The increased diffusion along the dimer rows can be responsible for the formation of the nanowire-like structures. Furthermore, the formation of a silicide at the beginning of the growth could be responsible for the faceting of the Si surface, which initially defines the structure and transforms into an oxide during the subsequent growth.

Furthermore, the Gd_2O_3 grown at lower temperatures exhibits a high bandgap (5.8 eV) and a symmetric band alignment with silicon. The layers containing monoclinic Gd_2O_3 were electrically characterized with regard to the identification of different defect species, densities and leakage cur-

rent behaviour. The defect density was determined to be high, but can be reduced by tuning of the growth parameters (T , p_{O_2}) and an *ex situ* forming gas annealing. The dielectric constant of the monoclinic structure in comparison to the cubic structure is significantly increased and determined to $\epsilon_{\text{ox}} = 33 \pm 2$. The dielectric constant of the interfacial layer was determined to $\epsilon_{\text{il}} \approx 7$, indicating a silicate-like composition. Moreover, the layers show low leakage currents in the range of a few μA to nA , which enable the layers for the usage in electrical devices.

Finally, it was demonstrated a way to tune the crystal and morphological structure as well as the dielectric properties of Gd_2O_3 grown on $\text{Si}(001)$.

Schlagwörter: Molekularstrahlepitaxie, Gadoliniumoxid, Polymorphismus

Keywords: molecular beam epitaxy, gadolinium oxide, polymorphism

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	1
1 Einleitung	11
1.1 High-K-Materialien	12
1.2 Seltene Erden Oxide	13
1.3 Gadoliniumoxid	15
1.4 Inhalt dieser Arbeit	17
2 Molekularstrahlepitaxie	19
2.1 Epitaktische Wachstumsmodi	21
2.2 Oberflächenprozesse bei der Epitaxie	23
2.3 Heteroepitaxie	25
2.4 Si(001)-Oberfläche	27
3 Grundlagen der Messmethoden	29
3.1 Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion	29
3.2 Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlung	33
3.2.1 Röntgendiffraktometrie	34
3.2.2 Röntgenreflektometrie	39
3.3 Rasterkraftmikroskopie	42
3.4 Photoelektronenspektroskopie	45
3.5 Transmissionselektronenmikroskopie	48
3.5.1 TEM-Probenpräparation	49
3.6 Elektrische Charakterisierung	51
3.6.1 Grundlagen des MIS-Kondensators	51
3.6.2 Kapazitäts-Spannungs-Messungen	55
3.6.3 Strom-Spannungs-Messungen	61
4 Wachstum der Gd₂O₃-Schichten	65
4.1 MBE-Anlagenbeschreibung	65
4.2 Reinigung	66
4.2.1 Fluorwasserstoff-UV/Ozon-Reinigung	66
4.2.2 Thermische Präparation	67
4.3 Epitaxie der Gd ₂ O ₃ -Schichten	68
4.3.1 Herstellung von MOS-Kondensatoren	68

5 Strukturelle und morphologische Charakterisierung der Gd₂O₃-Schichten	71
5.1 Wachstum bei tiefen Temperaturen	71
5.1.1 Schichtbildungsvorgang	71
5.1.2 Kristallstrukturanalyse	76
5.1.3 Elektronische Bandstruktur	91
5.1.4 Physikalische Betrachtung der Ausbildung unterschiedlicher Kristallstrukturen	94
5.2 Wachstum bei hohen Temperaturen	103
5.2.1 Schichtbildungsvorgang	103
5.2.2 Kristallstrukturanalyse	110
5.2.3 Physikalische Betrachtung der Bildung der nanodrahtartigen Strukturen	118
6 Elektrische Charakterisierung der Gd₂O₃-Schichten	127
6.1 Dielektrische Eigenschaften	127
6.1.1 Defektanalyse	127
6.1.2 Dielektrische Konstante	138
6.2 Leckstromverhalten	141
7 Hochtemperaturstabilität	149
7.1 RTA-Temperung	149
8 Zusammenfassung und Ausblick	155
Literaturverzeichnis	159
Abbildungsverzeichnis	187
Publikationsverzeichnis	196
Curriculum Vitae	198
Danksagung	199

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

2DEG	Two-Dimensional Electron Gas (zweidimensionales Elektronengas)
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
ALD	Atomic Layer Deposition (Atomlagenabscheidung)
CCD	Charge Coupled Device (ladungsggekoppeltes Bauteil)
CVD	Chemical Vapour Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
CET	Capacitance Equivalent Thickness (kapazitätsäquivalente Dicke)
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor (komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter)
CL	Core Level (kernnah)
CV	Capacitance-Voltage (Kapazität-Spannung)
EOT	Equivalent Oxide Thickness (äquivalente Oxiddicke)
FN	Fowler Nordheim
GIXRD	Grazing Incidence Diffraction (Röntgenbeugung mit streifendem Einfall)
HRXRD	High Resolution X-ray Diffraction (hochaufgelöste Röntgenbeugung)
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie)
LFM	Lateral Force Microscopy (Lateralkraftmikroskopie)
IV	Current-Voltage (Strom-Spannung)
MBE	Molecular Beam Epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)

MIS	Metal Insulator Semiconductor (Metall-Isolator-Halbleiter)
MISFET	Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor (Metall-Isolator-Halbleiter Feldeffekttransistor)
MOS	Metal Oxide Semiconductor (Metall-Oxid-Halbleiter)
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor)
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung)
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction (Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Transmissionselektronenmikroskopie)
UHV	Ultrahigh Vacuum (Ultrahochvakuum)
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
XRD	X-ray Diffraction (Röntgenbeugung)
XRR	X-ray Reflectivity (Röntgenreflektometrie)

Symbole

2δ	Gangunterschied
2θ	Detektorwinkel bei der Röntgenbeugung
α	Kontaktwinkel
α_T	thermischer Ausdehnungskoeffizient
α_l	thermischer Ausdehnungskoeffizient der Schicht
α_s	thermischer Ausdehnungskoeffizient des Substrates

α_i	Einfallswinkel bei der Röntgenbeugung bei streifendem Einfall
α_m	molare Polarisierbarkeit
γ	Oberflächenenergie
γ_l	Oberflächenenergie der Schicht
γ_s	Oberflächenenergie des Substrates
γ_{sl}	Grenzflächenenergie
ε	Permittivität
ε_0	elektrische Feldkonstante
ε_{ox}	dielektrische Konstante des Oxids
ε_s	dielektrische Konstante des Substrates
ε_{il}	dielektrische Konstante der Zwischenschicht
ε_{mf}	Gitterfehlpassung (Verzerrung)
$\varepsilon_{mf,p}$	Gitterfehlpassung parallel zum Substrat
ε_T	thermische Verzerrung
θ	Einfallswinkel
θ_m	Winkel der m-ten Ordnung der Intensitätsmaxima bei der Röntgenreflektometrie
θ_n	Winkel der n-ten Ordnung der Intensitätsmaxima bei der Röntgenreflektometrie
θ_c	kritischer Winkel der Totalreflexion
λ	Wellenlänge
λ_D	Diffusionslänge
ω	Einfallswinkel beim Röntgen (nicht-symmetrischer Fall)
ω_c	Kreisfrequenz

ρ	spezifischer Widerstand
σ_{mf}	Spannung aufgrund der Gitterfehlpassung
σ_T	thermische Spannung
φ	Rotationswinkel um die Oberflächennormale
φ_B	Barrierehöhenpotential
φ_T	Barrierehöhenpotential zum Defektniveau
φ_s	Austrittspotential des Substrates
φ_m	Austrittspotential des Metalls
$\varphi_{m,eff}$	effektives Austrittspotential des Metalls
φ_{ms}	Austrittspotentialdifferenz von Metall und Halbleiter
φ_F	Fermi-Potential
φ_p	Austrittspotential der Probe
φ_{sp}	Austrittspotential des Spektrometers
ν_s	Schwingungsfrequenz der Atome an der Oberfläche
ν	Frequenz
ν_p	Poissonzahl
τ_{it}	Zeitkonstante der Grenzflächendefekte
τ_p	Winkel zwischen zwei Netzebenen
τ_s	mittlere Aufenthaltszeit eines Adatoms auf der Substratoberfläche
χ	Rotationswinkel parallel zur Substratoberfläche
χ_s	Elektronenaffinität des Halbleiters
χ_{ox}	Elektronenaffinität des Oxids
A	Fläche

a_1	Gitterkonstante der Schicht
$a_{1,p}$	Gitterkonstante der Schicht parallel zur Oberfläche
$a_{1,s}$	Gitterkonstante der Schicht senkrecht zur Oberfläche
a_s	Gitterkonstante des Substrates
a_{Si}	Gitterkonstante von Silizium
a_1	Gitterabstand der Si-Oberflächeneinheit zelle der (2x1)-Rekonstruktion
a_D	Distanz zwischen zwei benachbarten Atomen auf der Substratoberfläche
C	Kapazität
C_{ges}	Gesamtkapazität
C_s	Substratkapazität
C_{ox}	Oxidkapazität
C_{il}	Zwischenschichtkapazität
C_m	gemessene Kapazität in Parallelschaltung
C_{sm}	gemessene Kapazität in Serienschaltung
C_{ma}	gemessene Kapazität in Parallelschaltung in Akkumulation
C_r	Kapazität der Rückkurve bei einer Hysterese messung
C_f	Kapazität der Hinkurve bei einer Hysterese messung
D_s	Diffusionskapazität
D_{it}	Grenzflächenzustandsdichte
d	Schichtdicke
d_c	kritischer Keimdurchmesser
d_{il}	Zwischenschichtdicke

d_{ox}	Schichtdicke des Oxids
d_{hkl}	Netzebenenabstand
E_{ox}	elektrische Feldstärke
E_{a}	Adsorptionsenergie (Desorptionsenergie)
E_{d}	Aktivierungsenergie zwischen zwei benachbarten Gleichgewichtspositionen auf der Oberfläche
E_{g}	Bandlücke
E_{F}	Fermi-Energie
E_{vac}	Vakuumentnergie
E_{kin}	kinetische Energie
E_{I}	intrinsisches Energieniveau
E_{C}	Leitungsbandkante
E_{V}	Valenzbandkante
ΔE_{sp}	Energieverlust bei Band-zu-Band-Übergängen
E_{f}	Endzustand der angeregten Elektronen bei Band-zu-Band-Übergängen
E_{i}	Ausgangszustand der angeregten Elektronen bei Band-zu-Band-Übergängen
ΔE_{V}	Valenzbandoffset
E_{CL}	Bindungsenergie der kernnahen Elektronen
ΔE_{CL}	Bindungsenergiedifferenz der kernnahen Elektronen von Schicht und Substrat
G	Schubmodul
\mathbf{G}	reziproker Gittervektor
G_{p}	paralleler Leitwert

G_m	gemessener Leitwert in Parallelschaltung
$G_{m,\max}$	Maximum des gemessenen Leitwertes in Parallelschaltung
G_{sm}	gemessener Leitwert in Serienschaltung
G_{ma}	gemessener Leitwert in Parallelschaltung in Akkumulation
ΔG_V	Änderung der freien Gibbs-Energie pro Einheitsvolumen
h	Planck-Konstante
\hbar	reduzierte Planck-Konstante
I	Stromstärke
J	Stromdichte
j	imaginäre Zahl
k_B	Boltzmann-Konstante
k_{FN}	Steigung im Fowler-Nordheim-Auftrag
k_{PL}	Steigung im Arrhenius-Auftrag (Poole-Frenkel)
\mathbf{k}_0	Wellenvektor des einfallenden Strahls
\mathbf{k}	Wellenvektor des gebeugten Strahls
m^*	effektive Masse
N	normierte Ladung
N_{bt}	normierte Border Trap Ladungen
N_{eff}	normierte effektive Ladungen
N_{gen}	normierte generierte Ladungen
N_A	Dotierstoffkonzentration (Akzeptoren)
N_D	Dotierstoffkonzentration (Donatoren)
n	Beugungsordnung

P	Periodizität
p	Partialdruck
p_0	Sättigungsdampfdruck
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
p_{int}	innerer hydrostatischer Druck
p_{ext}	äußerer Druck
q	Elementarladung
Q	Ladungsdichte
Q_s	Ladungen im Silizium
Q_m	Ladungen im Metall
Q_b	Verarmungsladung
Q_i	Inversionsladung
Q_{fix}	feste Ladungen
Q_{bt}	Border Trap Ladungen
Q_{it}	Grenzflächenladungen
Q_{ot}	im Oxid gefangene Ladungen
Q_m	mobile Ladungen
Q_{eff}	effektive Ladungen
r	Relaxationsgrad
r_c	kritischer Keimradius
R_s	Serienwiderstand
S	Übersättigung
T	Temperatur

ΔT	Temperaturänderung
U	elektrische Spannung
V_e	Einheitsvolumen
V_m	molares Volumen
V_g	Gatespannung
V_{fb}	Flachbandspannung
V_O^0	ungeladene Sauerstoffvakanz
V_O^+	einfach positiv geladene Sauerstoffvakanz
V_O^{2+}	zweifach positiv geladene Sauerstoffvakanz
v	Winkelgeschwindigkeit
x_a	Weite der Raumladungszone
Z	Impedanz

1 Einleitung

Die Modifikation der kristallinen Struktur von funktionellen Schichten und die Herstellung unterschiedlicher Nanostrukturen verschiedenster Materialkombinationen für die Mikro- und Nanoelektronik wird im Zeitalter des voranschreitenden technischen Fortschritts immer wichtiger. Die Notwendigkeit immer höherer Leistungsdichten bedingt, dass immer präzisere Methoden benötigt werden, um den Anforderung zur Herstellung solcher Strukturen gerecht zu werden. Die Entwicklung von unter anderem der Molekularstrahlepitaxie hat hierfür den Weg geebnet und zur Vereinfachung der Herstellung beigetragen. Als spezielles Anwendungsgebiet sind modifizierte Schichtstrukturen und Nanostrukturen auch für Transistoren von Bedeutung. Durch die fortschreitende Skalierung solcher Bauelemente wird zum Beispiel die Schichtdicke des Gate-Dielektrikums (SiO_2) in Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekt-Transistoren (engl. metal oxide semiconductor field effect transistor, MOSFET) immer dünner, wodurch Quanteneffekte wie der Tunneleffekt eine immer größere Rolle spielen [1, 2]. Bei einer Schichtdicke von SiO_2 von 1,5 nm befindet sich der Leckstrom bereits im Bereich von 10 A/cm^2 , was als Grenze für die Funktionalität einer solchen Schicht angesehen wird [3]. Ein Verlust der Isolationseigenschaften des Gate-Dielektrikums führt zum Ausfall des Bauelements, weshalb andere Materialien als Ersatz gefunden werden müssen. Durch die Modifikation der kristallinen Struktur solcher Materialien können die Eigenschaften weiter angepasst und verbessert werden. Des Weiteren kann auch die Geometrie und der allgemeine Aufbau eines solchen Bauelements grundlegend verändert werden, indem Nanostrukturen integriert werden.

Bei Betrachtung der komplementären Metall-Oxid-Halbleiter (engl. complementary metal oxide semiconductor, CMOS)-Technologie spielt die Gate-Kapazität C eine entscheidende Rolle und soll in einer Technologiegeneration nicht reduziert werden. Damit der Leckstrom durch die Schichten reduziert werden kann, müssen diese eine höhere Dicke d_{ox} aufweisen. Damit die Kapazität nicht reduziert wird, müssen diese Materialien eine erhöhte dielektrische Konstante ε_{ox} aufweisen, die auch als High-K-Materialien bezeichnet werden.

1.1 High-K-Materialien

Neben der erhöhten dielektrischen Konstante müssen die High-K-Materialien eine Vielzahl von Anforderungen gerecht werden, um für Funktionalität in einem Bauelement zu sorgen. Zunächst muss eine ausreichende Isolationseigenschaft durch eine große Bandlücke und symmetrische Bandanordnung zu Silizium vorhanden sein. Des Weiteren muss eine thermodynamische und chemische Stabilität in Kontakt mit Silizium und den anderen Materialien, die in den Bauelementen im direkten Kontakt sind, gegeben sein. Die Grenzflächenqualität und die Oberflächenmorphologie spielen ebenfalls eine wichtige Rolle. Außerdem ist die Kompatibilität mit technologischen Herstellungsprozessen von unterschiedlichen Bauelementen wie die Verträglichkeit mit chemischen Lösungsmitteln und mit Nass- und Trockenätzverfahren essenziell.

Als erste Varianten wurden Siliziumnitrid (Si_3N_4) und Siliziumoxynitrid (SiO_xN_y) verwendet, wodurch sich allerdings nur eine leichte Erhöhung der dielektrischen Konstante auf ungefähr $\epsilon_r \approx 7$ erreichen lässt [4, 5]. Ferner wurden viele weitere Materialien mit höheren dielektrischen Konstanten als Ersatz für SiO_2 untersucht, wie z. B. HfO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 und Ta_2O_5 [6, 7, 8, 9, 10]. Einige der Materialien weisen leider keine thermodynamische Stabilität in Kontakt mit Silizium auf und eignen sich deshalb nicht als Ersatz für SiO_2 [11]. Als vielversprechendes Material hatte sich besonders Hafniumoxid (HfO_2) erwiesen, das sogar in der 45nm-Technologie von Intel verwendet wurde [12]. Neben der hohen dielektrischen Konstante zeichnet es sich durch den einfachen Herstellungsprozess und die chemische und thermodynamische Stabilität in Kontakt mit Silizium aus [13]. HfO_2 weist diese Eigenschaften in der amorphen Struktur auf, wodurch der Nachteil der Kristallisation der Schicht bei Hochtemperaturprozessen entsteht, was zu einer Erhöhung des Leckstroms führen kann [13].

Des Weiteren zeigt sich bei vielen High-K-Materialien die Bildung einer amorphen Zwischenschicht beim Wachstum oder der Abscheidung auf Silizium, bestehend aus SiO_2 oder aus einer Kombination von Si und dem High-K-Material [13]. Eine amorphe Zwischenschicht mit einer geringeren dielektrischen Konstante kann die Gesamtkapazität deutlich verringern. Außerdem verringert sich die Bandlücke mit steigender dielektrischer Konstante, wodurch der Leckstrom ansteigen kann [14]. Ferner spielt die Kompatibilität mit den etablierten technologischen Prozessen zur Herstellung von MOSFET-Strukturen eine entscheidende Rolle. Für High-K-

Materialien müssen Metalle als Kontaktmaterial verwendet werden, wofür die Beschichtungs- und Ätzmethode in den Prozess mit eingegliedert werden müssen. Außerdem können viele Materialien durch Kontakt mit chemischen Lösungsmitteln beschädigt werden, wodurch diese geschützt werden müssen.

Ein weiterer Nachteil von High-K-Materialien ist die Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit in der Nähe der Grenzfläche zum Silizium durch Streuung der Ladungsträger an Grenzflächenzuständen und Gitterschwingungen [15, 16, 17]. Im Gegensatz dazu ist es möglich durch eine gezielte Modifikation der Struktur Einfluss auf die Grenzfläche zu nehmen [18].

1.2 Seltene Erden Oxide

Das in dieser Arbeit untersuchte Gadoliniumoxid (Gd_2O_3) gehört zu den Seltenen Erden Oxiden, die aufgrund ihrer Verwendung in verschiedenen Anwendungen in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung gewonnen haben [19]. Neben der Verwendung als Katalysator in der Automobilindustrie als Ersatz für Edelmetalle, finden die Seltenen Erden Oxide auch als Additiv in der Glasindustrie zur Verbesserung der optischen Eigenschaften und chemischen Stabilität Anwendung [20, 21]. Des Weiteren kommen Seltene Erden Oxide in Keramiken zum Einsatz, um hydrophobe Oberflächen zu erzeugen und als Zusatz in Batterien, um die Performance zu verbessern [22, 23]. In der Mikroelektronik wird für die Seltenen Erden Oxide eine Anwendung als High-K-Dielektrikum in MOSFET-Strukturen untersucht [24, 25, 26]. Einige der Seltenen Erden Oxide weisen hohe dielektrische Konstanten auf und sind chemisch und thermodynamisch stabil in Kontakt mit Silizium [11].

Die meisten High-K-Materialien werden in ihrer amorphen Struktur verwendet. Die Seltenen Erden Oxide hingegen können auch in kristalliner Form ausreichend isolierende Eigenschaften aufweisen, wodurch die Möglichkeit der Herstellung durch epitaktisches Wachstum besteht. Für das Wachstum epitaktischer Schichten muss für das Schicht- und Substratmaterial eine gewisse Übereinstimmung in Symmetrie und Gitterkonstanten bestehen. Die meisten Seltenen Erden Oxide kommen ausschließlich in der Stöchiometrie Ln_2O_3 vor und bilden am häufigsten drei unterschiedliche polymorphe Kristallstrukturen aus: der kubische C-Typ in der Bixbyit-Struktur, der monokline B-Typ und der hexagonale A-Typ [27, 28].

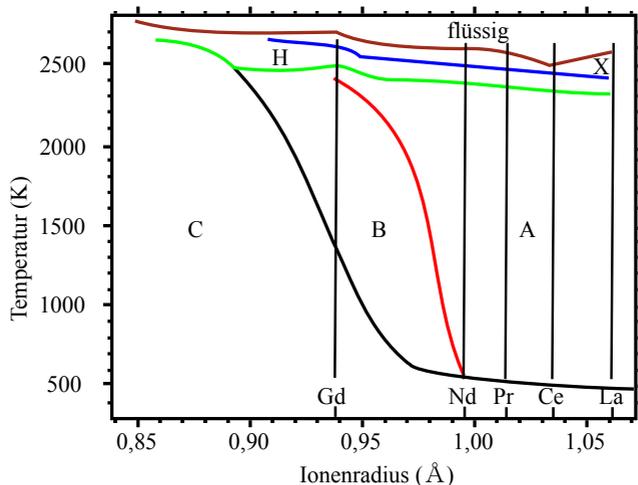


Abbildung 1.1: Phasendiagramm der Seltenen Erden Oxide, wobei der Ionenradius in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen ist. Die unterschiedlichen Phasen sind mit den Buchstaben C für kubisch, B für monoklin und A für hexagonal gekennzeichnet. Die H- und X-Phase sind besondere Hochtemperatur-Phasen. Nach [27, 29].

Die vorherrschende Struktur hängt von der Temperatur, dem hydrostatischen Druck und dem Ionenradius des Seltenen Erden-Ions ab [27]. In Abbildung 1.1 ist der Zusammenhang von Kristallstruktur und Temperatur für die unterschiedlichen Seltene Erden Oxide dargestellt. Die Kristallstruktur hat einen maßgeblichen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften, wie z. B. der dielektrischen Konstante [30]. Für die Seltenen Erden Oxide mit den Ionen La^{3+} bis Nd^{3+} ist die hexagonale A-Typ Struktur und für Seltenen Erden Oxide mit Ionen einer höheren Ordnungszahl die kubische C-Typ Struktur die häufigste. Für das Wachstum auf Si(001) weist die kubische C-Typ Struktur die geringste Gitterfehlpassung auf und wird so bevorzugt gebildet. Die C-Typ Struktur kann durch die Einheitszelle des Minerals Bixbyit anhand von Calcium-Fluorit (CaF_2) beschrieben werden [31]. Die Bixbyit-Struktur besitzt die Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$ und beinhaltet 32 Metallatome und 48 Sauerstoffatome pro Einheitszelle, wobei ein Viertel der Sauerstoffatome entlang der Raumdiagonalen vakant und die Metallatome

sechsfach koordiniert sind [28].

In den letzten Jahren sind bereits einige Seltene Erden Oxide für MOS-Anwendungen untersucht worden. Darunter Praseodymoxid (Pr_2O_3), das epitaktisch auf Si(001) gewachsen und ausführlich mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert wurde [32]. Für Praseodymoxid sind allerdings viele stabile Stöchiometrien bekannt, die sich schon bei geringen Unterschieden in den Wachstums- bzw. Prozessbedingungen ineinander umwandeln können [33] und so die elektrischen Eigenschaften stark variieren können. Auch Ceriumoxid (CeO_2) wurde für die Anwendung als High-K-Material untersucht. Es kann jedoch auch relativ einfach Sauerstoffatome unter reduzierenden Bedingungen abgeben, wodurch sich unterschiedliche Stöchiometrien ausbilden können, was die Handhabung erschwert [34]. Ferner wurden viele weitere Materialien wie Er_2O_3 [35], Sm_2O_3 [36] und Nd_2O_3 [37] untersucht von denen sich aber keines für die Anwendung in MOS-Strukturen durchsetzen konnte.

1.3 Gadoliniumoxid

In dieser Arbeit wurde das Material Gadoliniumoxid (Gd_2O_3) verwendet, das einer der vielversprechendsten Kandidaten für die Anwendung als High-K-Material ist. Gd_2O_3 besitzt eine große Bandlücke, eine symmetrische Bandanordnung zu Silizium, niedrige Leckströme, gute Grenzflächeneigenschaften und eine hohe dielektrische Konstante [38]. Des Weiteren weist Gd_2O_3 die geringste Gitterfehlانpassung der Seltenen Erden Oxide im Vergleich zu Silizium auf und ist thermodynamisch stabil in Kontakt mit Silizium, wodurch epitaktisches Wachstum möglich wird [11].

Für Gd_2O_3 sind drei unterschiedliche kristalline Phasen bekannt: der kubische Bixbyite C-Typ (Mn_2O_3 -Typ) mit einer Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$, der hexagonale A-Typ (La_2O_3 -Typ) mit der Raumgruppe $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ und der monokline B-Typ (Sm_2O_3 -Typ) mit der Raumgruppe C2/m [27]. Für Volumenmaterial und Standardbedingungen wurde nur die kubische Struktur beobachtet. Bei hohen Temperaturen und hohen Drücken kann sich die Kristallstruktur in die monokline oder hexagonale Struktur umwandeln [27, 39]. Das Phasendiagramm in Abbildung 1.1 zeigt den Übergang von kubischer zu monokliner Phase von Gd_2O_3 bei ca. 1300 K und zu hexagonaler Phase bei ca. 2400 K.

Für das Wachstum auf Silizium besitzt die kubische Phase von Gd_2O_3 eine geeignete Symmetrie. Mit der Gitterkonstante von kubischem Gd_2O_3

($a_1 = 1,0811$ nm [40]) ergibt sich die Gitterfehlانpassung im Verhältnis zur doppelten Gitterkonstante von Silizium ($2a_s = 1.0862$ nm [41]) zu $-0,5\%$. Im Prinzip sollte daher die Epitaxie von Gd_2O_3 mit gleicher Orientierung zum Substrat möglich sein. Jedoch sind auch die Oberflächenenergien der unterschiedlichen Orientierungen ein wichtiger Faktor für die Ausbildung der Kristallorientierung. Die Oberflächenenergie der (100)-Orientierung ist um einiges größer als bei der (110)- und (111)-Orientierung [42].

XPS-Untersuchungen haben gezeigt, dass Gd_2O_3 über Sauerstoff zu Silizium bindet, d. h. an der Grenzfläche Gd-O-Si-Bindungen vorherrschen [38]. Auf Si(111) wächst Gd_2O_3 in der gleichen (111)-Orientierung auf [43]. Für das Wachstum auf Si(001) bildet Gd_2O_3 aber eine (110)-Orientierung aus, was durch eine enge Übereinstimmung des Sauerstoffuntergitters in dieser Richtung und der niedrigeren Oberflächenenergie begründet werden kann [38, 44]. Ferner gibt es auch Berichte über die Ausbildung einer (100)-Orientierung beim Wachstum von Gd_2O_3 auf Si(001) bei niedrigen Temperaturen oder auf einer Oberfläche mit veränderter Oberflächenrekonstruktion [45, 46, 47]. In dieser Orientierung ist aufgrund der abwechselnden Anordnung der positiven und negativen Ionen die Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronengases (2DEG) denkbar, was für elektronische Anwendungen interessant wäre.

Des Weiteren wird in der Literatur auch vom Auftreten nicht-kubischer Phasen in dünnen Gd_2O_3 -Schichten beim Wachstum auf unterschiedlichen Substraten und bei unterschiedlichen Wachstumsbedingungen berichtet. Beim Wachstum von Gd_2O_3 auf GaN, SiC und GaAs zeigen die Schichten eine dickenabhängige Änderung der Kristallstruktur von der hexagonalen zur monoklinen Phase [48, 49, 50]. Das Wachstum von Gd_2O_3 auf Si(111) bei niedrigen Temperaturen resultiert in der Bildung der monoklinen Struktur [51]. Auf Ge(001) wurde eine Mischung der kubischen und monoklinen Phase von Gd_2O_3 beobachtet [52]. Die monokline Phase wird auch bei anderen Wachstumsexperimenten, wie nach dem Sputtern oder der Laser-Molekularstrahlepitaxie von Gd_2O_3 auf Si(001), in Abhängigkeit von der Temperatur oder des chemischen Potentials des Sauerstoffs gefunden [53, 54]. Insgesamt sind systematische Untersuchungen zu den allgemeinen Bedingungen für die Stabilisierung bestimmter Polymorphe in dünnen Schichten kaum verfügbar. Auch das allgemeine Verständnis der physikalischen Mechanismen, die für die Bildung unterschiedlicher Phasen in dünnen Schichten verantwortlich sind, sind noch unklar. Gleiches gilt für die Charakterisierung der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von Gd_2O_3 -Schichten mit anderen Kristallstrukturen.

1.4 Inhalt dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss der epitaktischen Wachstumsbedingungen von Gd_2O_3 auf $\text{Si}(001)$ im Hinblick auf die Auswirkung auf die Kristallstruktur, Orientierung und Oberflächenmorphologie untersucht werden. Hierfür werden unterschiedliche Parameter wie Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Oberflächenpräparation, Substratdotierung und Fehlschnitt des Substrats variiert und der Einfluss einer thermischen Behandlung nach dem Wachstum untersucht. Für die strukturelle Charakterisierung werden röntgenographische Untersuchungen und Elektronenbeugungsexperimente zur Kristallstruktur- und Symmetriestimmung durchgeführt. Für die Bestimmung der kristallinen Struktur, Kristallqualität und Grenzflächeneigenschaften werden transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie wird die Rasterkraftmikroskopie und zur Untersuchung der chemischen Bindungsverhältnisse die Röntgenphotoelektronenspektroskopie verwendet. Für die Untersuchungen der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Gd_2O_3 -Schichten wurden Kapazitäts-Spannungs- und Strom-Spannungsmessungen durchgeführt, wofür geeignete MOS-Strukturen hergestellt wurden. Schließlich sind Modelle zur Erklärung des Auftretens unterschiedlicher Kristallstrukturen und Oberflächenmorphologien in Abhängigkeit von den Änderungen der Wachstumsbedingungen entwickelt worden.

2 Molekularstrahlepitaxie

Der Begriff Epitaxie kommt aus dem Griechischen von „epi“ (auf) und „taxie“ (anordnen) und beschreibt den Vorgang einer regelmäßigen Anordnung von adsorbierten Atomen auf kristallinen Oberflächen [55].

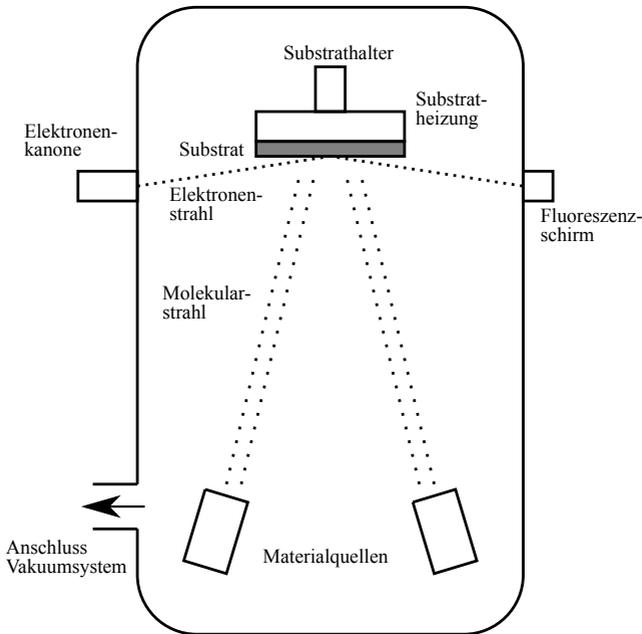


Abbildung 2.1: Schema der Wachstumskammer einer Molekularstrahlepitaxieanlage. Dargestellt sind die Substrathalterung mit integrierter Heizung, ein RHEED-System und die Materialquellen.

Die Struktur und Orientierung der aufwachsenden Schicht wird hierbei von der Unterlage, dem Substrat, vorgegeben. Damit Epitaxie überhaupt möglich ist, muss eine gewisse Ähnlichkeit bzw. Übereinstimmung der Gitterparameter und Kristallsymmetrie von Schicht und Substrat vorhanden sein. Mit dieser Methode lassen sich kristalline Schichten aus Halbleitern, Metallen oder Isolatoren auf Substrate wachsen [55]. Bei der Epitaxie wird

zwischen zwei Arten des epitaktischen Wachstums unterschieden: der Homo- und Heteroepitaxie. Bei der Homoepitaxie bestehen Schicht und Substrat aus identischem Material, bei der Heteroepitaxie unterscheiden sich beide. Die Vorteile der Epitaxie gegenüber anderen Schichtherstellungsverfahren wie der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition, CVD) sind z. B. die bessere Schichtdickenkontrolle und die Vermeidung der Nutzung von toxischen Gasen.

Die Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE) ist ein spezielles Verfahren der Epitaxie zum Wachstum von dünnen Schichten auf vielen unterschiedlichen Substratmaterialien und kommt überwiegend in der Halbleiterforschung zum Einsatz. Die kristalline Schicht wird gebildet, indem Atome oder Moleküle des Materials der aufzuwachsenden Schicht in einem Teilchenstrom zur Substratoberfläche gelangen und dort kondensieren. Die Substrattemperatur und die Temperatur des Schichtmaterials können unabhängig voneinander eingestellt werden, sodass der Epitaxieprozess weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden kann [56]. Durch die Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) kann der Einbau von Verunreinigungen in die Schicht und die Kollision mit anderen Gasmolekülen weitestgehend unterdrückt werden. Des Weiteren kann unter den UHV-Bedingungen die *In-situ*-Prozesskontrolle mit Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (engl. reflection high energy electron diffraction, RHEED) verwendet werden, da der Elektronenstrahl nicht an Verunreinigungen oder Restgasatomen gestreut werden kann. Außerdem können durch die sehr gute Schichtdickenkontrolle komplexe Schichtsysteme hergestellt werden, welche für anspruchsvolle elektronische Bauelemente benötigt werden.

In der Vergangenheit wurde die MBE unter anderem für Verbindungshalbleiter der III-V Gruppe, wie z. B. GaAs, zur Herstellung komplexer Heterostrukturen für Laser-Anwendung verwendet [57]. Auch in der SiGe-Epitaxie kommt das Verfahren häufig zum Einsatz. In den letzten Jahren wurde die MBE für High-K-Materialien eingesetzt, speziell kristalliner Seltene Erden Oxide.

Die elementaren Bestandteile der Molekularstrahlepitaxieanlage sind eine Substrathalterung mit integrierter Heizung, das RHEED-System und die Materialquellen. Die UHV-Bedingungen mit Drücken bis in den Bereich kleiner als 10^{-10} mbar werden mit einem Pumpensystem bestehend aus einer Vorpumpe (z. B. Drehschieberpumpe) und Hochvakuum pumpen (meistens Turbomolekularpumpen) erzeugt. Zur Unterstützung werden teilweise au-

ßerdem Ionengetter- und Kryopumpen verwendet, die den Druck noch weiter reduzieren können. In Abbildung 2.1 ist eine schematische Zeichnung der Wachstumskammer einer Molekularstrahlepitaxieanlage dargestellt. Bei der Molekularstrahlepitaxie kann das Schichtmaterial in einer Effusionszelle oder mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers (ESV) verdampft werden. Bei der Elektronenstrahlverdampfung wird Strom durch ein Filament geleitet, wobei ab einer gewissen Stromstärke Elektronen austreten. Die Elektronen werden dann über ein elektrisches Feld beschleunigt und mit Hilfe von Magnetspulen auf die Oberfläche des Beschichtungsmaterials gelenkt [55]. Hierbei wird das Material nur am Auftreffort der Elektronen aufgeschmolzen bzw. stark erhitzt und zur Sublimation angeregt. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der Verdampfung in einer Effusionszelle ist, dass Verunreinigungen mit dem Tiegelmaterial aufgrund des lediglich lokalen Beschusses mit Elektronen weitestgehend ausgeschlossen werden kann [55]. Aufgrund der UHV-Bedingungen ist die mittlere freie Weglänge der gasförmigen Teilchen einige km lang, sodass Kollisionen mit Restgasatomen ausgeschlossen werden können. Der entstehende Teilchenstrahl kann dann durch die molekulare Strömung ungehindert zum Substrat gelangen. Mit der Heizung kann das Substrat separat vom Rest der Kammer auf die gewünschte Temperatur geheizt werden und mit einem Schrittmotor in Rotation versetzt werden, um eine homogene Schichtdickenverteilung zu erreichen.

2.1 Epitaktische Wachstumsmodi

Der Wachstumsvorgang ist maßgeblich von den Bedingungen beim Start des Wachstums abhängig. Hierbei spielt unter anderem die Gitterfehlanpassung zwischen Schichtmaterial und Substrat, d. h. der Unterschied in den Gitterkonstanten, die Oberflächenrekonstruktion und die thermodynamische Stabilität der Materialien in Kontakt eine Rolle. Insgesamt wird beim epitaktischen Wachstum zwischen vier verschiedenen Wachstumsmodi unterschieden:

1. Frank-van-der-Merwe-Wachstum [58]
2. Volmer-Weber-Wachstum [59]
3. Stranski-Krastanov-Wachstum [60]
4. Stufenflussmechanismus [61]

Die unterschiedlichen Wachstumsmodi sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

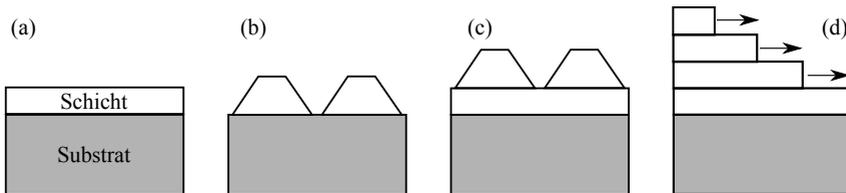


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der unterschiedlichen epitaktischen Wachstumsmodi: (a) Frank-van-der-Merwe-, (b) Volmer-Weber-, (c) Stranski-Krastanov-Wachstum und (d) Stufenflussmechanismus.

Die Unterschiede der Wachstumsmodi können mit dem Benetzungsverhalten des Schichtmaterials auf der Substratoberfläche erklärt werden. Dabei wird der Zusammenhang zwischen der Grenzflächenenergie γ_{sl} zwischen Schicht und Substrat, die Oberflächenenergie des Substrats γ_s , die Oberflächenenergie der aufwachsenden Schicht γ_l und der Kontaktwinkel α zwischen Schicht und Substrat betrachtet. Der Zusammenhang ist dann durch die Gleichung 1 nach Young beschrieben [62].

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_l \cos(\alpha) \quad (1)$$

Hiervon ausgehend können die Kriterien für das Auftreten der unterschiedlichen Wachstumsmodi hergeleitet werden.

Bei dem Frank-van-der-Merwe-Wachstum [Abb. 2.2 (a)], auch zweidimensionales oder Lagenwachstum genannt, sind die adsorbierten Atome stärker an das Substrat als mit sich selbst gebunden [55]. In den meisten Fällen ist das Lagenwachstum in der Epitaxie der gewünschte Modus, um glatte Schichten geringer Rauigkeit zu erzeugen. Damit eine vollständige Benetzung der Oberfläche eintreten kann, muss die Oberflächenenergie des Substrats γ_s größer als oder gleich der Summe aus Grenzflächenenergie γ_{sl} und Oberflächenenergie der Schicht γ_l sein (Gleichung 2) [56].

$$\gamma_s \geq \gamma_{sl} + \gamma_l \quad (2)$$

Das Volmer-Weber-Wachstum [Abb. 2.2 (b)], auch dreidimensionales oder Inselwachstum genannt, zeichnet sich dadurch aus, dass die Atome des

Schichtmaterials stärker aneinander gebunden sind als zum Substrat. Dieser Wachstumsmodus kann dann auftreten, wenn die Oberflächenenergie des Substrats γ_s kleiner als die Summe aus Grenzflächenenergie γ_{sl} und Oberflächenenergie der Schicht γ_l ist (Gleichung 3), wodurch keine vollständige Benetzung der Oberfläche auftritt.

$$\gamma_s < \gamma_{sl} + \gamma_l \quad (3)$$

Das Stranski-Krastanov-Wachstum [Abb. 2.2 (c)] ist eine Mischform beider Modi, wobei das Schichtmaterial zunächst für ein paar Monolagen im Lagenwachstum aufwächst und das Wachstum dann in das Inselwachstum umschlägt. Dieser Modus tritt ein, wenn aufgrund der etwas größeren Gitterfehlanpassung von Schicht und Substrat die Schicht zunächst pseudomorph verspannt aufwächst und ab einer kritischen Schichtdicke durch Inselbildung relaxiert. Ein Beispiel für diesen Modus ist das Wachstum von Germanium auf Silizium, wobei die Schicht bis zu einer Dicke von ca. 3 Monolagen im Lagenwachstum aufwächst und beim weiteren Wachstum die entstandene Spannung durch Inselbildung abgebaut wird [63].

Ein weiterer Wachstumsmodus ist der Stufenflussmechanismus [Abb. 2.2 (d)]. Auf stark gestuften Oberflächen oder bei hohen Temperaturen ist die Migrationslänge der adsorbierten Atome auf der Oberfläche größer als die Terrassenbreite. Hierdurch werden die adsorbierten Atome überwiegend in Stufenkanten oder Kinken eingebaut und eine Keimbildung auf den Terrassen findet nicht statt [56]. Des Weiteren ist der Stufenfluss begünstigt, wenn die Übersättigung der Oberfläche mit Adatomen klein und die Mobilität der Adatome hoch ist [64].

2.2 Oberflächenprozesse bei der Epitaxie

Für das Verständnis der Bildung einer epitaktischen Schicht ist es nötig, die Prozesse zu betrachten, die die Atome oder Molekülfragmente aus der Gasphase des Schichtmaterials bei der Adsorption an der Substratoberfläche durchlaufen können. Die konkurrierenden Prozesse sind in der Abbildung 2.3 dargestellt.

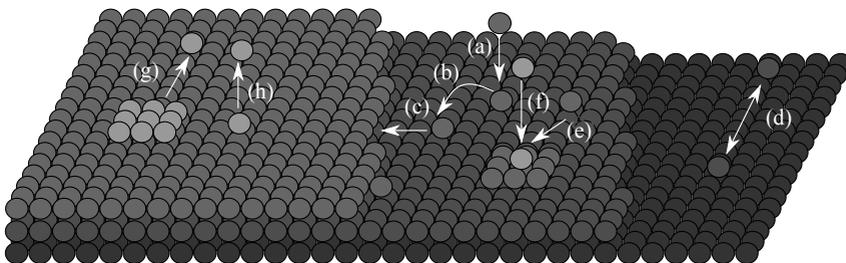


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Oberflächenprozesse bei der Epitaxie: (a) Adsorption, (b) Migration, (c) Einbau an Stufenkante oder in Kinke, (d) Nukleation, (e) Einbau in Keim, (f) Adsorption auf Keim, (g) Freisetzung aus Keim und (h) Desorption. Nach [65].

Wird ein Atom aus der Gasphase des aufzuwachsenden Schichtmaterials an der Probenoberfläche adsorbiert [Abb. 2.3 (a)], diffundiert dieses zunächst auf der Oberfläche umher [Abb. 2.3 (b)]. Die Atome können aufeinandertreffen und einen Keim ausbilden [Abb. 2.3 (d)], der bis zu einer kritischen Größe anwachsen kann. Ab der kritischen Keimgröße erfolgt bei weiterem Einbau von Atomen die Bildung einer stabilen Insel oder der Keim zerfällt wieder und die Atome desorbieren oder bilden neue Keime [Abb. 2.3 (h)]. Außerdem können die Atome in Stufenkanten und an den energetisch sehr günstigen Kinkpositionen eingebaut werden [Abb. 2.3 (c)]. Die Atome können außerdem auf bereits entstandenen Keimen adsorbiert werden [Abb. 2.3 (f)] oder aus diesen wieder freigesetzt werden [Abb. 2.3 (g)] [65].

Das Mobilitätsverhalten der adsorbierten Atome kann mit Diffusionsprozessen beschrieben werden. Die mittlere Diffusionslänge λ_D kann durch die Einstein'sche Gleichung beschrieben werden:

$$\lambda_D^2 = D_s \tau_s, \quad (4)$$

wobei D_s den Diffusionskoeffizienten und τ_s die mittlere Aufenthaltszeit der adsorbierten Atome an der Oberfläche beschreibt, bevor sie eingebaut werden oder wieder desorbieren [61]. Der Diffusionskoeffizient D_s und die mittlere Aufenthaltszeit τ_s , auch Lebensdauer genannt, können mit den Gleichungen 5 und 6 beschrieben werden.

$$D_s = a_D^2 \nu_s e^{-E_d/k_B T} \quad (5)$$

$$\tau_s = \nu_s e^{E_a/k_B T} \quad (6)$$

Die Aktivierungsenergie zwischen zwei benachbarten Gleichgewichtspositionen auf der Oberfläche wird mit E_d beschrieben, die Distanz zwischen den beiden mit a_D und die Adsorptionsenergie (Desorptionsenergie) mit E_a . Die Schwingungsfrequenz der Atome an der Oberfläche wird mit ν_s bezeichnet, k_B ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Aus den vorangegangenen drei Gleichungen (4, 5, 6) ergibt sich dann die mittlere Diffusionslänge zu:

$$\lambda_D = a_D e^{E_a - E_d/2k_B T}. \quad (7)$$

2.3 Heteroepitaxie

Bei der Heteroepitaxie bestehen Substrat und Schicht aus unterschiedlichen Materialien, wodurch beim Wachstum einer epitaktischen Schicht Spannungen auftreten können. Diese Spannungen können entweder durch den Unterschied in den Gitterkonstanten der Schicht- und dem Substratmaterial verursacht werden, die auch als Gitterfehlpassung bezeichnet wird, oder durch den Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substratmaterial (Thermospannung) verursacht werden. Im Folgenden werden die Besonderheiten für kubische Kristallstrukturen dargestellt.

Aus dem Unterschied der Gitterkonstante der Schicht a_1 und des Substrats a_s lässt sich die Gitterfehlpassung $\Delta a/a$ mit der Gleichung 8 bestimmen, die gleichbedeutend ist mit der elastischen Verzerrung ε_{mf} ist [41]. Diese Gleichung kann unter Verwendung der Parameter Schubmodul G und Poissonzahl ν_p in die Spannung σ_{mf} umgerechnet werden (Gleichung 9). Für $a_1 > a_s$ ist die Schicht kompressiv verspannt und ε_{mf} ist positiv. Wenn der umgekehrte Fall ($a_1 < a_s$) gilt, entsteht eine Zugspannung in der Schicht und ε_{mf} ist negativ [41].

$$\varepsilon_{mf} = \frac{\Delta a}{a} = 2 \frac{a_1 - a_s}{a_1 + a_s} \approx \frac{a_1 - a_s}{a_s} \quad (8)$$

$$\sigma_{mf} = 2G\varepsilon_{mf} \frac{1 + \nu_p}{1 - \nu_p} \quad (9)$$

Bis zu einer kritischen Schichtdicke, die auch abhängig von der Gitterfehlpassung ist, passt sich die Gitterkonstante des Schichtmaterials parallel zur

Substratoberfläche $a_{1,p}$ in der Ebene (engl. in-plane) der Gitterkonstante der Schicht an. Dabei entstehen elastische Verspannungen, wodurch die Gitterkonstante senkrecht zum Substrat $a_{1,s}$ aus der Ebene (engl. out-of-plane) der Schicht vergrößert oder verkleinert wird. Hierdurch wird die Einheitszelle tetragonal verzerrt [66]. Solche Schichten werden als pseudomorph verspannt bezeichnet [Abb. 2.4 (a)].

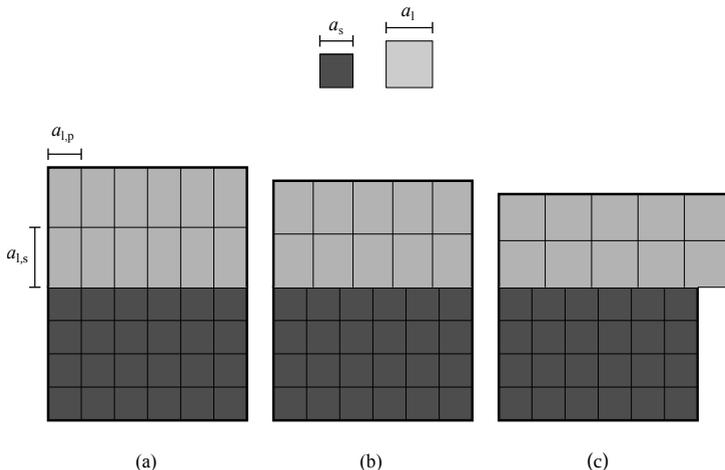


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Heteroepitaxie, der pseudomorphen Verspannung und der Relaxation. (a) pseudomorphe, (b) teilrelaxierte und (c) voll relaxierte epitaktische Schicht. Nach [66].

Eine pseudomorphe Schicht kann nicht unendlich weiterwachsen, da die Spannung immer größer wird, bis die Schicht ab einer kritischen Schichtdicke unter Bildung von Versetzungen oder Inseln relaxiert. Bei einer teilweise relaxierten Schicht ist die Gitterkonstante parallel zur Substratoberfläche nicht mehr gleich der Gitterkonstante des Substrats [Abb. 2.4 (b)]. Bei vollständig relaxierten Schichten ist die tetragonale Verzerrung nicht mehr vorhanden und die Einheitszelle besitzt wieder ihre ursprüngliche Form [Abb. 2.4 (c)] [66].

Die Beschreibung der Relaxation erfolgt mit dem Relaxationsgrad r und wird mit der Gleichung 10 definiert, wobei $\varepsilon_{mf,p}$ die Gitterfehlanspannung

der Gitterkonstante der Schicht parallel zur Gitterkonstante des Substrats ist.

$$r = \frac{\varepsilon_{\text{mf,p}}}{\varepsilon_{\text{mf}}} \quad (10)$$

Pseudomorphe Schichten haben einen Relaxationsgrad von $r = 0$ und voll relaxierte Schichten weisen $r = 1$ auf.

Ein weiterer Beitrag zur Schichtspannung kann durch den Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_T auftreten, die auch Thermospannung genannt wird. Die thermische Verzerrung ε_T setzt sich zusammen aus der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht $\alpha_l(T)$ und Substrat $\alpha_s(T)$, die auch temperaturabhängig sind und der Temperaturdifferenz von Wachstums- und Raumtemperatur ΔT (Gleichung 11) [41].

$$\varepsilon_T = [\alpha_l(T) - \alpha_s(T)] \cdot \Delta T \quad (11)$$

Die thermische Verzerrung kann analog zur Formel 9 in eine thermische Spannung σ_T umgerechnet werden. Allgemein können die auftretenden Schichtspannungen störend sein, wie z. B. bei virtuellen Substraten. Die Spannung in den Schichten wird hier üblicherweise durch das Wachstum ausreichend dicker Schichten durch Relaxation abgebaut [67, 68]. Für einige Anwendungen sind verspannte Schichten aber auch erwünscht. Verspanntes Silizium im Kanal von MOSFET-Strukturen kann z. B. die Beweglichkeit der Ladungsträger erhöhen, was die Performance des Bauteils verbessert [69].

2.4 Si(001)-Oberfläche

In dieser Arbeit wurden ausschließlich die in der Industrie verbreitetsten Siliziumsubstrate mit einer (001)-Orientierung verwendet. Die Besonderheiten der Oberfläche dieser Substrate werden im Folgenden dargestellt. Die Atome an der Si(001)-Oberfläche besitzen jeweils zwei freie Bindungen. Dieser Zustand ist energetisch ungünstig, weshalb die Atome in den oberflächennahen Bereichen durch Umordnung versuchen die Anzahl der freien Bindungen zu minimieren. Dies geschieht durch eine Rekonstruktion der Oberfläche, wobei die neu entstehende Ordnung Oberflächenrekonstruktion genannt wird. Für Si(001)-Oberflächen bildet sich meistens die (2x1)-Rekonstruktion aus [65]. Bei der (2x1)-Rekonstruktion wird eine der

beiden freien Bindungen durch eine paarweise Bindung zwischen benachbarten Atomen an der Oberfläche abgesättigt. Auf der Oberfläche entstehen so in Reihen angeordnete Dimere, wobei die Bindungen senkrecht zu der Orientierung der Dimerreihen sind. Auf benachbarten Terrassen, getrennt mit monoatomaren Stufen, sind die Dimerreihen senkrecht zueinander angeordnet und verlaufen entlang der $[110]$ -Richtungen [65]. In Abbildung 2.5 ist die (2×1) -Rekonstruktion der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche schematisch in der Draufsicht [Abb. 2.5 (a)] und Seitenansicht [Abb. 2.5 (b)] dargestellt.

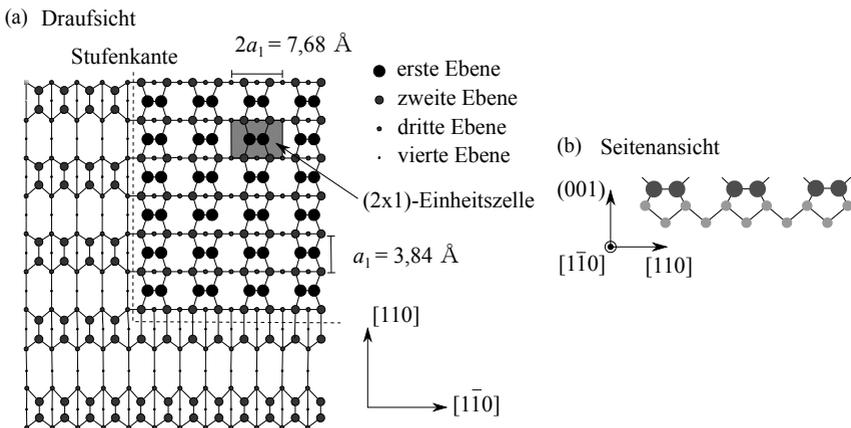


Abbildung 2.5: Schematische Zeichnung der (2×1) -Rekonstruktion der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche. (a) Draufsicht auf die (2×1) -Rekonstruktion und Anordnung auf benachbarten Terrassen und (b) die Seitenansicht der (2×1) -Rekonstruktion und Darstellung der Dimerbildung. Nach [65].

Die unrekonstruierte $\text{Si}(001)$ -Oberfläche (1×1) kann mit einer quadratischen Einheitszelle an der Oberfläche beschrieben werden, wobei der Gitterabstand $a_1 = \frac{a_{\text{Si}}}{\sqrt{2}} = 3,84 \text{ \AA}$ und $a_{\text{Si}} = 5,43 \text{ \AA}$ die Gitterkonstante von Silizium ist [65]. Bei der (2×1) -Rekonstruktion hat die Einheitszelle an der Oberfläche in eine Richtung den einfachen Abstand a_1 und in die andere den doppelten Abstand von $2a_1 = 7,68 \text{ \AA}$ [65].

3 Grundlagen der Messmethoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Messmethoden dargestellt, die zur Charakterisierung der epitaktisch gewachsenen Schichten in dieser Arbeit verwendet wurden.

3.1 Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion

Zur *In-situ*-Charakterisierung von epitaktischen Schichten wird häufig das weitverbreitete Verfahren der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (engl. reflection high-energy electron diffraction, RHEED) verwendet. Aus dem Beugungsbild der Elektronen können Informationen über die Qualität der Oberflächenrekonstruktion, Kristallstruktur und -orientierung und Morphologie der Oberfläche gewonnen werden. Bei RHEED wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl (typisch 20 keV) in einem sehr flachen Winkel ($0,5^\circ - 2,5^\circ$) auf die Kristalloberfläche gestrahlt, wo die Elektronen gebeugt und reflektiert werden [70]. Das entstehende Beugungsbild der reflektierten Elektronen wird dann mit Hilfe eines Fluoreszenzschirms sichtbar gemacht, was über eine Kamera am Computer analysiert werden kann. Aufgrund der nur sehr geringen Eindringtiefe ist das Verfahren sehr oberflächensensitiv und eignet sich sehr gut für die Untersuchung der obersten Atomlagen kristalliner Proben [70].

Für die Erklärung der Entstehung der RHEED-Beugungsbilder lässt sich vereinfacht die kinematische Streutheorie verwenden [70]. In diesem Fall wird ausschließlich der Wellencharakter der Elektronen verwendet. Nach der Beugungstheorie muss für die Entstehung von Beugungsreflexen der Elektronen die Laue-Bedingung (Gleichung 12) erfüllt sein [71]. Die Laue-Bedingung besagt, dass konstruktive Interferenz dann entsteht, wenn die Differenz des Wellenvektors des einfallenden Elektronenstrahls \mathbf{k}_0 und des Wellenvektors des gebeugten Strahls \mathbf{k} dem reziproken Gittervektor \mathbf{G} entspricht. Die Wellenvektoren werden über die Gleichung 13 definiert und sind abhängig von der Wellenlänge der Elektronen, die wiederum von der Beschleunigungsspannung abhängt. Da hier ausschließlich elastische Streuung betrachtet wird, müssen außerdem die Beträge der hier betrachteten Wellenvektoren identisch sein.

$$\mathbf{k}_0 - \mathbf{k} = \mathbf{G} \tag{12}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{13}$$

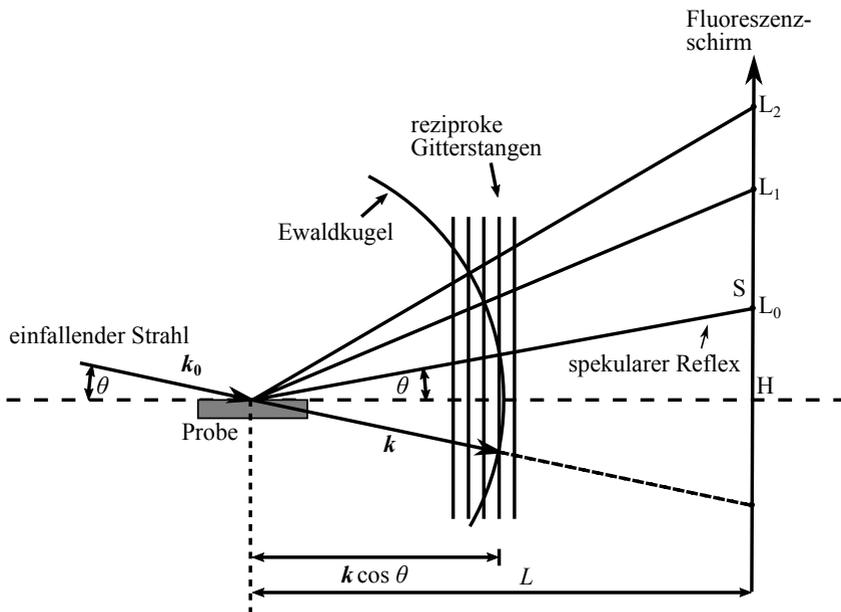


Abbildung 3.1: Schematische Zeichnung der Seitenansicht der Beugungsgeometrie bei RHEED. Nach [72].

Eine Veranschaulichung der Laue-Bedingung wird mit Hilfe der Konstruktion der Ewaldkugel erreicht, welche in der Beugungsgeometrie von RHEED in der Abbildung 3.1 dargestellt ist. Die Ewaldkugel wird um den Anfangspunkt von \mathbf{k}_0 mit dem Radius von $|\mathbf{k}_0|$ konstruiert. Die Beugungsreflexe entstehen dann, wenn der Wellenvektor \mathbf{k} des gebeugten Strahls auf einen reziproken Gitterpunkt auf der Oberfläche der Ewaldkugel zeigt [66]. Aufgrund der geringen Informationstiefe kommt die Information lediglich aus den oberflächennahen Bereichen und nicht aus dem Volumen. Deshalb kann das Substrat als eine zweidimensionale Fläche angenähert werden, wodurch das reziproke Punktgitter zu eindimensionalen reziproken Gitterstangen entartet, die senkrecht zur Probenoberfläche stehen. Die sichtbaren Beu-

gungsreflexe auf dem Fluoreszenzschirm entsprechen demnach den Schnittpunkten der reziproken Gitterstangen mit der Ewaldkugel, die sich auf den sogenannten Lauekreisen befinden [70]. Die unterschiedlichen Ordnungen der Lauekreise sind den Beugungsordnungen nach der Bragg-Bedingung zugeschrieben (vgl. Kapitel 3.2).

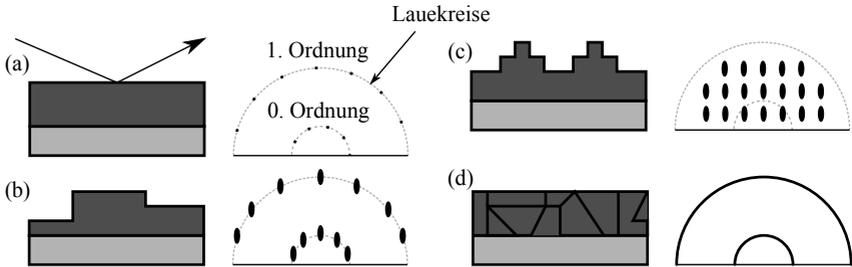


Abbildung 3.2: RHEED-Beugungsbild in Abhängigkeit von der Oberflächenmorphologie: (a) glatte Oberflächen, (b) gestufte Oberflächen, (c) Inseln auf der Oberfläche und (d) polykristalline Schichten. Nach [73].

Die Oberflächenmorphologie der zu untersuchenden Probe hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Beschaffenheit des Beugungsbildes. In Abbildung 3.2 sind die RHEED-Beugungsbilder für unterschiedliche Oberflächenmorphologien dargestellt. Für glatte Oberflächen oder gestufte Oberflächen mit Terrassenbreiten größer als die Kohärenzlänge der Elektronen, entsteht ein punktförmiges Beugungsbild auf den Lauekreisen [Abb. 3.2 (a)] [74]. Wenn die Oberfläche schwach gestuft und die Kohärenzlänge der Elektronen kleiner als die Terrassenbreiten sind, führt dies zu einer Streckung der Beugungsreflexe auf den Lauekreisen senkrecht zur Oberfläche [Abb. 3.2 (b)]. Bei der Bildung von Inseln auf der Oberfläche können die Elektronen diese je nach Größe durchstrahlen, wodurch Volumeninformationen im Beugungsbild zu sehen sind [74]. Das Beugungsbild zeigt dann zusätzliche Reflexe abseits der Lauekreise. Eine polykristalline Schicht wird im RHEED-Beugungsbild durch ein ringförmiges Muster verdeutlicht. In Abbildung 3.3 sind die RHEED-Beugungsbilder in $[110]$ -Richtung der unrekonstruierten Si(001)-Oberfläche [Abb. 3.3 (a)] und der (2×1) -rekonstruierten Oberfläche [Abb. 3.3 (b)] als Beispiel dargestellt. Die (2×1) -Rekonstruktion der

Oberfläche ist durch die zusätzlichen Reflexe in der Mitte zwischen den Hauptreflexen zu erkennen.

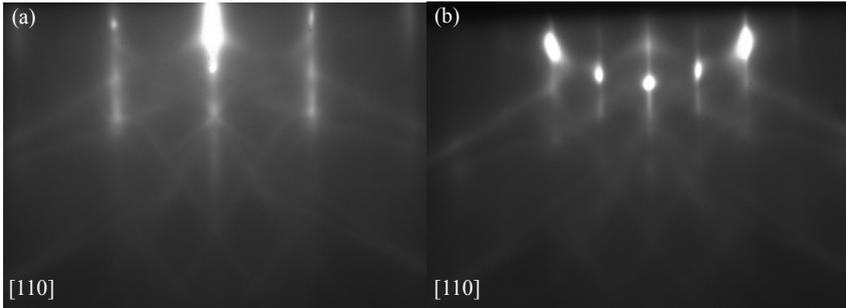


Abbildung 3.3: RHEED-Aufnahmen der Si(001)-Oberfläche (a) unrekonstruiert vor einer thermischen Präparation und (b) (2x1)-rekonstruiert nach einer thermischen Präparation. Die (2x1)-Rekonstruktion zeigt sich durch die zusätzlichen Reflexe in der Mitte zwischen den Hauptreflexen.

3.2 Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlung

Die erste Entdeckung und Erklärung von Beugungseffekten bei der Bestrahlung von kristallinen Materialien mit Röntgenstrahlung lieferte W. L. Bragg [75].

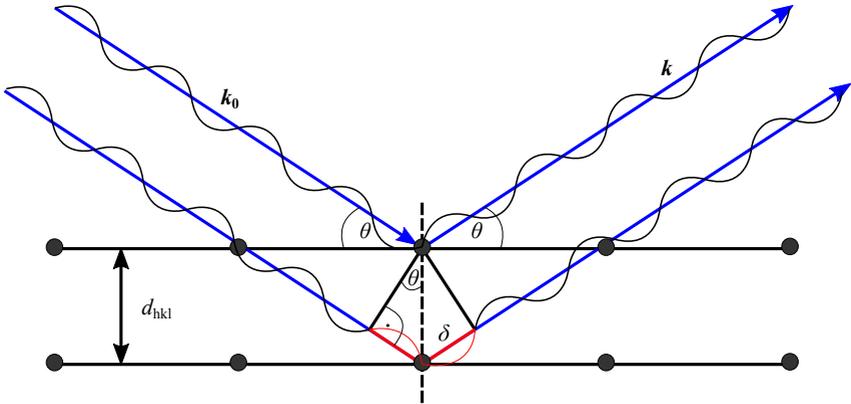


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Bragg-Bedingung bei der Beugung von Röntgenstrahlung an einem Kristall mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} unter dem Einfallswinkel θ . Nach [66].

Betrachtet wird eine Netzebenenschar in einem Kristall mit dem Abstand d_{hkl} , die parallel zur Oberfläche liegt. Wenn Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ auf den Kristall treffen, werden Strahlungsanteile in kernnahen Bereichen reflektiert. Nach dem Reflexionsgesetz gilt, dass der Einfallswinkel dem Ausfallswinkel entspricht. Aufgrund der sehr kleinen Wellenlänge der Röntgenstrahlung kann diese in den Kristall eindringen und auch an den darunterliegenden Netzebenen reflektiert werden [66]. Diese Strahlen legen insgesamt einen längeren Weg als die an der Oberfläche reflektierten Strahlen zurück, wodurch diese beiden Strahlen bzw. Wellen phasenverschoben sind. Der Unterschied in der zurückgelegten Strecke wird als Gangunterschied δ bezeichnet. Bei Austritt aus der Oberfläche können diese Strahlen mit den an der Oberfläche reflektierten Strahlen interferieren, wobei eine konstruktive Interferenz bei einem Gangunterschied der Größe von ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge auftritt [66]. In Abbildung 3.4 ist die Beugung von Röntgenstrahlung am Kristall schematisch dargestellt.

Die Bedingung für konstruktive Interferenz wird demnach weiter durch den Einfallswinkel θ zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene bestimmt. Der Winkel θ hängt vom Netzebenenabstand d_{hkl} und der Wellenlänge λ der einfallenden Röntgenstrahlung ab. Der Zusammenhang wird mit der Bragg-Gleichung beschrieben (Gleichung 14), wobei n die Beugungsordnung angibt. Für den Gangunterschied gilt außerdem die Gleichung $d_{hkl} = \frac{\delta}{\sin\theta}$.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (14)$$

Für die Ermittlung der Gitterkonstante können die bestimmten Netzebenenabstände mit Kenntnis der Kristallstruktur berechnet werden. Die Gleichungen 15 und 16 beschreiben den Zusammenhang von Netzebenenabstand und Gitterkonstante der kubischen und monoklinen Kristallstruktur. Die Variablen a , b und c sind die unterschiedlichen Gitterkonstanten und h , k und l die Miller'schen Indizes, die für die Beschreibung der Netzebenen verwendet werden.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (15)$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2hlc\cos\beta}{acs\sin^2\beta}}} \quad (16)$$

3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) ist ein vielseitiges Verfahren zur Strukturanalyse von kristallinen Festkörpern. Mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Scan-Methoden können diverse Informationen wie Kristallinität, Kristallstruktur und -orientierung, Defektdichten, Verspannungen und viele weitere Eigenschaften untersucht werden [66].

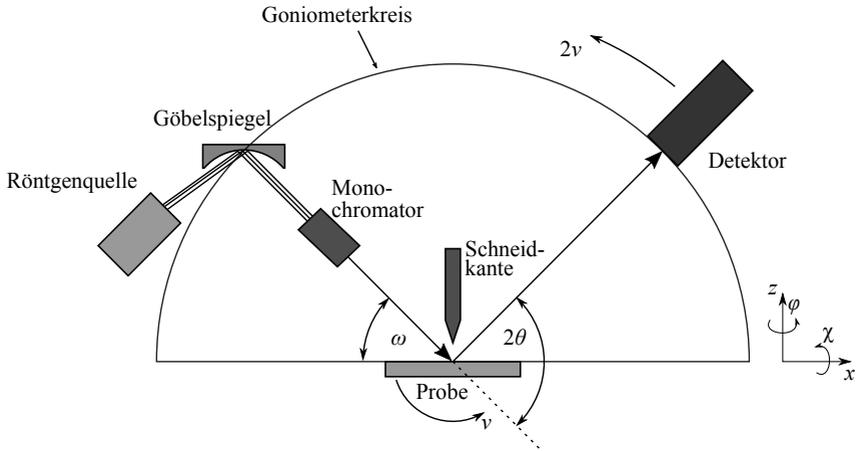


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers in der Bragg-Brentano-Anordnung mit einer feststehenden Quelle. Die Schneidkante wird nur für die XRR-Messungen benötigt. Nach [66].

Ein Röntgendiffraktometer besteht aus einem Goniometer, in dessen Mitte die Probe platziert wird, einer Röntgenquelle und einem Detektor, die sich auf dem Goniometerkreis befinden (Abb. 3.5). Für die Beugungsexperimente wird die Röntgenstrahlung in einem bestimmten Winkel auf die zu untersuchende Probe gestrahlt. Je nach Scan-Art bzw. zu untersuchenden Reflexen werden die bestimmten Winkel im Goniometerverfahren und gleichzeitig die Intensität mit dem Detektor aufgenommen. Anschließend kann das Diffraktogramm an einem Computer mit einer Messsoftware ausgewertet werden.

Die Röntgenröhre besteht in vielen Fällen aus einer Kupferanode, die mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt wird, wodurch ein charakteristisches Röntgenspektrum emittiert wird [66]. Bei der Röntgenbeugung ist monochromatische Röntgenstrahlung vorteilhaft, weshalb aus den charakteristischen Spektren mit Hilfe von Göbelspiegel und Monochromator eine bestimmte Wellenlänge herausgefiltert wird. Hier wird meist die $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet, die eine Wellenlänge von $\lambda = 0,154059 \text{ nm}$ besitzt [66]. Bei Verwendung von monochromatischer Strahlung wird auch von hochauflösender Röntgendiffraktometrie gesprochen (engl. high resolution XRD, HRXRD).

der Weg durch die Quelle begrenzt ist. Außerdem kann der Einfallswinkel ω nicht kleiner 0° und nicht größer als 2θ werden, da so entweder die Quelle bzw. Detektor durch die Probe abgeschirmt wird. Diese verbotenen Bereiche sind abhängig von der Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung und können deshalb durch Änderung der Wellenlänge angepasst werden.

$2\theta/\omega$ -Messungen

Die am häufigsten verwendete Scan-Art bei XRD-Messungen ist die $2\theta/\omega$ -Messung oder im symmetrischen Fall auch $\theta/2\theta$ -Messung genannt. Sind die zu untersuchenden Netzebenen parallel zur Oberfläche des Substrats (engl. out-of-plane), müssen die Winkel ω und θ identisch sein, damit die Beugungsbedingung erfüllt ist. Bei der $\theta/2\theta$ -Messung werden der Detektor mit dem Winkel 2θ und die Probe um dem Winkel θ um die gleiche Achse gedreht, wobei der Detektor die doppelte Winkelgeschwindigkeit v im Vergleich zur Probe hat. Hierdurch wird gewährleistet, dass die Messrichtung erhalten bleibt, wodurch einfallender und gebeugter Strahl immer den gleichen Winkel zur Probenoberfläche aufweisen [66]. Der reziproke Gittervektor bewegt sich damit auf einer Geraden vom Ursprung senkrecht zur Probenoberfläche weg (Abb. 3.6), wodurch sich der Beugungswinkel kontinuierlich ändert. Mit dieser Scan-Art kann die Orientierung der kristallinen Probe bzw. der Schicht gegenüber dem Substrat bestimmt werden. Bei der Untersuchung von asymmetrischen Reflexen liegen die Netzebenen nicht parallel zur Oberfläche und sind um einen bestimmten Winkel τ_p verkippt, der mit der Formel 17 berechnet werden kann [66].

$$\tau_p = \arccos \left(\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \right) \quad (17)$$

Der Winkel ω ergibt sich dann zu $\omega = \theta + \tau_p$. Der Ablauf der Messung ist dann identisch zu der symmetrischen Messung, bei der die Winkel so verfahren werden, dass die zu untersuchenden Netzebenen immer senkrecht zur Messrichtung liegen. Die Untersuchung asymmetrischer Reflexe eignet sich z. B. für die Bestimmung von Kristallsymmetrien. Des Weiteren können reziproke Gitterkarten von asymmetrischen Reflexen aufgenommen werden, die sich durch die Aufnahme von mehreren $2\theta/\omega$ -Messungen im Bereich des zu untersuchenden Reflexes mit unterschiedlichen Startwerten für den ω -Winkel ergeben. Aus den reziproken Gitterkarten können eine Vielzahl

an Information gewonnen werden, unter anderem die Gitterkonstanten in in-plane und out-of-plane Richtung sowie den Relaxationsgrad und Schichtverspannungen [66].

φ -Scan

Der φ -Scan kann verwendet werden, um Kristallsymmetrien und Domänenstrukturen zu bestimmen. Hierbei wird durch das Einstellen der Winkel ω und 2θ im Goniometer die Probe auf eine asymmetrischen Reflex ausgerichtet. Anschließend wird die Probe entlang der Oberflächennormalen um den Winkel φ rotiert und die gebeugte Intensität am Detektor aufgezeichnet. Je nach Kristallsymmetrie werden Beugungsreflexe im Abstand $\varphi = \frac{360^\circ}{P}$ detektiert, wobei P für die Periodizität steht [66]. Aus der Periodizität P lassen sich dann Aussagen über die Kristallstruktur und/oder Anzahl der unterschiedlichen Domänen treffen. Für die kubische Struktur in der (001)-Richtung ergibt sich eine vierfache Symmetrie, wobei Reflexe im Abstand von 90° auftreten. Bei der monoklinen Struktur ist hingegen eine Zweifachsymmetrie vorhanden.

Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall

Bei der Untersuchung von dünnen Schichten in der $2\theta/\omega$ -Geometrie dringt die Röntgenstrahlung durch den großen Einfallswinkel weit in das Substrat ein. Für die Beugung in den dünnen Schichten steht so nur wenig Volumen zur Verfügung, was zu einer sehr geringen Intensität der Beugungsreflexe führen kann. Durch eine Verringerung des Einfallswinkels $\alpha_i < 1^\circ$ wird das Volumen der Schicht, das zur Beugung zur Verfügung steht, deutlich vergrößert [76]. Diese Methode wird als Röntgenbeugung mit streifendem Einfall bezeichnet (engl. grazing incidence XRD, GIXRD). Mit diesem Verfahren können so selbst sehr dünne Schichten vermessen werden, weil die Röntgenstrahlung eine größere Wegstrecke durch die Schicht zurücklegt. Durch den streifenden Einfall werden bei GIXRD anders als bei der $2\theta/\omega$ -Messung die Netzebenen senkrecht zur Oberfläche (engl. in-plane) untersucht, was in der Abbildung 3.7 verdeutlicht ist. Typische Einfallswinkel α_i der Röntgenstrahlung auf die Proben bei GIXRD liegen im Bereich zwischen $0,25^\circ$ und $0,5^\circ$, etwas über dem kritischen Winkel der Totalreflexion [76]. Hierdurch beträgt die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung nur wenige nm, sodass eine sehr hohe Oberflächensensitivität erreicht wird.

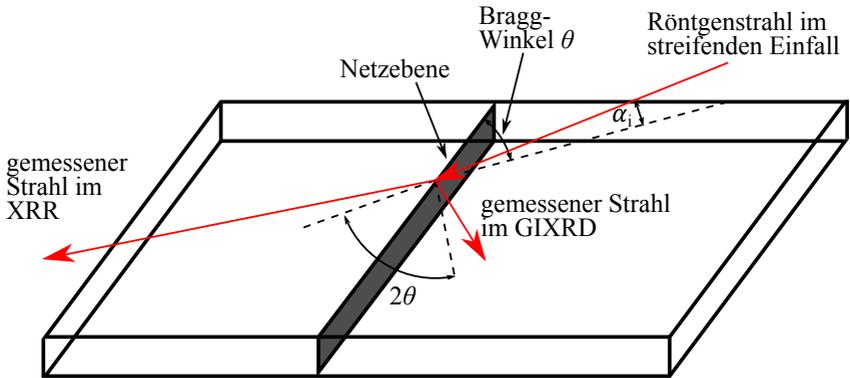


Abbildung 3.7: Schematische Zeichnung der Beugungsgeometrie bei der Röntgenbeugung mit streifendem Einfall (GIXRD). Nach [76].

Bei GIXRD-Messungen wird die Probe so orientiert, dass die Beugungsbedingungen für Netzebenen senkrecht orientiert zur Oberfläche erfüllt sind. In dieser Anordnung wird dann eine symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen aufgenommen, woraus dann die Reflexe der Netzebenen senkrecht zur Ebene hervorgehen. Der Bragg-Winkel ω bzw. θ liegt hierbei in der Ebene und nicht senkrecht dazu (Abb. 3.7) [76]. Das Substrat muss hierfür in Vergleich zur $2\theta/\omega$ -Messungen um 90° um den Winkel χ gemäß der Abbildung 3.5 gedreht werden. In diesem Fall entspricht der Winkel φ , der die Drehung um die Oberflächennormale der Probe beschreibt, dem Bragg-Winkel ω . Des Weiteren eignet sich die GIXRD-Geometrie auch zur Untersuchung der Kristallsymmetrie mit einem φ -Scan.

3.2.2 Röntgenreflektometrie

Für die zerstörungsfreie und genaue Bestimmung von Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten eignet sich das Verfahren der Röntgenreflektometrie (engl. X-ray reflection, XRR) [66]. Der interessante Winkelbereich θ für XRR befindet sich im Bereich von 0° - 5° . Das Reflexionsverhalten der Röntgenstrahlung lässt sich mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen beschreiben. Eine Voraussetzung ist, dass die Schicht und das Substrat unterschiedliche Brechungsindizes n aufweisen müssen, sodass die Röntgenstrahlen an der

Grenzfläche gebrochen werden [66]. Bis zu einem kritischen Winkel θ_c dringt der Röntgenstrahl nicht in die Probe ein und wird an der Oberfläche total reflektiert. Daher wird der Winkel auch Totalreflexionswinkel genannt, der materialspezifisch bzw. abhängig von der Dichte der zu untersuchenden Schicht ist [66].

Bei Erhöhung des Einfallswinkels tritt der Röntgenstrahl teilweise in die Schicht ein. An der Grenzfläche zwischen der Schicht und Substrat wird der Strahl teilweise transmittiert und reflektiert. Der reflektierte Anteil kann dann wieder aus der Oberfläche austreten und mit der an der Oberfläche reflektierten Strahlung interferieren, wodurch Intensitätssoszillationen entstehen. In Abbildung 3.7 ist der Unterschied in der Messgeometrie zu GIXRD dargestellt.

Die Schichtdicke d kann mit der Gleichung 18 bestimmt werden. Aus der Wellenlänge λ , den Winkeln θ_m und θ_n und der m-ten bzw. n-ten Ordnung der Intensitätsmaxima kann die Schichtdicke d berechnet werden [66].

$$d = \frac{\lambda(m - n)}{2(\sin(\theta_m) - \sin(\theta_n))} \quad (18)$$

Für die Minimierung der Intensität der Streustrahlung, die bei der Messung auftreten und auf den Detektor treffen kann, wird häufig eine Schneidkante (engl. knife edge) verwendet (vgl. Abb. 3.5). Die Schneidkante besteht aus einer spitzen Kante, die über dem Auftreffort der Röntgenstrahlen im Abstand von ca. 50 μm platziert wird. Die gemessene XRR-Kurve wird anschließend mit einer Simulation angenähert, aus der dann die einzelnen Parameter abgelesen werden können. In Abbildung 3.8 ist eine XRR-Messung einer 10 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht und eine Simulation zur Schichtdickenbestimmung als Beispiel gezeigt.

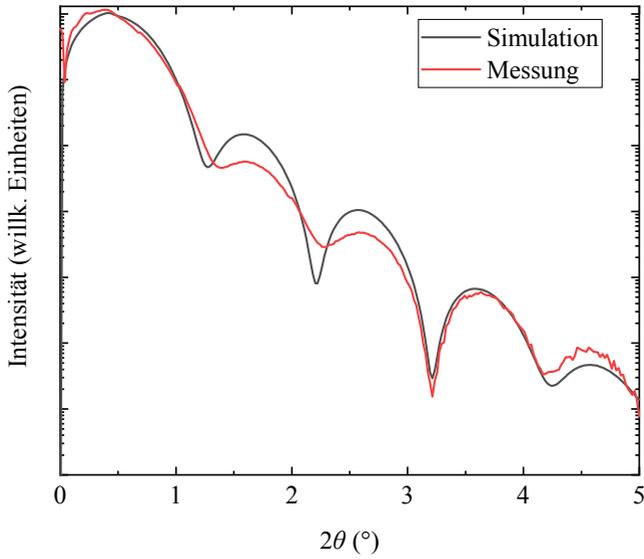


Abbildung 3.8: XRR-Messung einer 10 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht und eine Simulation zur Bestimmung der Schichtdicke.

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) wird unter anderem zur Untersuchung von Oberflächenmorphologien mikroelektronischer Strukturen eingesetzt. Diese Methode bietet die Möglichkeit, Aufnahmen vieler unterschiedlicher Oberflächen von Festkörpern mit sehr hoher Auflösung durchzuführen. Im Vergleich zu anderen hochauflösenden Mikroskopieverfahren unterscheidet sich die Rasterkraftmikroskopie durch die Bildgebung, die durch Auslenkung einer mechanischen Messspitze und nicht durch Wechselwirkungen mit Licht oder Elektronen stattfindet [77].

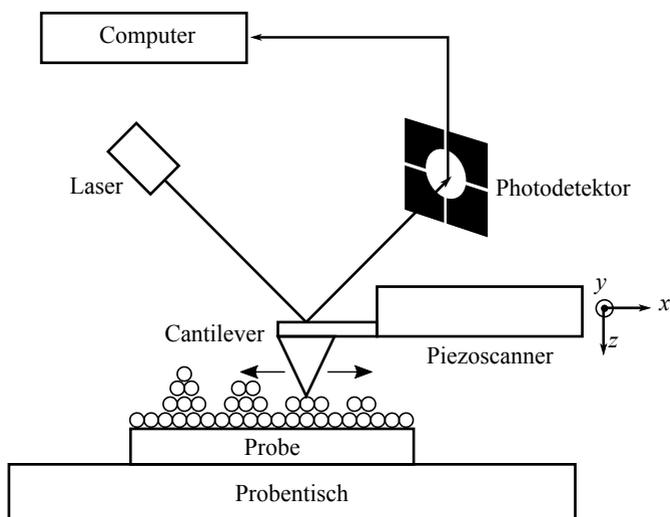


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Nach [77].

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die zu untersuchende Probe in die Mitte auf einem Probenstisch platziert und per Vakuumsaugung festgehalten. Eine piezosteuerte Messspitze (engl. Cantilever) wird der Probe angenähert, bis sich diese gerade in Kontakt mit der Probenoberfläche befindet. Anschließend wird der zu untersuchende Bereich auf der Oberfläche abgerastert. Die Oberflächenbeschaffenheit der Probe bestimmt die Auslenkung des Cantilevers durch eine Wechselwirkung von interatomaren Kräften

(Coulombkraft etc.). Ein Laserstrahl ist dabei auf den Cantilever fokussiert, der bei Auslenkung des Cantilevers unterschiedlich stark abgelenkt wird [77]. Die Auslenkung wird mit einer 4-Zellen-Photodiode detektiert. Die Signale der Photodiode werden mit einem Programm am Computer zu einer Bildinformation der Oberfläche umgewandelt. Eine schematische Zeichnung des Aufbaus eines Rasterkraftmikroskops ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

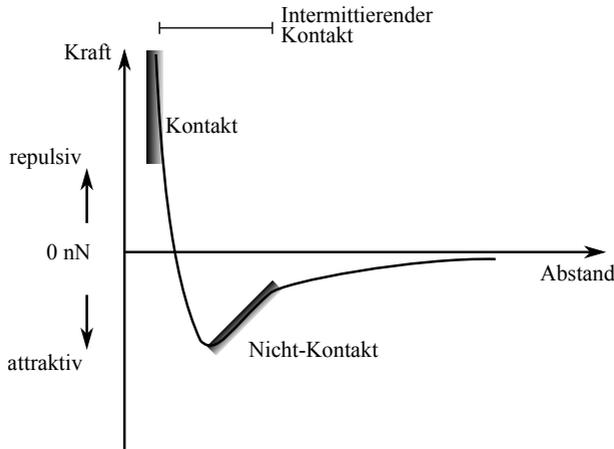


Abbildung 3.10: Kräfteverhältnisse bei der Rasterkraftmikroskopie in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenoberfläche. Die genutzten Bereiche für die unterschiedlichen Betriebsmodi sind gekennzeichnet. Nach [77].

Je nach Abstand des Cantilevers zur Oberfläche dominieren abstoßende oder anziehende interatomare Kräfte. Bei unterschiedlichen Probeneigenschaften kann der Abstand zur Probenoberfläche entscheidend für die AFM-Aufnahmen sein. Für kleine Abstände dominieren abstoßende Kräfte und der Betriebsmodus wird als Kontakt-Modus bezeichnet [77]. Für größere Abstände überwiegen anziehende Kräfte, was als Nicht-Kontakt-Modus bezeichnet wird. Eine Mischung aus beiden Modi wird als intermittierender Kontakt bezeichnet. In Abbildung 3.10 sind die Kräfteverhältnisse in Abhängigkeit des Abstandes zur Probenoberfläche dargestellt. In dieser Arbeit wurde die Oberflächenmorphologie der Schichten ausschließlich im Kontakt-Modus untersucht, weshalb sich im Folgenden auf die Erläuterung dieses Modus beschränkt wird.

Im Kontakt-Modus befindet sich der Cantilever in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche, sodass zwischen diesen beiden starke abstoßende Kräfte wirken (Abb. 3.10). Für weiche Oberflächen kann der direkte Kontakt zu einer Beschädigung führen, weshalb sich dieser Modus eher für harte Oberflächen eignet. In diesem Modus kann die Oberflächenmorphologie in zwei Arten gemessen werden, entweder bei konstanter Höhe des Cantilevers oder bei konstanter Kraft auf die Messspitze [77]. Bei konstanter Höhe wird die Auslenkung des Cantilevers mit Hilfe der Änderung der Reflexion des Laserstrahls und der Detektion mit einer 4-Zellen-Photodiode in ein Bild der Oberfläche umgewandelt. Eine Alternative bietet das Abrastern der Probe mit dem Cantilever mit einer konstanten Kraft auf die Spitze. Die Höheninformation wird dann aus dem Signal des piezoelektrischen Scanners gewonnen und ein Bild der Oberfläche erzeugt [77].

Des Weiteren kann im selben Modus gleichzeitig die laterale Auslenkung des Cantilevers mit dem Photodetektor gemessen werden (engl. lateral force microscopy, LFM). Die Bewegung in lateraler Richtung des Cantilevers wird durch die Reibung zwischen Oberfläche und Messspitze ausgelöst. Dieses Signal ist empfindlich gegenüber der Oberflächenbeschaffenheit und ergibt ein ähnliches Bild der Oberfläche im Vergleich zur vertikalen Auslenkung [77]. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass steile Kanten besser dargestellt werden können. Eine Höheninformation kann jedoch nicht gewonnen werden.

3.4 Photoelektronenspektroskopie

Die Grundlage der Photoelektronenspektroskopie bildet der photoelektrische Effekt, der erstmals von Einstein 1905 theoretisch erklärt wurde [78]. Die Analysemethode wird zur Bestimmung chemischer Zusammensetzungen und Bindungszuständen in Festkörpern in oberflächennahen Bereichen verwendet. Werden elektromagnetische Wellen mit einer Energie größer als der Austrittsarbeit des zu untersuchenden Materials bestrahlt, können Elektronen aus den Atomen durch Energieübertragung in oberflächennahen Bereichen herausgelöst werden [Abb. 3.11 (b)]. Die Austrittsarbeit beschreibt die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron vom Fermi-Niveau E_F über das Vakuumniveau E_{vac} anzuheben. Die herausgelösten Elektronen haben eine kinetische Energie E'_{kin} , die proportional zur Energie des eingestrahlten Lichtes $h\nu$ ist und von der Bindungsenergie der Elektronen E_b und der Austrittsarbeit der Probe $q\varphi_s$ abhängt (Gl. 19).

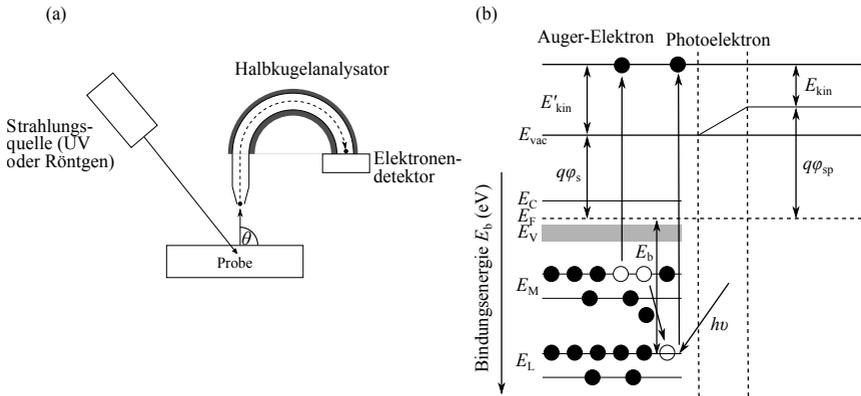


Abbildung 3.11: (a) Prinzipskizze einer XPS- bzw. UPS-Messung. (b) Schematischer Prozess der Photoemission und Darstellung der relevanten Energieniveaus bei der Detektion. Nach [79].

$$E'_{kin} = h\nu - E_b - q\varphi_s \quad (19)$$

Die aus der Probenoberfläche austretenden Elektronen können z. B. über einen Halbkugelanalysator detektiert werden. In der Regel befinden sich die

Probe und der Analysator auf demselben Potential, wodurch sich die Fermi-Niveaus angleichen [Abb. 3.11 (b)]. Ist die Austrittsarbeit des Spektrometers $q\varphi_{\text{sp}}$ bekannt, kann die Bindungsenergie der Elektronen über die Gleichung 20 bestimmt werden [80].

$$E_{\text{b}} = h\nu - E_{\text{kin}} - q\varphi_{\text{sp}} \quad (20)$$

Bei der Austrittsanregung der Elektronen durch hochenergetische Strahlung treten zunächst Elektronen jeglicher Energie aus der Oberfläche aus. Im Halbkugelanalysator werden die Elektronen dann selektiert, indem zwischen zwei konzentrischen halbkugelförmigen Elektroden eine bestimmte Spannung angelegt wird. Je nach Spannung können dann nur Elektronen einer bestimmten Energie den Analysator passieren und am Elektronendetektor gemessen werden [80]. Durch Variation der Spannung kann das Spektrum der Intensitätsverteilung der kinetischen Energie der Elektronen aufgenommen werden, die dann in die Bindungsenergie überführt werden kann. Eine schematische Skizze einer Photoelektronenspektroskopie-Messung ist in Abbildung 3.11 (a) dargestellt.

Werden Elektronen aus einem kernnahen Energieniveau herausgelöst, kann zu einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auch ein Auger-Prozess ausgelöst werden. Hierbei wird der unbesetzte Platz des Elektrons mit einem Elektron eines höheren Energieniveaus besetzt. Dabei kann entweder ein Photon ausgesendet werden oder ein weiteres Elektron wird durch die frei werdende Energie herausgelöst, das als Auger-Elektron bezeichnet wird. Die Auger-Elektronen werden ebenfalls vom Analysator detektiert und sind charakteristisch für das jeweilige Element [80].

In der Regel wird zwischen der Anregung mit Licht der Wellenlänge im ultravioletten (UV) Bereich (engl. ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) und der Anregung mit Röntgenstrahlung (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) unterschieden.

Bei der UPS werden Anregungsenergien im Bereich von 10 - 150 eV verwendet, weshalb diese Methode sich sehr gut für die Analyse von schwach gebundenen Elektronen eignet. Die Elektronen stammen also von den obersten besetzten Energieniveaus. Bei der Analyse von Halbleitern kann somit die Valenzbandoberkante und bei Metallen die Fermi-Kante bzw. die Austrittsarbeit bestimmt werden [81]. Als typische Anregungsenergie wird häufig 21,2 eV (He I) verwendet, die durch eine Gasentladung von Helium erzeugt wird.

Bei der XPS werden typischerweise Röntgenquellen mit Aluminiumanode ($E_{K\alpha} = 1,4866 \text{ keV}$) und Magnesiumanode ($E_{K\alpha} = 1,2536 \text{ keV}$) benutzt [80]. Durch die hohen Anregungsenergien können auch kernnahe Elektronen aus den Atomen herausgelöst werden. Die kinetische Energie der verlassenden Elektronen kann in die Bindungsenergie überführt werden (siehe Gl. 20). Die Bindungsenergien der Elektronen sind charakteristisch für die jeweiligen Elemente. Aus den Verschiebungen der Peak-Maxima in den aufgenommenen XPS-Spektren können Aussagen über den chemischen Bindungszustand der Atome in der untersuchten Probe vorgenommen werden [80].

3.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (engl. transmission electron microscopy, TEM) ist eine bildgebende Methode und wird zur Strukturaufklärung von Festkörpern der Größenordnung im Nanometerbereich verwendet. Bei dieser Methode werden Elektronen mit einer typischen Beschleunigungsspannung im Bereich von 200 kV auf eine sehr dünne Probe gestrahlt [82]. Beim Auftreffen auf die Probenoberfläche findet eine Vielzahl unterschiedlicher Wechselwirkungen mit den Atomen in der Probe statt. Aufgrund der sehr geringen Schichtdicke der Probe wird ein großer Anteil der Elektronen transmittiert, die dann ein reelles Zwischenbild der Probe auf dem Fluoreszenzschirm abbilden.

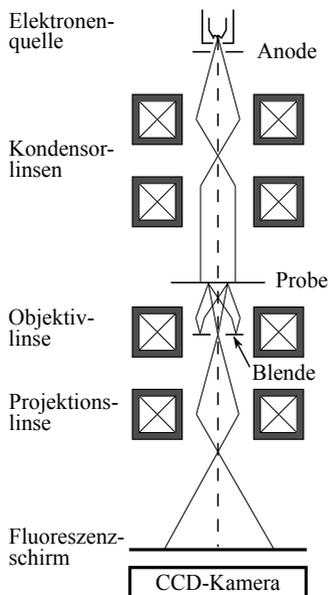


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops. Nach [83].

Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Abbildung 3.12 dargestellt, das ähnlich wie ein normales Lichtmikroskop aufgebaut ist. Der Unterschied besteht in der Verwendung von Elektronen und magnetischen

Spulen als Linsen zur Fokussierung und Parallelisierung des Elektronenstrahls. UHV-Bedingungen im Inneren des Mikroskops verhindern, dass der Elektronenstrahl an den Gasmolekülen in der Luft gestreut wird.

Die Elektronen werden meistens aus Feldemissionskathoden herausgelöst, indem an ein Filament ein sehr hohes elektrisches Feld angelegt wird [83]. Die frei werdenden Elektronen werden dann über eine hohe elektrische Spannung in Richtung der Probe beschleunigt. Mit Hilfe von Kondensorlinsen kann der Elektronenstrahl fokussiert, parallelisiert und in der Größe variiert werden. Treffen die Elektronen auf die Probe, werden diese elastisch oder unelastisch gestreut. Die Objektivlinse hinter der Probe erzeugt ein vergrößertes reelles Zwischenbild, das mit Hilfe von Projektionslinsen weiter vergrößert und auf dem Fluoreszenzschirm dargestellt werden kann. Mit einer Kontrastblende, die im Brennpunkt der Objektivlinse platziert wird, können die gestreuten Elektronen herausgefiltert werden, die in einem größeren Winkel gestreut werden [83]. Da die Streuung von der Atommasse abhängt, kann so der Kontrast zwischen unterschiedlichen Materialien erhöht werden. Das entstehende Bild kann über eine CCD (engl. charge coupled device)-Kamera am Computer aufgenommen werden.

Bei der Untersuchung von kristallinen Materialien werden die Elektronen aufgrund ihrer Welleneigenschaften gebeugt. Bei Verwendung des ungebeugten Strahls zur Bildgebung wird von Hellfeldabbildung gesprochen [84]. Das Beugungsbild der Elektronen lässt sich außerdem verwenden, um die Probe in eine bestimmte Kristallorientierung auszurichten, wodurch die Kristallstruktur der Probe deutlicher abgebildet werden kann. Die Verwendung von gebeugten Anteilen des Elektronenstrahls wird als Dunkelfeldabbildung bezeichnet. Dieser Abbildungsmodus eignet sich besonders für die Untersuchung von Kristalldefekten (Versetzungen etc.) [83].

3.5.1 TEM-Probenpräparation

Bevor Schichtsysteme mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht werden können, müssen die Proben geeignet präpariert werden. Das wichtigste ist, die Probe auf die erforderliche Dicke abzdünnen, da für die Transmission der Elektronen diese sehr dünn sein muss. Allerdings sollte die Probe dick genug sein, um genügend Informationen über die Kristallstruktur zu enthalten. Des Weiteren kommt es darauf an, welche Informationen gewonnen bzw. welche Ansicht des Schichtsystems untersucht werden möchten. In dieser Arbeit sind die am häufigsten verwendeten

Ansichten Draufsicht (engl. plan view) und Querschnitt (engl. cross-section) verwendet worden [82].

Bei der Präparation einer Querschnittsprobe wird zunächst ein dünnes längliches Stück aus dem Substrat gebrochen. Anschließend werden zwei kleine Stücke ($d \approx 0,5$ cm) zurechtgeschnitten und mit der Oberseite aufeinander geklebt. Dieses zusammengesetzte Stück wird in einen kleinen Topf aus Aluminium gesteckt, der dann die Halterung bzw. die Umrandung für die Probe darstellt. Danach wird dieser Topf mit den Probenstücken auf eine bestimmte Dicke abgefeilt und mit dem Dimpelverfahren auf einige Mikrometer Dicke abgedünnt. Zuletzt wird die Probe mit Hilfe des Verfahrens der Ionendünung behandelt. Hierbei wird unter Rotation der Probe mit Hilfe von beschleunigten Ionen ein Loch in der Probenmitte erzeugt [82]. Am Rand dieses Lochs befinden sich Bereiche, die die passende Dicke zur Untersuchung mit dem TEM besitzen. Die Präparation der Draufsichtsproben funktioniert analog, wobei lediglich ein Stück des Substrats in der Draufsicht verwendet wird.

Ferner muss bei der Präparation je nach Anforderung für die Untersuchungen auf die Ausrichtung des Kristalls geachtet werden, um mit den Beugungsbildern von kristallinen Proben arbeiten zu können. Insgesamt ist die Qualität der Probenpräparation von großer Bedeutung, da diese maßgeblich für die Qualität der TEM-Aufnahmen ist.

3.6 Elektrische Charakterisierung

Für die elektrische Charakterisierung der Schichten in dieser Arbeit werden im Folgenden die Grundlagen der unterschiedlichen elektrischen Messmethoden und die physikalischen Zustände des MOS-Kondensators erläutert.

3.6.1 Grundlagen des MIS-Kondensators

Der MIS-Kondensator (engl. metal-insulator-semiconductor, MIS) zählt zu den am häufigsten vorkommenden Strukturen in der Mikroelektronik und ist Bestandteil von MISFET-Strukturen (engl. metal-insulator-semiconductor field-effect transistor, MISFET). Die MIS-Struktur besteht aus einem Schichtsystem von Metallkontakt, einem Isolator und einem Halbleiter [Abb. 3.13 (a)]. Besteht der Isolator aus einem Oxid (z. B. SiO_2), wird die Struktur auch als MOS-Kondensator (engl. metal-oxide-semiconductor, MOS) bezeichnet. Das Halbleitermaterial ist in der Regel Silizium. Für die Kontaktierung der Rückseite wird ein Metall aufgebracht, das einen ohm'schen Kontakt ausbildet. Für die Untersuchung neuartiger Isolatormaterialien eignen sich die MIS-Teststrukturen zur Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften der Schichten mit unterschiedlichen elektrischen Messmethoden.

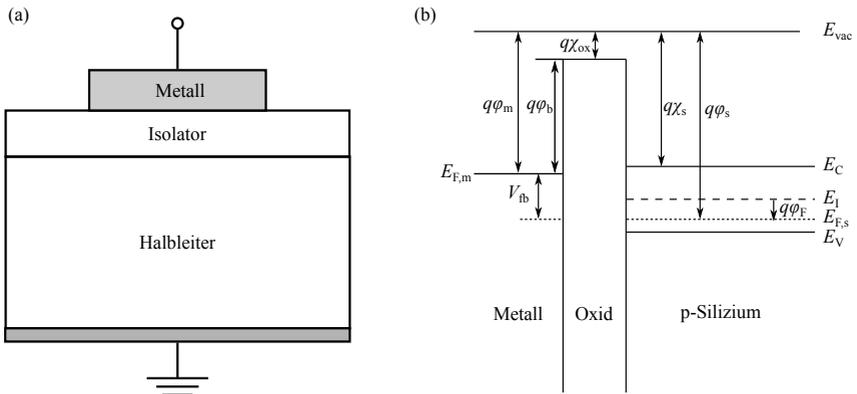


Abbildung 3.13: (a) Schema eines MOS-Kondensators und (b) das Bänderdiagramm eines MOS-Kondensators im Flachbandfall. Nach [85].

Für das Verständnis der physikalischen Prozesse in einer MOS-Struktur wird zunächst die Bandstruktur in Kombination mit p-dotiertem Silizium betrachtet. In Abbildung 3.13 (a) ist der Querschnitt eines Kondensators und in Abbildung 3.13 (b) das dazugehörige Bänderdiagramm im Flachbandfall dargestellt. Die Austrittsarbeit des Metalls $q\varphi_m$ bzw. des Halbleiters $q\varphi_s$ ist definiert als die Energiedifferenz zwischen Vakuumniveau E_{vac} und Fermi-Niveau E_F . Die Austrittsarbeit des Halbleiters setzt sich zusammen aus der Elektronenaffinität des Halbleiters χ_s , der Abstand zwischen Leitungsbandkante und Vakuumniveau, der halben Bandlücke $E_g/2$ und dem Fermi-Potential φ_F , das von der Dotierung des Halbleiters abhängt [85]. Die Barrierehöhe $q\varphi_B$, die die Ladungsträger überwinden müssen, um in das Leitungsband des Oxids zu gelangen, ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls und der Elektronenaffinität des Oxids χ_{ox} .

Die Flachbandspannung ist definiert als die Spannung, bei der die Bänder flach verlaufen, d. h. keine Bandverbiegung auftritt und keine Spannung über dem Oxid abfällt. Im idealen MOS-Kondensator ergibt sich die Flachbandspannung V_{fb} aus der Austrittspotentialdifferenz von Metall und Halbleiter φ_{ms} (Gl. 21) [85].

$$V_{\text{fb}} = \varphi_{\text{ms}} = \varphi_m - \varphi_s = \varphi_m - \left(\chi_s + \frac{E_g}{2q} + \varphi_F \right) \quad (21)$$

Wird eine Spannung V_g an den MOS-Kondensator angelegt, können drei unterschiedliche Zustände eingestellt werden. Bei Anlegen einer negativen Spannung ($V_g < V_{\text{fb}}$) an den Metallkontakt sammeln sich Majoritätsladungsträger (hier Löcher) aus dem Halbleiter an der Oxid/Si-Grenzfläche und es kommt zu einer Bandverbiegung nach unten [Abb 3.13 (a)] [85]. Dieser Zustand des MOS-Kondensators wird Akkumulation genannt. Die positive Ladung an der Grenzfläche im Silizium Q_s entspricht der negativen Ladung im Metall ($|Q_m| = Q_s$). Wird eine positive Spannung ($V_g > V_{\text{fb}}$) angelegt biegen sich die Bänder an der Oxid/Si-Grenzfläche nach oben und die Grenzfläche verarmt an Majoritätsladungsträgern [Abb. 3.14 (b)] [85]. Dieser Fall wird als Verarmung bezeichnet. An der Grenzfläche bildet sich eine Verarmungsladung Q_b aus, die von der Weite der Raumladungszone x_a und der Dotierung des Siliziums N_A abhängt ($Q_s = Q_b = -qN_A x_a$). Wird die Spannung weiter erhöht ($V_g \gg V_{\text{fb}}$) kommt es zu einer Verstärkung der Bandverbiegung und immer mehr Minoritätsladungsträger (hier Elektronen) sammeln sich an der Grenzfläche. Wenn das intrinsische Energieniveau

E_I an der Oxid/Si-Grenzfläche bis unter das Fermi-Niveau gebogen wird, übersteigt die Minoritätsladungsträgerdichte die der Majoritäten [Abb. 3.14 (c)] [85]. Dieser Zustand wird als Inversion bezeichnet. Die Halbleiterladung erweitert sich dann durch die Inversionsladung Q_i und ergibt sich zu $Q_s = Q_b + Q_i$.

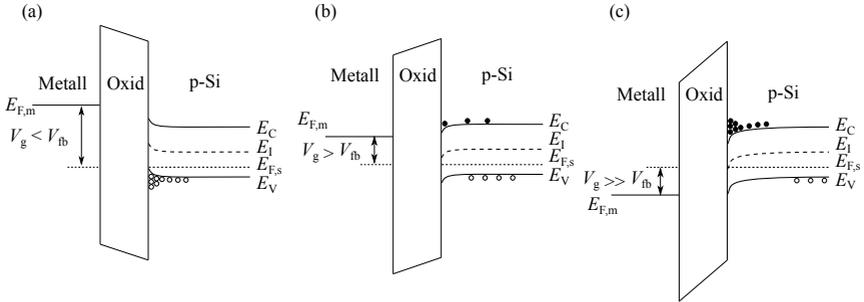


Abbildung 3.14: Bänderdiagramme der unterschiedlichen Zustände im MOS-Kondensator: (a) Akkumulation (b) Verarmung und (c) Inversion. Nach [85].

Einfluss von Ladungen und Defekten im Oxid

In realen MOS-Kondensatoren können sich im Oxid eine Vielzahl unterschiedlicher Ladungen befinden, die an Defekten im Oxid anhaften. Die Ladungen werden anhand ihrer Position im Oxid und ihres Ursprungs eingeteilt [86, 87] und sind in Abbildung 3.15 dargestellt.

Die Oxidladungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden: Ladungen in der Nähe der Grenzfläche und Volumenladungen. Die Ladungen im Bereich der Grenzfläche werden in feste Ladungen Q_{fix} , Ladungen in der Nähe der Grenzfläche Q_{bt} (engl. Border Traps) und Grenzflächenladungen Q_{it} unterteilt. Feste Ladungen Q_{fix} sind positiv geladen und befinden sich in der Nähe der Oxid/Si-Grenzfläche. An der Oxid/Si-Grenzfläche befinden sich die Grenzflächenladungen Q_{it} , die positiv oder negativ geladen sein können und unter anderem durch strukturelle Defekte an der Grenzfläche entstehen können. Die Grenzflächendefekte haben die Möglichkeit, elektrisch mit dem Substrat zu kommunizieren, d. h. sie können be- und entladen werden [86]. Die Border Trap Ladungen Q_{bt} können im Gegensatz zu den festen Ladungen mit dem Substrat über Tunnelprozesse in Wechselwirkung stehen [87, 88].

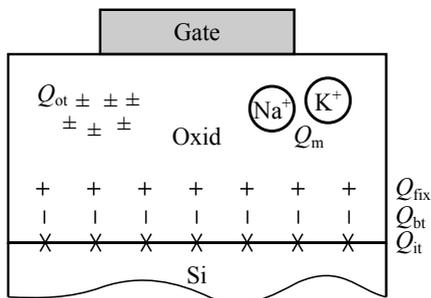


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Ladungen in Gateoxiden. Q_{ot} bezeichnet die im Oxid gefangenen Ladungen, Q_m die mobilen Ladungen, Q_{fix} die festen Ladungen, Q_{bt} die Border Trap Ladungen und Q_{it} die Grenzflächenladungen. Nach [86, 87].

Des Weiteren befinden sich Ladungen im Volumen des Oxids, die aus mobilen Ladungen Q_m und im Oxid gefangenen Ladungen Q_{ot} bestehen. Mobile Ladungen bestehen meist aus positiv geladenen Alkali-Ionen und können durch Verunreinigungen beim Herstellungsprozess eingebracht werden [86]. Die im Oxid gefangenen Ladungen Q_{ot} können positiv oder negativ geladen sein und z. B. durch ionisierende Strahlung erzeugt werden und durch thermische Behandlung bei niedrigen Temperaturen ($T < 500$ °C) entfernt werden [86].

Die mobilen Ladungen Q_m können durch einen sauberen Herstellungsprozess vermieden werden und die im Oxid gefangenen Ladungen Q_{ot} haben keinen Einfluss auf die elektrischen Messungen und werden daher in der weiteren Betrachtung vernachlässigt.

Die Konzentration der einzelnen Ladungsarten Q wird in der Regel auf die Fläche bezogen und in der Einheit C/cm^2 angegeben. Häufig werden die Ladungen auch auf die Elementarladung ($N = |Q/q|$) normiert, wodurch sich die Einheit zu cm^{-2} (Anzahl/ cm^2) ergibt [89]. Die Grenzflächenladungen werden meist als Zustandsdichte D_{it} mit der Einheit $cm^{-2}eV^{-1}$ angegeben [89].

Die unterschiedlichen Ladungen im Oxid beeinflussen maßgeblich die Flachbandspannung des MOS-Kondensators. Die Flachbandspannungsverschiebung hängt von der Position und Dichte der Ladungen im Oxid ab [89].

Unter der Annahme, dass sich die Defekte in der Nähe der Grenzfläche befinden, kann die Gleichung 21 durch einen weiteren Term erweitert werden (Gl. 22) [85]. Hierbei beschreibt C_{ox} die Oxidkapazität.

$$V_{\text{fb}} = \varphi_{\text{ms}} - \frac{(Q_{\text{fix}} + Q_{\text{bt}} + Q_{\text{it}})}{C_{\text{ox}}} \quad (22)$$

3.6.2 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Für die Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften des Oxids in MOS-Strukturen eignen sich Kapazitäts-Spannungs-Messungen (engl. capacitance voltage, CV). Bei der CV-Messung wird an die Gate-Elektrode eine Gleichspannung angelegt, der ein kleines Wechsellspannungssignal mit einer Amplitude von 25 mV überlagert wird. Die Gleichspannung wird dann über einen bestimmten Bereich variiert und die differentielle Kapazität gemessen, d. h. die Änderung der Ladung pro Spannungsänderung [90]. Die Gesamtkapazität der MOS-Struktur C_{ges} ergibt sich aus einer Reihenschaltung der Oxidkapazität C_{ox} und der Kapazität des Halbleiters C_{s} und kann nach der Gleichung 23 berechnet werden [89].

$$C_{\text{ges}} = \frac{C_{\text{ox}}C_{\text{s}}}{C_{\text{ox}} + C_{\text{s}}} \quad (23)$$

Die Oxidkapazität lässt sich nach der Plattenkondensatorformel (Gl. 24) berechnen und hängt von der dielektrischen Konstante ε_{ox} und Oxiddicke d_{ox} ab. In der Regel wird die Kapazität auf die Fläche normiert, wodurch sich die Einheit für die Kapazität zu F/cm² ergibt.

$$C_{\text{ox}} = \frac{\varepsilon_{\text{ox}}\varepsilon_0}{d_{\text{ox}}} \quad (24)$$

Die Halbleiterkapazität ist abhängig vom Zustand des MOS-Kondensators. Bei stark negativen Spannungen befindet sich der MOS-Kondensator in Akkumulation und es sammeln sich eine hohe Anzahl von Löchern an der Oxid/Si-Grenzfläche, was zu einer hohen differentiellen Kapazität im Halbleiter führt. In diesem Fall gilt $C_{\text{s}} \gg C_{\text{ox}}$ und die Gesamtkapazität entspricht der Oxidkapazität ($C_{\text{ges}} = C_{\text{ox}}$). Wird die Gatespannung positiver, nimmt C_{s} ab und die Gesamtkapazität sinkt (Abb. 3.16). Bei Erhöhung der Spannung größer als V_{fb} kommt es an der Oxid/Si-Grenzfläche zu einer Verarmung der Majoritätsladungsträger. Die entstehende Verarmungszone

wirkt als zusätzliches Dielektrikum und die Gesamtkapazität reduziert sich weiter. Bei Einsetzen der Inversion steigt die differentielle Halbleiterkapazität exponentiell an und die Gesamtkapazität nähert sich wieder der Oxidkapazität an. Außerdem wird durch die Inversionsschicht eine weitere Ausdehnung der Raumladungszone verhindert und die Gesamtkapazität nimmt einen konstanten Wert an. Dieser Prozess ist nur möglich, wenn die Inversionsladung dem sich ändernden Messsignal folgen kann, d. h. für kleine Frequenzen (Abb. 3.16, engl. low frequency, LF). Bei höheren Frequenzen (engl. high frequency, HF) ändert sich die Inversionsladung nicht und die Gesamtkapazität wird wieder durch die Verarmungszonenkapazität bestimmt (Abb. 3.16, HF) [89].

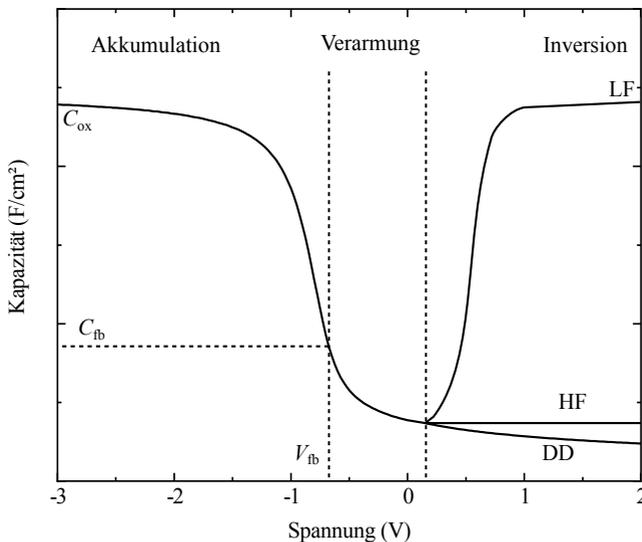


Abbildung 3.16: CV-Kurve eines MOS-Kondensators bei hohen Messfrequenzen (HF), bei niedrigen Messfrequenzen (LF) und in tiefer Verarmung (DD). Außerdem sind die Oxidkapazität C_{ox} , die Flachbandkapazität C_{fb} , die Flachbandspannung V_{fb} , sowie die unterschiedlichen Zustände des Kondensators angegeben. Nach [89].

Wenn die Gatespannung zu schnell in den negativen Bereich gebracht wird, kann sich die Inversionsschicht nicht schnell genug aufbauen und die Verarmungszone wächst kontinuierlich an. Dieser Fall wird tiefe Verarmung (engl. deep depletion, DD) genannt (Abb. 3.16, DD) und kennzeichnet sich in der CV-Kurve durch eine kontinuierliche Abnahme der Gesamtkapazität. Der Einfluss der unterschiedlichen Ladungen im Oxid ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Die fixen Ladungen Q_{fix} bewirken eine Verringerung der Flachbandspannung, wodurch sich die CV-Kurve parallel in negativer Richtung verschiebt. Die Grenzflächenladungen Q_{it} bewirken ebenfalls eine kleine parallele Verschiebung der CV-Kurve durch Änderung von V_{fb} , aber hauptsächlich eine Streckung entlang der Spannungsachse [89]. Die Border Trap Ladungen Q_{bt} verursachen eine Hysterese in der CV-Charakteristik [87].

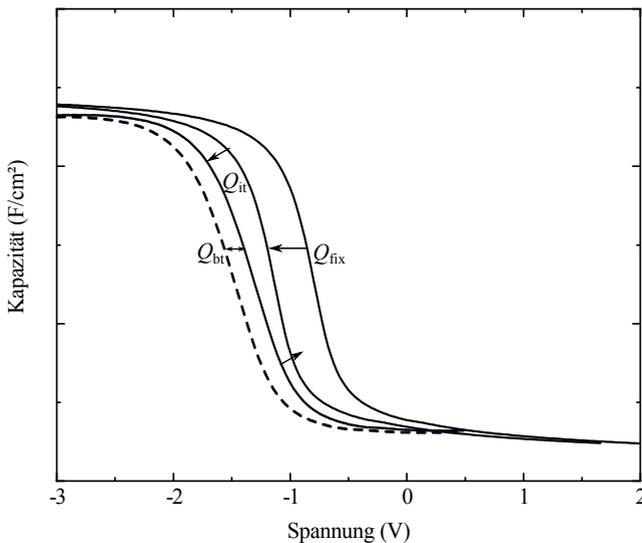


Abbildung 3.17: Einfluss von den unterschiedlichen Ladungen im Oxid auf die CV-Kurve. Q_{fix} bewirkt eine parallele Verschiebung der CV-Kurve, Q_{it} auch eine kleine parallele Verschiebung, aber hauptsächlich eine Streckung entlang der Spannungsachse und Q_{bt} erzeugt eine Hysterese. Nach [87, 89, 91].

Parameterextraktion

Für die Charakterisierung der dielektrischen Schichten werden aus den CV-Messungen die unterschiedlichen Parameter bestimmt, wie die unterschiedlichen Ladungen, der Serienwiderstand und die Flachbandspannung. Die CV-Messungen werden mit einem Impedanzmessgerät durchgeführt. Die komplexe Impedanz Z ergibt sich aus dem realen Ersatzschaltbild eines MOS-Kondensators [Abb. 3.18 (a)] zu Gleichung 25, wobei C_{ox} die flächenbezogene Kapazität des Kondensators, G_p den Paralleleitwert, R_s den Serienwiderstand, j die imaginäre Zahl und ω_c die Kreisfrequenz beschreibt.

$$Z = R_s + (G_p + j\omega_c C_{ox})^{-1} \quad (25)$$

Aus der Impedanzmessung können aus der Phase und der Amplitude immer nur zwei Parameter gleichzeitig errechnet werden, weshalb unterschiedliche Ersatzschaltbilder angenommen werden müssen. Entweder wird ein Widerstand bzw. Leitwert G_m parallel zum Kondensator angenommen [Abb. 3.18 (b)] oder ein in Serie geschalteter Widerstand R_{sm} [89]. Die gemessenen CV-Kurven in dieser Arbeit sind mit dem parallelen Ersatzschaltbild bestimmt worden.

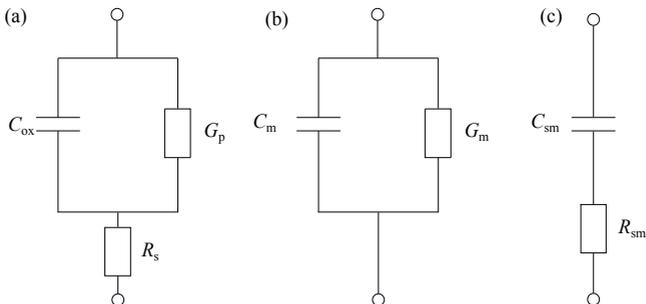


Abbildung 3.18: Ersatzschaltbilder eines MOS-Kondensators. (a) reales Ersatzschaltbild (b) paralleles Ersatzschaltbild und (c) serielles Ersatzschaltbild. Nach [89].

Flachbandspannung

Die Flachbandspannung V_{fb} ist einer der wichtigsten Parameter in einer MOS-Struktur, da anhand ihrer Verschiebung im Vergleich zum idealen

Wert Rückschlüsse auf die Anzahl von Ladungen bzw. von Defekten gezogen werden können, die maßgeblich für die Qualität der Schichten sind. Die Flachbandspannung beschreibt die Spannung bei der die Bänder in der MOS-Struktur flach verlaufen und keine Bandverbiegung vorliegt.

Die Flachbandspannung kann entweder grafisch oder rechnerisch bestimmt werden. Bei der grafischen Methode wird an den steil ansteigenden Teil der $1/C^2$ -Kurve eine lineare Regression durchgeführt und der Schnittpunkt mit der Asymptote im niedrigen Spannungsbereich bestimmt [89]. Für die rechnerische Methode gibt es mehrere Varianten. Zum einen kann V_{fb} durch die zweifache Ableitung der CV-Kurve (d^2C/dV^2) und die Bestimmung der Nullstelle ermittelt werden [92]. Zum anderen ist es auch möglich die zweite Ableitung von $1/C^2$ zu bestimmen $d(C^{-2})^2/dV^2$ und das Maximum zu ermitteln [89, 93]. In dieser Arbeit wurde die letztere Methode verwendet.

Serienwiderstand

Der Serienwiderstand R_s setzt sich unter anderem aus dem Widerstand des Halbleiters unter dem Oxid und den Kontaktwiderständen an der Messnadel, dem Gatekontakt und der Rückseite zusammen. Bei Extraktion der charakteristischen Parameter eines MOS-Kondensators kann ein solcher Serienwiderstand zu großen Fehlern führen. Deshalb ist es sinnvoll, R_s zu bestimmen und aus der Messung zu korrigieren [90].

Der größte Einfluss des Serienwiderstandes besteht in starker Akkumulation. Deshalb werden für die Berechnung von R_s die gemessenen Werte des Leitwertes G_{ma} und der Kapazität C_{ma} aus dem parallelen Ersatzschaltbild in starker Akkumulation verwendet. Der Serienwiderstand ergibt sich dann aus dem Realteil der komplexen Impedanz Z in Akkumulation (Gl. 26) [90].

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma} + \omega_c^2 C_{ma}} \quad (26)$$

Mit dem berechneten Serienwiderstand können dann die gemessenen Kurven über einen Korrekturfaktor korrigiert werden. Für eine ausführlichere Beschreibung sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [90].

Feste Ladungen

Die festen Ladungen Q_{fix} lassen sich aus der Verschiebung der Flachbandspannung ΔV_{fb} im Vergleich zum idealen Wert V_{fb} bestimmen, der nur

von der Austrittsarbeitsdifferenz abhängt (vgl. Gl. 21). Sind neben den festen Ladungen Q_{fix} auch noch Grenzflächenladungen Q_{it} und Border Trap Ladungen Q_{bt} vorhanden, beeinflussen diese auch die Flachbandspannungsverschiebung ΔV_{fb} . Daraus resultiert, dass lediglich eine effektive Ladung Q_{eff} angegeben werden kann, die sich aus der Summe der einzelnen Ladungen ergibt ($Q_{\text{eff}} = Q_{\text{fix}} + Q_{\text{it}} + Q_{\text{bt}}$). In der Literatur wird meist die auf die Elementarladung q normierte effektive Ladungsdichte N_{eff} verwendet, die sich mit der Gleichung 27 berechnen lässt [89].

$$N_{\text{eff}} = \frac{\Delta V_{\text{fb}} C_{\text{ox}}}{q} \quad (27)$$

Grenzflächenzustandsdichte

Die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} lässt sich auf viele unterschiedliche Arten bestimmen. Das bekannteste Verfahren ist die Leitwertmethode nach Goetzberger et al. [94], die als genaueste Abschätzung von D_{it} gilt. Die Methode ist jedoch sehr aufwendig und eine Vielzahl unterschiedlicher Messungen ist für die Auswertung nötig. Des Weiteren ist die Methode nur anwendbar, wenn sich die CV-Messungen so verhalten, wie in der Auswertung gezeigt ist.

Als Alternative kann die Methode nach Hill und Coleman verwendet werden [95]. Bei dieser Methode kann die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} direkt aus einer einzelnen Messung des Leitwerts und der Kapazität bestimmt werden und ergibt sich aus der Gleichung 28.

$$D_{\text{it}} = \frac{2}{qA} \frac{G_{\text{m,max}}/\omega}{\left(\frac{G_{\text{m,max}}}{\omega C_{\text{ox}}}\right)^2 + \left(1 - \frac{C_{\text{m}}}{C_{\text{ox}}}\right)^2} \quad (28)$$

$G_{\text{m,max}}$ ist hier das Maximum des gemessenen Leitwertes, C_{m} die gemessene Kapazität bei diesem Wert und A die Fläche des Gatekontaktes. Bei einer üblichen Normierung des Leitwertes G_{m} auf die Fläche fällt der Flächenfaktor A weg.

Border Trap Dichte

Die Border Traps sind verantwortlich für die Erzeugung einer Hysterese in der CV-Charakteristik. Die Border Trap Dichte N_{bt} kann durch die

Flachbandspannungsverschiebung ΔV_{fb} der Hin- und Rückmessung mit der Gleichung 29 bestimmt werden.

$$N_{bt} = \frac{\Delta V_{fb} C_{ox}}{q} \quad (29)$$

Die gesamte Border Trap Dichte N_{bt} kann über die Integration der Differenz der Hin- und Rückmessung der CV-Kurven mit der Gleichung nach Fleetwood et al. bestimmt werden [87] (Gl. 30).

$$N_{bt} = \frac{1}{q} \int |C_r - C_f| dV \quad (30)$$

Hier sind C_f und C_r die Kapazitäten der Hin- bzw. Rückkurve. Des Weiteren kann durch eine Abbildung von $|C_r - C_f|$ eine Übersicht der Verteilung der Border Traps in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt werden [87].

Kapazitätsäquivalente Dicke

Für den Vergleich unterschiedlicher Materialien wird eine kapazitätsäquivalente Dicke (engl. capacitance equivalent thickness, CET) eingeführt, die auf SiO_2 bezogen wird und sich zu Gleichung 31 ergibt.

$$CET = \frac{3,9}{\varepsilon_{ox}} d_{ox} \quad (31)$$

Hierbei ist 3,9 die dielektrische Konstante von SiO_2 . Der CET-Wert ergibt sich aus der dielektrischen Konstante der Oxidschicht, die aus der Akkumulationskapazität ermittelt wurde. Aufgrund quantenmechanischer Effekte, wie z. B. dem Quantisierungseffekt der Akkumulationsschicht, kann die Gate-Kapazität etwas von der gemessenen Kapazität abweichen [96, 97]. Die kapazitätsäquivalente Oxiddicke CET muss also um den quantenmechanischen Effekt reduziert werden und wird folglich als äquivalente Oxiddicke (engl. equivalent oxide thickness, EOT) bezeichnet.

3.6.3 Strom-Spannungs-Messungen

Bei idealen MOS-Kondensatoren findet kein Ladungstransport durch die dünnen isolierenden Schichten statt. In der Realität können in MOS-Kondensatoren aber eine Vielzahl von unterschiedlichen Ladungstransportmechanismen auftreten, die quantenmechanischer Natur oder durch

Defekte induziert sind. In Abhängigkeit der angelegten Feldstärke, der Temperatur und Schichtdicke sind jeweils unterschiedliche Mechanismen vorherrschend [85]. Mit Strom-Spannungs-Messungen (engl. current voltage, IV) und Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit können so die unterschiedlichen Transportmechanismen ermittelt und die Qualität der dielektrischen Schichten untersucht werden.

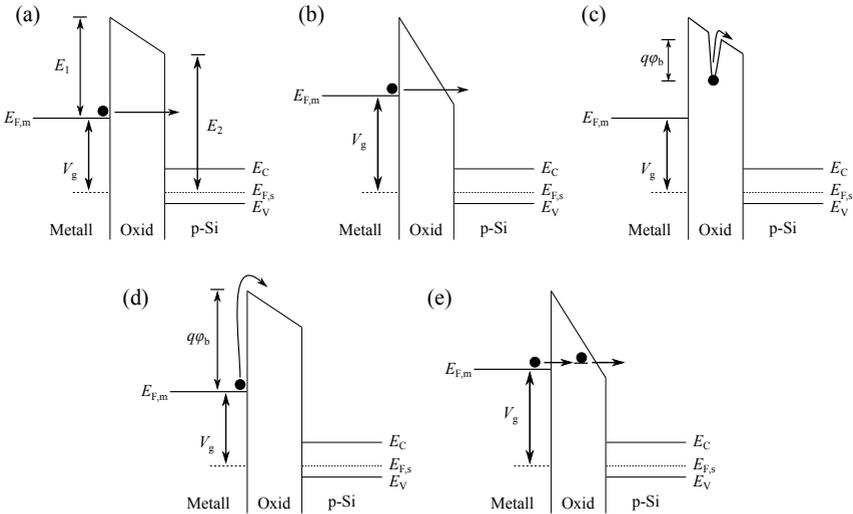


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Leckstrommechanismen in dielektrischen Schichten im MOS-Kondensator: (a) direktes Tunneln, (b) Fowler-Nordheim-Tunneln, (c) Poole-Frenkel-Leitung, (d) Schottky-Emission und (e) fehlstellenunterstütztes Tunneln. Nach [85, 98].

Außerdem ist das Leckstromverhalten des Oxids abhängig von der Bandlücke und der Anordnung von Valenz- und Leitungsband des Halbleiters. In der Literatur werden mehrere Leckstrommechanismen diskutiert: direktes Tunnel, Fowler-Nordheim (FN)-Tunneln, Poole-Frenkel-Leitung, Schottky-Emission und fehlstellenunterstütztes Tunneln. Eine schematische Darstellung der unterschiedlichen Mechanismen ist in Abbildung 3.19 gezeigt [85, 98].

Das direkte Tunneln ist ein quantenmechanischer Effekt und beschreibt das Tunneln durch die gesamte Oxiddicke und ist somit stark von der Oxiddicke abhängig [Abb. 3.19 (a)] [85]. Die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt mit der angelegten Spannung und sinkender Dicke.

Ein weiterer Mechanismus ist das FN-Tunneln, der der vorherrschende Mechanismus bei dickeren Oxiden ist [Abb. 3.19 (b)]. Hierbei tunneln die Ladungsträger nur durch einen Teil der Breite der Barriere. Die effektive Barriere ist dreiecksförmig und wird mit steigender Feldstärke immer kleiner, wodurch die Stromdichte weiter ansteigt [99]. Das FN-Tunneln der Ladungsträger kann mit der Gleichung 32 beschrieben werden, wobei E_{ox} das elektrische Feld, m^* die effektive Masse der Ladungsträger, \hbar die reduzierte Planck-Konstante und φ_{B} das zu überwindende Barriererehöhenpotential der Ladungsträger beschreibt [85]. Bei IV-Messungen kann im Bereich hoher Feldstärken φ_{B} bestimmt werden.

$$J \propto E_{\text{ox}}^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}(q\varphi_{\text{B}})^{3/2}}{3q\hbar E_{\text{ox}}}\right) \quad (32)$$

Die Poole-Frenkel-Leitung beschreibt die Überwindung der Energiebarriere der Ladungsträger über ein Defektniveau im Oxid [Abb. 3.19 (c)]. Hierbei ist der Prozess thermisch aktiviert und durch das angelegte elektrische Feld unterstützt [100, 101]. Die Stromdichte J der Poole-Frenkel-Leitung kann mit der Gleichung 33 beschrieben werden, wobei φ_{T} das Barriererehöhenpotential des Defektniveaus und ε der Permittivität des Oxids entspricht [85]. Mit temperaturabhängigen IV-Messungen kann hiermit φ_{T} bestimmt werden.

$$J \propto E_{\text{ox}} \exp\left(\frac{-q\left(\varphi_{\text{T}} - \sqrt{qE_{\text{ox}}/\pi\varepsilon}\right)}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (33)$$

Bei der Schottky-Emission, oder auch thermische Emission genannt, überwinden die Ladungsträger die Energiebarriere durch thermische Aktivierung [Abb. 3.19 (d)]. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann die Barriererehöhe reduziert werden [85, 102].

Ein weiterer Leitungsmechanismus ist das fehlstellenunterstützte Tunneln, der besonders bei dickeren Oxiden in niedrigen Spannungsbereichen auftritt. Hierbei tunneln die Ladungsträger zunächst auf ein Defektniveau im Oxid, das sich in Tunneldistanz befindet und von diesem weiter in

den Halbleiter [98]. Die Stromdichte hängt in diesem Fall größtenteils von dem Abstand des Defektes von der Metall/Oxid-Grenzfläche und der Oxid/Halbleiter-Grenzfläche ab [103].

Messvorgang

Bei IV-Messungen wird an den Gatekontakt eine Gleichspannung U angelegt, schrittweise variiert und dabei die Stromstärke I gemessen. Die Parameter Schrittweite, Verzögerungszeit und Integrationszeit können die Messung maßgeblich beeinflussen. Bei manchen Messungen sind hohe Integrationszeiten sinnvoll, um das Rauschen zu minimieren. Mit längeren Verzögerungszeiten vor jedem Messpunkt können zum Beispiel Aufladungseffekte unterdrückt werden, die die Messung verfälschen können.

4 Wachstum der Gd_2O_3 -Schichten

Im folgenden Kapitel wird das experimentelle Vorgehen beim Schichtwachstum dargestellt. Hierbei werden die Molekularstrahlepitaxieanlage und die verschiedenen Reinigungsschritte zur Präparation der Oberfläche der Substrate beschrieben. Des Weiteren werden der Wachstumsvorgang und die Herstellung von MOS-Kondensatoren erläutert.

4.1 MBE-Anlagenbeschreibung

Das Wachstum der Gd_2O_3 -Schichten in dieser Arbeit wurde mit der Molekularstrahlepitaxieanlage der Firma DCA Instruments durchgeführt.

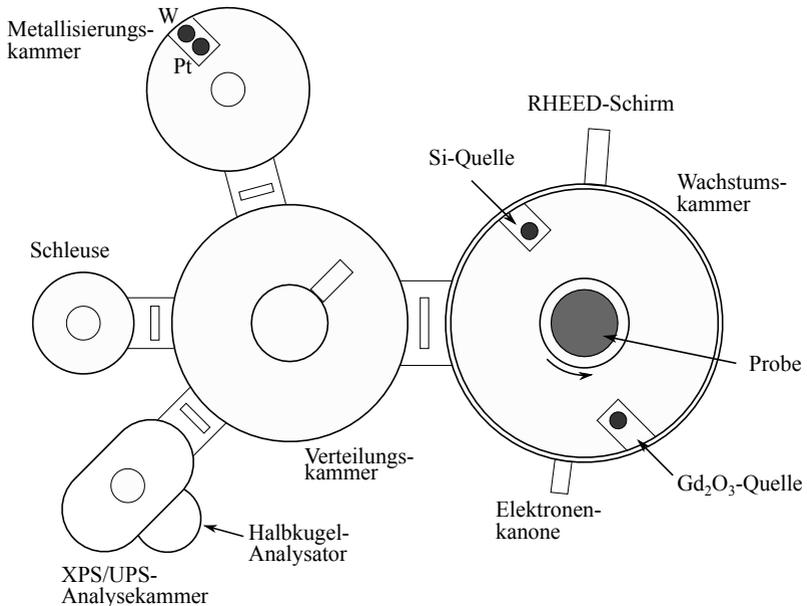


Abbildung 4.1: Schematische Skizze der Molekularstrahlepitaxieanlage der Firma DCA Instruments. Neben der Schleusen-, Wachstums- und der zentralen Verteilungskammer sind die Metallisierungs- und XPS/UPS-Analysekammer dargestellt.

Die Anlage besteht aus einem Mehrkammersystem, das über Plattenventile miteinander verbunden ist und in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt ist. Mit einem Pumpensystem wird der Druck in einen Bereich kleiner als 10^{-9} mbar gebracht und gehalten. Die Wachstumskammer besteht aus einer doppelten Kammerwand, in die flüssiger Stickstoff eingeleitet werden kann, um den Druck weiter zu reduzieren. Die Materialien zum Schichtwachstum werden in einer Effusionszelle oder einem Elektronenstrahlverdampfer (ESV) zum Sublimieren angeregt. Mit einem RHEED-System bestehend aus einer Elektronenquelle und einem Fluoreszenzschirm kann das Schichtwachstum über das Beugungsbild der Elektronen *in situ* kontrolliert werden. Ferner kann über ein Piezoleckventil Sauerstoff in die Kammer eingeleitet werden, wenn dieser für den Wachstumsprozess benötigt wird. Nach dem Wachstum der Schicht kann in der Metallisierungskammer durch eine Schattenmaske Metallkontakte mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers aufgedampft werden. In der Analysekommer können die chemische Zusammensetzung und die Bindungszustände der hergestellten Schichten in oberflächennahen Bereichen untersucht werden.

4.2 Reinigung

Für epitaktische Wachstumsprozesse ist die Qualität der Oberfläche von wichtiger Bedeutung. Deshalb werden die Proben vor der Einschleusung in die MBE-Anlage nasschemisch gereinigt und vor Wachstumsbeginn thermisch präpariert. Im Folgenden sind die unterschiedlichen Methoden zur Oberflächenreinigung bzw. -präparation dargestellt.

4.2.1 Fluorwasserstoff-UV/Ozon-Reinigung

Unter Kontakt mit Luftsauerstoff bilden die Siliziumsubstrate eine selbstlimierende native Oxidschicht von ca. 2 nm Dicke an der Oberfläche aus [104]. Des Weiteren können sich auf der Oberfläche weitere organische und anorganische Verunreinigungen befinden. Die Oxidschicht und andere Verunreinigungen sind für das Schichtwachstums hinderlich und können maßgeblich den Wachstumsprozess und die Reinheit der Schichten negativ beeinflussen und müssen daher so gut wie möglich entfernt werden.

Die in dieser Arbeit verwendete Reinigungsmethode besteht aus der einer Kombination aus Fluorwasserstoff (HF)- und UV/Ozon-Behandlung und wird in vier Schritten durchgeführt:

1. HF-Dip ($c(\text{HF}) = 0,25\%$),
2. UV/Ozon-Behandlung,
3. HF-Dip ($c(\text{HF}) = 0,25\%$),
4. Neutralisation im deionisierten (DI)-Wasserbad.

Im ersten Schritt wird das native Oxid mit einer HF-Lösung von der Oberfläche des Substrats entfernt (HF-Dip). Das Substrat wird hierzu in die HF-Lösung ($c(\text{HF}) = 0,25\%$) getaucht und unter leichtem Schwenken in der Ätzlösung gelassen. Die Konzentration der HF-Lösung bestimmt hierbei die Ätzrate des Oxids. Die letzte Monolage des nativen Oxids an der Oberfläche wird durch anodische Auflösung entfernt, wodurch eine wasserstoffpassivierte Oberfläche entsteht [105]. Für (001)-orientierte Siliziumsubstrate wird jedes Siliziumatom an der Oberfläche mit zwei Wasserstoffatomen abgesättigt. Ein Indikator für die vollständige Entfernung der Oxidschicht und der Absättigung der freien Bindungen durch Wasserstoffatome ist eine hydrophobe Oberfläche [105].

Im nächsten Schritt folgt eine UV/Ozon-Behandlung zur Entfernung von organischen Verunreinigungen, wobei das Substrat in einer Glasglocke in einer Sauerstoffatmosphäre mit UV-Licht bestrahlt wird [106]. Hierdurch werden die Bindungen der Sauerstoffmoleküle gebrochen und es entstehen Sauerstoffradikale. Diese Radikale verbinden sich mit anderen Sauerstoffmolekülen zu Ozonmolekülen. Die Ozonmoleküle sind hochreaktiv und können organische Verunreinigungen an der Oberfläche oxidieren. Ferner wird hierbei die Wasserstoffterminierung entfernt und die Oberfläche oxidiert [106]. Das entstehende Oxid wird chemisches Oxid genannt und wird durch eine weitere Behandlung mit einer HF-Lösung entfernt. Zuletzt folgt eine Neutralisation im einem DI-Wasserbad, wonach das Substrat in diesem schnellstmöglich zur Anlage transportiert und eingeschleust wird. Hierdurch wird eine erneute Oxidation der Oberfläche verhindert, da die Wasserstoffterminierung nur einige Minuten stabil ist [107].

4.2.2 Thermische Präparation

Nach der Einschleusung der Substrate in die MBE-Anlage und dem Transfer in die Wachstumskammer kann zur Präparation der Oberfläche das Substrat thermisch behandelt werden. Die thermische Präparation dient zur Entfernung der Wasserstoffterminierung, von Restsauerstoff und restlichen

Verunreinigungen an der Oberfläche. Das Substrat wird hierzu auf eine Temperatur bis $750\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Aufheizrate von 50 K/min geheizt, wobei die Si-H-Bindungen gebrochen werden und restliche Verunreinigungen desorbieren. Zusätzlich wird Silizium bei geringer Rate verdampft, damit an der Oberfläche befindlicher Restsauerstoff unter Bildung von gasförmigen SiO gelöst wird, wodurch die Oberfläche weiter gereinigt wird. Auf Si(001)-Oberflächen wird bei der thermischen Präparation die unrekonstruierte „ 1×1 “-Oberfläche in eine (2×1) -rekonstruierte Oberfläche umgewandelt, was durch zusätzliche Reflexe in der Mitte zwischen den Hauptreflexen im Elektronenbeugungsmuster sichtbar wird.

4.3 Epitaxie der Gd_2O_3 -Schichten

Die Epitaxie der Gd_2O_3 -Schichten wurde in der Wachstumskammer der MBE-Anlage (vgl. Abschnitt 4.1) auf 100 mm Si(001)-Substraten mit unterschiedlichen Dotierungen und einer mittleren Wachstumsrate von ungefähr $0,2\text{ nm/min}$ durchgeführt. Vor dem Einschleusen wurden die Substrate chemisch gereinigt (vgl. Abschnitt 4.2.1) und thermisch präpariert (vgl. Abschnitt 4.2.2). Anschließend wurde granulares Gd_2O_3 mit einem ESV verdampft, das dann auf der Oberfläche adsorbiert und die Schicht ausbildet. Bei erhöhtem Verbrauch des Quellmaterials verarmt die Quelle an Sauerstoff, weshalb zusätzlich molekularer Sauerstoff über ein Piezoleckventil eingelassen werden kann. Der eingestellte Sauerstoffpartialdruck ist der maßgebliche Wert für den Gesamtdruck, da dieser meist höher ist als der Druck, der beim Verdampfen des Oxids entsteht.

4.3.1 Herstellung von MOS-Kondensatoren

Für die Herstellung von MOS-Kondensatoren werden die hergestellten Schichten im UHV (*in vacuo*) nach dem Wachstum in der Wachstumskammer in die Metallkammer transferiert (vgl. Abb. 4.1). Dies hat den Vorteil, dass vor der Kontaktherstellung die Schichten nicht mit Gasen aus der Umgebungsluft in Kontakt kommen und so möglichst wenig Verunreinigungen aufnehmen. Des Weiteren wird die Schicht an der Stelle des Metallkontaktes versiegelt, wodurch sie weiter weitestgehend vor äußeren Einflüssen geschützt bleibt. Die unterschiedlichen Gate-Materialien befinden sich in einem wassergekühlten Kupferblock mit vier Tiegeln, die mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers in die Gasphase gebracht werden können. In

dieser Arbeit wurde überwiegend Platin als Kontaktmaterial verwendet, da sich dieses durch gute Kontakteigenschaften ausgezeichnet hat [44]. Die Wachstumsrate des Metalls wird mit der Frequenzänderung eines Schwingquarzes bestimmt. Die Leistung wird dabei so geregelt, dass die Wachstumsrate des Metalls konstant $0,1 \text{ \AA/s}$ beträgt. Für die Definition unterschiedlicher Kontaktgrößen wird eine Schattenmaske mit unterschiedlich großen Öffnungen verwendet. Die Schattenmaske wird bei der Metallverdampfung vor dem Substrat platziert, sodass nur die Bereiche hinter den Öffnungen in der Maske bedampft werden. Typische Schichtdicken der Kontakte sind 20 nm. Für die Kontaktierung der Substratrückseite werden 250 nm Aluminium mit Hilfe von Kathodenzerstäubung in einer Sputteranlage aufgebracht. Hierzu wird das native Oxid auf der Probenrückseite mit Hilfe von Sputterätzen mit Argon-Ionen entfernt und *in vacuo* Aluminium aufgesputtert.

5 Strukturelle und morphologische Charakterisierung der Gd₂O₃-Schichten

Im folgenden Abschnitt wird die strukturelle Charakterisierung der gewachsenen Gd₂O₃-Schichten dargestellt. Hierzu wird der Schichtbildungsvorgang bei Wachstumsbeginn mit Hilfe von RHEED- und XPS-Untersuchungen analysiert, die kristalline Struktur der Schichten mit verschiedenen XRD- und TEM-Untersuchungen und die Oberflächenmorphologie mittels AFM untersucht. Des Weiteren werden die Einflüsse verschiedener Wachstumsparameter (T , p_{O_2}) aufgezeigt und diskutiert.

5.1 Wachstum bei tiefen Temperaturen

Die optimalen Bedingungen für das Wachstum von kubischem Gd₂O₃ auf Si(001) wurden zu einer Temperatur von 600 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar bestimmt [44]. Im folgenden Abschnitt wird untersucht, wie sich eine Reduzierung der Temperatur und eine Änderung des Sauerstoffpartialdruckes auf die Kristallstruktur und Schichteigenschaften auswirken.

5.1.1 Schichtbildungsvorgang

Zunächst wird der Schichtbildungsvorgang beim Gd₂O₃-Wachstum bei niedrigen Temperaturen betrachtet. Die Gd₂O₃-Schichten wurden bei 250 °C und einem Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar auf (2x1)-rekonstruierten Si(001)-Substrate gewachsen.

Das Wachstum der Gd₂O₃-Schichten wurde zunächst mit Hilfe der Elektronenbeugung (RHEED) *in situ* untersucht. Während des Wachstums der ersten Monolagen Gd₂O₃ verschwindet das RHEED-Beugungsbild komplett und nur diffuse Streuung der Elektronen ist erkennbar [Abb. 5.1 (a)]. Dieses Verhalten kann der Bildung einer quasi-amorphen ungeordneten Schicht im Beginn des Wachstumsprozesses zugeschrieben werden. Im weiteren Verlauf des Wachstums ist die sukzessive Ausbildung breiter streifenförmiger Reflexe zu beobachten, die mit steigender Schichtdicke schärfer werden [Abb. 5.1 (b)]. Dies deutet auf die Bildung einer kristallinen Schicht auf der

quasi-amorphen Schicht hin. Die breiten unscharfen Reflexe weisen jedoch auf eine niedrige Kristallinität hin.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen lässt sich schließen, dass die kristalline Schicht durch eine orientierte Kristallisation gebildet wird und nicht durch epitaktisches Wachstum, da hierfür eine kristalline Unterlage und eine gewisse Übereinstimmung mit der Kristallstruktur der Oberfläche vorhanden sein muss. Bei einer Erhöhung der Wachstumstemperatur auf 400 °C und dem Sauerstoffpartialdruck auf $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar zeigt sich das gleiche Verhalten bei den RHEED-Untersuchungen.

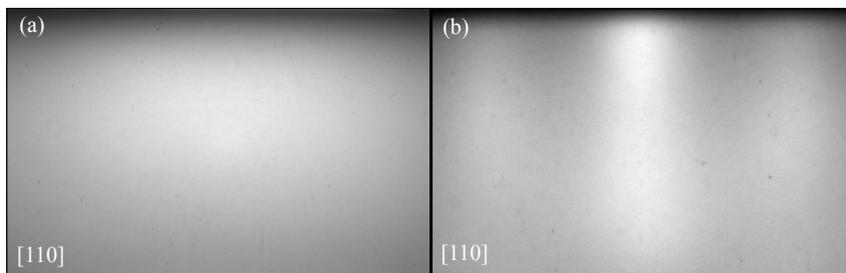


Abbildung 5.1: RHEED-Aufnahmen in $[110]$ -Richtung des Substrates beim Gd_2O_3 -Wachstum bei 250 °C und $p_{O_2} \approx 2 \cdot 10^{-7}$ mbar (a) nach ca. 1 nm Gd_2O_3 -Wachstum und (b) nach 10 nm Gd_2O_3 -Wachstum.

Für die Untersuchung der Bindungszustände der an der Schichtbildung beteiligten Atome am Anfang des Wachstums wurden XPS-Messungen durchgeführt. Hierfür wurde eine Gd_2O_3 -Schicht bei 400 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar schrittweise gewachsen und nach jedem Wachstumsschritt XPS-Spektren der charakteristischen Bindungsenergien der Elektronen der unterschiedlichen Elemente durchgeführt, ohne die UHV-Umgebung zu verlassen. Es wurden die XPS-Spektren der Umgebungen der Peaks $O1s$, $Si2p$ und $Gd3d_{5/2}$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht und anschließend die exakten Positionen der unterschiedlichen überlagerten Intensitätsmaxima durch Dekonvolution bestimmt.

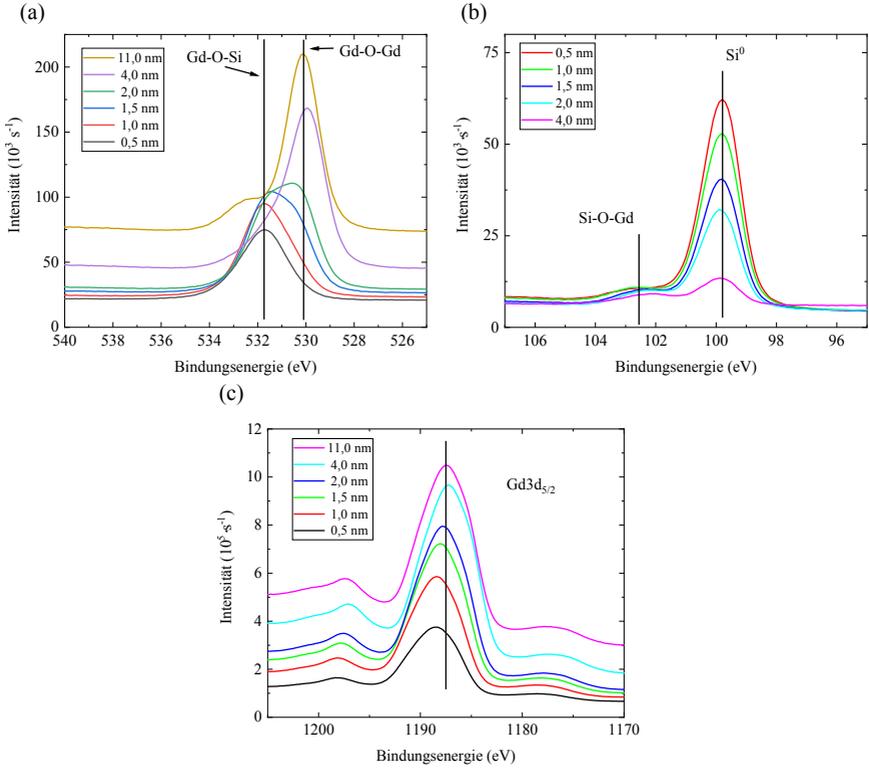


Abbildung 5.2: XPS-Spektren des (a) O1s-Peaks, (b) Si2p-Peaks und (c) Gd_{3d_{5/2}} bei unterschiedlichen Schichtdicken der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 400 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Die Spektren für das O1s-Niveau sind in Abbildung 5.2 (a) für die unterschiedlichen Schichtdicken dargestellt. In den Spektren ist deutlich zu erkennen, dass sich das Maximum der aufgenommenen Reflexe mit steigender Dicke zu kleineren Bindungsenergien hin verschiebt. Dies deutet auf eine Änderung der Bindungszustände vom Anfang des Wachstums hin zu höheren Schichtdicken hin. Bei niedrigen Schichtdicken gehen die Sauerstoff- und/oder Gadoliniumatome Bindungen mit dem Silizium an der Oberfläche ein, wodurch unterschiedliche Bindungszustände vorherrschen können. Aufgrund der geringen Informationstiefe kann bei höheren Schichtdicken

davon ausgegangen werden, dass der Einfluss der Siliziumatome an der Grenzfläche auf die Bindungszustände nicht mehr zu erkennen ist. Bei der Annäherung des Peaks bei einer Schichtdicke von 0,5 nm durch Gaußfunktionen zeigt die Dekonvolution eine Überlagerung von zwei Reflexen, deren Maxima der Bindungsenergie bei 531,7 eV und 531,9 eV liegen. In diesem Bereich kann diesem Peak eine silikatische Si-O-Gd-Bindungskonfiguration zugeordnet werden [108], wobei die Si- und Gd-Atome gleichzeitig Einfluss auf die Bindungsenergie des Sauerstoffs nehmen. Der überlagerte Peak könnte durch Bindungen in nicht-stöchiometrischem Gd_2O_3 hervorgerufen werden [109, 110]. Bei größer werdender Schichtdicke werden die Peaks zunehmend asymmetrischer und die Dekonvolution zeigt eine Überlagerung von drei Peaks [Abb. 5.3 (a)]. Der zusätzliche Peak bei ungefähr 530 eV kann der Gd-O-Gd-Bindungskonfiguration zugeordnet werden [109, 111, 112], der mit steigender Schichtdicke immer intensiver wird und sich bis zu einer Schichtdicke von 4 nm hin zu niedrigen Bindungsenergien verschiebt. Gleichzeitig wird der Peak der silikatischen Bindungen schwächer mit steigender Schichtdicke. Der Unterschied in der Bindungsenergie dieser beiden Konfigurationen kann durch die erhöhte Elektronegativität von Gd im Vergleich zu Si begründet werden, wodurch die partielle negative Ladung der O-Atome geringer im Vergleich zu den O-Atomen der Gd-O-Gd-Bindung ist und sich so die Bindungsenergie der Elektronen erhöht [37]. Des Weiteren verschieben sich die Peakmaxima der silikatischen Bindung hin zu kleineren Bindungsenergien, was auf eine schrittweise Änderung der silikatischen Bindungskonfiguration hinweisen und die silikatische Komposition in eine sauerstoffreichere Struktur umgewandelt werden könnte [37].

Das XPS-Spektrum der 11 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht weist neben dem Peak für die Gd-O-Gd-Bindung einen weiteren Peak bei ca. 532,5 eV auf. Bei einer Schichtdicke von 11 nm kann dieser Peak nicht einer silikatischen Bindung zugeordnet werden [Abb. 5.2 (a)], da eine silikatische Bindungskonfiguration nur in der Nähe der Grenzfläche zu erwarten ist. Die Abwesenheit des Si2p-Peaks bei der XPS-Messung nach dem Wachstum von 11 nm ist ein weiter Hinweis darauf, da dies auf die Abwesenheit von Silizium im oberen Teil der Schicht hindeutet. Eine mögliche Erklärung für diesen Peak könnte die Bildung einer Gd-O-H-Bindung sein, was bereits in der Literatur für Volumenmaterial gezeigt wurde [110]. Allgemein ist bekannt, dass aufgrund des hygroskopischen Charakters Gd_2O_3 bei Kontakt mit Feuchtigkeit OH-Gruppen aufnehmen kann, wodurch lokal ein Hydroxid $Gd(OH)_3$ entstehen kann [53, 113]. Jedoch wurden die XPS-Messungen *in*

vacuo durchgeführt, wodurch die Schicht vor der Messung nicht in Kontakt mit Feuchtigkeit aus der Atmosphäre gelangt ist und diese Vermutung ausgeschlossen werden kann.

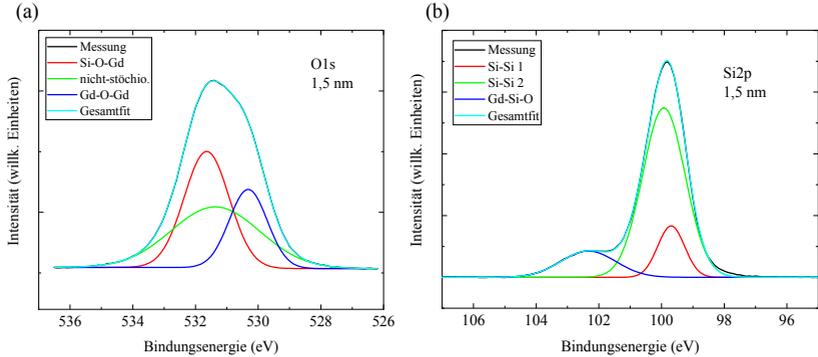


Abbildung 5.3: XPS-Spektren einzelner Peaks der Gd₂O₃-Schicht gewachsen bei 400 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. (a) O1s-Peak bei 1,5 nm Schichtdicke (b) Si2p-Peak bei 1,5 nm Schichtdicke.

Die XPS-Spektren des Si2p-Niveaus sind in Abbildung 5.2 (b) dargestellt. Die Messungen zeigen einen intensiven Peak bei ungefähr 100 eV, der mit steigender Schichtdicke an Intensität verliert, der der Si-Si-Bindung zugeschrieben werden kann [114]. Die Abnahme der Intensität mit steigender Schicht ist durch die Informationstiefe zu begründen. Mit steigender Schichtdicke können immer weniger Elektronen aus dem Siliziumsubstrat aus der Oberfläche austreten, wodurch die Intensität des Si2p-Peaks abnimmt. Des Weiteren besitzt der Si2p-Peak eine leichte Asymmetrie, was mit der Aufspaltung des Si2p-Niveaus durch die Spin-Orbit-Kopplung begründet werden kann [114].

Des Weiteren zeigt sich am Anfang des Wachstums ein weiterer Peak bei ungefähr 102,5 eV, der einer silikatischen Bindungskonfiguration Gd-O-Si zugeordnet werden kann [37, 108][Abb. 5.3 (b)]. Diese Peakposition kann ungefähr einem Si³⁺-Zustand zugeordnet werden [114]. Dieser Peak ist für alle Schichtdicken bis 4 nm vorhanden und nimmt mit steigender Schichtdicke an Intensität ab [Abb. 5.2 (b)].

Die XPS-Spektren des Gd3d_{5/2}-Niveaus zeigen die typische Peakform [44].

Das Maximum des Peaks verschiebt sich mit steigender Schichtdicke bis 4 nm hin zu niedrigeren Bindungsenergien. Ein solches Verhalten könnte aufgrund der Änderung des Oxidationszustandes erfolgen. Für Gadoliniumoxid ist allerdings nur eine Stöchiometrie mit einem Oxidationszustand Gd^{3+} bekannt (Gd_2O_3). Theoretische Berechnungen zeigen jedoch, dass für eine andere Kristallstruktur auch eine GdO_2 -Konfiguration denkbar wäre, was einen Oxidationszustand von Gd^{4+} bedeuten würde [115]. Die Verschiebung hin zu niedrigeren Bindungsenergien könnte demnach auf eine sauerstoffreichere Struktur im anfänglichen Stadium des Wachstums hindeuten, die sich im weiteren Verlauf des Wachstums der bekannten Stöchiometrie Gd_2O_3 anpasst. Für einen solchen Vorgang würde auch das Auftreten des Peaks sprechen, der einer nicht-stöchiometrischen Struktur des Gd_2O_3 zugeordnet wurde [Abb. 5.3 (a)]. Ein ähnliches Verhalten für den $Gd3d_{5/2}$ - und $O1s$ -Peak wurde auch bei XPS-Untersuchungen von Pr_2O_3 beobachtet [116, 117].

Insgesamt zeigen die XPS-Untersuchungen zur Schichtbildung, dass sich anfänglich silikatische Bindungen ausbilden und so Gd über Sauerstoff an das Silizium bindet, was auch für das Wachstum von Gd_2O_3 -Schichten bei höheren Temperaturen bekannt ist [38]. Der Anteil der silikatischen Bindung nimmt mit steigender Schichtdicke ab und der Anteil der oxidischen Bindung zu. Dieses Verhalten könnte auf die anfängliche Bildung einer silikatischen Übergangsschicht mit anschließender Ausbildung einer Gd_2O_3 -Schicht hindeuten. Die RHEED-Untersuchungen lassen vermuten, dass die silikatische Übergangsschicht eine ungeordnete bzw. amorphe Struktur aufweist.

5.1.2 Kristallstrukturanalyse

Die kristalline Struktur der Gd_2O_3 -Schichten kann einen maßgeblichen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften haben. Für die detaillierte Kristallstrukturaufklärung der Gd_2O_3 -Schichten wurden im Folgenden unterschiedliche XRD-, RHEED- und TEM-Untersuchungen durchgeführt. Des Weiteren wurde der Einfluss verschiedener Wachstumsparameter auf die Kristallstruktur untersucht.

Zunächst wurde der Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf das Wachstumsverhalten der Gd_2O_3 -Schichten untersucht. Hierzu wurden Gd_2O_3 -Schichten bei 250 °C und einem Druck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar auf einer unrekonstruierten Si(001) Oberfläche gewachsen. In anderen Experimenten wurde

zu Beginn des Wachstums zusätzlich Sauerstoff bis zu einem Gesamtdruck $2 \cdot 10^{-7}$ mbar eingeleitet, der während des Wachstums konstant gehalten wurde.

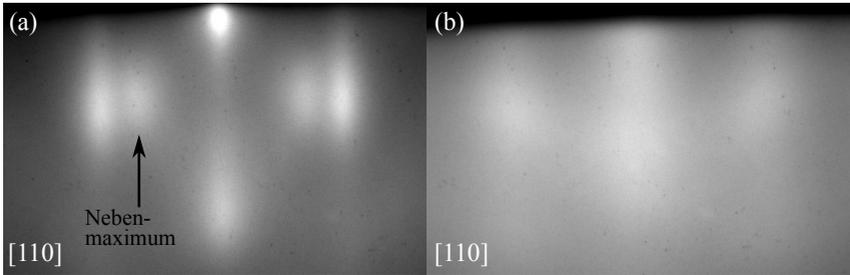


Abbildung 5.4: RHEED-Beugungsbilder nach dem Gd_2O_3 -Wachstum bei 250°C und $5 \cdot 10^{-8}$ mbar Wachstumsdruck in $[110]$ -Richtung des Substrates (a) ohne zusätzlichen Sauerstoff und (b) mit zusätzlichem Sauerstoff und einem Gesamtdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Das RHEED-Beugungsbild nach dem Gd_2O_3 -Wachstum der Schicht ohne zusätzlichen Sauerstoff zeigt ein streifenförmiges Beugungsbild [Abb. 5.4 (a)], das auf ein kristallines Wachstum und eine glatte Oberfläche der Schicht hindeutet. Das Beugungsbild zeigt neben den Hauptreflexen Nebenmaxima, was auf eine Überlagerung zweier Beugungsbilder hindeutet. Dieses Beugungsbild ist charakteristisch für die kubische Kristallstruktur mit einer (110) -Orientierung und dem Wachstum in zwei senkrecht zueinanderstehenden Domänen [38].

Im Gegensatz dazu zeigt das RHEED-Beugungsbild nach dem Wachstum der Gd_2O_3 -Schicht mit zusätzlichem Sauerstoff und einem Wachstumsdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar ein streifenförmiges, aber diffuses Beugungsbild mit breiten Reflexen [Abb. 5.4 (b)]. Im Allgemeinen kann eine Verbreiterung von Beugungsreflexen durch eine limitierte Schichtdicke oder eine geringe Kristallinität auftreten. Es kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der ähnlichen Schichtdicke der untersuchten Schichten die Reflexverbreiterung durch eine geringe Kristallinität begründet ist.

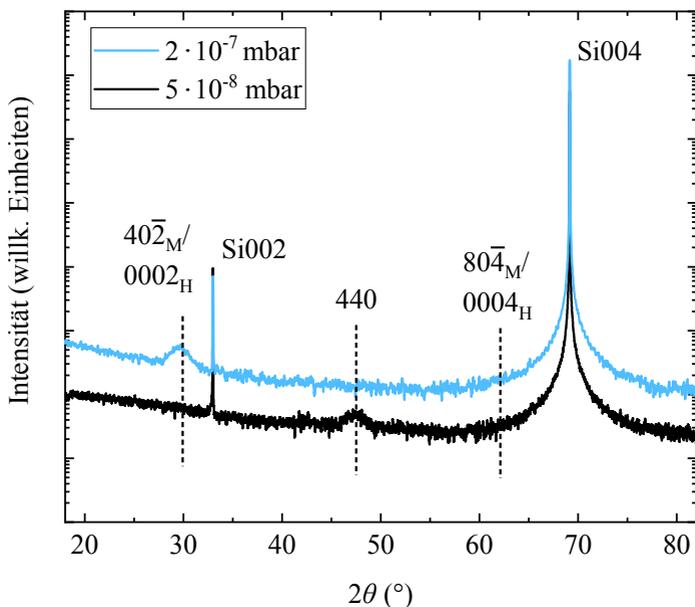


Abbildung 5.5: HRXRD-Messung in symmetrischer $2\theta/\omega$ -Geometrie der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen mit ($2 \cdot 10^{-7}$ mbar) und ohne zusätzlichen Sauerstoff ($5 \cdot 10^{-8}$ mbar).

Für die Bestimmung der Kristallstruktur und Orientierung der Gd_2O_3 -Schichten wurden zunächst HRXRD-Messungen durchgeführt. Auf Grundlage bekannter Daten für Gitterkonstanten und Atompositionen unterschiedlicher Kristallstrukturen [118, 119], werden die beobachteten Reflexe mit Hilfe der Software Vesta identifiziert [120]. Neben den Substratreflexen sind nur einige schwache zusätzliche Reflexe in den Diffraktogrammen in Abbildung 5.5 zu erkennen. Die Verstärkung des verbotenen Si(002)-Reflexes und die Schulter auf der linken Seite kann durch das Phänomen der Umweganregung in Silizium begründet werden [121]. Dieser Effekt entsteht durch Mehrfachreflexionen im Siliziumkristall und tritt in bestimmten azimutalen Orientierungen des Substrates auf. Intensität aufgrund von Mehrfachreflexionen kann auftreten, wenn die Laue-Bedingung für mindestens drei unterschiedliche Netzebenen zur gleichen Zeit erfüllt ist [122, 123].

Eine klare Unterscheidung zwischen der hexagonalen und monoklinen Kristallstruktur ist mit der symmetrischen $2\theta/\omega$ -Messung nicht möglich. Die Anordnung der Atome in der monoklinen und hexagonalen Kristallstruktur unterscheidet sich jedoch deutlich in azimuthaler Richtung, d. h. senkrecht zur (0001)- oder $(20\bar{1})$ -Orientierung. Deshalb könnte die Untersuchung von asymmetrischen Reflexen Informationen über die reale Struktur geben. Jedoch hat sich bei den Untersuchungen im Bereich des hexagonalen asymmetrischen Reflexes $10\bar{1}1_H$ bzw. der äquivalenten monoklinen Reflexe keine Intensität gezeigt [48].

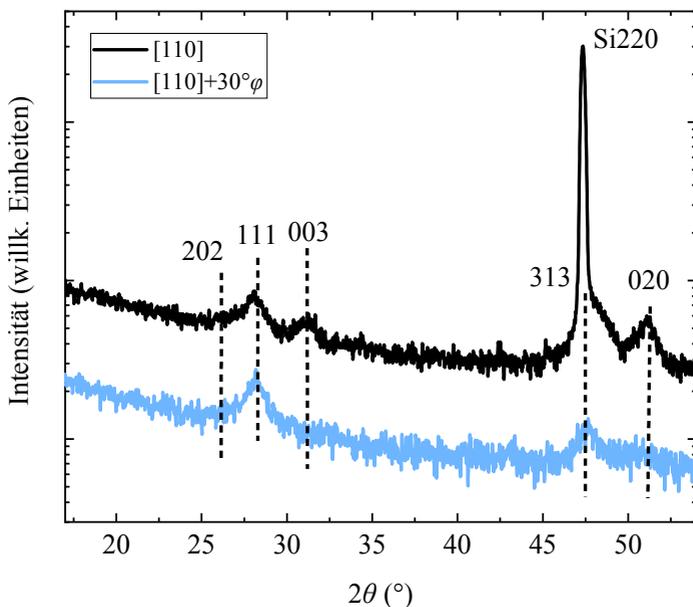


Abbildung 5.7: GIXRD-Messungen der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250°C und zusätzlichem Sauerstoff mit $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar in $[110]$ -Richtung und 30° zur $[110]$ -Richtung des Substrates gedreht. Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Werte der Reflexpositionen für Volumenmaterial, die zu den unterschiedlichen Netzebenen der monoklinen Phase gehören.

Eine andere Vorgehensweise, um die Kristallstruktur der Gd_2O_3 -Schicht aufzuklären, kann die Untersuchung der Beugung an senkrecht zur Oberfläche liegenden (in-plane) Netzebenen mit GIXRD-Messungen sein. Mit GIXRD-Messungen können aufgrund der hohen Oberflächensensitivität höhere Intensitäten der Schichtreflexe erwartet werden. In Abbildung 5.6 ist eine Projektion der Reflexe der Netzebenen dargestellt, die senkrecht (oder ungefähr senkrecht wegen der Reflexverbreiterung) zur $(20\bar{1})$ - und (0001) -Richtung der monoklinen und hexagonalen Struktur von Gd_2O_3 sind.

Die GIXRD-Messungen (Abb. 5.7) wurden in $[110]$ -Richtung des Substrates aufgenommen. Neben dem starken $\text{Si}(220)$ -Reflex des Substrates sind einige andere Reflexe zu beobachten. Die Reflexe können den monoklinen (202) , (111) , (313) und (020) Netzebenen zugeordnet werden, was das Auftreten der monoklinen Kristallstruktur bestätigt. Auffallend ist, dass sich die Reflexe der unterschiedlichen Netzebenen in einer Kristallrichtung zeigen, was durch die Existenz unterschiedlicher Domänen begründet sein kann. In Abbildung 5.6 ist gezeigt, dass die Reflexe der unterschiedlichen Netzebenen ungefähr im Abstand einer azimutalen Drehung von 30° auftreten. Das Auftreten aller in Abbildung 5.6 gezeigten Reflexe in einer in-plane Richtung deutet auf die Existenz von sechs rotationssymmetrischen Domänen in der Schicht hin. Der Reflex bei $2\theta \approx 31^\circ$ kann hier jedoch nicht den monoklinen Netzebenen zugeordnet werden, die senkrecht zur $(20\bar{1})$ -Orientierung sind. Dieser Reflex könnte von den (003) -Netzebenen hervorgerufen werden, was durch einen kleinen Anteil anders orientierter Domänen zustande kommen könnte. Die untere Kurve in Abbildung 5.7 zeigt eine GIXRD-Messung in 30° zur $[110]$ -Richtung des Substrates in azimutaler Richtung gedreht, was später diskutiert wird.

Die in-plane Struktur wurde weiter mit azimutalen φ -Scans in der GIXRD-Konfiguration (Abb. 5.8) untersucht, um die Kristallsymmetrie, die Anzahl und die Orientierung der unterschiedlichen Domänen zueinander zu bestimmen. Zunächst wurde die Probe auf den 020 -Reflex in der $[110]$ -Richtung ausgerichtet und um den azimutalen Winkel φ gedreht, während die Intensität aufgezeichnet wurde. In der Messung zeigen sich Reflexe im Abstand von ca. 90° [Abb. 5.8 (a)], was ein Hinweis auf eine Vierfachsymmetrie der Schicht und einer Orientierung der (020) Netzebenen parallel zu den $[110]$ -Richtungen des Substrates ist. Eine einkristalline, monokline Schicht sollte jedoch nur Reflexe im Abstand von 180° aufgrund der Zweifachsymmetrie der (020) -Ebenen aufweisen (vgl. Abb. 5.6). Eine Erklärung hierfür

wäre ein Wachstum der Schicht in zwei zueinander senkrechten Domänen. Dieses Ergebnis stimmt jedoch nicht mit den Ergebnissen der GIXRD-Messungen überein. Deshalb wurde ein weiterer φ -Scan um dem 111-Reflex durchgeführt, der einen Reflex alle 30° mit unterschiedlichen Intensitäten zeigt [Abb. 5.8 (b)], was mit den Annahmen aus der GIXRD-Messung (Abb. 5.7, obere Kurve) übereinstimmt. Die höchste Intensität tritt bei 30° bzw. 60° zur $[110]$ -Richtung des Substrates gedreht auf, was den mit den (020) -Netzebenen zu den $[110]$ -Richtungen des Substrates orientierten Domänen zugeordnet werden kann.

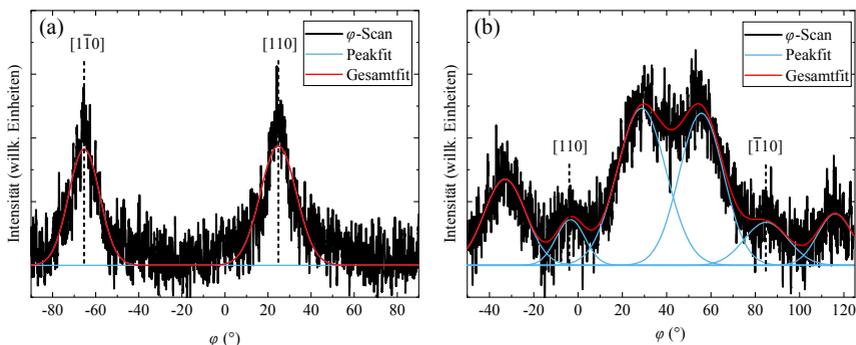


Abbildung 5.8: φ -Scans in der GIXRD-Konfiguration um (a) den 020-Reflex und (b) den 111-Reflex der monoklinen Gd_2O_3 -Schicht.

Für die Bestimmung der Ursache des Reflexes bei $2\theta \approx 31^\circ$ (Abb. 5.7) wurde ein weiterer φ -Scan analog zu den Messungen aus Abbildung 5.8 durchgeführt (hier nicht gezeigt), der Reflexe im Abstand von 90° zeigt. Diese Vierfachsymmetrie kann nur durch eine monokline Struktur mit zwei zueinander senkrechten Domänen erklärt werden. Die Gd_2O_3 -Schicht besteht demnach aus weiteren Domänen mit einer anderen Orientierung, die nicht in der symmetrischen $2\theta/\omega$ -Messung erkennbar sind.

Für die finale Bestimmung der Kristallstruktur wurde eine weitere GIXRD-Messung mit um 30° gedrehten φ -Winkel zur $[110]$ -Richtung des Substrates durchgeführt (Abb. 5.7, untere Kurve). In diesem Fall sind nur die Reflexe der monoklinen Netzebenen (313) und (111) klar zu erkennen.

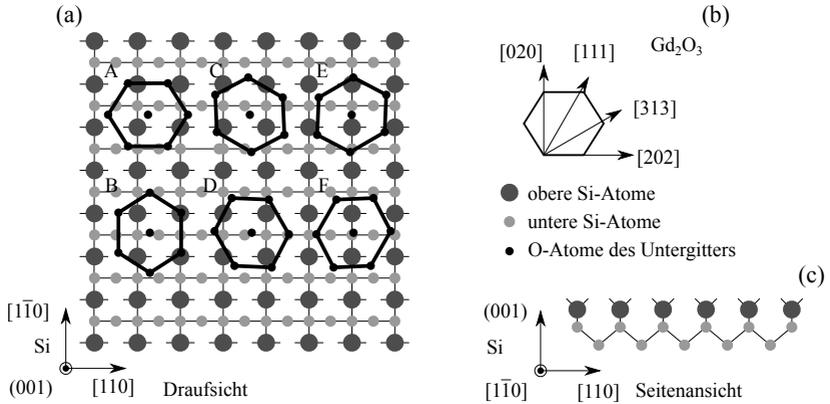


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung (a) der Draufsicht der unterschiedlich orientierten Domänen der monoklinen Gd_2O_3 -Schicht gewachsen auf $\text{Si}(001)$, (b) der Kristallrichtungen in den einzelnen Domänen und (c) Seitenansicht der Si-Oberfläche.

Domäne	Epitaxiebeziehung
A	$\text{Gd}_2\text{O}_3(20\bar{1})[010] \parallel \text{Si}(001)[1\bar{1}0]$
B	$\text{Gd}_2\text{O}_3(20\bar{1})[010] \parallel \text{Si}(001)[110]$
C	$\text{Gd}_2\text{O}_3(20\bar{1})[111] \parallel \text{Si}(001)[1\bar{1}0]$
D	$\text{Gd}_2\text{O}_3(20\bar{1})[313] \parallel \text{Si}(001)[1\bar{1}0]$
E	$\text{Gd}_2\text{O}_3(20\bar{1})[313] \parallel \text{Si}(001)[110]$
F	$\text{Gd}_2\text{O}_3(20\bar{1})[111] \parallel \text{Si}(001)[110]$

Tabelle 1: Epitaxiebeziehung der unterschiedlichen Domänen der monoklinen Gd_2O_3 -Schicht gewachsen auf $\text{Si}(001)$ -Substraten.

Auf Grundlage der vorangegangenen Untersuchungen wird deutlich, dass die Gd_2O_3 -Schicht aus einer monoklinen Kristallstruktur mit $(20\bar{1})$ -Orientierung besteht. Die monokline Struktur besteht größtenteils aus sechs rotations-symmetrischen Domänen mit einer Verdrehung von ca. 30° zueinander. Die unterschiedlichen Domänen treten mit unterschiedlichem Anteil (unter-

schiedlicher Intensität) auf. Hierbei zeigt sich, dass zwei senkrechte mit den (020)-Ebenen in Richtung der [110]-Richtungen des Substrates orientierten Domänen mit einer höheren Häufigkeit auftreten (A- und B-Domänen in Abb. 5.9). Die unterschiedlichen Domänen und die Orientierungen zum Siliziumsubstrat sind in Abbildung 5.9 dargestellt und in Tabelle 1 zusammengefasst.

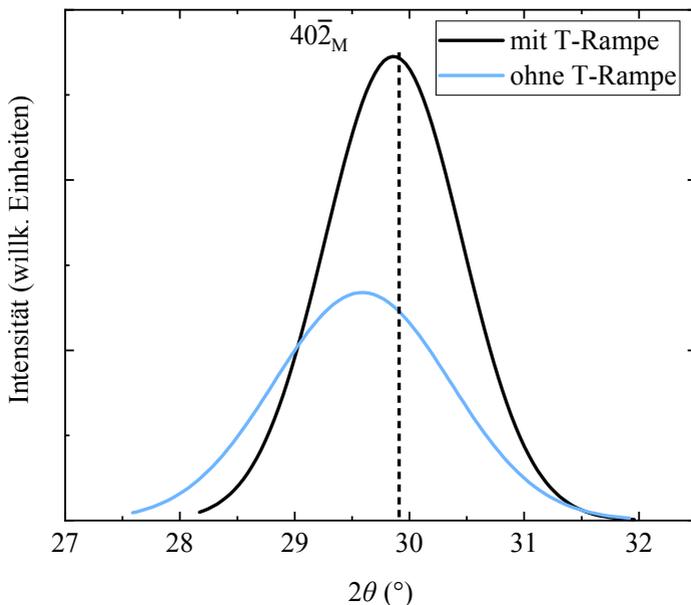


Abbildung 5.10: Angenäherte Intensitätsmaxima des $40\bar{2}$ -Reflexes der symmetrischen $2\theta/\omega$ -Messungen der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen mit und ohne Temperaturrampe.

Des Weiteren wurde der Einfluss einer Temperaturrampe von 250°C bis 650°C während des Wachstums auf die Kristallstruktur und Orientierung untersucht. Die Abbildung zeigt die angenäherten Intensitätsmaxima des $40\bar{2}$ -Reflexes der Gd_2O_3 -Schichten mit und ohne Temperaturrampe im Vergleich (Abb. 5.10). Verglichen mit dem Wachstum ohne Temperaturrampe zeigt sich bei der symmetrischen $2\theta/\omega$ -Messung der gleiche Reflex. Dies deutet darauf hin, dass die Temperaturrampe keinen Einfluss

auf die allgemeine Kristallstruktur und Orientierung hat. Das Maximum des $40\bar{2}$ -Reflexes ist jedoch etwas hin zu höheren 2θ -Werten verschoben (Abb. 5.10), was einer Verschiebung hin zu dem erwarteten Volumenwert entspricht ($2\theta \approx 29,9^\circ$). Eine Verschiebung zu höheren 2θ -Werten könnte daher auf eine Relaxation in einer teilweise zugverspannten Schicht aufgrund des erhöhten Temperaturbudgets hindeuten. Eine andere Ursache für diesen Effekt könnte der Unterschied in den Schichtdicken sein. Die gewachsene Schicht ohne Temperaturrampe hat eine niedrigere Schichtdicke als die Schicht gewachsen mit Temperaturrampe. Allgemein ist bekannt, dass aufgrund der Gitterfehlانpassung Schichten zunächst verspannt bzw. pseudomorph aufwachsen und mit steigender Schichtdicke relaxieren, was hier auch der Fall sein könnte.

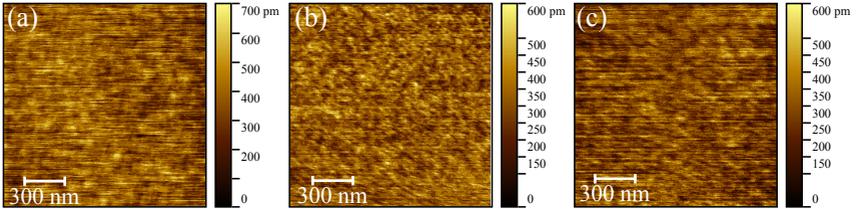


Abbildung 5.11: AFM-Aufnahmen der Gd_2O_3 -Schichten (a) Wachstum bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $5 \cdot 10^{-8}$ mbar ohne zusätzlichen Sauerstoff (b) Wachstum bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar (c) Wachstum mit Temperaturrampe von $250\text{ }^\circ\text{C}$ bis $650\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Im Weiteren wurde die Oberflächenmorphologie der Gd_2O_3 -Schichten mit AFM-Untersuchungen untersucht, deren Ergebnisse in Abbildung 5.11 dargestellt sind. Alle AFM-Aufnahmen zeigen eine sehr ähnliche Oberflächenstruktur, bestehend aus kleinen kugelförmigen Partikeln an der Oberfläche mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern. Der Sauerstoffpartialdruck scheint demnach fast keinen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ mit und ohne Temperaturrampe zu haben. Die RMS (engl. root mean square)-Rauigkeit liegt im Bereich von $0,1\text{ nm}$, was sehr gering ist.

Als nächstes wurde der Einfluss einer (2×1) -Rekonstruktion der Oberfläche auf das Wachstum der Gd_2O_3 -Schichten untersucht. Die Untersuchungen decken sich mit den vorangegangenen Untersuchungen, weshalb die An-

nahme getroffen werden kann, dass die Oberflächenrekonstruktion keinen Einfluss auf die sich ausbildende Kristallstruktur hat. Die Mobilität der Atome an der Oberfläche und andere kinetische Faktoren scheinen maßgeblich für die Bildung der unterschiedlichen Kristallstrukturen zu sein, was im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

Einfluss der Schichtdicke

Des Weiteren wurde der Einfluss der Schichtdicke auf die Kristallstruktur untersucht. Hierzu wurden Gd_2O_3 -Schichten unterschiedlicher Dicke im Bereich von 7 - 22 nm bei 250 °C und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar auf (2x1)-rekonstruierten Si(001)-Substraten gewachsen. Die Kristallstruktur und Orientierung wurde mit HRXRD-Messungen untersucht. Alle Schichten zeigen neben den Substratreflexen einen Reflex bei $2\theta \approx 30^\circ$, der dem $40\bar{2}$ -Reflex der monoklinen Kristallstruktur zugeordnet werden kann. Die monokline Struktur wurde durch GIXRD-Messungen bestätigt. Das Intensitätsmaximum des $40\bar{2}$ -Reflexes zeigt eine Verschiebung von kleinen Schichtdicken zu höheren 2θ -Werten mit steigender Schichtdicke hin zum Volumenwert [Abb. 5.12 (a)]. Diese Verschiebung deutet auf eine Relaxation der Schicht mit steigender Schichtdicke hin. In der Abbildung 5.12 (b) ist verdeutlicht, dass ab einer bestimmten Schichtdicke keine weitere Verschiebung des $40\bar{2}$ -Reflexes zu erkennen ist. Dieses Phänomen kann mit dem Auftreten einer Zugspannung in den dünneren Schichten erklärt werden, die beim weiteren Wachstum abgebaut wird. Auf Grundlage der Elastizitätstheorie (vgl. Abschnitt 2.3) sollte demnach in-plane eine Druckspannung auftreten, wenn die Schicht in out-of-plane Richtung zugverspannt ist.

Zur Überprüfung der Annahme des Auftretens einer Druckspannung in in-plane Richtung wurden GIXRD-Messungen der Gd_2O_3 -Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken durchgeführt [Abb. 5.13 (a)]. Alle Schichten zeigen nur monokline Reflexe, was das Auftreten der monoklinen Phase bestätigt. In Abbildung 5.13 (b) sind die angenäherten Intensitätsmaxima der monoklinen 111-Reflexe dargestellt. Die Reflexe zeigen nicht den erwarteten umgedrehten Trend der Annäherung des Intensitätsmaximums von höheren 2θ -Werten hin zum Volumenwert mit steigender Schichtdicke. Die Maxima befinden sich eher bei niedrigeren 2θ -Werten und kein klarer Trend in Abhängigkeit von der Schichtdicke ist zu beobachten. Die Untersuchung des 020-Reflexes zeigt ein ähnliches Verhalten (hier nicht dargestellt).

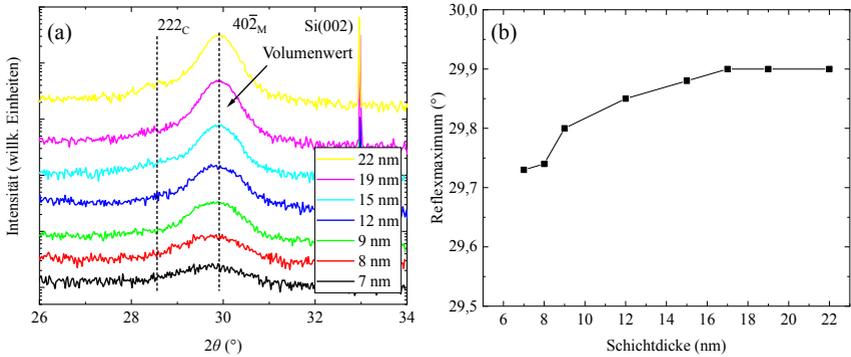


Abbildung 5.12: (a) Symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen der Gd_2O_3 -Schichten unterschiedlicher Schichtdicke im Bereich des $40\bar{2}$ -Reflexes und (b) Position des $40\bar{2}$ -Reflexmaximums gegenüber der Schichtdicke.

Die bisherigen Untersuchungen der monoklinen Phase des Gd_2O_3 in diesem Abschnitt haben gezeigt, dass die Schichten aus rotationssymmetrischen Domänen bestehen. Deshalb lässt sich vermuten, dass wegen der vorhandenen Domänengrenzen in verschiedenen Orientierungen der erwartete Effekt auf die Netzebenenabstände gemittelt wird.

Ferner zeigt sich bei den dickenabhängigen XRD-Messungen in Abbildung 5.12 (a) für Schichten dicker als 9 nm eine ausgeprägte Schulter neben den $40\bar{2}$ -Reflexen hin zu niedrigeren 2θ -Werten. Diese Schulter kann einem weiteren Reflex bei $2\theta \approx 28,5^\circ$ zugeordnet werden, der zu den (222)-Netzebenen der kubischen Phase von Gd_2O_3 gehört. Dieses Verhalten impliziert, dass während des fortgeschrittenen Wachstumsprozesses einige kleine kristalline Körner mit einer kubischen Struktur und einer (111)-Orientierung zusätzlich ausgebildet werden. Das ist aufgrund der Ähnlichkeit des kristallinen Aufbaus in der kubischen (111)- und der monoklinen ($20\bar{1}$)-Orientierung nicht überraschend [125]. Die Transformation von der monoklinen zur kubischen Phase kann durch einen durch Sauerstoffvakancen getriebenen Prozess beschrieben werden, wobei nur eine kristallographische Scherung und eine kleine Verzerrung nötig ist. Von der Koexistenz dieser beiden Phasen wird auch in der Literatur berichtet [49, 53].

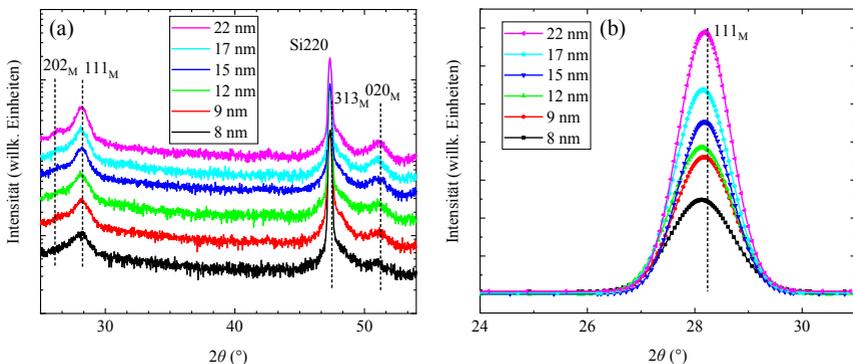


Abbildung 5.13: (a) GIXRD-Messungen der Gd_2O_3 -Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke und (b) mit einer Gaußfunktion angenäherte Intensitätsmaxima der 111-Reflexe der monoklinen Struktur der Gd_2O_3 -Schichten.

Für die weitere Untersuchung der Schicht- und Kristallstruktur wurden HRTEM-Aufnahmen durchgeführt, die in Abbildung 5.14 dargestellt sind. Ein Stapel aus zwei Schichten mit unterschiedlichem Kontrast ist zwischen dem Silizium und Platin-Kontaktmaterial zu erkennen [Abb. 5.14 (a)]. Die Schicht auf dem Silizium mit einer Schichtdicke von ca. 2 nm zeigt keine regelmäßige Anordnung von Atomreihen, was auf eine quasi-amorphe Struktur der Schicht hinweist. Auf dieser quasi-amorphen Schicht zeigt sich eine regelmäßige Anordnung von Atomreihen, was auf eine kristalline Struktur der Gd_2O_3 -Schicht hindeutet. Bei Betrachtung einer TEM-Querschnittsaufnahme mit höherer Auflösung ist erkennbar, dass die Schicht aus unterschiedlich orientierten Domänen getrennt durch Domänengrenzen besteht [Abb. 5.14 (b)]. Einige Domänengrenzen sind mit weißen Linien markiert. Die TEM-Aufnahme in der Draufsicht bestätigt die Existenz von unterschiedlichen Domänen [Abb. 5.14 (c)], in der unterschiedliche Domänengrenzen zu erkennen sind.

Die Untersuchungen mit RHEED unterstützen die Ergebnisse der TEM-Analyse, in der eine anfängliche Bildung einer amorphen Schicht mit einem anschließenden Wachstum von kristallinem Gd_2O_3 angenommen wurde (vgl. Abschnitt 5.1.1). Auch die XPS-Messungen zur Untersuchung des Schichtbildungsprozesses haben die Existenz einer Zwischenschicht vermutet lassen. Das Wachstum in unterschiedlichen Domänen ist ebenfalls in den GIXRD-Untersuchungen zu erkennen.

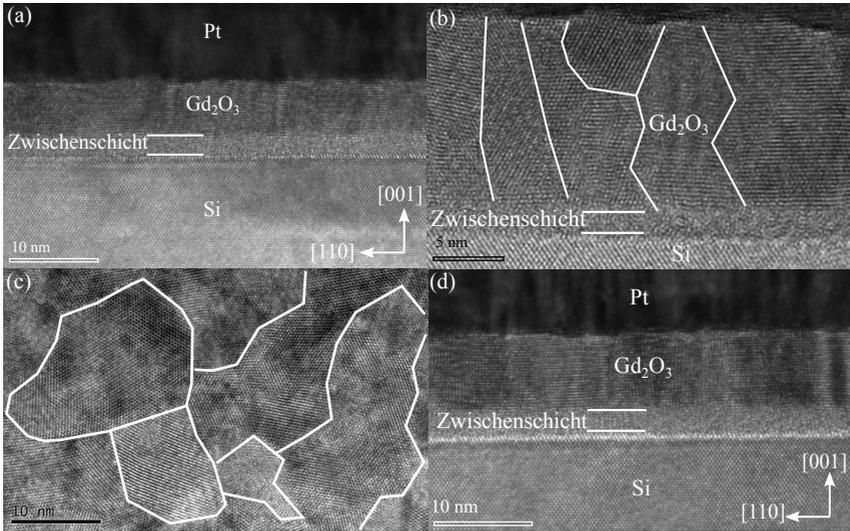


Abbildung 5.14: HRTEM-Aufnahmen von Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei 250°C und $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar: (a) Querschnittsaufnahme (engl. cross-section) einer 8 nm dicken Schicht, (b) Querschnittsaufnahme einer 15 nm dicken Schicht mit höherer Auflösung, (c) Draufsicht (engl. plan-view) der 15 nm dicken Schicht. (d) Querschnittsaufnahme einer Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 400°C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die eingezeichneten weißen Linien zeigen Domänengrenzen.

Einfluss der Temperatur

Als weiterer wichtiger Parameter wurde der Einfluss der Temperatur auf das Wachstumsverhalten untersucht. Eine Erhöhung der Temperatur könnte aufgrund der erhöhten Mobilität der Adatome auf die Perfektion der sich ausbildenden Kristallstruktur verbessern und so auch die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften verbessern. Bei einer Wachstumstemperatur im Bereich von 600°C ist jedoch immer die bekannte kubische Struktur von Gd_2O_3 zu erwarten [44].

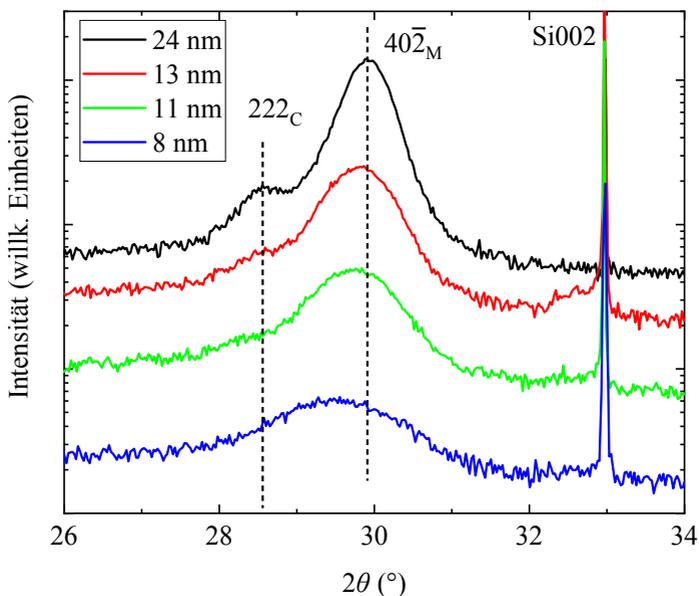


Abbildung 5.15: Symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen von Gd_2O_3 -Schichten unterschiedlicher Schichtdicke gewachsen bei 400°C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Deshalb wurde eine Wachstumstemperatur von 400°C gewählt und überprüft, ob sich die monokline Kristallstruktur in diesem Temperaturbereich weiterhin ausbilden kann. Bei dieser Temperatur und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar wurden Gd_2O_3 -Schichten mit unterschiedlicher Dicke gewachsen und XRD-Untersuchungen durchgeführt. Es zeigt sich ein sehr ähnliches Bild im Vergleich zu den Schichten gewachsen bei 250°C , wobei neben den Substratreflexen nur ein breiter Reflex bei $2\theta \approx 30^\circ$ in der Messung zu erkennen ist. Dieser Reflex kann auch hier dem $40\bar{2}$ -Reflex der monoklinen Kristallstruktur zugeordnet werden, was auf eine monokline Struktur mit einer $(20\bar{1})$ -Orientierung der Schichten hindeutet. In Abbildung 5.15 sind die symmetrischen $2\theta/\omega$ -Messungen der Gd_2O_3 -Schichten im Bereich des $40\bar{2}$ -Reflexes dargestellt. Es zeigt sich eine Verschiebung des Maximums des $40\bar{2}$ -Reflexes hin zum Volumenwert ($2\theta \approx 29,9^\circ$) mit zunehmender Schichtdicke. Diese Verschiebung deutet wie bei den Schichten gewachsen bei 250°C

°C auf eine Druckspannung in dünneren Schichten hin, die mit Zunahme der Schichtdicke abgebaut wird. Mit steigender Schichtdicke ist außerdem eine Schulter bei niedrigeren 2θ -Werten immer deutlicher zu erkennen, was auf die Präsenz eines überlagerten Reflexes hinweist. Dieser Reflex kann den (222)-Netzebenen der kubischen Struktur von Gd_2O_3 zugeordnet werden, was auf einen gewissen kubischen Anteil mit einer (111)-Orientierung bei dickeren Schichten hindeutet und mit den Untersuchungen an den Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei 250 °C übereinstimmt.

TEM-Untersuchungen zeigen eine analoge Struktur im Vergleich zu den Schichten gewachsen bei 250 °C bestehend aus einer ca. 2 nm dicken quasi-amorphen Zwischenschicht, auf der sich eine kristalline Struktur mit unterschiedlichen sichtbaren Domänen befindet [Abb. 5.14 (d)].

Die Untersuchungen des Einflusses der Wachstumstemperatur zeigen, dass sich die kristalline Struktur und der Schichtaufbau der Gd_2O_3 -Schichten bei den Temperaturen 250 °C und 400 °C kaum unterscheiden.

5.1.3 Elektronische Bandstruktur

Die elektronische Bandstruktur ist hilfreich für das Verständnis elektronischer Prozesse in Heterostrukturen und kann mit XPS-Messungen abgeschätzt werden. Hierzu zählen die Bandlücke des Isolators (Gd_2O_3) und die Anordnung der Bänder zu Silizium. Die Bandlücke kann über das Verlustenergiespektrum des O1s-Peaks abgeschätzt werden [126], was sich wie folgt erklären lässt:

Bei der photoelektrischen Anregung von Bindungselektronen können die herausgelösten Elektronen beim Austreten aus der Schicht Energieverluste durch inelastische Streuung erfahren. Diese Energieverluste können durch kollektive Oszillationen von Elektronen im Valenzband verursacht werden, die auch als Plasmonen bezeichnet werden [127]. Diese Plasmonen zeigen sich als breiter Peak, der um die Plasmonenenergie in Richtung höherer Bindungsenergien (niedriger kinetischer Energien) verschoben ist [126]. Des Weiteren sind Ein-Partikel-Anregungen aufgrund von Band-zu-Band-Übergängen ein weiterer Verlustmechanismus, wobei der Energieverlust $\Delta E_{\text{sp}} = E_f - E_i$ durch den Endzustand E_f und Ausgangszustand E_i der angeregten Elektronen bestimmt wird [128, 129]. Bei diesem Mechanismus werden Elektronen von einem Zustand unterhalb des Fermi-Niveaus in einen Zustand oberhalb angeregt, was bei einem Isolator der Anregung vom Valenz- in das Leitungsband entspricht [128]. Daher stimmt die un-

tere Grenze der inelastischen Verlustenergie nahezu mit der Energie der Bandlücke E_g überein. Die Energie der Bandlücke hängt so direkt mit dem Beginn des Energieverlustspektrums zusammen [126].

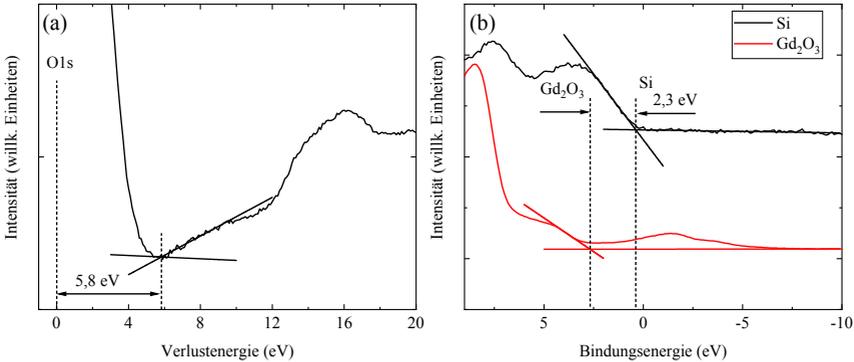


Abbildung 5.16: XPS-Untersuchungen zur Bandstruktur der monoklinen Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. (a) O1s Verlustenergiespektrum zur Bestimmung der Bandlücke und (b) XPS-Messungen der Fermi-Kante von Si und Gd_2O_3 zur Bestimmung des Valenzbandoffsets.

Die Bandlücke kann abgeschätzt werden, indem eine Gerade an den Bereich in der noch keine Anregung der Elektronen stattfindet und eine Gerade die den Anstieg der Intensität durch gestreute Elektronen beschreibt. Der Abstand zwischen dem Schnittpunkt der beiden Geraden und dem Maximum des O1s-Peaks entspricht der Bandlücke. Die Abbildung 5.16 (a) zeigt das Verlustspektrum des O1s-Peaks aufgenommen nach dem Wachstum einer 11 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Aus dem Spektrum kann nach der oben genannten Methode eine Bandlücke der Gd_2O_3 -Schicht von $E_g \approx 5,8$ eV bestimmt werden. Ein ähnlicher Wert für die Bandlücke wurde für kubisches Gd_2O_3 berichtet, der zu $E_g \approx 5,9$ eV abgeschätzt wurde [130, 131]. Mishra et al. berichten von einer Bandlücke von $E_g \approx 5,8$ eV von polykristallinem monoklinem Gd_2O_3 , was mit dem hier abgeschätzten Wert übereinstimmt [132].

Die Anordnung der Bänder des Siliziums in Kontakt mit den Gd_2O_3 -Schichten kann mit der Abschätzung des Valenzbandoffsets ΔE_V ermittelt

werden. Dafür können XPS-Messungen im Bereich der Bindungsenergien der kernnahen Elektronen (engl. core level, CL) und des Valenzbandmaximums an den Gd_2O_3 -Schichten und der Si-Oberfläche durchgeführt werden. Der Valenzbandoffset ΔE_V kann mit Hilfe der Methode nach Kraut et al. [133] aus der Gleichung 34 bestimmt werden.

$$\Delta E_V = \left(E_{\text{CL}}^{\text{Gd}_2\text{O}_3} - E_{\text{V}}^{\text{Gd}_2\text{O}_3} \right) - \left(E_{\text{CL}}^{\text{Si}} - E_{\text{V}}^{\text{Si}} \right) - \Delta E_{\text{CL}} \quad (34)$$

Hierbei sind $\left(E_{\text{CL}}^{\text{Gd}_2\text{O}_3} - E_{\text{V}}^{\text{Gd}_2\text{O}_3} \right)$ und $\left(E_{\text{CL}}^{\text{Si}} - E_{\text{V}}^{\text{Si}} \right)$ die Bindungsenergie-differenzen der kernnahen Elektronen und Valenzbandmaximum für Gd_2O_3 und Si. ΔE_{CL} beschreibt die Differenz der Bindungsenergien der kernnahen Elektronen von Schicht und Substrat, die an der $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Grenzfläche beobachtet wird [134]. Die Valenzbandkanten werden jeweils mit einer Gerade linear angenähert und der Schnittpunkt mit der Basislinie bestimmt [135]. Die Differenz dieser beiden Schnittpunkte ergibt dann eine Abschätzung des Valenzbandoffsets zwischen dem Silizium und der Gd_2O_3 -Schicht. In Abbildung 5.16 (b) sind die XPS-Messungen der Valenzbandkanten und die linearen Näherungsgeraden gezeigt.

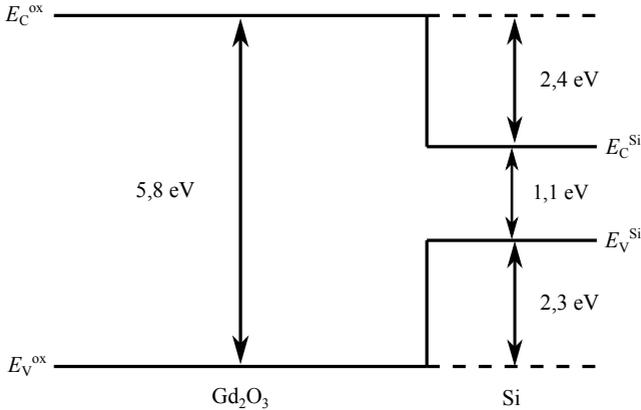


Abbildung 5.17: Bandstruktur der $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Heterostruktur abgeschätzt auf Grundlage von XPS-Messungen an einer Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Der Valenzbandoffset kann zu einem Wert von $\Delta E_V \approx 2,3$ eV ermittelt werden. Aus dem Valenzbandoffset und der Bandlücke von Silizium ($E_g \approx 1,1$ eV) kann außerdem der Leitungsbandoffset zum Gd_2O_3 berechnet werden, der sich zu 2,4 eV ergibt. In Abbildung 5.17 ist die Bandstruktur der Gd_2O_3/Si -Heterostruktur schematisch dargestellt. Aus den Untersuchungen resultiert eine nahezu symmetrische Bandanordnung.

Für kubisches Gd_2O_3 wurde von Valenzbandoffsets zu Silizium im Bereich von $\Delta E_V = 2,2 - 2,8$ eV berichtet [130, 131, 134], in dem sich auch der bestimmte Wert von 2,4 eV aus dieser Arbeit befindet.

Insgesamt zeigt sich, dass sich die Bandstruktur für die in der Arbeit untersuchten Gd_2O_3 -Schichten kaum von den bisherigen Untersuchungen zu kubischem Gd_2O_3 unterscheidet.

5.1.4 Physikalische Betrachtung der Ausbildung unterschiedlicher Kristallstrukturen

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse aus dem Abschnitt 5.1.2 hinsichtlich der Ausbildung unterschiedlicher Kristallstrukturen diskutiert. Die Kristallstruktur der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen auf Si(001) zeigt in Abhängigkeit von den verwendeten Wachstumsparametern (T und p_{O_2}) eine deutliche Veränderung. Die Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei 250 °C ohne zusätzlichen Sauerstoff kristallisieren in der kubischen Phase mit einer (110)-Orientierung, während bei der Zugabe von Sauerstoff die monokline Phase mit einer $(20\bar{1})$ -Orientierung ausgebildet wird. Dieses Verhalten kann anhand von thermodynamischen und kinetischen Effekten diskutiert und interpretiert werden.

Die Formierung unterschiedlicher Kristallstrukturen beim Wachstum von Gd_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur könnte spannungsinduziert sein [136]. Eine Spannung kann entweder durch eine Gitterfehl-anpassung oder durch den Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten in eine epitaktische Schicht induziert werden. Die Verzerrung aufgrund der Gitterfehl-anpassung ε_{mf} und die daraus resultierende Spannung σ_{mf} zwischen Gd_2O_3 und Si können mit Hilfe der Formeln 8 und 9 aus Kapitel 2.3 bestimmt werden. Hier wird für die Gitterkonstante von Gd_2O_3 $a_1 = a_{Gd_2O_3} = 1,0811$ nm [40] und für Silizium $a_s = 2a_{Si} = 1,0862$ nm [41], für das Schermodul $G_{Gd_2O_3} = 57$ GPa [137] und das Poisson-verhältnis $\nu_{Gd_2O_3} = 0,28$ [137] angenommen. Die Verzerrung aufgrund der Gitterfehl-anpassung von Gd_2O_3 und Si(001) ergibt sich bei 300 K

zu $\varepsilon_{\text{mf}} \approx -0,47\%$ und die Spannung zu $\sigma_{\text{mf}} \approx -0,95$ GPa. Der Beitrag der thermischen Komponente kann mit der thermischen Verzerrung ε_{T} mit der Formel 11 bestimmt werden und über die Formel 9 in eine Spannung umgerechnet werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient für Gd_2O_3 beträgt $\alpha_l(T) = \alpha_{\text{Gd}_2\text{O}_3}(T) = 7,77 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [138] und für Silizium $\alpha_s(T) = \alpha_{\text{Si}}(T) = (2,7 + 0,0026T) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [41]. Mit der Temperaturdifferenz von Wachstums- und Raumtemperatur $\Delta T = 230 \text{ K}$ ergibt sich für Gd_2O_3 eine thermische Verzerrung von $\varepsilon_{\text{T}} \approx 0,1\%$, woraus eine thermische Spannung von $\sigma_{\text{T}} = 0,2$ GPa resultiert.

Die Werte für die Spannung aufgrund der Gitterfehlpassung und der thermischen Spannung sind jedoch um einiges kleiner als die Spannung, die nötig wäre, um eine Phasentransformation in Gd_2O_3 auszulösen. Zhang et al. berichten über eine Phasentransformation von der kubischen in die monoklinen Phase von Gd_2O_3 von über 7 GPa bei 520 K [39].

Die Ausbildung unterschiedlicher Kristallphasen in Abhängigkeit der Wachstumsbedingungen könnte auch durch thermodynamische Überlegungen erklärt werden. Epitaktisches Schichtwachstum kann im Wesentlichen durch die Bildung von Keimen (kritischer Keim), das Heranwachsen zu stabilen Inseln und die weitere Koaleszenz zu einer Schicht erklärt werden. Die kritische Keimgröße r_c ist beeinflusst durch die Oberflächenenergie γ und der Änderung der freien Gibbs-Energie pro Einheitsvolumen ΔG_{V} gemäß der Formel 35 [139].

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_{\text{V}}} \quad (35)$$

Die Änderung der freien Gibbs-Energie pro Einheitsvolumen hängt von dem Partialdruck p , der bei der Epitaxie durch den Dampfdruck der Gasphase beschrieben wird, und dem Sättigungsdampfdruck p_0 ab. In Gleichung 36 ist der Zusammenhang dargestellt, wobei V_e das Einheitsvolumen und S die Übersättigung beschreibt [139].

$$\Delta G_{\text{V}} = -\frac{k_{\text{B}}T}{V_e} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{kT}{V_e} \ln(1 + S) \quad (36)$$

Die Übersättigung hängt maßgeblich vom Dampfdruck der Gasphase p und der Temperatur T , die den Sättigungsdampfdruck p_0 beeinflusst, ab. Deshalb ist bei konstantem p die kritische Keimgröße klein bei niedrigen Temperaturen und groß bei hohen Temperaturen. Eine Änderung im Sauerstoffpartialdruck resultiert in einem ähnlichen Trend, bei dem die kritische

Keimgröße bei hohem Sauerstoffpartialdruck (hoher Übersättigung) klein und bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck (niedriger Übersättigung) groß ist. Die Gleichung 37 zeigt die Dissoziation von festem Gd_2O_3 (engl. solid, s) in gasförmiges GdO (engl. gaseous, g) und O (g).



Ausgehend von den vorangegangenen Betrachtungen können die Ergebnisse der Wachstumsexperimente wie folgt interpretiert werden. Bei niedriger Temperatur und niedrigem p_{O_2} bildet sich die kubische Kristallstruktur des Gd_2O_3 aus. Ein Anstieg in p_{O_2} resultiert in der Ausbildung einer monoklinen Phase. In Bezug auf die Wachstumsbedingungen entspricht das einer kleinen kritischen Keimgröße für monoklines Gd_2O_3 und einer großen kritischen Keimgröße für kubisches Gd_2O_3 . Bei höheren Temperaturen, was einer niedrigeren Übersättigung entspricht und demnach einer großen kritischen Keimgröße, hat sich immer die kubische Struktur gezeigt. Eine Verringerung der kritischen Keimgröße führt dazu, dass aufgrund der ansteigenden Oberflächenspannung im Vergleich zum Volumen ein innerer Druck induziert wird. Ab einer bestimmten Größe kann der innere Druck so groß werden, dass die Ausbildung einer anderen Kristallstruktur begünstigt ist. Die Größe der kritischen Keime hat daher einen signifikanten Einfluss auf die Kristallstruktur. Der Zusammenhang zwischen der kritischen Keimgröße und der Kristallstruktur kann anhand eines thermodynamischen Ansatzes auf Grundlage des Gibbs-Thomson-Effektes diskutiert werden [140].

Für Gd_2O_3 wird experimentell gezeigt, dass eine Phasentransformation verursacht durch hohen Druck von kubischer zur hexagonalen und weiter zur monoklinen Phase induziert werden kann [39]. Zhang et al. berichten über das Auftreten der hexagonalen Phase bei Drücken über 10 GPa bei 520 K [39]. Nach der Reduktion des Drucks ändert sich die Kristallstruktur des Gd_2O_3 in die monokline Struktur. Das entspricht einem Übergang von fester zu einer anderen festen Phase in erster Ordnung, wobei die hexagonale Phase spontan in die monokline Phase übergeht, da nur eine kleine Verzerrung des Kristalls nötig ist [28]. Keine weitere Transformation in die kubische Phase bei weiterer Reduzierung des Drucks wurde beobachtet [39].

Für die Abschätzung des kritischen Keimradius für das Auftreten der monoklinen Phase in Gd_2O_3 , kann die Young-Laplace-Gleichung (Gl. 38) verwendet werden [141]. Diese Gleichung beschreibt den hydrostatischen Druck p_{int} eines Clusters. Dieser ist bestimmt durch den äußeren Druck p_{ext} ,

der Oberflächenenergie γ und den Keimdurchmesser d_c . Da das Wachstum bei UHV-Bedingungen stattfindet, kann p_{ext} vernachlässigt werden.

$$p_{\text{int}} = p_{\text{ext}} + \frac{4\gamma}{d_c} \quad (38)$$

In der Literatur findet man nur Werte für die Oberflächenenergie der hexagonalen Phase von Gd_2O_3 . Liao et al. berechneten die Oberflächenenergie für Gd- und O-terminierte Oberflächen als Funktion des chemischen Potentials des Sauerstoffes [142]. Für die Abschätzungen in dieser Arbeit wurde ein Mittelwert der Oberflächenenergie von $\gamma = 0,24 \text{ eV}\text{\AA}^{-2} \approx 3,85 \text{ Nm}^{-1}$ berücksichtigt.

Unter Annahme eines kritischen Druckes von 10 GPa und einer Oberflächenenergie von $3,85 \text{ Nm}^{-1}$ kann der kritische Keimdurchmesser für das Auftreten der hexagonalen Phase zu $d_c \approx 1,5 \text{ nm}$ abgeschätzt werden. Keime mit einem etwas größerem Durchmesser und einer entsprechend kleineren Spannung kristallisieren in der monoklinen Phase und sollten sich nach der Keimbildung und weiterem Inselwachstum nicht in die kubische Phase umwandeln [39]. Die Transformation in die monokline Phase sollte dann auftreten, wenn hexagonale Inseln weiter wachsen, bis sich die Spannung zu einem kritischen Wert reduziert. Nicolas et al. berichten von einem kritischen Durchmesser für Gd_2O_3 von etwa 3 nm, unter dem Wert die monokline Phase auftritt [143]. Für eine Partikelgröße von 3 nm würde nach der Gleichung 38 ein Druck von etwa 5 GPa wirken, was sich etwa in dem Bereich des Phasenübergangs von kubischer zu monokliner Phase befindet [39]. In Abbildung 5.18 ist die Ausbildung unterschiedlicher Kristallstrukturen in Abhängigkeit von der kritischen Keimgröße d_c schematisch dargestellt. Des Weiteren wird eine Transformation von der hexagonalen zur monoklinen Phase auch für das Wachstum von Gd_2O_3 auf GaN und SiC beobachtet [48, 144]. Auch für Gd_2O_3 -Nanopartikel wurde gezeigt, dass durch die Einwirkung von hohem Druck oder dem Wachstum bei niedrigen Temperaturen eine Phasentransformation von kubischer zur hexagonalen und weiter zur monoklinen induziert werden kann [145, 146]. Darüber hinaus ist eine druckinduzierte größenabhängige Phasentransformation auch für viele andere Materialien bekannt, wie Hf, ZrO, CdTe, CdS oder CdSe [147, 148, 149, 150, 151].

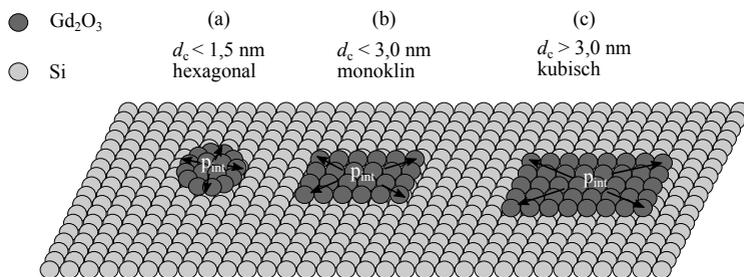


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung der Ausbildung unterschiedlicher Kristallphasen in Abhängigkeit von der kritischen Keimgröße d_c . (a) hexagonale Struktur, (b) monokline Struktur und (c) kubische Struktur.

Im Weiteren wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Temperatur während des Wachstums keinen Einfluss auf die Kristallstruktur hat. Die Kristallstruktur der anfänglich gebildeten Keime bleibt also thermisch stabil, auch während des weiteren Inselwachstums und der Koaleszenz. Dieses Verhalten impliziert eine hohe Aktivierungsbarriere für die Phasentransformation von monoklinem zu kubischem Gd_2O_3 . Eine mögliche Ursache hierfür könnte der Unterschied in der Koordination zwischen den Gadolinium- und Sauerstoffatomen in den unterschiedlichen Kristallstrukturen des Gd_2O_3 sein. In der kubischen Struktur von Gd_2O_3 sind die Gd-Atome von sechs, in der hexagonalen Struktur von sieben und in der monoklinen Struktur von gemischt sechs und sieben Sauerstoffatomen koordiniert [125]. Die kubische Struktur kann nur durch eine Entfernung von O-Atomen von einigen kubischen (222)-Netzebenen zur hexagonalen Phase transformiert werden [125]. Die Kristallstruktur der resultierenden Schicht wird demnach von den im Anfangsstadium des Wachstums gebildeten nicht-kubischen Inseln bestimmt. Die Grenzflächeneigenschaften im Kontakt mit Silizium scheinen hier nicht der entscheidende Faktor zu sein. Es wird demnach die thermodynamisch stabilste Oberfläche gebildet, die hier die $(20\bar{1})$ -Oberfläche der monoklinen Struktur zu sein scheint. Moellers et al. berichten über die Ausbildung der monoklinen Phase von Gd_2O_3 auf Si(111) mit einer $(20\bar{1})$ -Orientierung und dem Wachstum in sechs rotationssymmetrischen Domänen [51], was sehr ähnlich den in dieser Arbeit untersuchten Schichten ist. Diese Beobachtung unterstützt die

These, dass die Ausbildung der beobachteten monoklinen Kristallstruktur der Gd_2O_3 -Schichten nicht von der Substratorientierung beim Wachstum bei tiefen Temperaturen abhängt. Eine ähnliche Kristallstruktur ist auch für monoklines $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bekannt, wobei die $(20\bar{1})$ -Orientierung zu den stabilsten und am häufigsten vorkommenden Oberflächen zählt, was aus der geringen Oberflächenenergie heraus resultiert [152, 153].

Im Weiteren zeigen die Schichten eine Domänenstruktur, die auch durch die Gitterfehlanpassung zwischen Gd_2O_3 und Si begründet sein könnte. Nach Grundmann et al. sollte in einem heteroepitaktischen System bestehend aus einer monoklinen Schicht mit einer Zweifachsymmetrie und einem kubischen Si(001)-Substrat mit einer Vierfachsymmetrie auf der Oberfläche die Schicht nur in maximal zwei Domänen wachsen [154]. Im Gegensatz dazu wurden sechs Domänen beobachtet. Dies könnte aufgrund der Sechsfachsymmetrie ein Indikator für die Bildung einer hexagonalen Phase am Anfang des Wachstums bei tiefen Temperaturen sein. Für eine hexagonale Kristallstruktur ist beim Wachstum auf Si(001) die Ausbildung von zwei Domänen zu erwarten [154]. Eine Ausbildung von zwei Domänen beim Wachstum von einem Material mit hexagonaler Kristallstruktur auf Si(001) wurde bereits für Aluminiumnitrid (AlN) berichtet [155].

Die Transformation von der hexagonalen zur monoklinen Struktur von Gd_2O_3 kann durch eine Scherung und einer Verkippung von etwa 4° in Richtung der $[1\bar{1}00]$ -Richtung erklärt werden [124]. Eine Verkippung der hexagonalen Struktur in den unterschiedlichen äquivalenten Richtungen könnte zur Ausbildung der sechs Domänen in der monoklinen Struktur führen. Hierbei werden bestimmte Orientierungen der Domänen bevorzugt gebildet (vgl. Abschnitt 5.1.2).

Des Weiteren wurde bei den Untersuchungen gefunden, dass sich beim Wachstum der Gd_2O_3 -Schicht bei tiefen Temperaturen zunächst eine amorphe Schicht mit einer Dicke von etwa 2 nm ausbildet. Erst anschließend wächst auf dieser amorphen Schicht kristallines Gd_2O_3 mit einer monoklinen Kristallstruktur und einer $(20\bar{1})$ -Orientierung. Eine solche Zwischenschicht entsteht oft durch eine thermische Behandlung bei hohen Temperaturen nach dem Wachstum [156]. Eine thermische Behandlung wurde hier nicht durchgeführt, weshalb das Auftreten dieser amorphen Zwischenschicht eine andere Ursache haben muss.

Die Ausbildung einer dünnen, amorphen Zwischenschicht wurde auch für kubisches Gd_2O_3 , Pr_2O_3 und CeO_2 gewachsen auf Si(001) beobachtet [44, 117, 157]. Als Erklärungsansatz für CeO_2 wurde vermutet, dass am

Anfang des Wachstums einzelne Regionen an der Oberfläche oxidieren bzw. mit Sauerstoff eine Bindung eingehen [157]. Auf den oxidierten Bereichen wächst das CeO_2 ungeordnet (amorph) und auf den nicht-oxidierten Bereichen kristallin auf. Die kristallinen Bereiche koaleszieren beim weiteren Wachstum und lassen eine teilweise ungeordnete Grenzfläche zurück. Diese ungeordnete Grenzfläche kann dann durch Diffusion von Sauerstoff durch die wachsende kristalline Schicht weiter anwachsen. Dieser gesamte Prozess wäre auch für die Schichten in dieser Arbeit denkbar. Jedoch würde diese Zwischenschicht nicht wie vermutet aus einem Silikat (vgl. Abschnitt 5.1), sondern nur aus amorphem Gd_2O_3 bestehen.

Eine andere Ursache für die Bildung einer amorphen Schicht am Anfang des Wachstums könnte die energetische Bevorzugung der amorphen Phase gegenüber der kristallinen Phase sein. Gösele et al. haben unterschiedliche Bedingungen für die Bildung der amorphen und kristallinen Phase von Diffusionspaaren untersucht [158]. Die Voraussetzung für die Bildung einer amorphen Phase ist die Reduzierung der freien Gibbs-Energie des Systems. Die Bildung einer amorphen Phase kann aufgrund eines kinetisch gehemmten Prozesses stattfinden, der die Bildung einer kristallinen Phase verhindert [159]. Ein Grund für die kinetische Hemmung könnte der Unterschied im Diffusionsvermögen der unterschiedlichen Atome in einer Verbindung sein, die an der Bildung der Phase beteiligt sind. Des Weiteren ist eine amorphe Phase begünstigt, wenn die Wachstumsrate der amorphen Phase höher als die der kristallinen Phase ist [158]. Ferner kann für die amorphe Phase eine kritische Schichtdicke angenommen werden, bis zu der die Bildung der amorphen Phase der Bildung der kristallinen Phase energetisch bevorzugt ist. Meng et al. vermuten, dass diese kritische Schichtdicke von der Zeit abhängt, die die amorphe Phase für ihre Bildung benötigt [160]. So lange diese Zeit kürzer ist als die Zeit, die für die Nukleation von kristallinen Keimen benötigt wird, wächst die amorphe Phase weiter an. Die kritische Schichtdicke ist dann erreicht, wenn sich dieses Verhältnis umkehrt und die Nukleation der kristallinen Phase beginnt. Bei einem solchen Prozess wäre der eine Diffusionspartner Silizium und die Zwischenschicht würde aus einer silikatischen Komposition bestehen, was auch in den Untersuchungen in dieser Arbeit vermutet wird.

Darüber hinaus sollte das Gd_2O_3 -Wachstum auf Si(001) aufgrund der Kristallsymmetrie eigentlich in der (100)-Orientierung stattfinden. Die Oberflächenenergie der (100)-Orientierung und daraus folgend die Keimbildungsenergie ist größer im Vergleich zur (111)- und (110)-Orientierung

[42]. Die (111)-Orientierung weist die niedrigste Oberflächenenergie auf, besitzt jedoch eine andere Symmetrie im Vergleich zur (100)-Orientierung. Deshalb wurde beim Wachstum bei hohen Temperaturen meistens eine (110)-Orientierung beobachtet, was auch durch eine gute Übereinstimmung mit dem Sauerstoffuntergitter begründet wird [44]. Beim Wachstum von Gd_2O_3 auf Si(001) bei niedrigen Temperaturen konnte die Ausbildung einer (100)-Orientierung gezeigt werden [45, 46]. Diese Ergebnisse konnten in dieser Arbeit nicht reproduziert werden. Beim Wachstum bei niedrigen Temperaturen in dieser Arbeit bildet sich im Anfangsstadium eine amorphe Struktur aus. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass die thermische Energie bei dieser Temperatur nicht ausreichend ist, um die Aktivierungsbarriere von amorpher zu kristalliner Phase zu überwinden. Erst wenn keine Information des Substrates mehr vorhanden ist, bildet sich eine kristalline Schicht auf dieser amorphen Schicht aus. Für die Ausbildung der kristallinen Phase ist dann die kritische Keimgröße entscheidend, die bei diesen Wachstumsbedingungen zur Bildung der monoklinen Phase mit einer $(20\bar{1})$ -Orientierung führt. Im Vergleich dazu wächst Gd_2O_3 auf Si(111) in derselben (111)-Orientierung wie das Substrat und ohne amorphe Zwischenschicht, was durch die geringe Gitterfehlanpassung und der geringen Oberflächenenergie der (111)-Orientierung zu begründen ist [43].

5 Strukturelle und morphologische Charakterisierung der Gd_2O_3 -Schichten

5.2 Wachstum bei hohen Temperaturen

Im Vergleich zum vorherigen Abschnitt wird im nächsten Abschnitt eine Wachstumstemperatur oberhalb von 600 °C untersucht. Hierzu werden Gd₂O₃-Schichten mit einer Wachstumstemperatur von 850 °C auf Si(001)-Substraten gewachsen und der Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes und der Substrateigenschaften untersucht. Für die Analyse der Kristallstruktur werden RHEED- und XRD-Untersuchungen durchgeführt. Die chemischen Bindungsverhältnisse werden mit XPS, die Oberflächenmorphologie mit AFM und Grenzflächeneigenschaften mit TEM untersucht.

5.2.1 Schichtbildungsvorgang

Zunächst wurde der Schichtbildungsvorgang der Gd₂O₃-Schichten bei einer Wachstumstemperatur von 850 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar untersucht. Hierzu wurden Schichten unterschiedlicher Dicke im Bereich von 1 - 3 nm gewachsen und nach den Wachstumsprozessen RHEED-Beugungsbilder aufgenommen und XPS-Messungen durchgeführt.

In Abbildung 5.19 sind die RHEED-Aufnahmen der Gd₂O₃-Schichten gewachsen bei 850 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar bei unterschiedlicher Schichtdicke dargestellt. Bei einer Wachstumstemperatur von 850 °C ist die Si(001)-Oberfläche (2x1)-rekonstruiert, was im RHEED-Beugungsbild durch zusätzliche Reflexe zwischen den Hauptreflexen sichtbar wird (vgl. Abschnitt 2.4). Im Vergleich zum RHEED-Beugungsbild der (2x1)-Rekonstruktion besteht das RHEED-Beugungsbild in [110]-Richtung des Substrates nach dem Wachstum von 1 nm Gd₂O₃ aus einer Kombination von lang gezogenen Punkten und Streifen [Abb. 5.19 (a)]. Die Zwischenreflexe sind nicht mehr vorhanden, was auf eine Auflösung der (2x1)-Oberflächenstruktur hindeutet. Ein streifenförmiges Beugungsbild deutet auf eine leicht gestufte glatte Oberfläche hin. Die leicht gestufte Oberfläche führt zu einer Verbreiterung der reziproken Gitterstangen, sodass sie die Ewaldkugel in Streifen schneiden [161]. Gegensätzlich dazu deuten punktförmige Reflexe abseits der Lauekreise auf eine raue Oberfläche bzw. auf ein Inselwachstum hin (vgl. Abschnitt 3.1). Deshalb kann von einer leichten Aufrauung bzw. Inselbildung an der Oberfläche der Schicht bzw. des Substrates ausgegangen werden.

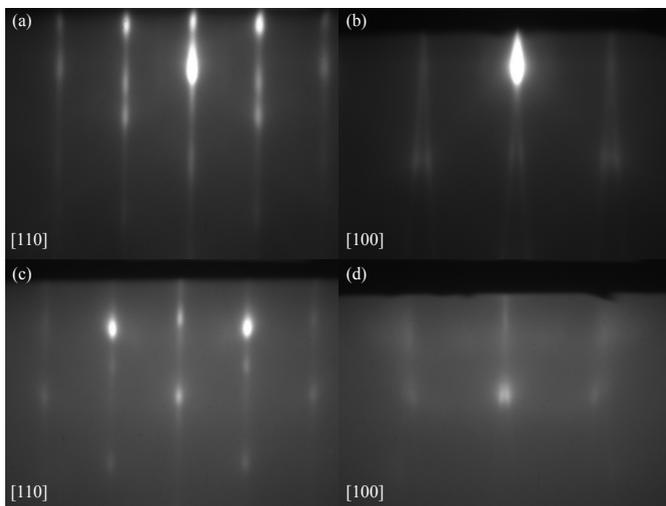


Abbildung 5.19: RHEED-Aufnahmen der Gd_2O_3 -Schichten nach dem Wachstum bei 850 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar und (a) mit 1 nm Dicke in $[110]$ -Richtung des Substrates, (b) mit 1 nm Dicke in $[100]$ -Richtung, (c) mit 3 nm Dicke in $[110]$ -Richtung und (d) mit 3 nm Dicke in $[100]$ -Richtung.

Das RHEED-Beugungsbild der 1 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht in $[100]$ -Richtung des Substrates [Abb. 5.19 (b)] zeigt neben einem Hauptreflex eine Auffächerung in streifenförmige Reflexe mit einem bestimmten Winkel. In der Literatur wird dieses Phänomen mit der Entstehung von Oberflächenliniendefekten begründet [162, 163]. Diese Reflexe werden als Fan-Out-Streifen bezeichnet und verlaufen senkrecht zueinander entlang der $[110]$ -Richtungen. Durch die Streuung der Elektronen an den Oberflächenliniendefekten entarten die reziproken Gitterstangen zu zweidimensionalen Flächen, orientiert entlang der atomaren Stufen [162]. Der Schnittpunkt mit der Ewaldkugel ergibt dann das RHEED-Beugungsbild. Dies führt zu einfachen Streifen, wenn der Elektronenstrahl entlang der atomaren Stufe (Liniendefekte) orientiert ist und zu den Fan-Out-Streifen, wenn der Elektronenstrahl im 45° -Winkel dazu orientiert ist [163]. Da bei geringeren Wachstumstemperaturen dieses Phänomen nicht zu beobachten ist, kann die Bildung der Oberflächenliniendefekte durch die hohe Wachstumstemperatur begründet werden.

Die RHEED-Beugungsbilder der 3 nm dicken Gd_2O_3 -Schichten zeigen ein verändertes Bild [Abb. 5.19 (c) und (d)]. Die Reflexe des RHEED-Beugungsbildes in [110]-Richtung [Abb. 5.19 (c)] sind punktförmiger im Vergleich zum RHEED-Beugungsbild der 1 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht. Die Transformation zu punktförmigeren Reflexen und eine erhöhte Anzahl von Reflexen abseits der Lauekreise, deuten auf eine weitere Erhöhung der Rauigkeit hin. Das RHEED-Beugungsbild in [100]-Richtung besteht aus schwachen, gemischt punkt- und streifenförmigen Reflexen [Abb. 5.19 (d)]. Insgesamt ähnelt das Muster dem RHEED-Beugungsbild wie es für kubisches Gd_2O_3 mit einer (110)-Orientierung beobachtet wird [38]. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die 3 nm dicke Gd_2O_3 -Schicht die bekannte kubische Struktur aufweist, allerdings mit einer erhöhten Rauigkeit.

Die RHEED-Untersuchungen zum Schichtbildungsvorgang beim Wachstum von Gd_2O_3 auf Si(001) bei 850 °C zeigen eine Änderung des Wachstumsmodus im Anfangsstadium des Schichtwachstums. Es kann vermutet werden, dass die Oberfläche zunächst aufgeraut wird und anschließend die Gd_2O_3 -Schicht kubisch mit einer (110)-Orientierung aufwächst. Der Mechanismus dahinter wird in Abschnitt 5.2.3 ausführlich diskutiert.

Im Weiteren wurden die Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei 850 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar mit einer Schichtdicke zwischen 1 nm und 3 nm mit HRXRD-Messungen in symmetrischer $2\theta/\omega$ -Konfiguration untersucht (Abb. 5.20). Die HRXRD-Messung der nominell 1 nm dicken Schicht zeigt neben den Substratreflexen nur einen sehr schwachen Reflex im Bereich von $2\theta \approx 26^\circ$. Dieser Reflex kann keinem bekannten Reflex von Gd_2O_3 zugeordnet werden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass der Reflex zu einem Silizid gehört, bestehend aus Gd und Si. Die Position des Maximums wurde mit einer Gaußfunktion angenähert, die ein Maximum bei $2\theta \approx 26,2^\circ$ zeigt. Die Position des Maximums befindet sich in der Nähe des $10\bar{1}0/004$ -Reflexes von hexagonalem/orthorhombischem GdSi_2 , die mit den kristallographischen Daten [164, 165] mit Hilfe des Programms Vesta ermittelt wurden [120]. Diese Beobachtung würde bedeuten, dass sich am Anfang des Wachstumsprozesses ein Silizid bildet. Jedoch ist die Intensität des Reflexes nur schwach über dem Rauschniveau, weshalb dies nicht als vollständiger Beweis dienen kann.

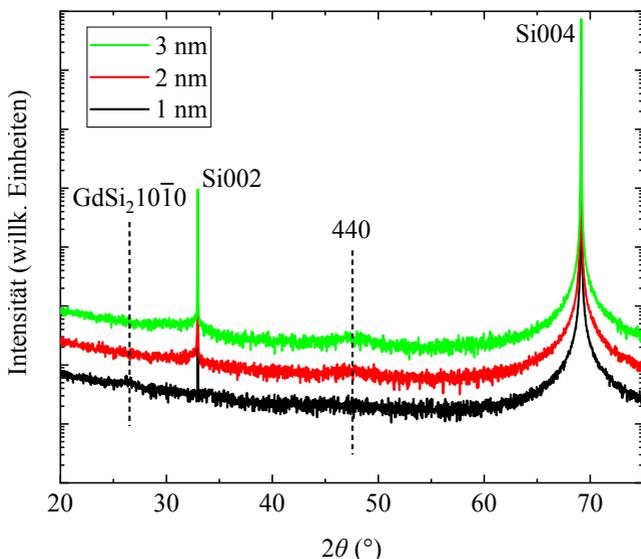


Abbildung 5.20: Symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar mit einer nominellen Schichtdicke zwischen 1 nm und 3 nm.

Die XRD-Messungen der Gd_2O_3 -Schichten mit einer nominellen Schichtdicke von 2 nm und 3 nm zeigen neben den Substratreflexen einen schwachen Reflex im Bereich von $2\theta \approx 47,5^\circ$, was dem 440-Reflex der kubischen Struktur zugeordnet werden kann. Der Reflex im Bereich von $2\theta \approx 26^\circ$ ist nicht mehr erkennbar. Dieses Verhalten deutet auf ein Wachstum des Gd_2O_3 in kubischer Kristallstruktur mit einer (110)-Orientierung und der Abwesenheit der silizidischen Struktur bei den Gd_2O_3 -Schichten mit einer nominellen Schichtdicke von 2 nm und 3 nm hin.

Des Weiteren wurden bei den unterschiedlich dicken Gd_2O_3 -Schichten mit XPS-Messungen die Reflexe O1s und Si2p untersucht [Abb. 5.21 (a) und (b)]. Die einzelnen Peaks zeigen eine Asymmetrie, was auf eine Überlagerung unterschiedlicher Peaks hinweist, die durch Dekonvolution bestimmt wurden.

Die XPS-Spektren der O1s-Peaks zeigen eine Verschiebung der Maxima hin zu niedrigeren Bindungsenergien mit steigender Schichtdicke [Abb. 5.21 (a)].

Dieser Effekt kann mit der Änderung der Anteile unterschiedlicher vorherrschender Bindungszustände erklärt werden. Die Peaks konnten jeweils mit drei einzelnen Peaks angenähert werden. Der Peak bei ungefähr 530 eV kann der Gd-O-Gd-Bindung, der Peak bei ca. 531 eV nicht-stöchiometrischem Gd_2O_3 und bei ca. 532 eV einer silikatischen Gd-O-Si-Bindung zugeordnet werden [Abb. 5.22 (a)] (vgl. Abschnitt 5.1.1). Mit steigender Schichtdicke ändert sich das Intensitätsverhältnis von silikatischer Bindung und Bindung im Gd_2O_3 , was auf die Bildung einer silikatischen Schicht am Anfang des Wachstums hindeutet bzw. die Bindung vom Silizium zum Gadolinium über das Sauerstoffatom erfolgt. Diese Eigenschaft ist auch bereits aus der Literatur für kubisches Gd_2O_3 gewachsen im Bereich von 600 °C bekannt [38].

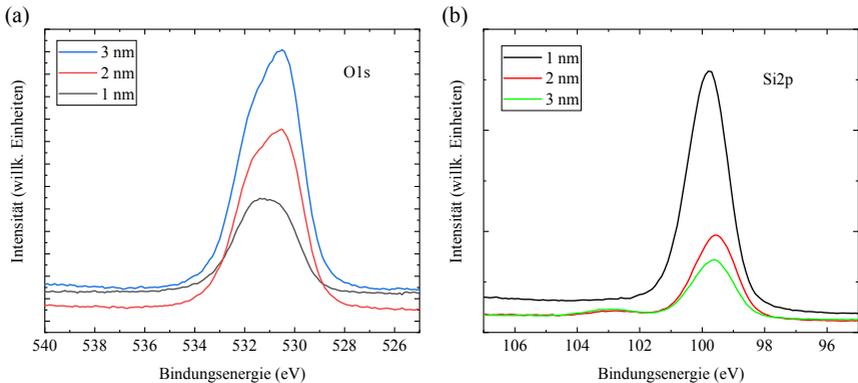


Abbildung 5.21: XPS-Messungen der Gd_2O_3 -Schichten mit unterschiedlicher Dicke gewachsen bei 850 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar des (a) O1s-Peaks und (b) Si2p-Peaks.

Die XPS-Spektren der Si2p-Peaks der Schichten mit 2 nm und 3 nm Dicke zeigen zwei unterschiedliche Peaks bei ca. 100 eV und ca. 103 eV, während die 1 nm dicke Schicht nur den Peak bei 100 eV aufweist. Der Peak bei 100 eV ist leicht asymmetrisch und kann der Si-Si-Bindung zugeordnet werden. Die Asymmetrie lässt sich durch die Spin-Orbit-Kopplung des Si2p-Niveaus begründet, wodurch zwei überlagerte Peaks sichtbar sind. Der Peak bei ca. 103 eV kann einer silikatischen Gd-O-Si-Bindung zugeordnet werden, die für Gd_2O_3 -Schichten typisch für das anfängliche Wachstum ist und bereits

bei den Schichten gewachsen bei niedriger Temperatur beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 5.1.1).

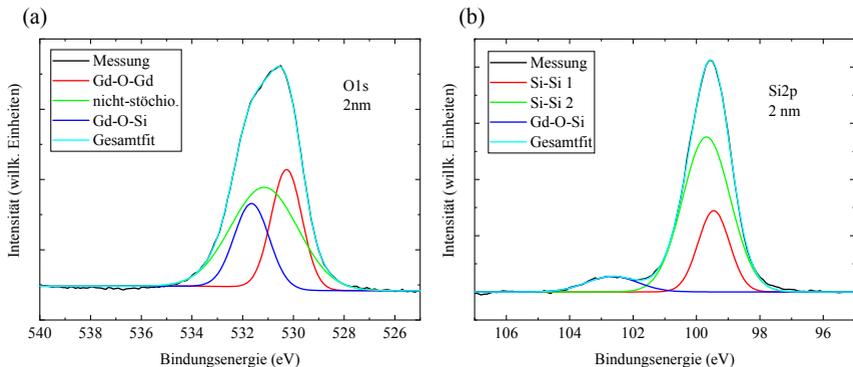


Abbildung 5.22: XPS-Messungen der 2 nm dicken Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar des (a) O1s-Peaks und (b) Si2p-Peaks.

Ferner wurde die Oberflächenmorphologie der Gd_2O_3 -Schichten mit AFM-Aufnahmen untersucht (Abb. 5.23). Die Oberfläche der Gd_2O_3 -Schicht mit nominell 1 nm Schichtdicke zeigt nanodrahtartige Strukturen, die senkrecht zueinander angeordnet sind. Die nanodrahtartigen Strukturen verlaufen entlang und senkrecht zum Flat des Substrates, weshalb den Strukturen die äquivalenten [110]-Richtungen zugeordnet werden können [Abb. 5.23 (a)]. Die Höhenskala zeigt einen Höhenunterschied bis zu 25 nm, was sehr überraschend ist, da nominell nur 1 nm gewachsen wurde. Die AFM-Aufnahmen der Oberfläche der Gd_2O_3 -Schichten mit einer nominellen Schichtdicke von 2 nm und 3 nm [Abb. 5.23 (b) und (c)] zeigen ein sehr ähnliches Verhalten, aber mit einer höheren Dichte der nanodrahtartigen Strukturen. Aufgrund der Dichte der Strukturen kann vermutet werden, dass die Materialmenge für eine nominelle Schichtdicke von 1 - 3 nm nicht ausreichend für die Bildung von Strukturen einer solchen Höhe sind. Eine Erklärung könnte ein Materialtransport an der Oberfläche sein, der zu einer Aufrauung bzw. Umordnung führt. Aus den vorangegangenen XRD-Messungen (vgl. Abb. 5.20) kann vermutet werden, dass sich am Anfang des Wachstums ein Silizid bildet. Für die Silizidbildung muss das Silizium aus dem Substrat mit den Gd-Atomen an der Oberfläche reagieren, was

die Höhe der Strukturen erklären würde. Eine ausführliche Diskussion über die Ursachen dieses Verhaltens wird in Abschnitt 5.2.3 vorgenommen.

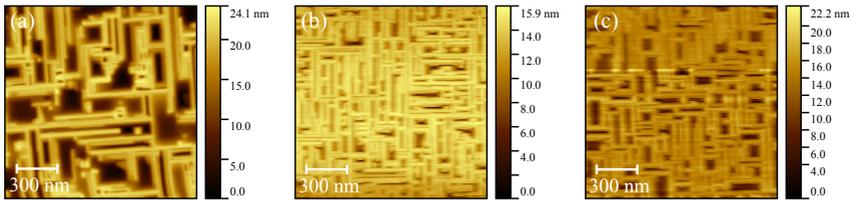


Abbildung 5.23: AFM-Aufnahmen der Gd₂O₃-Schichten gewachsen bei 850 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar (a) nach 1 nm Wachstum, (b) nach 2 nm Wachstum und (c) nach 3 nm Wachstum.

5.2.2 Kristallstrukturanalyse

Im folgenden Abschnitt wird eine ausführliche Analyse der Kristallstruktur und der Oberflächenmorphologie der Gd_2O_3 -Schichten mit größerer nomineller Schichtdicke als im vorherigen Abschnitt durchgeführt. Zunächst wurde der Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf das Wachstum der Gd_2O_3 -Schichten untersucht.

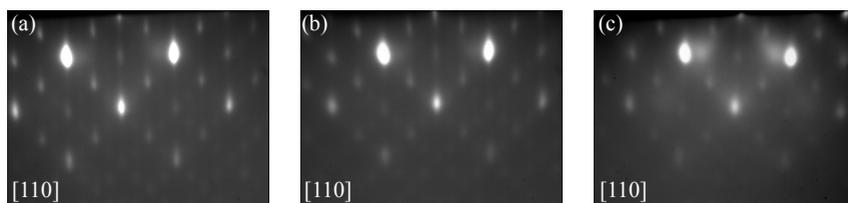


Abbildung 5.24: RHEED-Beugungsbilder der Gd_2O_3 -Schichten nach dem Wachstum bei 850 °C und (a) $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar (b) $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar und (c) $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar auf einem 4° verkippten Si(001)-Substrat.

Die Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 850 °C und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar zeigt ein scharfes und punktförmiges RHEED-Beugungsbild [Abb. 5.24 (a)], was auf eine einkristalline Struktur der Schicht und eine raue Oberflächenmorphologie hindeutet. Das RHEED-Beugungsbild der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 850 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar ist nahezu identisch [Abb. 5.24 (b)]. Im Vergleich zum RHEED-Beugungsbild der bei 250 °C und ohne zusätzlichen Sauerstoff gewachsenen Schicht [Abb. 5.4 (a)] zeigt sich neben den Hauptreflexen eine nur leicht erhöhte Intensität, die von der Überlagerung unterschiedlicher Beugungsbilder stammen könnte und typisch für das Wachstum in zwei senkrechten Domänen wäre. Deshalb kann auch hier von einem Wachstum in zwei senkrechten Domänen mit einer (110)-Orientierung ausgegangen werden. Auch das identische RHEED-Beugungsbild in $[1\bar{1}0]$ -Richtung spricht dafür (hier nicht gezeigt). Des Weiteren wurde untersucht, wie sich das Wachstum von Gd_2O_3 bei hohen Temperaturen auf Si-Substraten mit einem Fehlschnitt von etwa 4° zur (001)-Orientierung verhält. Hierzu wurde Gd_2O_3 bei 850 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar auf einem 4° verkippten Si(001)-Substrat gewachsen. Im RHEED-Beugungsbild ist die Verkipfung des Substrates um 4° deutlich zu erkennen, da das

RHEED-Beugungsbild gegenüber der Oberflächennormale um etwa 4° verkippt ist [Abb. 5.24 (c)]. Im Vergleich zu den gewachsenen Schichten auf nicht verkippten Substraten zeigt sich die Überlagerung unterschiedlicher Beugungsbilder etwas deutlicher, was auch auf ein Wachstum in zwei senkrechten Domänen in (110)-Orientierung hindeutet.

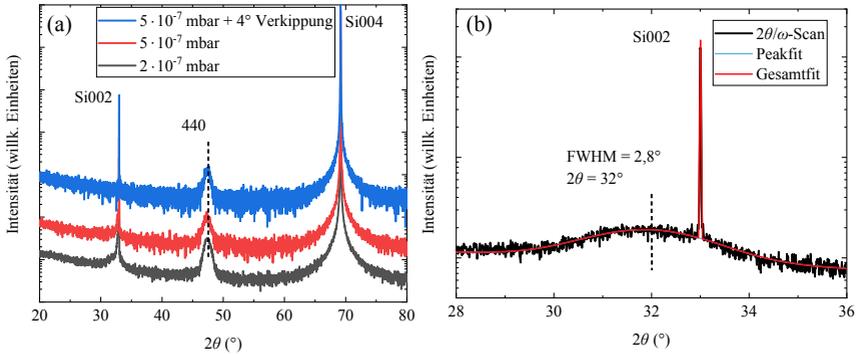


Abbildung 5.25: Symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei 850°C und (a) unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken und unterschiedlicher Verkippfung zur (001)-Richtung der Si-Substrate und (b) detaillierte $2\theta/\omega$ -Messung mit höherer Integrationszeit der Schicht gewachsen bei 850°C und $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Das Wachstum von kubischem Gd_2O_3 mit einer (110)-Orientierung wurde mit symmetrischen $2\theta/\omega$ -Messungen bestätigt, die in Abbildung 5.25 (a) dargestellt sind. Die Kurven zeigen neben den Substratreflexen nur einen breiten Reflex bei $2\theta \approx 47,5^\circ$, der dem 440-Reflex der kubischen Struktur von Gd_2O_3 zugeordnet werden kann. Für die Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei niedrigerem Sauerstoffpartialdruck zeigt sich ein weiterer Reflex überlagert mit dem Si(002)-Reflex. Für eine genauere Untersuchung wurde eine detailliertere symmetrische $2\theta/\omega$ -Messung mit höherer Integrationszeit im Bereich des Reflexes durchgeführt [Abb. 5.25 (b)]. Das Maximum des Reflexes liegt bei $2\theta \approx 32^\circ$ mit einer Halbwertsbreite (engl. full width half maximum, FWHM) von $2,8^\circ$, der mit einer Gaußfunktion angenähert wurde. Dieses Intensitätsmaximum kann keinem bekannten Reflex von Gd_2O_3 zugeordnet werden. Auch ein Zusammenhang mit dem Phänomen der Um-

weganregung in Si kann ausgeschlossen werden, da hier keine Ähnlichkeit der Form und Position des Reflexes besteht [121].

Eine Ursache für das Auftreten des Reflexes könnte eine Verzerrung des Kristalls sein, was in der Bildung einer tetragonalen Phase resultieren würde. Eine tetragonale Phase wurde jedoch bisher nur für nicht-stöchiometrisches GdO_2 berichtet, das normalerweise nicht stabil ist [166]. Ein Abgleich mit kristallografischen Daten aus der Literatur [167] mit Hilfe der Software Vesta für tetragonales GdO_2 zeigt, dass ein Reflex bei $2\theta \approx 32^\circ$ zu einem (110)-Reflex der Struktur passen könnte. Dies würde bedeuten, dass es Anteile von tetragonalem GdO_2 mit einer (110)-Orientierung in der Schicht geben würde. Die gleiche Orientierung der kubischen und tetragonalen Kristallstruktur könnte ein weiterer Hinweis auf das Zutreffen dieser Hypothese sein. Des Weiteren wurde bei den XPS-Untersuchungen der Gd_2O_3 in Abschnitt 5.2.1 auch die Präsenz einer nicht-stöchiometrischen Phase vermutet, was diese Annahme weiter unterstützt.

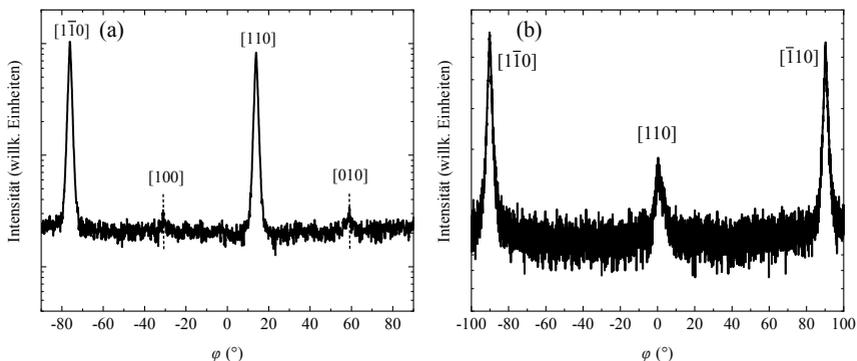


Abbildung 5.26: (a) φ -Scan in GIXRD-Konfiguration des (400)-Reflexes der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 850°C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar und (b) φ -Scan des asymmetrischen (222)-Reflexes der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 850°C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar auf einem 4° verkippten Si(001)-Substrat.

Für eine weitere Untersuchung der Kristallstruktur wurden die Gd_2O_3 -Schichten mit φ -Scans untersucht (Abb. 5.26). Die Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar wurde in GIXRD-Konfiguration auf den Reflex

der (400)-Netzebene der (110) orientierten Schicht in der [110]-Richtung ausgerichtet und der φ -Winkel variiert, während die Intensität detektiert wurde. Der φ -Scan [Abb. 5.26 (a)] zeigt scharfe Reflexe mit einem Abstand von 90° , was auf eine Vierfachsymmetrie hindeutet. Die (110)-Orientierung besitzt in-plane jedoch nur eine Zweifachsymmetrie, was auf ein Wachstum in zwei zueinander senkrechten Domänen hindeutet und schon aus den RHEED-Untersuchungen zu entnehmen war. Die beiden Reflexe mit einer geringeren Intensität im Abstand von 45° zu den intensiveren Reflexen könnten von den in-plane Netzebenen des vermeintlich tetragonalen Anteils der Schicht entstehen. Des Weiteren zeigt der φ -Scan, dass die Schicht 45° verdreht gegenüber dem Si(001)-Substrat ist. Die Epitaxiebeziehung kann daher angegeben werden zu $\text{Gd}_2\text{O}_3(110)[001]||\text{Si}(001)[110]$ für die eine Domäne und $\text{Gd}_2\text{O}_3(110)[001]||\text{Si}(001)[1\bar{1}0]$ für die andere Domäne. Der φ -Scan der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen auf dem 4° verkippten Si(001)-Substrat wurde an dem asymmetrischen (222)-Reflex der Schicht durchgeführt. Dieser zeigt auch Reflexe im Abstand von 90° , was auf ein Wachstum in zwei senkrechten Domänen hindeutet. Der Unterschied zur Gd_2O_3 -Schicht gewachsen auf Substraten ohne Verkipfung zeigt sich in der Intensität der Reflexe. Die Reflexe im Abstand von 180° haben eine ähnliche Intensität und der Reflex im 90° Abstand dazu eine sehr viel geringere Intensität. Dieses Verhalten deutet auf einen geringeren Anteil der einen Domäne hin. Die Anordnung der unterschiedlichen Domänen auf der (2x1)-rekonstruierten Si(001)-Oberfläche ist in Abbildung 5.27 dargestellt. In diesem Zusammenhang kann das Auftreten der senkrechten Domänen im Folgenden erklärt werden. Da komplett stufenfreie Si-Substrate nicht vorhanden sind, befinden sich auf der Si-Oberfläche immer einige Stufen. Auf der (2x1)-rekonstruierten Si(001)-Oberfläche bilden sich Dimerreihen aus, die senkrecht zueinander auf benachbarten Terrassen angeordnet sind, wenn die Terrassen mit monoatomaren Stufen voneinander getrennt sind (parallel oder senkrecht zu den Stufenkanten). Die Si-Si-Dimerbindungen sind kürzer als der Abstand zwischen den Dimerreihen. Gd_2O_3 bindet zu Silizium über das Sauerstoffuntergitter [44]. Auf jeder Terrasse hat das Sauerstoffuntergitter nahezu eine perfekte 1:1 Gitteranpassung in der einen Richtung und eine 3:2 Gitteranpassung in die senkrechte Richtung dazu, was zu der Ausbildung der zwei orthogonalen Domänen führt [168].

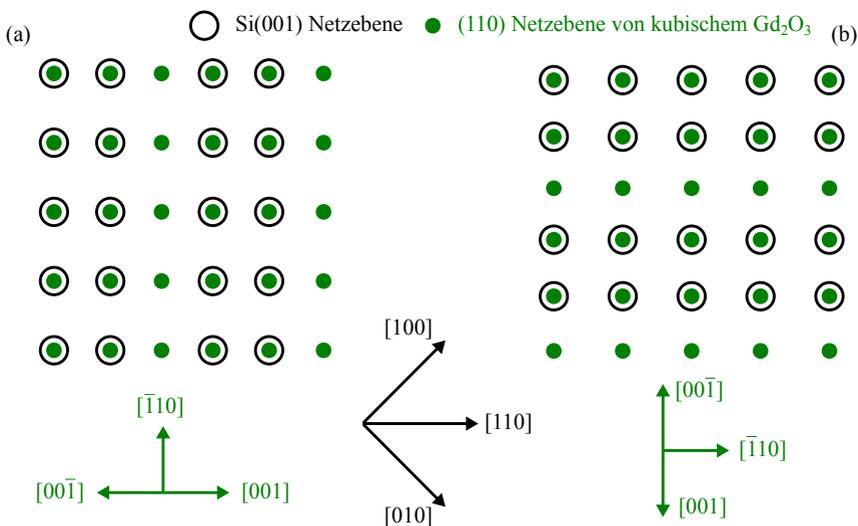


Abbildung 5.27: Schematische Zeichnung der Anordnung der (110)-orientierten Gd_2O_3 -Schicht auf einer (2×1) -rekonstruierten Si(001)-Oberfläche auf unterschiedlichen Terrassen. Die offenen Kreise repräsentieren die Positionen der Si-Oberflächenatome mit einer (2×1) -Rekonstruktion der (001)-Oberfläche. Die vollen Kreise repräsentieren die Positionen der Sauerstoffatome der Gd_2O_3 -Schicht in der (110)-Orientierung. (a) zeigt die Anordnung der einen Domäne und (b) die Anordnung der anderen Domäne. Nach [168].

Die Oberflächenmorphologie der Schichten wurde mittels AFM untersucht. Die AFM-Aufnahmen der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen eine deutlich veränderte Oberflächenmorphologie im Vergleich zu den Schichten gewachsen bei niedrigen Temperaturen. Auf der Oberfläche der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar zeigen sich nanodrahtartige Strukturen [Abb. 5.28 (a)], die in zwei unterschiedlichen Richtungen senkrecht zueinander angeordnet sind. Diese nanodrahtartigen Strukturen sind parallel und orthogonal zum Flat des Substrates orientiert und daher angeordnet entlang der äquivalenten [110]-Richtungen der Substratoberfläche, was mit den GIXRD-Messungen übereinstimmt. Die AFM-Aufnahmen

der Schicht gewachsen bei 850 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar [Abb. 5.28 (b)] zeigen ähnliche Strukturen aber mit einer höheren Dichte und geringerer Länge. Dies könnte durch eine geringere Beweglichkeit der Adatome durch eine größere Menge an Sauerstoffmolekülen an der Oberfläche begründet sein. Die AFM-Aufnahmen der Schicht gewachsen auf einem 4° verkippten Si(001)-Substrat [Abb. 5.28 (c)] zeigen auch die nanodrahtartigen Strukturen, wobei diese jedoch nur eine Vorzugsrichtung entlang der [110]-Richtung zeigen. Diese Beobachtung könnte bedeuten, dass sich überwiegend nur eine Domäne ausbildet, was auch durch Symmetrieuntersuchungen mit einem φ -Scan gezeigt wurde. Für 4° verkipptes Si(001) ist die Ausbildung von Doppelstufen bei hohen Temperaturen bekannt [169], was zu einer einheitlichen Ausrichtung der Dimerreihen führt und das Wachstum in nur einer Domäne unterstützt. Die mittlere Höhe der nanodrahtartigen Strukturen ist ungefähr 4 - 5 nm, wobei die Seiten wahrscheinlich Facetten entsprechen, wie aus den Linienprofilen der Oberflächen [Abb. 5.28 (d) und (e)] entnommen und vermutet werden kann.

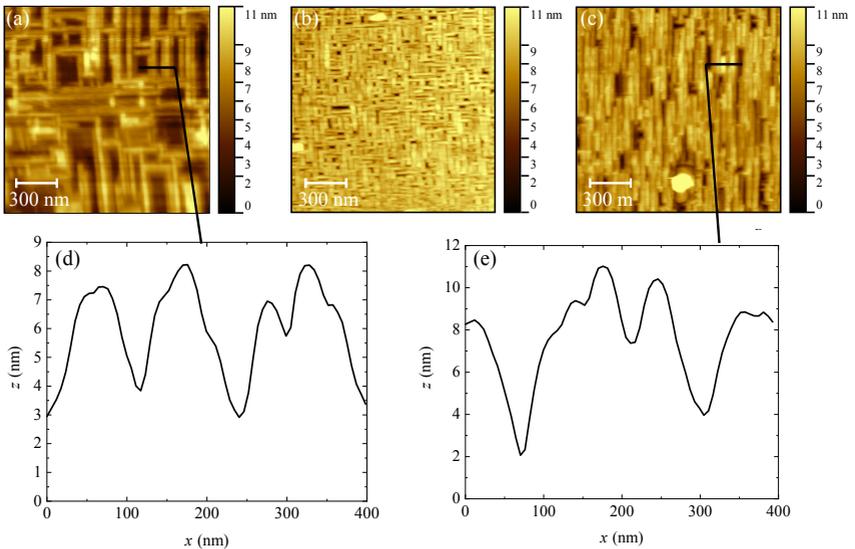


Abbildung 5.28: AFM-Aufnahmen der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei 850 °C und (a) $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar (b) $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar und (c) $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar auf einem 4° verkippten Si(001)-Substrat. (d) Linienprofil der Schicht aus (a) und (e) Linienprofil der Schicht aus (c).

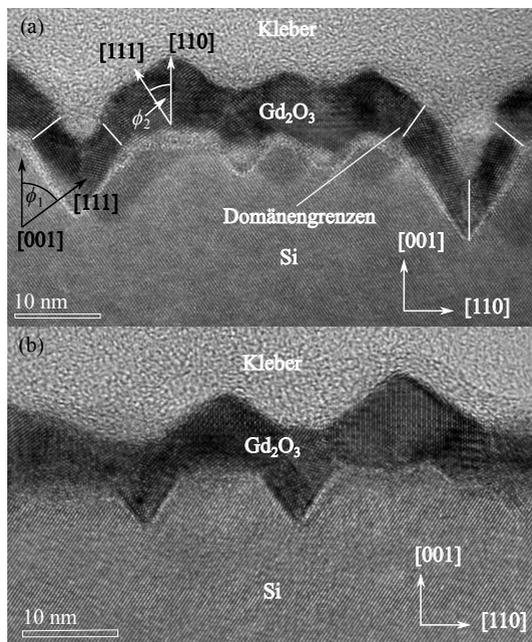


Abbildung 5.29: TEM-Aufnahmen im Querschnitt der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und (a) $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar (b) $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Winkel ϕ_1 und ϕ_2 beschreiben die Winkel zwischen den Richtungen der facettierten Silizium- bzw. Gd_2O_3 -Oberfläche.

Des Weiteren wurden zur weiteren Untersuchung der Gd_2O_3 -Schichten TEM-Aufnahmen im Querschnitt durchgeführt. Im Vergleich zu den Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei niedrigen Temperaturen, besteht keine klare erkennbare Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Substrat (Abb. 5.29). Die TEM-Aufnahme der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar zeigt eine unregelmäßige Facettierung der Substratoberfläche mit einer bestimmten Ausrichtung [Abb. 5.29 (a)]. Die Orientierung der sich ausgebildeten Facetten kann durch das Ausmessen des Winkels im Verhältnis zur Substratorientierung bestimmt werden, der im Rahmen der Messgenauigkeiten in einem Bereich von $\phi_1 = 50^\circ - 60^\circ$ liegt. In diesem Winkelbereich befindet sich der Winkel zwischen den (001)- und (111)-Netzebenen, der

$\phi \approx 54,74^\circ$ beträgt (vgl. Gleichung 17). Dies lässt vermuten, dass die Facetten in der Si-Oberfläche eine (111)-Orientierung aufweisen. Allgemein ist bekannt, dass die Oberflächenenergie der (111)-Orientierung die geringste im Vergleich zu der (110)- und (001)-Orientierung ist [170, 171]. Deshalb ist die Formierung solcher Facetten auch wahrscheinlich. Auf dieser facettierten Si-Oberfläche zeigt sich eine fast gleichmäßige Bedeckung mit einer Schicht mit dunklerem Kontrast als das Substrat und einer regelmäßigen Anordnung von Atomreihen, was auf eine kristalline Struktur hindeutet. Aus den vorangegangenen XRD-Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Schicht um Gd_2O_3 handelt. Von den Kanten der Facettierung der Oberfläche des Substrates ausgehend und von den tiefsten Bereichen der Facettierung ausgehend sind Domänengrenzen zu erkennen, die durch weiße Linien kenntlich gemacht sind [Abb. 5.29 (a)]. Die Oberfläche der Gd_2O_3 -Schicht, die sich auf den horizontalen Anteilen des Substrates befindet, zeigt auch eine deutliche Facettierung. Die XRD-Untersuchungen an den Schichten haben gezeigt, dass sich überwiegend eine kubische Struktur mit einer (110)-Orientierung ausgebildet hat. Unter dieser Annahme wurde der Winkel zwischen der Orientierung der Schicht und den Facettierungen bestimmt, der sich in einem Bereich von $\phi_2 = 30^\circ - 40^\circ$ befindet [Abb. 5.29 (a)]. In diesem Winkelbereich liegt der Winkel zwischen der (110)- und (111)-Orientierung, der $\phi \approx 35,26^\circ$ beträgt (vgl. Gleichung 17). Deshalb kann auch auf der Oberfläche der Gd_2O_3 -Schichten eine Ausbildung von {111}-Facetten bestätigt werden. Eine Facettierung der Schicht wurde bereits in den RHEED- und AFM-Aufnahmen vermutet. In den Facettierungen der Si-Oberfläche wächst das Gd_2O_3 vermutlich auf einer (111)-orientierten Oberfläche. Auf einer solchen Oberfläche wächst das Gd_2O_3 in dergleichen (111)-Orientierung des Substrates einkristallin auf [38]. Bei einem solchen Wachstum der Schicht liegen die (100)-Ebenen der Gd_2O_3 -Schicht senkrecht zum Substrat und sollten bei der XRD-Untersuchung der out-of-plane Netzebenen einen (400)-Reflex zeigen. Eventuell könnte hier ein Zusammenhang mit der aus den XRD-Untersuchungen vermuteten tetragonalen Phase von nicht-stöchiometrischem GdO_2 bestehen. An den Stellen mit einer (001)-Orientierung des Substrates zeigt sich an der Grenzfläche von Schicht und Substrat eine Zwischenschicht mit unregelmäßigem Kontrast, was auf eine amorphe Struktur dieser Zwischenschicht hindeutet. Für das Wachstum von Gd_2O_3 auf Si(001) ist die Ausbildung einer dünnen, amorphen Zwischenschicht typisch [44, 172]. Die Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar zeigt eine sehr ähnliche TEM-Aufnahme [Abb. 5.29 (b)].

Zum einen kann eine Facettierung in der Si-Oberfläche ein Indiz für eine Umordnung der Oberfläche durch Materialtransport zur Energieminimierung sein. Zum anderen könnte das Silizium mit dem Gadolinium aus dem Oxid zu einem Silizid reagiert haben. Auch der Effekt der Bildung von gasförmigem SiO könnte eine Rolle spielen. Eine ausführliche Diskussion über die physikalischen Mechanismen zur Bildung dieser Strukturen wird im nächsten Abschnitt vorgenommen.

5.2.3 Physikalische Betrachtung der Bildung der nanodrahtartigen Strukturen

In folgenden Abschnitt wird die Bildung der nanodrahtartigen Strukturen von Gd_2O_3 bei hohen Wachstumstemperaturen anhand von thermodynamischen und kinetischen Prozessen diskutiert.

Die Nanodrähte sind in zwei senkrechten Richtungen entlang der [110]-Richtungen des Substrates zueinander orientiert. Die Dimerreihen der (2x1)-Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche sind auch entlang der [110]-Richtungen orientiert und deshalb senkrecht zueinander auf benachbarten Terrassen angeordnet, die durch eine monoatomare Stufe voneinander getrennt sind. Die [110]-Richtung ist auch die Richtung mit einer geringeren Gitterfehlpassung zwischen Si und Gd_2O_3 im Vergleich zur [100]-Richtung, was wahrscheinlich in einer Ausbreitung der Nanodrähte in [110]-Richtung resultiert. Außerdem ist die Diffusionsbarriere parallel zu den Dimerreihen kleiner als senkrecht dazu [173]. Deshalb wird Gadoliniummonoxid (GdO), das die überwiegende Spezies während der Elektronenstrahlverdampfung ist [174, 175], hauptsächlich parallel zu den Dimerreihen diffundieren, sich an der Oberfläche anlagern und die entstehenden Inseln zu Nanodrähten anwachsen. Dieses Verhalten wird ebenfalls durch die höhere Oberflächenbeweglichkeit der Adatomcluster aufgrund der höheren Temperatur und der erhöhten Diffusionslänge entlang der Dimerreihen unterstützt. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes führt wegen der erhöhten Anzahl an Adatomen auf der Oberfläche zu einer Verringerung der Oberflächendiffusionslänge und damit zu einer Erhöhung der Keimdichte. Als Ergebnis bilden sich eine höhere Anzahl von Nanodrähten mit kürzeren Längen aus. Die Gd_2O_3 -Schicht gewachsen auf einem 4° verkippten Si(001)-Substrat zeigt nur eine Vorzugsrichtung der Nanodrähte. Die Strukturen verlaufen hier senkrecht zum Flat des Substrates, d. h. entlang der [110]-Richtung. Bei Temperaturen im Bereich von 875°C

ist bekannt, dass sich auf verkippten Substraten Doppelstufen ausbilden können [169, 176, 177]. Bei vorhandenen Doppelstufen auf der Oberfläche von Si(001) haben die Dimerreihen auf allen Terrassen die gleiche Orientierung und die ankommenden Adatome diffundieren bevorzugt entlang dieser Richtung. Die Wachstumstemperatur von 850 °C kommt der Präparationstemperatur für Doppelstufen von 875 °C sehr nahe, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sich auch hier zumindest zu einem großen Anteil Doppelstufen ausgebildet haben. Diese Vermutung stimmt auch mit der Beobachtung aus der Symmetrieuntersuchung mit XRD überein, die auf einen kleineren Anteil der anderen senkrechten Domäne hinweist (vgl. Abschnitt 5.2.2).

Für das Wachstum von Calciumfluorid (CaF_2) auf Si(001) konnten ähnliche Nanodraht-Strukturen im Vergleich zu dieser Arbeit gefunden werden [178]. Pasquali et al. berichten über Nanodraht-Strukturen, die sich beim Wachstum von CaF_2 bei hohen Temperaturen auf Si(001) orientiert entlang der [110]-Richtungen für eine Submonolagenbedeckung der Oberfläche bilden. Für höhere Bedeckungen bilden sich zahnförmige Inseln, die nur entlang einer [110]-Richtung orientiert sind [178, 179]. Als Ursache für die Ausrichtung in nur einer Richtung wird die Auflösung der Terrassen mit einer Dimerorientierung senkrecht zu den Kanten der Terrassen durch eine Reaktion von Si mit F zu gasförmigem SiF_4 vermutet [179]. Das reduzierte Ca bildet anschließend mit dem Si an der Oberfläche eine Silizidschicht aus. Eine Silizidbildung am Anfang des Wachstums wird auch bei der Bildung der Strukturen in dieser Arbeit vermutet, was in späteren Teil dieses Abschnitts diskutiert wird. Loretto et al. berichten auch über quasi-eindimensionale CaF_2 Inseln auf Si(001), die sogar noch ähnlicher zu den in dieser Arbeit entstandenen Strukturen sind [180]. Die eindimensionalen CaF_2 Inseln sind ebenfalls in [110]-Richtung auf der Si(001)-Oberfläche orientiert und haben eine Breite von wenigen Nanometern und eine Länge von einigen Mikrometern. Des Weiteren zeigt sich eine Facettierung der Oberfläche mit {111}-Facetten, was durch eine Selbstorganisation und Ausbildung der Oberfläche mit niedrigster Energie erklärt wird [180]. Eine solche Facettierung wird auch für die Gd_2O_3 -Strukturen in dieser Arbeit in den TEM-Aufnahmen beobachtet.

Die Facettierung von Nanodrähten wurde auch für CeO_2 gewachsen auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten beobachtet, wobei auch hauptsächlich {111}-Facetten an länglichen Inseln bzw. Nanodrähten auf der Oberfläche ausgebildet werden [181]. Die (111)-Oberfläche der Seltenen Erden Oxide ist

die energetisch günstigste Oberfläche, weshalb ihre Ausbildung erwartet werden kann [42, 182]. Eine Facettierung von Oberflächen während der Epitaxie kann auftreten, wenn der Massetransport ausreichend ist und kann durch eine hohe Oberflächenmobilität erreicht werden [183]. Bei Wachstumstemperaturen im Bereich von 850 °C ist eine hohe Oberflächenmobilität der Adatome zu erwarten und kann daher als Ursache für die Facettierung angenommen werden.

Des Weiteren deutet die Facettierung der Siliziumoberfläche auf eine Umordnung der Substratoberfläche vor oder während des Wachstums hin. Für diesen Prozess können unterschiedliche Mechanismen verantwortlich sein: die Bildung eines Silizides durch eine Reaktion mit dem Silizium, eine selbstorganisierte Umordnung der Siliziumoberfläche zur Energieminimierung und die Bildung von gasförmigem SiO .

Zunächst wird die Bildung eines Silizides durch eine Reaktion mit dem Silizium diskutiert. Beim Auftreffen der GdO -Molekülfragmente auf der Si-Oberfläche zu Beginn des Wachstumsprozesses hängt es unter anderem vom chemischen Potential des Sauerstoffs an der Si-Oberfläche ab, ob ein Silizid ($GdSi_x$) oder ein Oxid (Gd_2O_3) gebildet wird. Für das Seltene Erden Oxid Pr_2O_3 auf Si(001) wurden theoretische Berechnungen zum Einfluss des chemischen Potentials auf die Bildung unterschiedlicher Verbindungen durchgeführt [184, 185]. Hierbei zeigt sich, dass die Silizidbildung bei einem niedrigen chemischen Potential des Sauerstoffs bevorzugt ist. Bei einem Gd_2O_3 -Wachstum auf Si(001) im Bereich von 600 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar wurde keine Silizidbildung beobachtet [172]. Das chemische Potential des Sauerstoffs ist temperaturabhängig und verringert sich mit steigender Temperatur [186]. Deshalb ist es möglich, dass bei einer deutlich erhöhten Temperatur von 850 °C und identischem Sauerstoffpartialdruck eine Silizidbildung bevorzugt gegenüber der Oxidbildung sein kann. Für Nd_2O_3 wurde von einer Silizidbildung beim Wachstum bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck auf Si(001) berichtet [37].

Einen Hinweis auf die Bildung eines Silizides am Anfang des Wachstums haben die XRD-Untersuchungen für das Wachstum einer nominell 1 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht geliefert (vgl. Abschnitt 5.2.1). Für dickere Schichten zeigen sich jedoch nur Reflexe der kubischen Struktur mit einer (110)-Orientierung. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass sich die anfänglich gebildete Silizidschicht im Verlauf des Wachstums in eine Oxidschicht umwandelt. Ein Schichtsystem bestehend aus zwei übereinander liegenden kristallinen Schichten kann in den TEM-Untersuchungen von dickeren Schichten nicht

beobachtet werden, weshalb eine Koexistenz von Silizid- und Oxidschicht ausgeschlossen werden kann. Das RHEED-Beugungsbild im Anfangsstadium des Wachstums zeigt eine deutliche Veränderung mit steigender Schichtdicke (vgl. Abschnitt 5.2.1), was auf eine Änderung der kristallinen Oberflächenstruktur hindeutet. Die typische (3x1)-Rekonstruktion für eine silizidische Struktur ist dabei allerdings nicht zu erkennen [47]. Ab dem Wachstum von ungefähr 2 nm ähnelt das RHEED-Beugungsbild immer mehr dem typischen Bild für das Wachstum von kubischem Gd_2O_3 mit einer (110)-Orientierung.

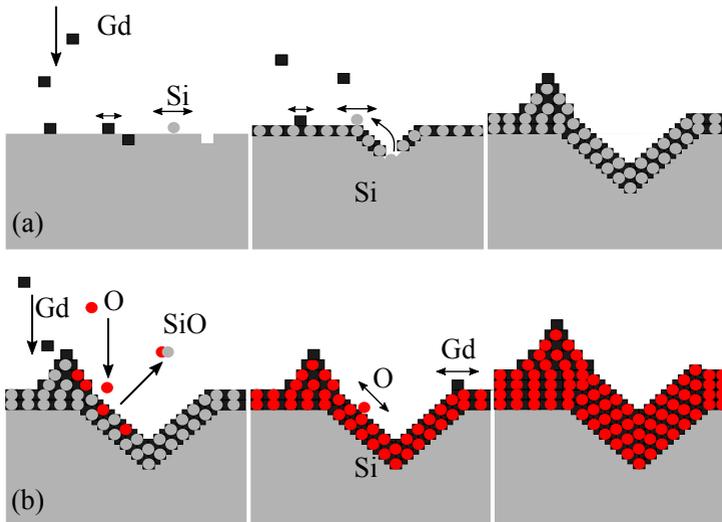


Abbildung 5.30: Schematische Darstellung (a) der Silizidbildung (nach Hortenbach [187]) und (b) der Umwandlung in ein Oxid. Die schwarzen Vierecke stehen für die Gd-Atome, die grauen Kreise für Si-Atome und die roten Kreise für die O-Atome.

Des Weiteren sind die beobachteten nanodrahtartigen Strukturen in der Literatur überwiegend für Seltene Erden Silizide bekannt, was die These der Silizidbildung im Anfangsstadium des Wachstums weiter unterstützt. Die Seltene Erden Silizid-Nanodrähte gewachsen auf Si(001) weisen eine ähnliche

Form und Anordnung im Vergleich zu den Nanodrähten aus dieser Arbeit auf und verlaufen parallel zu den [110]-Richtungen [188, 189, 190, 191]. Beim Wachstum von Seltene Erden Silizid-Nanodrähten auf vicinalen Si(001)-Oberflächen zeigt sich überwiegend eine Ausrichtung entlang nur einer [110]-Richtung des Substrates [192, 193, 194], was auch sehr ähnlich zu den Beobachtungen aus dieser Arbeit ist. Als Erklärungsansatz wird auch hier die Ausbildung von Doppelstufen diskutiert. Eames et al. zeigen in Berechnungen, dass ein Wachstum der Silizid-Nanodrähte entlang der Dimerreihen energetisch bevorzugt ist [195]. Aufgrund des sehr ähnlichen Verhaltens solcher Silizide im Vergleich zu den Strukturen aus dieser Arbeit könnte eine anfängliche Silizidbildung die Ursache für die Ausbildung der Nanodrähte sein.

Untersuchungen zum Wachstum von Siliziden auf Si(001) in Verbindung mit Mangan, Titan und Nickel zeigen ein ähnliches Verhalten im Vergleich zu den Strukturen in dieser Arbeit [187]. Beim Wachstum von Mangansilizid zeigen sich Strukturen an der Oberfläche, die senkrecht zueinander entlang der [110]-Richtungen orientiert sind. Beim Wachstum von Titansilizid entstehen an der Siliziumoberfläche sogenannte Erosionsstrukturen, die durch eine erhöhte Siliziumdiffusion begründet werden und den Strukturen in dieser Arbeit ähneln [Abb. 5.30 (a)]. Eine erhöhte Siliziumdiffusion aus dem Substrat führt zur Entstehung von Fehlstellen an der Oberfläche, die weiter zu pyramidenförmigen Strukturen in der Oberfläche anwachsen können [187]. Auch beim Wachstum von Nickelsilizid auf Si(001) zeigt sich ein ähnliches Verhalten im Vergleich zu den Strukturen in dieser Arbeit [196]. Hierbei wachsen Nickelsilizidinseln in das Siliziumsubstrat hinein, wobei sich bevorzugt {111}-Grenzflächen ausbilden. Dieses Verhalten wird mit einer erhöhten Nickeldiffusion in das Siliziumsubstrat begründet. Bei den verwendeten Temperaturen in dieser Arbeit kann von einer sehr hohen Oberflächenmobilität der Si- bzw. Gd-Atome ausgegangen werden, wodurch die Bildung der Strukturen zu begründen sein kann.

Der Schichtbildungsprozess könnte also wie folgt beschrieben werden. Zunächst bildet sich beim Auftreffen der GdO-Molekülfragmente auf der Si-Oberfläche ein Silizid aus, das sich zu den nanodrahtartigen Strukturen formt. Diese Strukturen wachsen bis zu einer kritischen Schichtdicke und wandeln sich dann in ein Oxid um und wachsen weiter in der oxidischen Struktur. In der Literatur wird für andere Metalle von einer Umwandlung eines Silizides in Kontakt mit Sauerstoff berichtet [197, 198]. Der Schichtbildungsprozess ist in Abbildung 5.30 schematisch dargestellt.

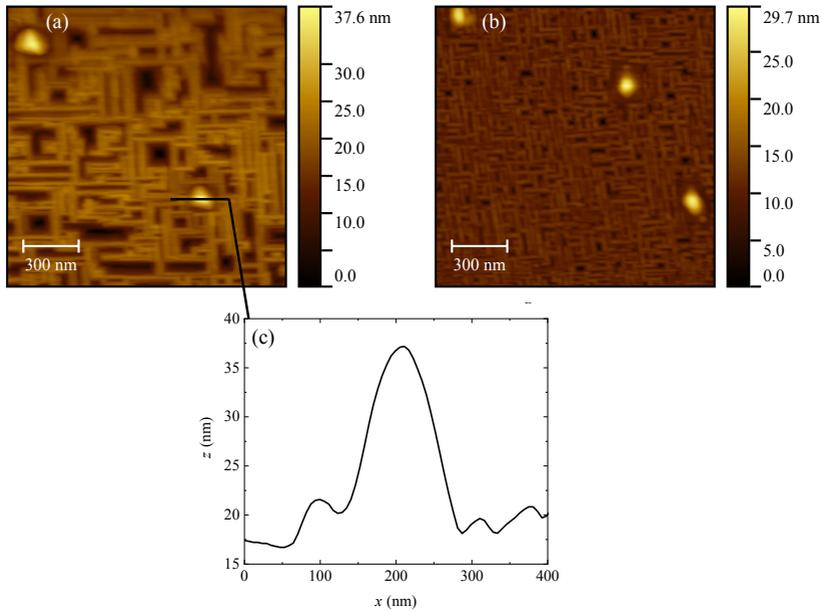
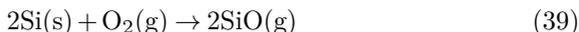


Abbildung 5.31: (a) und (b) AFM-Aufnahmen von Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Auf beiden Aufnahmen sind vereinzelt kleine hohe Inseln mit Höhen bis zu 20 nm zu erkennen, was in einem Liniensprofil in (c) verdeutlicht ist.

Für die Umwandlung des Silizides in ein Oxid muss das Silizium aus dem Silizid zu einem gasförmigen Produkt reagieren. Eine Möglichkeit ist in diesem Fall, dass das Silizium zu gasförmigem SiO reagiert und aus der Gasphase abgeführt wird. Des Weiteren könnte auch bereits vor der Silizidbildung eine Reaktion von Sauerstoff und Silizium ausgelöst werden. Beim Kontakt von Silizium und Sauerstoff hängt es von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck ab, ob eine Schicht SiO_2 oder gasförmiges SiO nach der Reaktion in Gleichung 39 entsteht. Die gewählten Bedingungen von $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar liegen in einem Bereich, in dem die Reaktion nach der Gleichung 39 zu erwarten ist [199]. Eine Entstehung von gasförmigem SiO führt zu einem Verbrauch des Siliziums an der Oberfläche, das vergleichbar mit einem Ätzprozess ist.



Bei einem solchen Ätzprozess werden sich immer die Oberflächen mit der geringsten Oberflächenenergie ausbilden, was bei Silizium die (111)-Oberfläche ist [170, 171]. In den TEM-Aufnahmen konnte eine Ausbildung von {111}-Facetten an der Si-Oberfläche beobachtet werden (vgl. Abschnitt 5.2.2). Es ist bekannt, dass Si(001) eine {111}-Facettierung bei anisotropen Ätzprozessen ausbildet [200].

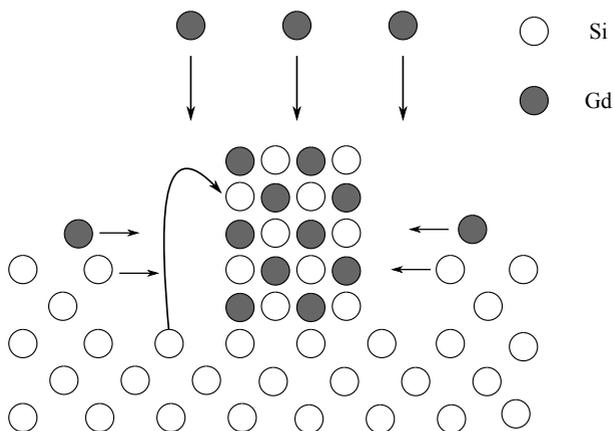


Abbildung 5.32: Schematisches Modell für die Bildung von Silizidinseln während des Wachstums von Gd_2O_3 auf Si(001) bei 850 °C. Nach [201].

Des Weiteren sind bei den AFM-Aufnahmen vereinzelt hohe Inseln zwischen den nanodrahtartigen Strukturen zu sehen [Abb. 5.31 (a) und (b)]. Diese Inseln haben eine Höhe von bis zu 20 nm und sind von einem Graben umgeben, was in einem Linienprofil verdeutlicht ist [Abb. 5.31 (c)]. Mogilatenko et al. berichten über ähnliche Strukturen bei der Bildung von Mangansilizid und Nickelsilizid und beschreiben das Wachstum mit einem Modell [196, 201], das auch für die Bildung von Gadoliniumsilizid Anwendung finden könnte. Beim Auftreffen der Molekülfragmente des Gd_2O_3 auf die Si-Oberfläche haben diese eine hohe Oberflächenbeweglichkeit und diffundieren umher. Treffen diese auf eine Stufenkante oder Defekte, kann die Reaktion zu einem

Silizid beginnen [201]. Für die Bildung von Silizidinseln wird Silizium aus dem Substrat verbraucht, das direkt aus der Umgebung kommt, wodurch eine Grabenstruktur um die Inseln entsteht.

In Abbildung 5.32 ist das Wachstumsmodell schematisch dargestellt. Die sehr große Höhe der Inseln und die geringe Tiefe der Gräben lassen vermuten, dass auch Silizium aus weiter entfernten Bereichen stammen muss. Hierfür wäre eine hohe Oberflächenmobilität nötig, was bei diesen Temperaturen der Fall sein könnte. TEM-Untersuchungen deuten auch auf einen Transport des Siliziums aus weiter entfernten Gebieten hin (vgl. Abschnitt 5.2.2). Ähnliche Inseln wurden auch nach der Temperung von Silicon-On-Insulator (SOI)-Strukturen bestehend aus Silizium und Gd_2O_3 entdeckt [202]. Des Weiteren berichten Miccoli et al. beim epitaktischen Wachstum von Terbiumpulver ($TbSi_2$) parallel zur Ausbildung von Silizid-Nanodrähten von einer Bildung von Silizidinseln [194].

Insgesamt ist es sehr wahrscheinlich, dass aufgrund der vielen Hinweise eine Silizidbildung im Anfangsstadium des Wachstums die Hauptursache für die Ausbildung der nanodrahtartigen Strukturen und der Inseln ist.

6 Elektrische Charakterisierung der Gd_2O_3 -Schichten

Im folgenden Kapitel werden die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei niedrigen Temperaturen untersucht. Hierzu sind MOS-Strukturen durch eine Metallisierung mit Platin *in vacuo* hergestellt worden (vgl. Abschnitt 4.3.1). Für die Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften wurden CV- und IV-Messungen durchgeführt. Neben der Bestimmung der dielektrischen Konstante, können mit den ermittelten Parametern aus den CV-Messungen die Anzahl und Art von Defekten in der Gd_2O_3 -Schicht und an der $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Grenzfläche bestimmt werden. Des Weiteren können aus unterschiedlichen IV-Messungen das Leckstromverhalten und verschiedene Materialparameter bestimmt werden. Die Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei hohen Temperaturen weisen keine scharfe Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat auf, wodurch eine Anwendung in einer MOS-Struktur nicht sinnvoll ist. Daher wird auf eine elektrische Charakterisierung im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

6.1 Dielektrische Eigenschaften

Im folgenden Abschnitt werden die dielektrischen Eigenschaften der Gd_2O_3 -Schichten hinsichtlich des Einflusses verschiedener Wachstumsparameter und thermischer Nachbehandlungen untersucht.

6.1.1 Defektanalyse

In MOS-Strukturen können unterschiedliche Defekte auftreten, die einen unterschiedlich starken Einfluss auf die Performance des Bauelementes haben können. Die unterschiedlichen zu erwartenden Defektarten sind Border Traps, Grenzflächendefekte und feste Haftstellen (vgl. Abschnitt 3.6.2). All diese Defekte können mit Ladungen besetzt sein und je nach Art be- und entladen werden. Die unterschiedlichen Defekte lassen sich mit unterschiedlichen CV-Messungen und Auswertungen identifizieren.

Zunächst wurden CV-Messungen von MOS-Strukturen mit Gd_2O_3 als Gate-Dielektrikum durchgeführt, wobei die Spannung zur Änderung des Zustandes von Inversion zu Akkumulation geändert wurde. Die Messungen wurden bei einer Frequenz von 100 kHz durchgeführt und die erhaltenen Da-

ten bezüglich des Serienwiderstandes nach der Methode von Schroder et al. korrigiert [89]. Die Abbildung 6.1 (a) zeigt eine typische CV-Kurve gemessen für einen Pt/ Gd_2O_3 /Si-Schichtstapel mit Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Das CV-Verhalten ist repräsentativ für eine typische MOS-Struktur, wobei die Kapazität von Inversion zur Akkumulation ansteigt und am Ende in Sättigung geht. Die Flachbandspannung wurde mit der Methode nach Hillard et al. [93] bestimmt und und beträgt für die erste Messung $V_{fb} \approx -0,44\text{ V}$ [Abb. 6.1 (a)].

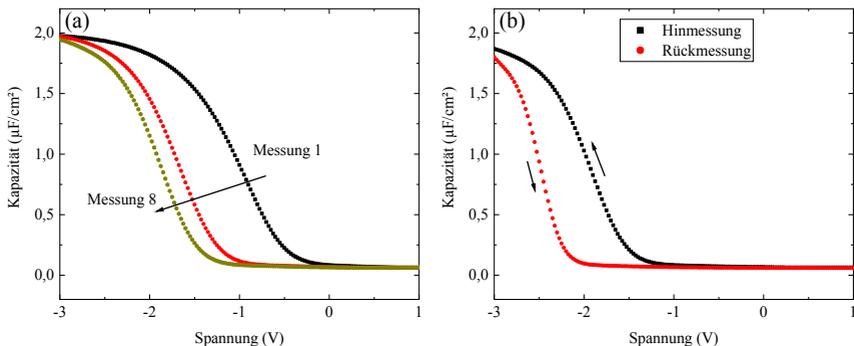


Abbildung 6.1: CV-Messungen eines Pt/ Gd_2O_3 /Si-Kondensators bei 100 kHz mit einer 8 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar. (a) Aufeinanderfolgende CV-Messungen der selben Struktur von Messung 1 bis 8 und (b) Hysteresemessung nach der achten Messung aus (a).

Wenn die Gd_2O_3 -Schicht und die Gd_2O_3 /Si-Grenzfläche ladungsfrei sind, entspricht die Flachbandspannung im Idealfall der Austrittsarbeitendifferenz zwischen dem Gate-Metall Pt ($q\varphi_{m,vac} = 5,65\text{ eV}$ [203]) und Si ($q\varphi_s = 4,99\text{ eV}$ [85], entsprechend der Dotierstoffkonzentration). Jedoch ist bekannt, dass für Metalle in Verbindung mit High-K-Materialien der Effekt des Fermi-Level-Pinnings beachtet werden muss [204], wodurch die Austrittsarbeit des Metalls sich zu einem effektiven Wert $q\varphi_{m,eff}$ ändert. Für Platin in Kontakt mit Gd_2O_3 wurde ein Wert von $q\varphi_{m,eff} = 4,75\text{ eV}$ berichtet [205], der für die weiteren Berechnungen in dieser Arbeit benutzt wird. Im Idealfall ohne Ladungen ergibt sich die Flachbandspannung für Pt/ Gd_2O_3 /Si

zu $V_{fb} = -0,24$ V. Im Vergleich ist der gemessene Wert mehr zu negativeren Werten hin verschoben, wodurch eine Existenz von positiven Ladungen in der Gd_2O_3 -Schicht oder an der Gd_2O_3/Si -Grenzfläche wahrscheinlich wird [206].

Nach der mehrmaligen Wiederholung der CV-Messung verschiebt sich die ganze CV-Kurve zu noch negativeren Werten [Abb. 6.1 (a)], was gleichbedeutend mit einer Verschiebung von V_{fb} ist. Nach einer bestimmten Anzahl an Messzyklen ist keine weitere Verschiebung von V_{fb} zu beobachten. Für die Messung in Abbildung 6.1 (a) ist eine Verschiebung von V_{fb} von der ersten bis zur achten Messung von $-0,44$ V bis zu $-1,42$ V zu erkennen. Diese Verschiebung deutet auf die Präsenz von Defekten innerhalb des Oxids hin, die während der Messung positiv aufgeladen werden. Für High-K-Materialien sind die vorherrschenden Defektarten häufig Sauerstoffvakanzanzen, die mit Elektronen oder Löchern beladen werden können [14]. Diese Beladung der Defekte scheint irreversibel zu sein, da nach der wiederholten Messung derselben Struktur und selbst nach einer Unterbrechung der Messung keine weitere Veränderung im CV-Verhalten sichtbar ist.

Im Allgemeinen hängt die Aufladung von Defekten mit dem Abstand von der Oxid/Si-Grenzfläche und der Position des entsprechenden Energieniveaus des Defektes in der Bandlücke von Silizium ab. Die irreversible Eigenschaft der Beladung von Defekten kann durch das Vorhandensein von tiefen Haftstellen (engl. deep traps) erklärt werden, die durch flachere Haftstellen in Tunneldistanz beladen werden können [14, 207, 208]. Ein mögliches Modell für einen solchen Mechanismus wurde von Czernohorsky entwickelt, das in Abbildung 6.3 dargestellt ist [44].

Die Abbildung 6.2 veranschaulicht die Bandstruktur des Pt/ Gd_2O_3 /Si-Kondensators, wobei die Bandlücke mit $5,9$ eV und der Valenzbandoffset mit $2,4$ eV angenommen wird [130]. Des Weiteren sind die berichteten Werte für Energieniveaus von unterschiedlichen Defekten innerhalb der Bandlücke des Oxids auch eingezeichnet. Czernohorsky berichtet über ein Defektniveau $1,2$ eV unterhalb der Leitungsbandkante von Gd_2O_3 [Abb. 6.2 (a)(3)] [44]. Ein weiteres Defektniveau soll sich in der oberen Hälfte der Bandlücke von Si, $0,2$ eV unter dem Leitungsband von Si befinden [Abb. 6.2 (a)(2)] [209]. Lipp et al. berichten über ein Defektniveau ungefähr $3,0$ eV unter dem Leitungsband des Oxids [210]. Hierbei wurde ein Leitungsbandoffset zwischen Gd_2O_3 und Silizium von etwa $2,0$ eV angenommen. Unter Annahme eines Leitungsbandoffsets von $2,4$ eV [130] befindet sich der korrigierte Wert des Defektniveaus $3,4$ eV unter dem Leitungsband [Abb. 6.2 (a)(1)].

eine positive Spannung angelegt, um den Kondensator in den Zustand der Inversion zu bringen, kann nur der Zustand V_O^+ entladen werden [Abb. 6.3 (d)]. Die doppelt geladenen Vakanzen V_O^{2+} bleiben im Oxid, was in der irreversiblen Verschiebung in V_{fb} resultiert [44].

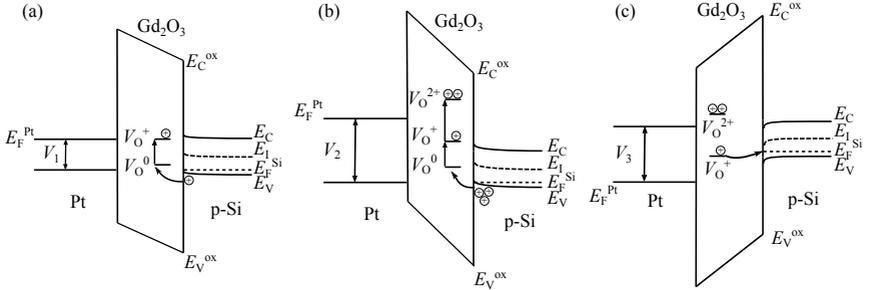


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des Bänderdiagramms mit Energieniveaus von Defekten im Oxid, die im Be- und Entladeprozess eine Rolle spielen. In (a) ist eine negative Spannung V_1 , in (b) eine negative Spannung V_2 mit $|V_2| > |V_1|$ und in (c) eine positive Spannung V_3 angelegt. Nach Czernohorsky [44].

Nach Gleichung 21 können aus dem Vergleich zwischen idealer und gemessener Flachbandspannung Informationen über die Menge der effektiven Ladungen gewonnen werden, die zur Flachbandspannungsverschiebung ΔV_{fb} beitragen. Die effektive Ladungsdichte N_{eff} kann mit der Gleichung 27 bestimmt werden. Wird der Wert für $V_{fb} = -1,42$ V nach der achten Messung angenommen, ergibt sich eine Ladungsdichte im Endzustand von $N_{eff} \approx 1,4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Die generierten Ladungen N_{gen} , die durch die Messungen in das Oxid gebracht wurden, können aus der Flachbandspannungsdifferenz $\Delta V_{fb} = 0,98$ V zwischen Anfangs- und Endzustand nach der achten Messung zu $N_{gen} = 1,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ berechnet werden.

Ferner kann ein starker Hystereseeffekt von einer Hin- zur Rückmessung der CV-Kurven beobachtet werden [Abb. 6.1 (b)], das bedeutet von Inversion nach Akkumulation und umgekehrt. Die Hystereseeffekt ist äquivalent mit dem Unterschied in V_{fb} der vorwärts und rückwärts gemessenen Kurve und ergibt sich zu $\Delta V_{fb} = 0,74$ V. Die Richtung der Hystereseeffekt ist gegen den Uhrzeigersinn, was auf eine Beladung von Defekten mit Löchern aus dem Substrat in Akkumulation und eine Entladung in Inversion hindeutet.

Der Hystereseeffekt ist meist durch Border Traps verursacht, die sich in Tunneldistanz zur Oxid/Si-Grenzfläche befinden [87, 88]. Die Anzahl der Border Trap Ladungen wurde mit der Methode nach Fleetwood et al. (Gl. 30) berechnet und ergibt sich zu $N_{bt} = 6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. In diesem Fall muss die eigentliche Border Trap Dichte jedoch etwas höher sein, da der Zustand vollständiger Akkumulation nicht erreicht werden konnte [Abb. 6.1 (b)]. Des Weiteren können auch Grenzflächenladungen zu einem Hystereseeffekt beitragen [212].

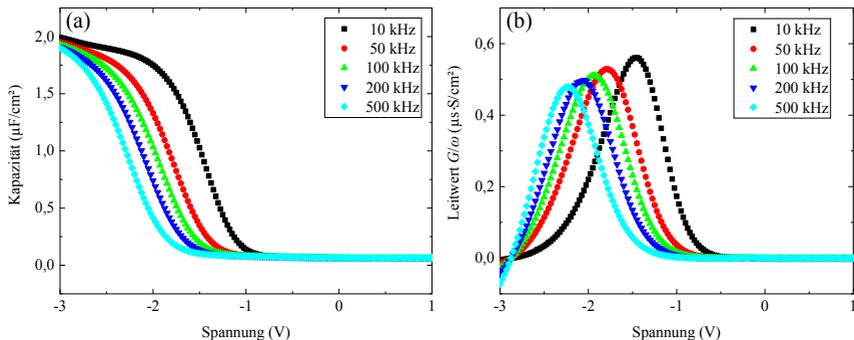


Abbildung 6.4: (a) CV-Messungen und (b) normierte GV-Messungen der 8 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ bei unterschiedlichen Frequenzen im Bereich von 10 kHz bis 500 kHz.

Das CV-Verhalten wurde auch bei unterschiedlichen Frequenzen im Bereich von 10 - 500 kHz untersucht [Abb. 6.4 (a)]. Dies wurde für den Endzustand nach der achten Messung durchgeführt, um die Beeinflussung durch unterschiedliche Effekte zu vermeiden. Nach den CV-Messungen aus Abbildung 6.1 kann davon ausgegangen werden, dass die meisten festen und tiefen Haftstellen mit Löchern beladen sind. Die gemessene CV-Charakteristik des Pt/ Gd_2O_3 /Si-Kondensators zeigt eine starke Frequenzdispersion, wobei die CV-Kurve mit steigender Frequenz zu negativeren Werten verschoben wird. Die V_{fb} verschiebt sich von $-1,06 \text{ V}$ bei 10 kHz nach $-1,77 \text{ V}$ bei 500 kHz. Die große parallele Verschiebung der CV-Kurve mit steigender Frequenz kann einer großen Grenzflächenzustandsdichte zugeschrieben werden $D_{it} > 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ [206]. Ein solches CV-Verhalten von MOS-Kondensatoren mit

hoher Grenzflächenzustandsdichte wurde bereits in theoretischen Berechnungen gezeigt, wobei eine gleichmäßige Verteilung der Defektniveaus in der Bandlücke von Silizium angenommen wurde [206]. Wenn die Grenzflächenkapazität $C_{it} = q^2 D_{it}$ vergleichbar zur Oxidkapazität C_{ox} ist, kann die gemessene Kapazität C_m durch diese stark beeinflusst werden (Gl. 40 und 41) [89].

$$C_p = C_{it}(1 + (\omega_c \tau_{it})^2)^{-1} + C_s \quad (40)$$

$$C_m = \frac{C_{ox} C_p}{C_{ox} + C_p} \quad (41)$$

Die parallele Kapazität C_p wird durch Addition der Grenzflächenkapazität C_{it} zur Substratkapazität C_s vergrößert, was die Flachbandspannung V_{fb} weiter verschiebt [Gl. (40)]. Für ein geringes Oberflächenpotential (geringe Gatespannung) ist die Zeitkonstante der Grenzflächendefekte τ_{it} klein $[(\omega_c \tau_{it})^2 < 1]$ und C_{it} gleicht $q^2 D_{it}$. Mit steigendem Oberflächenpotential (steigender Gatespannung) wird die Zeitkonstante jedoch stark erhöht. Wenn $(\omega_c \tau_{it})^2 \gg 1$ wird, sinkt C_{it} schlagartig auf 0. Das passiert für unterschiedliche Frequenzen bei unterschiedlichen Werten des Oberflächenpotentials. Deshalb beeinflusst C_{it} die gemessene Kapazität C_m nur bis zu einer bestimmten Gatespannung, die sich für unterschiedliche Frequenzen unterscheidet.

Ferner wurden auch die Leitwert-Spannungs-(engl. conductance voltage, GV)-Kurven bei den unterschiedlichen Frequenzen aus der Impedanzmessung bestimmt (vgl. Abschnitt 3.6.2). Die GV-Kurven wurden auf die Frequenz normiert und zeigen ein Verhalten typisch für MOS-Kondensatoren mit Defekten [Abb. 6.4 (b)]. Ein ausgeprägtes Maximum zeigt sich im Verarmungsbereich des MOS-Kondensators, was aus den CV-Kurven abgelesen werden kann. Dieses Maximum verschiebt sich mit steigender Frequenz analog zu den CV-Kurven hin zu niedrigeren Spannungen, was ein weiteres Indiz für den Zusammenhang mit Grenzflächenladungen ist.

Eine weitere Überprüfung wurde mit der Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte D_{it} mit der Methode nach Hill und Coleman [95] durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.6.2), wobei nur eine hochfrequente CV-Messung und eine dazugehörige GV-Messung benötigt wird. Für die Grenzflächenzustandsdichte ergibt sich ein Wert von $D_{it} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, der sich in der gleichen Größenordnung befindet, wie aus dem Verhalten der Frequenzdispersion abgeschätzt wurde. Hiermit ist gezeigt, dass die Frequenzdispersion aufgrund der hohen Grenzflächenzustandsdichte an der Oxid/Si-Grenzfläche entsteht.

Einfluss der Wachstumsbedingungen und thermischer Nachbehandlung

Das Einbringen von Wasserstoff zu einer defektreichen Oxid/Si-Grenzfläche in MOS-Kondensatoren während einer Formiergastemperung resultiert häufig in einer Verbesserung der Eigenschaften des Bauelements. Eine solche Passivierung von Grenzflächendefekten mit Wasserstoff wurde bereits für viele High-K-Oxide gezeigt [209, 213]. Deshalb wurde der Einfluss einer Formiergastemperung auf die dielektrischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Gd_2O_3 -Schichten untersucht.

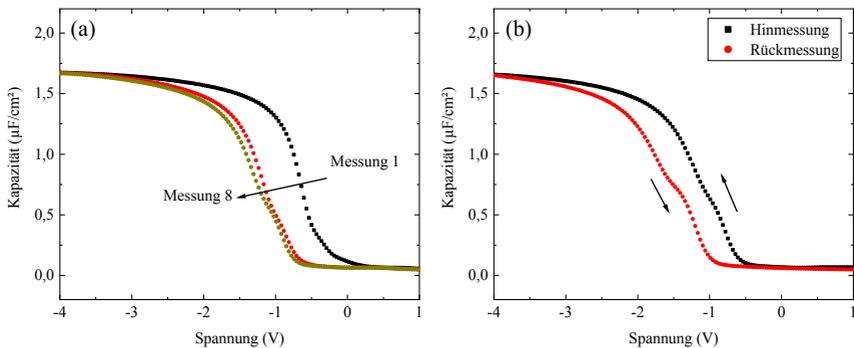


Abbildung 6.5: CV-Messungen (a) von erster bis zur achten Messung und (b) Hysteresemessung (nach der achten Messung) einer mit Formiergas getemperten 10 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar.

In der Literatur wurde gezeigt, dass für Pt/ Gd_2O_3 /Si-Kondensatoren die Formiergastemperung nach der Kontaktpräparation stattfinden sollte, um eine Degradation der dielektrischen Eigenschaften zu verhindern [214]. Deshalb wurde die Temperung der Gd_2O_3 -Schichten bei 450 °C für 3 min in Formiergasatmosphäre vor der Kontaktpräparation durchgeführt.

Die CV-Messungen der mit Formiergas getemperten Gd_2O_3 -Schicht zeigen eine deutliche Veränderung der dielektrischen Eigenschaften im Vergleich zu den ungetemperten Gd_2O_3 -Schichten (Abb. 6.5). Die Verschiebung von V_{fb} von der ersten zur achten Messung ist reduziert zu $\Delta V_{fb} = 0,76$ V, aus der die generierte Ladungsdichte zu $N_{gen} \approx 7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ berechnet wurde

[Abb. 6.5 (a)]. Des Weiteren reduziert sich die Hysterese zu $\Delta V_{fb} = 0,38$ V [Abb. 6.5 (b)], woraus eine Border Trap Dichte von $N_{bt} \approx 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ resultiert.

Die Kurven zeigen in der unteren Hälfte der Steigung der CV-Kurve eine lokale Abflachung (Abb. 6.5). Das Auftreten dieser lokalen Abflachung kann der Präsenz von Grenzflächenzuständen zugeordnet werden, die ein diskretes Energieniveau in der Bandlücke von Silizium aufweisen [209, 215]. Von der Position der lokalen Abflachung kann das diskrete Energieniveau in der oberen Hälfte der Bandlücke erwartet werden [216, 217]. Untersuchungen zu den dielektrischen Eigenschaften von Nd_2O_3 zeigen ein ähnliches Verhalten für hochfrequente CV-Messungen, was auch den Grenzflächenzuständen zugeschrieben wurde [218]. Ferner wurde in der Literatur der Zusammenhang mit der Einbringung von Wasserstoff während der Temperung mit Formiergas und der lokalen Abflachung diskutiert [214].

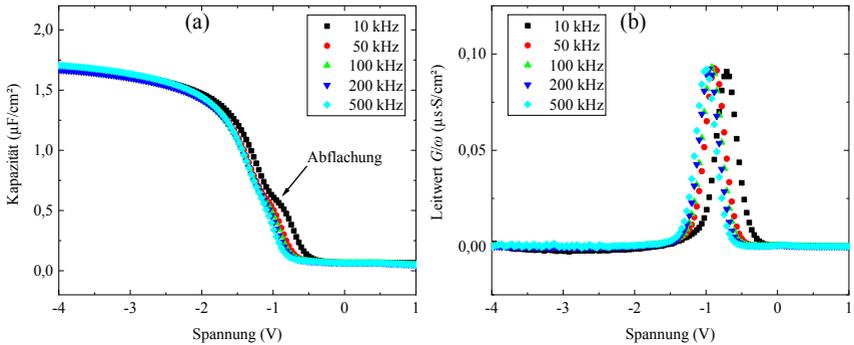


Abbildung 6.6: (a) CV-Messungen und (b) normierte GV-Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen von 10 kHz bis 500 kHz der mit Formiergas getemperten Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Die frequenzabhängigen CV-Messungen der mit Formiergas getemperten Gd_2O_3 -Schicht [Abb. 6.6 (a)] zeigen eine stärkere Ausprägung der lokalen Abflachung bei niedrigeren Frequenzen. Das ist auch ein Hinweis dafür, dass die Grenzflächenzustände für diese Anomalie der CV-Kurve verantwortlich sind. Die Be- und Entladung der Grenzflächenzustände kann hohen Frequenzen nicht mehr folgen, woraus ein geringerer Einfluss bei hohen Fre-

quenzen resultiert. Die Grenzflächenzustandsdichte wurde zu $D_{it} \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ bestimmt, was im Vergleich zu den ungetemperten Proben etwa eine Größenordnung kleiner ist. Die normierten GV-Messungen zeigen ein charakteristisches Maximum, das sich mit steigender Frequenz in die gleiche Richtung wie die CV-Kurve verschiebt [Abb. 6.6 (b)]. Dieses Verhalten kann ebenfalls der Korrelation mit Grenzflächenzuständen zugeschrieben werden.

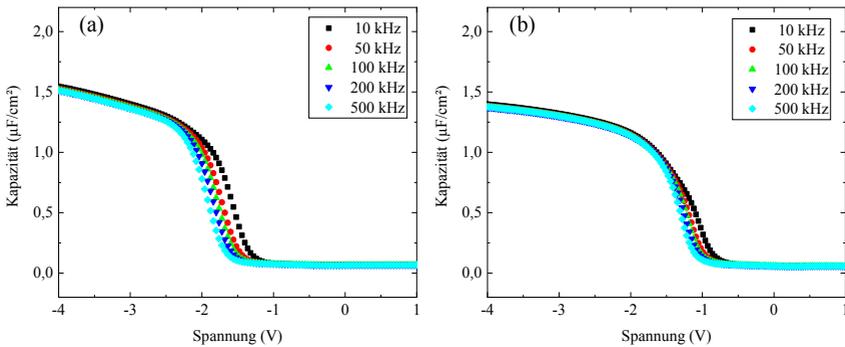


Abbildung 6.7: CV-Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen im Bereich von 10 kHz bis 500 kHz der Gd_2O_3 -Schichten (a) 12 nm gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar und (b) 13 nm gewachsen bei 400 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Ferner wurde der Einfluss der Wachstumsbedingungen auf die dielektrischen Eigenschaften untersucht. Da Sauerstoffvakanzan als die überwiegende Defektart in High-K-Materialien angesehen werden können, sollte ihre Anzahl mit dem Sauerstoffpartialdruck beeinflussbar sein [172]. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes während des Wachstums könnte die Defektdichte dieser Defektart deutlich reduzieren. Mit einer Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar auf $5 \cdot 10^{-7}$ mbar für das Wachstum der Gd_2O_3 -Schicht wurde diese Vermutung überprüft. Die frequenzabhängigen CV-Messungen zeigen eine starke Reduzierung der Frequenzdispersion mit der Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes [Abb. 6.7 (a)]. Die Grenzflächenzustandsdichte wurde zu $D_{it} \approx 7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ bestimmt, was geringer ist im Vergleich zu der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Außerdem

zeigen das Hystereseverhalten und der Beladevorgang der Haftstellen am Anfang einen ähnlichen Trend. Dieses Verhalten kann der Reduzierung von festen Ladungen und Border Trap Ladungen zugeschrieben werden, was auch im Zusammenhang mit der Reduktion von Sauerstoffvakanzan steht. Außerdem wurde der Einfluss der Wachstumstemperatur auf das CV-Verhalten des Pt/Gd₂O₃/Si-Kondensators untersucht. Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur sollte zu einer höheren Beweglichkeit der Atome oder Molekülfragmente während des Wachstums führen, was in einer höheren Perfektion der Kristallstruktur resultieren könnte und so auch die Defektdichte reduziert. Da bei höheren Wachstumstemperaturen meist die Ausbildung einer kubischen Kristallstruktur beobachtet wird, wurde die Wachstumstemperatur auf 400 °C limitiert. Die Erhaltung der monoklinen Kristallstruktur in der Gd₂O₃-Schicht wurde bereits durch XRD-Untersuchungen bestätigt (vgl. Abschnitt 5.1.2).

Die CV-Messungen der Gd₂O₃-Schichten gewachsen bei 400 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar zeigen ein ähnliches Verhalten im Vergleich zu der mit Formiergas getemperten Schicht [Abb. 6.7 (b)]. Die lokale Abflachung in den frequenzabhängigen CV-Messungen ist etwas ausgeprägter, was auf eine etwas höhere Anzahl und damit stärkeren Einfluss der Grenzflächenzustände hindeutet. Die Grenzflächenzustandsdichte und Border Trap Dichte sind in einem ähnlichen Bereich wie die Werte für mit Formiergas getemperten Schichten. Die effektiven und generierten Ladungen im Oxid hingegen sind im Vergleich zu allen anderen Schichten deutlich reduziert und wurden zu $N_{\text{eff}} \approx 4,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und $N_{\text{gen}} \approx 3,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ermittelt. Die Erhöhung der Wachstumstemperatur hat damit einen ähnlichen Effekt wie die Formiergastemperatur. Außerdem bilden sich deutlich weniger feste Ladungen im Oxid aus.

Die einzelnen Defektdichten bzw. Ladungsdichten der unterschiedlichen Gd₂O₃-Schichten sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Für die Einordnung der dielektrischen Eigenschaften der Schichten mit monoklinem Gd₂O₃ gewachsen bei tiefen Temperaturen ist ein Vergleich mit kubischem Gd₂O₃ und anderen bekannten High-K-Materialien nötig. Die Grenzflächenzustandsdichte ist vergleichbar zu den Untersuchungen zu kubischem Gd₂O₃ gewachsen bei höheren Temperaturen [214, 219, 220]. Untersuchungen zu Defektdichten in anderen High-K-Materialien wie HfO₂ und Al₂O₃, zeigen etwa eine Größenordnung kleinere D_{it} -Werte im Vergleich zu den Schichten in dieser Arbeit [6, 7, 221, 222, 223].

6.1.2 Dielektrische Konstante

Die dielektrische Konstante der Gd_2O_3 -Schichten wurde aus der Akkumulationskapazität der CV-Kurve bestimmt. Die Bestimmung der dielektrischen Konstante von MOS-Strukturen mit einer unterschiedlichen Schichtdicke von Gd_2O_3 zeigen einen linearen Anstieg der dielektrischen Konstante mit steigender Schichtdicke. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Schicht nicht aus einem homogenen Material mit konstanter dielektrischer Konstante besteht. Aus den TEM-Untersuchungen konnte entnommen werden, dass sich eine Zwischenschicht mit einer unterschiedlichen Struktur zwischen der kristallinen monoklinen Gd_2O_3 -Schicht und dem Substrat befindet. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die aus der Akkumulationskapazität berechnete dielektrische Konstante eine effektive Größe ϵ_{eff} darstellt, die sich aus der dielektrischen Konstante der Zwischenschicht und der monoklinen Gd_2O_3 -Schicht zusammensetzt. Des Weiteren deutet der lineare Anstieg der dielektrischen Konstante mit steigender Schichtdicke darauf hin, dass die Dicke der Zwischenschicht unabhängig von der wachsenden Schichtdicke und ihre dielektrische Konstante kleiner als der Wert für die monokline Gd_2O_3 -Schicht ist. Deshalb kann die dielektrische Konstante des monoklinen Gd_2O_3 mit einem einfachen Verfahren bestimmt werden.

Für die Bestimmung der dielektrischen Konstante der Schicht, bestehend aus einem quasi-amorphen Teil und monoklinem Gd_2O_3 , wurde die reziproke Oxidkapazität C_{ox}^{-1} als Funktion der Schichtdicke aufgetragen (Abb. 6.8). Die Werte wurden mit einer linearen Funktion angenähert, wobei die dielektrische Konstante des monoklinen Gd_2O_3 aus der Steigung mit der Gleichung (42) berechnet werden kann.

$$C_{\text{ox}}^{-1} = \frac{d_{\text{ox}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{ox}}} + C_{\text{il}}^{-1} \quad (42)$$

Hierbei beschreibt d_{ox} die Dicke der Oxidschicht, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_{ox} die dielektrische Konstante der Oxidschicht und C_{il}^{-1} die reziproke Kapazität der Zwischenschicht. Der C_{ox}^{-1} -Wert bei $d_{\text{ox}} = 0$ nm in dem Auftrag in Abbildung 6.8 beschreibt die reziproke Kapazität der quasi-amorphen Zwischenschicht C_{il}^{-1} .

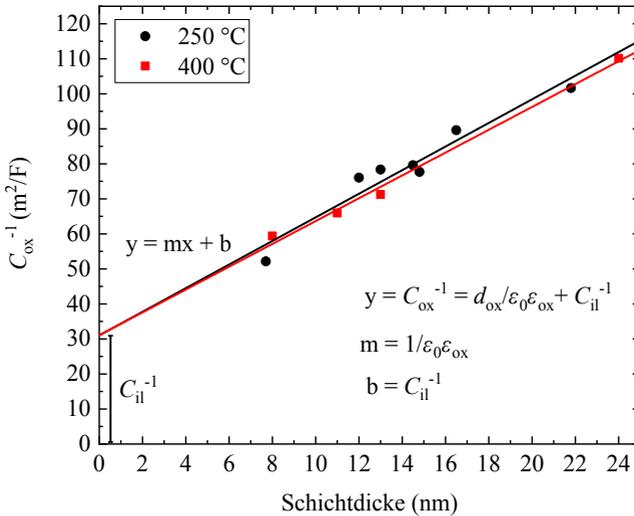


Abbildung 6.8: Reziproke Oxidkapazität C_{ox}^{-1} von Gd_2O_3 als Funktion der Schichtdicke der Schichten gewachsen bei 250 °C und 400 °C. Der Zusammenhang zwischen der Oxidkapazität C_{ox}^{-1} und der Schichtdicke wurde mit einer linearen Funktion angenähert. Der Schnittpunkt mit der y-Achse entspricht der reziproken Kapazität der Zwischenschicht C_{il}^{-1} .

In Anbetracht der vorhandenen chemischen Elemente und Verbindungen an der Oxid/Si-Grenzfläche, können offensichtlich drei mögliche Verbindungen für die Zusammensetzung der Zwischenschicht diskutiert werden: (1) amorphes Gd_2O_3 , (2) ein Material bestehend aus Gadolinium, Sauerstoff und Silizium, wie Silikat (GdSi_xO_y), oder (3) Siliziumdioxid (SiO_2). Aus TEM- und XRR-Untersuchungen wurde unabhängig von der Temperatur ein Wert für die Dicke der Zwischenschicht von $d_{\text{il}} \approx 1,75 \pm 0,25$ nm beobachtet. Aus der Dicke und der Kapazität der Zwischenschicht, die aus dem Auftrag in Abbildung 6.8 ermittelt werden kann, kann die dielektrische Konstante zu $\epsilon_{\text{il}} \approx 7$ berechnet werden. Die Möglichkeit von SiO_2 mit einer dielektrischen Konstante von 3,9 kann hierdurch ausgeschlossen werden. Jedoch ist dieser Wert auch kleiner als für Gadoliniumsilikat (GdSi_xO_y) bekannt ist, der in etwa 16 beträgt [224]. Eine andere Möglichkeit für die

Zusammensetzung der Schicht könnte auch unterstöchiometrisches SiO_x sein, wofür eine dielektrische Konstante im Bereich zwischen 4 und 7 berichtet wurde [225, 226]. SiO_2 und deshalb auch unterstöchiometrisches SiO_x sollte jedoch einen helleren Kontrast im Vergleich zu den benachbarten Schichten in den TEM-Aufnahmen zeigen [37, 227]. Die XPS-Messungen am Anfang des Schichtbildungsprozesses der Gd_2O_3 -Schichten (vgl. Abschnitt 5.1.1) zeigen silikatische Bindungskonfigurationen, was auf eine silikatische Zusammensetzung der Zwischenschicht schließen lässt. Der Unterschied der dielektrischen Konstante im Vergleich zur Literatur [224] könnte durch einen unterschiedlichen Anteil von Si- und O-Atomen begründet sein. Für Seltene Erden Silikate ist bekannt, dass ein Si-reiches Silikat eine geringere dielektrische Konstante aufweist [228, 229]. Für Gadoliniumsilikat wird meistens von zwei unterschiedlichen Stöchiometrien berichtet (Gd_2SiO_5 und $Gd_2Si_2O_7$) [108, 230]. Die silikatische Struktur der Zwischenschicht in dieser Arbeit kann daher eher der Stöchiometrie $Gd_2Si_2O_7$ zugeordnet werden, da diese mehr Si beinhaltet.

Im Vergleich hierzu zeigen die Berechnungen zur dielektrischen Konstante und Dicke der Zwischenschicht für die Schichten gewachsen bei $400^\circ C$ nahezu das gleiche Verhalten [Abb. 6.8 (b)]. Deshalb scheint die Zwischenschicht Teil des Bildungsprozesses der monoklinen Gd_2O_3 -Schicht zu sein und ist nicht durch die Temperatur beeinflusst.

Die dielektrische Konstante des monoklinen Gd_2O_3 wurde dann zu $\epsilon_{ox} = 33 \pm 2$ bestimmt. Schwendt et al. [43] haben eine dielektrische Konstante für monoklines Gd_2O_3 von $\epsilon_{ox} = 24,5$ mit Hilfe der Clausius-Mossotti-Gleichung (Gl. 43) berechnet.

$$\epsilon_{ox} = \frac{3V_m + 8\pi\alpha_m}{3V_m - 4\pi\alpha_m} \quad (43)$$

Hier beschreibt V_m das molare Volumen und α_m die Polarisierbarkeit [231]. Das molare Volumen $V_m = 43,403 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ wurde aus der bekannten Gitterstruktur von monoklinem Gd_2O_3 berechnet und für die Polarisierbarkeit wurde ein Wert von $\alpha_m = 9,19 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ für die Berechnung angenommen [43]. Des Weiteren hängt die dielektrische Konstante in Kristallen wie monoklinem Gd_2O_3 von der Kristallrichtung ab und ist daher als ein Tensor zweiter Ordnung definiert [232, 233]. Die bestimmten Werte für die dielektrische Konstante aus den CV-Kurven können hier als orientierter Mittelwert betrachtet werden und können aus der Diagonale des Tensors bestimmt werden [234, 235]. Mit den Daten aus Shekhter et al. [232] für

die dielektrische Funktion für monoklines Gd_2O_3 , kann die dielektrische Konstante zu ungefähr 25 berechnet werden, was mit Berechnung aus der Clausius-Mossotti-Gleichung übereinstimmt. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert von $\epsilon_{\text{ox}} \approx 33$ ist überraschend groß. Der Wert von $\epsilon_{\text{ox}} = 24,5$ wurde unter der Annahme bestimmt, dass die Polarisierbarkeit identisch im Vergleich zu kubischem Gd_2O_3 ist, was jedoch in Anbetracht der unterschiedlichen Anordnung der Atome im Kristall nicht einfach angenommen werden kann. Die unterschiedlichen Gd_2O_3 -Polytypen haben unterschiedliche Koordinationen ihrer Gd-Atome. Die kubische C-Typ Struktur besitzt eine sechsfache Koordination, wohingegen die monokline B-Typ Struktur eine gemischte sieben- und sechsfache Koordination aufweist [27]. Mit der Gleichung 43 und der Annahme von $\epsilon_{\text{ox}} \approx 33$ kann die Polarisierbarkeit für monoklines Gd_2O_3 zu $\alpha_{\text{m}} = 9,45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ berechnet werden. In der Literatur finden sich für monoklines Gd_2O_3 keine Daten und für kubisches Gd_2O_3 nur widersprüchliche Daten zur Polarisierbarkeit [236, 237, 238, 239, 240]. Des Weiteren könnten Kristalldefekte wie Domänengrenzen einen Einfluss auf die dielektrische Konstante haben. XRD- und TEM-Untersuchungen haben zeigt, dass die Gd_2O_3 -Schichten aus Domänen bestehen. Jede Domäne könnte in diesem Fall eine unterschiedliche Polarisierung aufweisen, die sich untereinander beeinflussen und die Gesamtpolarisierung ändern. Der Einfluss der Domänengröße auf die dielektrische Konstante ist z. B. für Ferroelektrika bekannt [241, 242].

6.2 Leckstromverhalten

Ein idealer Isolator leitet der Theorie nach keinen Strom. In realer Form kann aber in keinem Isolator ein Stromfluss komplett vermieden werden. Für den Stromfluss durch einen Isolator können viele unterschiedliche Prozesse verantwortlich sein, wie im Abschnitt 3.6.3 bereits ausgeführt wurde. Der resultierende Stromfluss durch den Isolator wird als Leckstrom bezeichnet und seine Größe ist ein Maß für die Qualität und Anwendbarkeit der dielektrischen Schichten. Im folgenden Abschnitt werden die Gd_2O_3 -Schichten aus dieser Arbeit mit Strom-Spannungs-Messungen charakterisiert, um das Leckstromverhalten und weitere elektrische Eigenschaften herauszustellen.

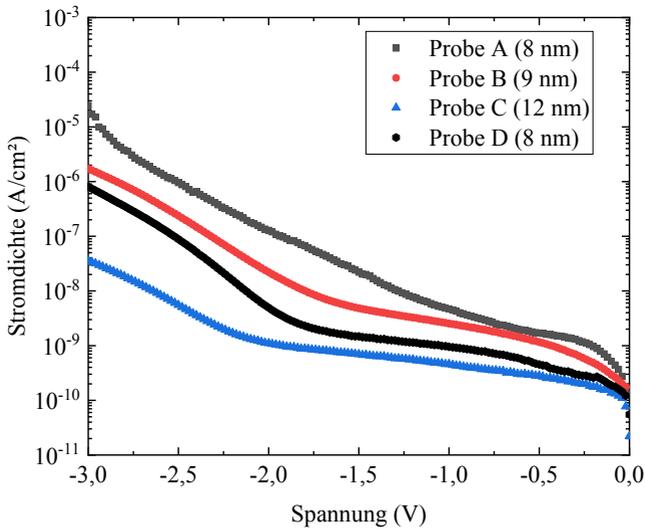


Abbildung 6.9: IV-Messungen des Leckstroms unterschiedlich hergestellter Pt/ Gd_2O_3 /Si-Kondensatoren. Die Probe A beinhaltet eine Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Probe B beinhaltet eine mit Formiergas getemperte Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Probe C beinhaltet eine Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Probe D beinhaltet eine Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Die IV-Messungen der unterschiedlich hergestellten Gd_2O_3 -Schichten (vgl. Abschnitt 6.1.1) wurden von Verarmung nach Akkumulation an Pt/ GdO_3 /Si-Kondensatoren durchgeführt (Abb. 6.9). Alle Kurven zeigen ein typisches Leckstromverhalten durch das Oxid, wobei nur ein leichter Anstieg in der halblogarithmischen Darstellung am Anfang der Kurve zu erkennen ist. Bei allen Kurven gibt es ab einer bestimmten Spannung einen steileren Anstieg der Kurve, was auf eine Änderung des vorherrschenden Ladungstransportmechanismus hindeutet.

Für den Vergleich mit anderen Materialien wird der Wert der Stromdichte bei $V_{fb} - 1\text{ V}$ in Richtung der Akkumulation berücksichtigt. Dieser Wert

liegt bei den untersuchten Schichten im Bereich von $4 \cdot 10^{-6}$ A/cm² für die Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar und $2 \cdot 10^{-9}$ A/cm² für die Schicht gewachsen bei 400 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die IV-Kurve der Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar zeigt insgesamt den niedrigsten Verlauf aller Kurven (Abb. 6.9, untere Kurve). Das ist nicht überraschend, denn die Schicht weist die größte Schichtdicke auf. Für die Gd₂O₃-Schichten gewachsen bei 250 °C (Probe A) und bei 400 °C (Probe D) mit unterschiedlichen Schichtdicken zeigen die charakteristischen Leckstromwerte $J(V_{\text{fb}} - 1 \text{ V})$ eine Verringerung mit steigender Dicke (Abb. 6.10). In der halblogarithmischen Darstellung der charakteristischen Leckstromwerte (Abb. 6.10) kann der Zusammenhang mit CET mit einer linearen Regression angenähert werden, was auf einen exponentiellen Zusammenhang hindeutet.

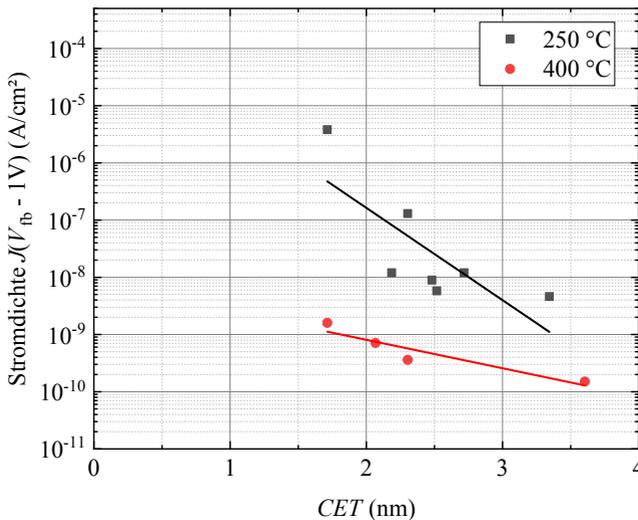


Abbildung 6.10: Charakteristische Leckstromwerte $J(V_{\text{fb}} - 1\text{V})$ für die unterschiedlichen Gd₂O₃-Schichten gewachsen bei 250 °C und $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar und 400 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar aufgetragen gegen die CET -Werte. Die Leckstromwerte wurden jeweils mit einer linearen Regression angenähert.

Für die Schichten mit einer vergleichbaren Dicke zeigt sich eine Verringerung der charakteristischen Leckstromdichte mit der Abnahme der Defektdichten im Oxid für die unterschiedlichen Schichten. Eine der Ladungstransportmechanismen in High-K-Materialien ist das fehlstellenunterstützte Tunneln, was von der Defektdichte im Oxid abhängig ist [243, 244]. Fehlstellenunterstütztes Tunneln in Gd_2O_3 -Schichten in Pt/ Gd_2O_3 /Si-Kondensatoren wurde bereits als überwiegender Ladungstransportmechanismus in Erwägung gezogen [210]. Die Reduktion der Defektdichte kann deshalb die Ursache für die Reduktion der charakteristischen Leckstromdichten sein, wobei die Defekte Haftstellen für Ladungsträger sind. Im Vergleich zu kubischem Gd_2O_3 sind die Leckstromdichten für die Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar vergleichbar [169, 172]. Im Vergleich zu der mit Formiergas getemperten und bei 400 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar gewachsenen Schicht für einen CET -Wert von ungefähr 2 nm sind die Leckstromwerte sogar ein bis zwei Größenordnungen kleiner. Des Weiteren wurde für kubisches Gd_2O_3 berichtet, dass die Anwesenheit von kristallinen Domänen im Oxid zu einem erhöhten Leckstrom für Schichten mit $CET > 1$ nm führen können, da die Domänengrenzen als Leckstrompfade dienen können [169]. Im Vergleich sollten die Schichten in dieser Arbeit eine höhere Anzahl an Domänen besitzen und deshalb sogar mehr Domänengrenzen aufweisen, die als Leckstrompfad dienen können. Überraschenderweise sind die charakteristischen Leckstromdichten im vergleichbaren Bereich oder sogar niedriger im Vergleich zu dem doppeldomänigen kubischen Gd_2O_3 mit ähnlichen CET -Werten [169]. Dies lässt vermuten, dass der Ladungstransport über Domänengrenzen hier nicht der vorherrschende Transportmechanismus ist. In Tabelle 2 sind die unterschiedlichen charakteristischen Leckstromwerte für die unterschiedlichen Schichten dargestellt.

Ferner wurden unterschiedliche Ladungstransportmechanismen der Gd_2O_3 -Schichten mit unterschiedlichen IV-Messungen und Auswertungen untersucht. Die Messungen wurden an einer Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar integriert in einen Pt/ Gd_2O_3 /Si(001)-Kondensatoren durchgeführt. Zunächst wurde die Struktur auf das Fowler-Nordheim-Verhalten untersucht (vgl. Abschnitt 3.6.3). Aus dem Fowler-Nordheim-Auftrag [Abb. 6.11 (b)], kann aus dem linearen Anstieg bei hohen Feldstärken die Barrierhöhe $q\varphi_B$ bestimmt werden. Der Anstieg k_{FN} kann mit Gleichung 44 beschrieben werden, der die effektive Masse m^* und die Barrierhöhe $q\varphi_B$ als Unbekannte beinhaltet.

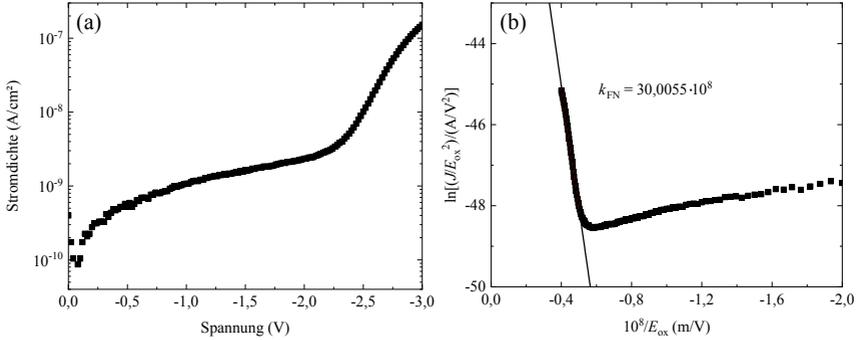


Abbildung 6.11: (a) IV-Messung des Leckstromverhaltens eines Pt/Gd₂O₃/Si(001)-Kondensators mit einer Gd₂O₃-Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar einer Dicke von 8 nm und (b) Fowler-Nordheim-Auftrag für die Bestimmung der Barrierehöhe zwischen Metall und Oxid mit einer Näherungsgerade bei hohen Feldstärken.

$$k_{\text{FN}} = \frac{4\sqrt{2m^*}(q\varphi_{\text{B}})^{3/2}}{3q\hbar} \quad (44)$$

Mit dieser Methode können nicht beide Parameter m^* und $q\varphi_{\text{B}}$ einzeln bestimmt werden. In der Literatur wird von einer effektiven Masse für Ga₂O₃(Gd₂O₃) von $m^* = 0,29m_0$ berichtet, die für die weitere Berechnung verwendet wird [245]. Die Barrierehöhe ergibt sich dann zu $q\varphi_{\text{B}} \approx 0,9$ eV. Unter Annahme, dass die Barrierehöhe zwischen Metall und Oxid durch den Unterschied von Fermi-Niveau des Metalls und der Leitungsbandkante des Oxids bestimmt ist, ist der Unterschied sehr groß. Dieser Wert kann nach der Formel 45 bestimmt werden [44] und ergibt sich zu 3,1 eV.

$$q\varphi_{\text{B}} = (E_{\text{C}}^{\text{Si}} - E_{\text{C}}^{\text{ox}}) + (E_{\text{F,m}} - q\chi_{\text{Si}}) \quad (45)$$

Lipp et al. vermuten bei der Untersuchung von Pt/Gd₂O₃/Si-Kondensatoren mit kubischem Gd₂O₃, dass die bestimmte Barrierehöhe nicht den Unterschied zwischen der Fermi-Energie des Metalls und der Leitungsbandkante im Oxid beschreibt, sondern nur der Unterschied zu einem Defektniveau über das der Ladungstransport stattfindet [210]. Ein solches Szenario wäre

auch bei den Schichten aus dieser Arbeit denkbar. Lipp et al. berichten über eine Barrierehöhe von $q\varphi_B \approx 0,6$ eV [210], was etwas niedriger im Vergleich zu der hier untersuchten Schicht ist.

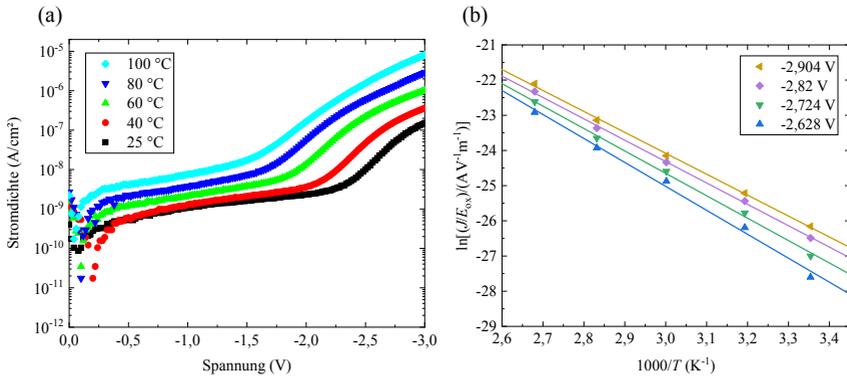


Abbildung 6.12: (a) Temperaturabhängige IV-Messungen von Pt/ Gd_2O_3 /Si(001)-Kondensatoren im Bereich von 25 °C - 100 °C mit einer Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. (b) Arrhenius-Auftrag der Stromdichte, wobei $\ln(J/E_{ox})$ über der reziproken Temperatur bei unterschiedlichen Spannungen aufgetragen ist. Aus der Steigung kann die Energie des Defektniveaus in der Bandlücke des Dielektrikums bestimmt werden.

Ferner kann mit temperaturabhängigen IV-Messungen der Leitungsmechanismus bei hohen Feldstärken bestimmt werden. Hierfür wurden temperaturabhängige IV-Messungen im Bereich von 25 °C - 100 °C an derselben Struktur durchgeführt. Die Stromdichte J der IV-Kurven nimmt insgesamt leicht mit steigender Temperatur zu [Abb. 6.12 (a)]. Die leichte Nullpunktverschiebung bei einigen Messungen kann durch Aufladungseffekte bei den IV-Messungen entstehen. Bei höheren Spannungen zeigt sich eine deutlichere Temperaturabhängigkeit, was auf eine dominierende Poole-Frenkel-Leitung hindeutet. In Abbildung 6.12 (b) ist der Arrhenius-Auftrag der IV-Messungen bei unterschiedlich hohen Spannungen dargestellt. Aus der Steigung k_{PL} der linearen Näherungskurven kann die Energie des De-

fektniveaus $q\varphi_T$ der Poole-Frenkel-Leitung über die Gleichung 46 bestimmt werden, die sich aus der Gleichung 33 ableiten lässt.

$$k_{\text{PL}} = - \frac{q \left(\varphi_T - \sqrt{qE_{\text{ox}} / \pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{ox}}} \right)}{k_B} \quad (46)$$

Für die Berechnung wird dann die dielektrische Konstante der untersuchten Gd_2O_3 -Schicht benötigt, die aus der CV-Messung zu $\epsilon_{\text{ox}} \approx 21$ bestimmt wurde und sich aus dem monoklinen Anteil und der Zwischenschicht ergibt. Die Energie des Defektniveaus ergibt sich dann im Mittel zu $q\varphi_T \approx 0,8$ eV. Die Energie des Defektniveaus ist im Vergleich zur Literatur ($q\varphi_T \approx 1,2$ eV [44, 246]) etwas kleiner. Mit den Daten aus Abschnitt 5.1.3 kann die Bandstruktur der Gd_2O_3 -Schichten aus dieser Arbeit erweitert werden und ist in Abbildung 6.13 dargestellt, in der die beiden Defektniveaus eingezeichnet sind.

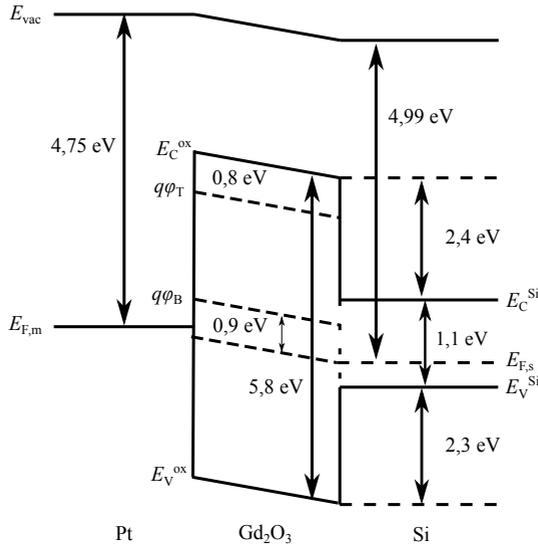


Abbildung 6.13: Schematische Zeichnung der Bandstruktur der Pt/Gd₂O₃/Si-Heterostruktur im Flachbandfall. Eingezeichnet sind die aus den unterschiedlichen IV-Messungen ermittelten Defektniveaus in der Bandlücke des Oxids.

Proben	A	B	C	D
Temperatur [°C]	250	250	250	400
Wachstumsdruck [mbar]	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Formiergastemperatur	nein	ja	nein	nein
Schichtdicke [nm]	8 - 22	9	12	8 - 24
D_{it} [$cm^{-2} eV^{-1}$]	$1,0 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{12}$	$6,5 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^{12}$
N_{bt} [cm^{-2}]	$>6 \cdot 10^{12}$	$4,4 \cdot 10^{12}$	$7,2 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{12}$
N_{gen} [cm^{-2}]	$1,2 \cdot 10^{13}$	$7,3 \cdot 10^{12}$	$8,0 \cdot 10^{12}$	$3,2 \cdot 10^{12}$
N_{eff} [cm^{-2}]	$1,4 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$4,2 \cdot 10^{12}$
$J(V_{fb} - 1V)$ [$A cm^{-2}$]	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 2: Die Defektdichten und charakteristischen Leckstromwerte der unterschiedlich hergestellten Gd_2O_3 -Schichten. Die Leckstromwerte der Probe A und D gehören zu den Gd_2O_3 -Schichten mit einer Schichtdicke von 8 nm.

7 Hochtemperaturstabilität

Beim Herstellungsprozess von MOS-Transistoren ist an bestimmten Stellen eine Aktivierungstemperung nach dem Wachstum bzw. der Abscheidung des Gate-Isolators notwendig. Die Temperaturen überschreiten nicht selten 1000 °C, weshalb die dielektrischen Schichten auf ihre Stabilität bei hohen Temperaturen getestet werden müssen. Im Folgenden wird die Hochtemperaturstabilität der in dieser Arbeit hergestellten Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei niedrigen Temperaturen untersucht. Hierfür wurde eine Schicht bei unterschiedlichen Temperaturen getempert und mit XRD-Messungen und TEM-Aufnahmen untersucht.

7.1 RTA-Temperung

Für die Untersuchung der Hochtemperaturstabilität der in dieser Arbeit hergestellten Schichten wurde zunächst eine Gd_2O_3 -Schicht bei 400 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar auf Si(001) gewachsen, die Probe vereinzelt und bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 600 °C - 1000 °C eine schnelle thermische Behandlung (engl. rapid thermal annealing, RTA) durchgeführt. Hierbei wird die Probe auf einen Quarzglassträger gelegt und in einer Kammer unter Stickstoffatmosphäre über eine Strahlungsheizung bestehend aus Halogenlampen mit einer Temperaturrampe von 10 K/s auf der gewünschten Temperatur für 30 s getempert. Anschließend wurden bei allen Proben symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen im Bereich des $40\bar{2}$ -Reflexes durchgeführt, die in Abbildung 7.1 (a) dargestellt sind.

Alle XRD-Messungen zeigen einen asymmetrischen Reflex, was auf eine Überlagerung von mehreren Reflexen hindeutet. Die Reflexe können mit zwei gaußförmigen Näherungskurven angenähert und dem 222-Reflex von kubischen Gd_2O_3 und $40\bar{2}$ -Reflex der monoklinen Struktur von Gd_2O_3 zugeordnet werden. Wie schon bei früheren Untersuchungen beobachtet wurde, bedeutet dies eine Koexistenz von monoklinem Gd_2O_3 mit einer $(20\bar{1})$ -Orientierung und kubischem Gd_2O_3 mit einer (222) -Orientierung, wobei der Anteil der monoklinen Struktur deutlich überwiegt. Die Maxima der Reflexe verschieben sich von der ungetemperten Schicht bis hin zur bei 1000 °C getemperten Schicht zu höheren 2θ -Werten, was auf eine Verringerung der Netzebenenabstände hindeutet. Die ungetemperte Schicht zeigt 2θ -Werte für die Maxima der Reflexe, die deutlich unter dem Volumenwert liegen. Diese Abweichung deutet auf eine Zugspannung in

der Gd_2O_3 -Schicht hin, was für Schichten in diesem Dickenbereich bereits beobachten wurde (vgl. Abschnitt 5.1.2).

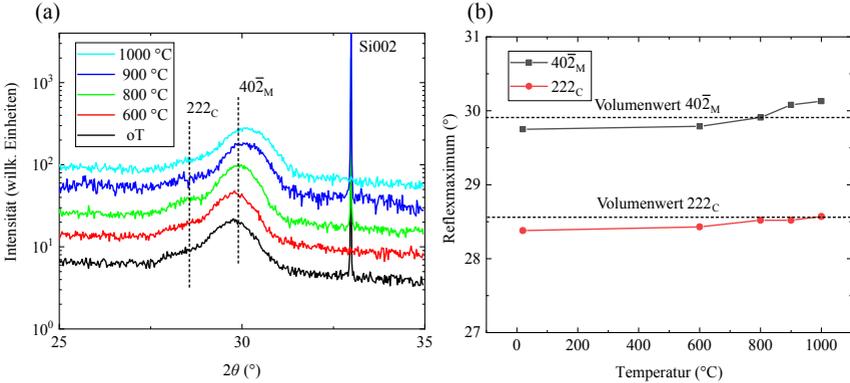


Abbildung 7.1: (a) Symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 400 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar mit einer Schichtdicke von ungefähr 11 nm nach einer RTA-Temperung bei unterschiedlichen Temperaturen. (b) Die Maxima der Reflexe aufgetragen gegenüber der Temperatur der Temperung.

Mit steigender Temperatur bei der Temperung nähert sich das Maximum dem Volumenwert an und erreicht diesen bei einer Temperatur von 800 °C. Die vorherrschende Spannung der Gd_2O_3 -Schicht kann somit durch eine Temperung bei 800 °C abgebaut werden. In der Abbildung 7.1 (b) sind die Maxima der 40 $\bar{2}$ - und 222-Reflexe gegenüber der Temperatur der Temperung dargestellt. Bei einer Temperatur der Temperung höher als 800 °C verschiebt das Maximum des 40 $\bar{2}$ -Reflexes sogar über den Volumenwert hin zu höheren 2θ -Werten hinaus. Dieses Phänomen könnte durch den Eintrag einer thermischen Spannung durch den Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Gd_2O_3 und Silizium erklärt werden (vgl. Abschnitt 5.1.4). Die Ergebnisse aus den XRD-Untersuchungen weisen deutlich auf eine hohe Stabilität der Gd_2O_3 -Schichten hin, da selbst nach der Temperung bei 1000 °C noch ein deutlicher Reflex zu erkennen ist. Die Gd_2O_3 -Schichten weisen demnach auch nach einer Temperung bei 1000 °C noch eine kristalline Struktur auf. Im Vergleich zeigt sich bei der

Temperung von kubischem Gd_2O_3 ein Verlust der kristallinen Struktur nach einer Temperung bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [156]. Dies kann jedoch durch die Verwendung einer amorphen Si-Deckschicht verhindert werden [44].

Des Weiteren wurden die Schichten mit TEM-Aufnahmen untersucht, die in Abbildung 7.2 dargestellt sind. Die TEM-Aufnahme im Querschnitt der ungetemperten Schicht [Abb. 7.2 (a)] zeigt den typischen Schichtaufbau, wie er bereits in Abschnitt 5.1.2 beobachtet wurde. Auf dem Substrat ist ein Schichtstapel aus Schichten mit unterschiedlichem Kontrast zu erkennen. Die untere Schicht zeigt keine regelmäßige Anordnung von Atomreihen und kann daher einer amorphen Struktur zugeordnet werden. Die obere Schicht besteht aus regelmäßig angeordneten Atomreihen und kann der kristallinen Struktur des Gd_2O_3 zugeordnet werden. Der Kontrast und die Untersuchungen aus Abschnitt 6.1.2 deuten auf eine silikatische Struktur der amorphen Zwischenschicht hin. Die Abbildung 7.2 (b) zeigt die TEM-Aufnahme im Querschnitt nach einer RTA-Temperung von $600\text{ }^\circ\text{C}$. Der Schichtaufbau ist sehr ähnlich im Vergleich zu vor der Temperung, wobei die Zwischenschicht lediglich einen helleren Kontrast aufweist. Dies könnte auf einen höheren Sauerstoffanteil in der Zwischenschicht hindeuten, wofür für die Bildung allerdings eine Sauerstoffquelle nötig wäre [156]. Die Proben sind zwar in N_2 -Atmosphäre getempert worden, jedoch kann selbst bei einer sehr hohen Reinheit (5.0) der Anteil an Sauerstoff in der Temperatmosphäre höher als beim Wachstum der Schicht sein ($p_{\text{O}_2} \approx 3 \cdot 10^{-6}$ mbar [247]). Dieser kann leicht durch die Oxidschicht diffundieren und zur Zwischenschicht gelangen [248].

Die TEM-Aufnahme im Querschnitt der Gd_2O_3 -Schicht nach einer Temperung bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ [Abb. 7.2 (c)] zeigt einen ähnlichen Schichtaufbau im Vergleich zu vor der Temperung. Zwischen Substrat und einem kristallinen Bereich, der dem Gd_2O_3 zugeordnet werden kann, befindet sich eine Zwischenschicht mit hellerem Kontrast und amorpher Struktur. Die Schichtdicke des kristallinen Bereiches des Gd_2O_3 ist um 1 nm größer als vor der Temperung, was nur durch eine Kristallisation eines Teils der amorphen silikatischen Zwischenschicht in Gd_2O_3 zu begründen ist. Hierdurch müsste allerdings auch Silizium aus der silikatischen Schicht in die darunterliegende Zwischenschicht diffundiert sein. Die amorphe Zwischenschicht hat keine konstante Dicke und schwankt über den untersuchten Bereich zwischen 3 nm und 4 nm , was auch etwas dicker als die Zwischenschicht vor der Temperung ist. Der Kontrast ist auch etwas heller im Vergleich zur Zwischenschicht vor der Temperung und auch als das Substrat, aber dunkler

als von der Zwischenschicht der bei 600 °C getemperten Schicht. Eine Möglichkeit wäre, dass die Zwischenschicht aus einer sehr sauerstoffreichen silikatischen Struktur besteht. Des Weiteren wäre auch einfach eine SiO₂-Struktur denkbar und der etwas dunklere Kontrast ist durch eine etwas dickere Stelle in der TEM-Probe begründet. Ferner muss durch die erhöhte Dicke der Zwischenschicht und des gesamten Schichtstapels angenommen werden, dass Silizium aus dem Substrat hier weiter reagiert hat und zur Schichtbildung beigetragen hat. Der Sauerstoff für die Vergrößerung der amorphen Zwischenschicht kann hier nur aus der Temperatmosphäre stammen. Das Anwachsen der amorphen Zwischenschicht ist demnach durch eine Diffusion von Sauerstoff durch die Gd₂O₃-Schicht und einer Reaktion an der Grenzfläche zu begründen. Eine erhebliche Vergrößerung der Zwischenschicht wird häufig einer Beteiligung von atomarem Sauerstoff zugeschrieben [249]. Atomarer Sauerstoff kann bei der Reaktion von Sauerstoffmolekülen mit Sauerstoffvakanzan an der Oxidoberfläche entstehen [250]. Dieser kann anschließend durch das Oxid zur Si-Grenzfläche diffundieren und dort reagieren.

Die TEM-Aufnahme im Querschnitt der Gd₂O₃-Schicht getempert bei 1000 °C zeigt eine deutliche Veränderung im Vergleich zur ungetemperten Schicht. Die Gesamtdicke des Schichtstapels beträgt 13,5 nm, was 1 nm dicker als bei der ungetemperten Schicht ist. Auch hier muss demnach Si aus dem Substrat mit den Atomen der Schicht reagiert haben, damit so etwas zustande kommen kann. Des Weiteren ist die Dicke der Zwischenschicht stark vergrößert und hat die gleiche Dicke wie der kristalline Anteil, die ca. 6,75 nm beträgt. Außerdem zeigt sich ein gradueller Übergang von hellerem zu dunklerem Kontrast ausgehend von der Zwischenschicht/Si-Grenzfläche, was einer graduellen Abnahme des Anteils von Sauerstoff oder Silizium in der Zwischenschicht geschuldet sein kann. Stemmer et al. berichten über die Bildung von Zwischenschichten bei Temperaturbehandlungen bei Anwesenheit von ausreichend Sauerstoff während der Temperung aufgrund von Diffusion durch das Oxid [251]. Die Formierung eines amorphen Silikates wird hier durch eine höhere Siliziumdiffusion in die Oxidschicht in Vergleich zum Metall ins Silizium erklärt. Die Ausbildung einer amorphen Struktur wird durch eine hohe Nukleationsbarriere begründet.

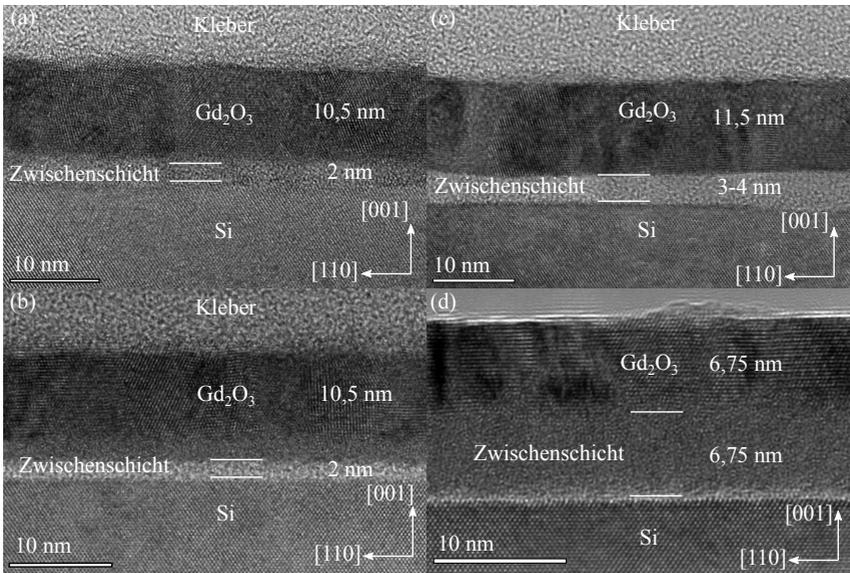


Abbildung 7.2: TEM-Aufnahmen der unterschiedlich getemperten Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar (a) ohne Temperung (b) bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 s in N_2 -Atmosphäre (c) bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 s in N_2 -Atmosphäre und (d) bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 s in N_2 -Atmosphäre.

Einen Einfluss des molekularen Stickstoffes auf die Schichtstruktur bei der Temperung kann aufgrund des sehr inerten Charakters ausgeschlossen werden. Einen Einbau von Stickstoff in Gd_2O_3 -Schichten wurde überwiegend beim Gd_2O_3 -Wachstum in Verbindung mit Lachgas (N_2O) oder nach einer Implantation mit Stickstoff-Ionen in Gd_2O_3 beobachtet [130, 252].

Eine Erhöhung der Dicke oder die Entstehung einer Zwischenschicht während einer Temperung wurde bereits in vielen Untersuchungen zu Seltenen Erden Oxiden gewachsen auf $\text{Si}(001)$ gezeigt. Czernohorsky et al. berichten über die Entstehung einer Zwischenschicht bestehend aus zwei Bereichen mit unterschiedlichem Kontrast nach einer RTA-Temperung von kubischem Gd_2O_3 gewachsen auf $\text{Si}(001)$ in N_2 -Atmosphäre bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ [156]. Für Gd_2O_3 - und La_2O_3 -Schichten gewachsen auf $\text{Si}(001)$ wurde in Abhängigkeit von der Schichtdicke von der Umwandlung der Schicht in ein Silikat,

Formierung einer SiO_2 -Zwischenschicht und der Bildung oder Erhöhung der Schichtdicke einer silikatischen Zwischenschicht nach einer RTA-Temperung berichtet [227, 253].

Insgesamt zeigt sich bei den Temperversuchen an den Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei tiefer Temperatur, dass eine Temperaturbehandlung einen starken Einfluss auf die Schichtstruktur hat. Nach einer Temperung bei einer Temperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ ist bereits eine Vergrößerung der anfänglich vorhandenen Zwischenschicht zu erkennen. Nach der Temperung bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Zwischenschicht bereits genauso dick wie der kristalline Anteil. Allgemein ist das Vorhandensein einer Zwischenschicht mit erheblich niedrigerer dielektrischer Konstante ein Nachteil, da diese die Gesamtkapazität und so den *CET*-Wert deutlich verringert. Bei der Anwendung der Schicht muss daher sehr auf das Temperaturbudget geachtet werden und der Kontakt mit Sauerstoff während einer Temperung vermieden werden. Insgesamt eignen sich die Schichten also eher für technologische Prozesse mit einer Gate-Last-Herstellung.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der epitaktischen Wachstumsbedingungen von Gd_2O_3 auf $\text{Si}(001)$ in Bezug auf die strukturellen, morphologischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten untersucht. Dafür wurden unter Verwendung unterschiedlicher Wachstumsparameter wie Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Oberflächenrekonstruktion, Substratdotierung und Fehlschnitt des Substrates, Schichten mit der Molekularstrahlepitaxie gewachsen und einzelne Schichten thermisch nachbehandelt. Anschließend wurden die Schichten mit unterschiedlichen Messmethoden wie XRD, RHEED, AFM und TEM strukturell und morphologisch charakterisiert, die chemischen Bindungszustände mit XPS analysiert und mit CV-, IV-Messungen elektrisch untersucht.

Beim Wachstum von Gd_2O_3 auf $\text{Si}(001)$ bei tiefen Temperaturen ($250\text{ }^\circ\text{C}$) zeigt sich eine Änderung der Kristallstruktur in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Das Wachstum ohne zusätzlichen Sauerstoff ($p = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar) führt zur Ausbildung der kubischen Kristallstruktur mit einer (110)-Orientierung. Im Gegensatz dazu bildet die Gd_2O_3 -Schicht beim Wachstum mit zusätzlichem Sauerstoff ($p_{\text{O}_2} = 2 - 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) die monokline Kristallstruktur mit einer $(20\bar{1})$ -Orientierung aus. Die monoklinen Schichten bestehen aus überwiegend sechs rotationssymmetrischen Domänen, wobei die Domänen mit den epitaktischen Beziehungen $\text{Gd}_2\text{O}_3(20\bar{1})[010]||\text{Si}(001)[110]$ und $\text{Gd}_2\text{O}_3(20\bar{1})[010]||\text{Si}(001)[1\bar{1}0]$ überwiegen. Die Änderung der Kristallstruktur kann mit dem Gibbs-Thomson-Effekt erklärt werden. Hierbei kommt es zu einer Ausbildung unterschiedlicher Kristallphasen aufgrund der Variation der kritischen Keimgröße wegen der Änderung des Sauerstoffpartialdruckes. Die Bildung unterschiedlicher Kristallphasen kann mit der Induzierung von innerer Spannung aufgrund erhöhter Oberflächenspannung in kleineren kritischen Keimen begründet werden. Eine Temperaturrampe während des Wachstums hat keinen sichtbaren Einfluss auf die kristalline Struktur, was auf eine hohe Stabilität der Phase hindeutet und das Anfangsstadium des Wachstums als kritischen Parameter darstellt. Des Weiteren weisen die Schichten eine glatte Oberflächenmorphologie auf und bilden an der $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Grenzfläche eine silikatische Zwischenschicht konstanter Dicke aus. Bei dünneren Schichten zeigt sich eine leichte Verspannung der monoklinen Schichten, die bei steigender Schichtdicke abgebaut wird. Bei höheren Dicken zeigt sich zu dem ein Anteil von kubischem Gd_2O_3 mit einer (222)-Orientierung. Bei einer Erhöhung der Wachstumstempe-

ratur auf 400 °C bleibt die Kristallstruktur unverändert. Die monoklinen Schichten weisen eine hohe Bandlücke von 5,8 eV und eine symmetrische Bandanordnung zu Silizium auf. Die Schichten wurden zur Kontrolle der Prozesskompatibilität auf ihre Hochtemperaturstabilität untersucht. Eine RTA-Temperung vergrößert die Dicke der Zwischenschicht in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei die Anwesenheit von Sauerstoff während der Temperung als Ursache vermutet wird. Der Kontakt mit Sauerstoff während einer Temperung sollte daher vermieden werden.

Beim Gd_2O_3 -Wachstum auf $\text{Si}(001)$ bei hohen Temperaturen (850 °C) zeigt sich eine deutlich veränderte Struktur im Vergleich zu den bei tiefen Temperaturen gewachsenen Schichten. Das Gd_2O_3 kristallisiert in der kubischen Struktur mit einer (110)-Orientierung in zwei senkrecht zueinanderstehenden Domänen mit den epitaktischen Beziehungen von $\text{Gd}_2\text{O}_3(110)[001]||\text{Si}(001)[110]$ und $\text{Gd}_2\text{O}_3(110)[001]||\text{Si}(001)[1\bar{1}0]$. Außerdem weisen die Schichten eine deutlich erhöhte Oberflächenrauigkeit auf, wobei sich nanodrahtartige Strukturen entlang der [110]-Richtungen ausbilden, d. h. in zwei zueinander senkrechten Richtungen. Des Weiteren zeigt die Substratoberfläche eine starke Facettierung. Zum einen könnte die erhöhte Diffusion entlang der Dimerreihen der (2x1)-Rekonstruktion für die Ausbildung der nanodrahtartigen Strukturen sein. Zum anderen wäre auch die anfängliche Bildung eines Silizids denkbar, dass die Struktur vorgibt und sich im weiteren Wachstumsprozess in Gd_2O_3 umwandelt. Parallel dazu ist auch die Bildung von SiO denkbar, was zu einer Entfernung von Silizium aus der Substratoberfläche bzw. dem Silizid bei der Umwandlung führen würde. Die Dichte, Länge und Ausrichtung der nanodrahtartigen Strukturen können durch den Sauerstoffpartialdruck und die Substratverkipfung beeinflusst werden. Ferner bilden sich vereinzelt hohe Inseln mit umrandeten Gräben aus, die auch durch die Bildung eines Silizides im Anfangsstadium des Wachstums erklärt werden können.

Für die Überprüfung der Anwendbarkeit in elektronischen Bauteilen wurden MOS-Kondensatoren bestehend aus amorphem Silikat und monoklinen Gd_2O_3 -Schichten gewachsen auf $\text{Si}(001)$ und Platin als Kontaktmaterial hergestellt und die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften untersucht. Die Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei 250 °C und niedrigem Sauerstoffpartialdruck weisen hohe Defektdichten auf, was sich durch eine Hysterese und Frequenzdispersion in den CV-Messungen zeigt. Außerdem zeigt sich eine Beladung von Defekten im Oxid bei den ersten CV-Messungen. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes und der Temperatur auf 400 °C führt

zu einer deutlichen Verbesserung der Eigenschaften. Als Ursachen hierfür können die Reduzierung der Sauerstoffvakanzten, die als Hauptdefektart vermutet werden, angenommen werden und die Erhöhung der Mobilität der Atome beim Wachstum. Eine thermische Nachbehandlung der Schichten bei 450 °C unter Formiergasatmosphäre hat einen ähnlichen Effekt wie die Erhöhung der Wachstumstemperatur. Bei der Bestimmung der dielektrischen Konstante zeigt sich eine Zunahme mit steigender Schichtdicke der Gd₂O₃-Schichten, was auf das Vorhandensein einer Zwischenschicht mit einer niedrigeren dielektrischen Konstante hindeutet. Die dielektrische Konstante der monoklinen Schicht wurde zu $\epsilon_{ox} = 33 \pm 2$ und die dielektrische Konstante der Zwischenschicht zu $\epsilon_{il} \approx 7$ bestimmt. Diese dielektrische Konstante der monoklinen Gd₂O₃-Schicht ist bedeutend größer als für kubisches Material, wodurch sich noch niedrigere CET- bzw. EOT-Werte erreichen lassen. Ferner zeigen die Schichten niedrige Leckströme im Bereich von einigen μA bis nA für CET-Werte von 2 nm, was sie für die Anwendung in elektronischen Bauelementen qualifiziert. Des Weiteren können das fehlstellenunterstützte Tunneln für niedrige Feldstärken und eine Poole-Frenkel-Leitung mit einer Energie des Defektniveaus von $q\varphi_T \approx 0,8$ eV bei höheren Feldstärken als vorherrschender Leitungsmechanismus ermittelt werden.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass die monoklinen Gd₂O₃-Schichten passende Eigenschaften zur Verwendung in MOSFET-Strukturen aufweisen. Im Vergleich zu den kubischen Gd₂O₃-Schichten weisen sie eine höhere dielektrische Konstante auf und sind in der Leckstromdichte vergleichbar. Eine Optimierung könnte in der Reduzierung der doch recht hohen Defektdichten erfolgen und die Reduzierung der Dicke der silikatischen Zwischenschicht wäre zur weiteren Verbesserung nötig. Zuletzt könnte die Anwendung in einer MOSFET-Struktur getestet werden. Für eine Anwendung in elektronischen Bauteilen müssten die Schichten mit für die Industrie relevanten Abscheidungsverfahren hergestellt werden. In der Literatur wurde bereits von Gd₂O₃-Schichten mit monoklinem Anteil hergestellt mit CVD- und ALD-Verfahren berichtet [254, 255]. Dies bietet die Möglichkeit, mit der Anpassung der Wachstumsprozesse monokline Gd₂O₃-Schichten in den Herstellungsprozess von Bauteilen zu integrieren.

Beim Gd₂O₃-Wachstum bei hohen Temperaturen könnte der Einfluss einer weiteren Variation des Sauerstoffpartialdruckes auf die Schichtstruktur und Oberflächenmorphologie untersucht werden. Des Weiteren wäre die Untersuchung des Einflusses eines Surfactanten während des Wachstums im

Hinblick auf die Ausbildung einer (100)-Orientierung der Gd_2O_3 -Schichten interessant, der in anderen Untersuchungen eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie bewirkt hat [187]. Die Verwendung eines Surfactanten führt zu einer Beeinflussung des Diffusionsverhaltens der ankommenden Atome an der Oberfläche und der Oberflächenenergie der entstehenden Schicht während des Wachstums [256]. Dieses Verhalten könnte dazu beitragen, dass sich eine glatte Gd_2O_3 -Schicht mit einer (100)-Orientierung während des Wachstums bei hohen Temperaturen ausbildet.

Des Weiteren hat sich Gd_2O_3 auch als geeignetes Material für die Passivierung, die Reduzierung von Leckströmen und die Manipulation des 2DEGs in AlGaIn/GaN-Heterostrukturen gezeigt [257], weshalb hierfür die Untersuchungen intensiviert werden könnten. Darüber hinaus könnte über die Verwendung von monoklinem Gd_2O_3 als Gateoxid in Galliumoxid (Ga_2O_3)-MOSFETs nachgedacht werden [258]. Die beiden Materialien könnten aufgrund ihrer ähnlichen Kristallstruktur und Orientierung kompatibel in einem Wachstumsprozess sein [152, 233].

Literaturverzeichnis

- [1] D. J. Frank, R. H. Dennard, E. Nowak, P. M. Solomon, Y. Taur, and H.-S. P. Wong. Device scaling limits of Si MOSFETs and their Application Dependencies. *Proceedings of the IEEE*, 89(3):259–288, 2001.
- [2] J. H. Stathis. Reliability limits for the gate insulator in CMOS technology. *IBM Journal of Research and Development*, 46(2.3):265–286, 2002.
- [3] T. H. Ning. Silicon technology directions in the new millennium. In *2000 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings. 38th Annual (Cat. No.00CH37059)*, pages 1–6. IEEE, 10-13 April 2000.
- [4] E. Desbiens, R. Dolbec, and M. A. El Khakani. Reactive pulsed laser deposition of high-k silicon dioxide and silicon oxynitride thin films for gate-dielectric applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 20(3):1157–1161, 2002.
- [5] A. Nakajima, Q. D. M. Khosru, T. Yoshimoto, T. Kidera, and S. Yokoyama. NH₃-annealed atomic-layer-deposited silicon nitride as a high-k gate dielectric with high reliability. *Applied Physics Letters*, 80(7):1252–1254, 2002.
- [6] H. Wong, N. Zhan, K. L. Ng, M. C. Poon, and C. W. Kok. Interface and oxide traps in high- κ hafnium oxide films. *Thin Solid Films*, 462-463:96–100, 2004.
- [7] I. S. Jeon, J. Park, D. Eom, C. S. Hwang, H. J. Kim, C. J. Park, H. Y. Cho, J.-H. Lee, N.-I. Lee, and H.-K. Kang. Investigation of interface trap states in TiN/Al₂O₃/p-Si capacitor by deep level transient spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 82(7):1066–1068, 2003.
- [8] M. Youm, H. S. Sim, H. Jeon, S.-I. Kim, and Y. T. Kim. Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor Characteristics with Iridium Gate Electrode on Atomic Layer Deposited ZrO₂ High-k Dielectrics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(Part 1, No. 8):5010–5013, 2003.

- [9] R. Paily, A. DasGupta, N. DasGupta, P. Bhattacharya, P. Misra, T. Ganguli, L. M. Kukreja, A. K. Balamurugan, S. Rajagopalan, and A. K. Tyagi. Pulsed laser deposition of TiO_2 for MOS gate dielectric. *Applied Surface Science*, 187(3-4):297–304, 2002.
- [10] J.-C. Yu, B. C. Lai, and J.Y.-M. Lee. Fabrication and characterization of metal-oxide-semiconductor field-effect transistors and gated diodes using Ta_2O_5 gate oxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 21(11):537–539, 2000.
- [11] K. J. Hubbard and D. G. Schlom. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *Journal of Materials Research*, 11(11):2757–2776, 1996.
- [12] K. Mistry, R. Chau, C.-H. Choi, G. Ding, K. Fischer, T. Ghani, R. Grover, W. Han, D. Hanken, M. Hattendorf, J. He, C. Allen, J. Hicks, R. Huessner, D. Ingerly, P. Jain, R. James, L. Jong, S. Joshi, C. Kenyon, K. Kuhn, K. Lee, C. Auth, H. Liu, J. Maiz, B. McIntyre, P. Moon, J. Neiryneck, S. Pae, C. Parker, D. Parsons, C. Prasad, L. Pipes, B. Beattie, M. Prince, P. Ranade, T. Reynolds, J. Sandford, L. Shifren, J. Sebastian, J. Seiple, D. Simon, S. Sivakumar, P. Smith, D. Bergstrom, C. Thomas, T. Troeger, P. Vandervoorn, S. Williams, K. Zawadzki, M. Bost, M. Brazier, M. Buehler, and A. Cappellani. A 45nm Logic Technology with High-k+Metal Gate Transistors, Strained Silicon, 9 Cu Interconnect Layers, 193nm Dry Patterning, and 100% Pb-free Packaging. In *2007 IEEE International Electron Devices Meeting*, pages 247–250. IEEE, 10.12.2007 - 12.12.2007.
- [13] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony. High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, 89(10):5243–5275, 2001.
- [14] J. Robertson. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on Progress in Physics*, 69(2):327–396, 2006.
- [15] G. Ribes, J. Mitard, M. Denais, S. Bruyere, F. Monsieur, C. Parthasarathy, E. Vincent, and G. Ghibaudo. Review on High-k Dielectrics Reliability Issues. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 5(1):5–19, 2005.

-
- [16] H. S. Jung, J. T. Ryu, D. H. Kim, and T. W. Kim. Mobility degradation mechanisms of MOSFETs with a high-k dielectric layer. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(11):8215–8218, 2014.
- [17] W. Zhu, J.-P. Han, and T. P. Ma. Mobility Measurement and Degradation Mechanisms of MOSFETs Made With Ultrathin High-k Dielectrics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 51(1):98–105, 2004.
- [18] A. P. Huang, X. H. Zheng, Z. S. Xiao, M. Wang, Z. F. Di, and P. K. Chu. Interface dipole engineering in metal gate/high-k stacks. *Chinese Science Bulletin*, 57(22):2872–2878, 2012.
- [19] G. Charalampides, K. I. Vatalis, B. Apostoplos, and B. Ploutarch-Nikolas. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*, 24:126–135, 2015.
- [20] R. G. Wang, V. Sama, D. Q. Li, and S. I. Mutinda. Hydrothermal Synthesis of Rare-Earth Oxide Nanocatalysts for Automotive Exhaust Clean-Up. *Advanced Materials Research*, 512-515:1624–1629, 2012.
- [21] R. Weber, J. A. Tangeman, P. C. Nordine, R. N. Scheunemann, K. J. Hieria, and C. S. Ray. Rare earth–aluminum oxide glasses for optical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345-346:359–365, 2004.
- [22] T. Tanaka, M. Kuzuhara, M. Watada, and M. Oshitani. Effect of rare earth oxide additives on the performance of NiMH batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412:323–326, 2006.
- [23] G. Azimi, R. Dhiman, H.-M. Kwon, A. T. Paxson, and K. K. Varanasi. Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics. *Nature materials*, 12(4):315–320, 2013.
- [24] H. D. B. Gottlob, T. Echtermeyer, T. Mollenhauer, J. K. Efavi, M. Schmidt, T. Wahlbrink, M. C. Lemme, H. Kurz, M. Czernohorsky, E. Bugiel, H.-J. Osten, and A. Fissel. CMOS integration of epitaxial Gd_2O_3 high-k gate dielectrics. *Solid-State Electronics*, 50(6):979–985, 2006.

- [25] M. Leskelä and M. Ritala. Rare-earth oxide thin films as gate oxides in MOSFET transistors. *Journal of Solid State Chemistry*, 171(1-2):170–174, 2003.
- [26] K. Frohlich, R. Luptak, E. Dobrocka, K. Husekova, K. Cico, A. Rosova, M. Lukosius, A. Abrutis, P. Pisečny, and J. P. Espinos. Characterization of rare earth oxides based MOSFET gate stacks prepared by metal-organic chemical vapour deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9(6):1065–1072, 2006.
- [27] M. Zinkevich. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, 52(4):597–647, 2007.
- [28] G.-y. Adachi and N. Imanaka. The Binary Rare Earth Oxides. *Chemical Reviews*, 98(4):1479–1514, 1998.
- [29] M. Foëx and J. P. Traverse. Remarques sur les différentes transformations cristallines présentées à haute température par sesquioxydes des terres rares. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract*, 3(3):429–453, 1966.
- [30] L. F. Edge, W. Tian, V. Vaithyanathan, T. Heeg, D. Schlom, D. Klenov, S. Stemmer, J. Wang, and M. J. Kim. Growth and Characterization of Alternative Gate Dielectrics by Molecular-Beam Epitaxy. *ECS Transactions*, 16(5):213–227, 2008.
- [31] L. Pauling and M. D. Shappell. 8. The Crystal Structure of Bixbyite and the C-Modification of the Sesquioxides. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 75(1), 1930.
- [32] H.J. Osten, J.P. Liu, E. Bugiel, H.J. Müssig, and P. Zaumseil. Growth of crystalline praseodymium oxide on silicon. *Journal of Crystal Growth*, 235(1-4):229–234, 2002.
- [33] B. G. Hyde and Bevan, D. J. M. and Eyring, L. On the praseodymium + oxygen system. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 259(1106):583–614, 1966.
- [34] W. Xiao, Q. Guo, and E. G. Wang. Transformation of CeO₂(111) to Ce₂O₃(0001) films. *Chemical Physics Letters*, 368(5-6):527–531, 2003.

-
- [35] V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, F. Edelman, R. Brener, N. Zakharov, and P. Werner. Structural and electrical properties of electron beam gun evaporated Er_2O_3 insulator thin films. *Journal of Applied Physics*, 95(2):613–620, 2004.
- [36] H. Yang, H. Wang, H. M. Luo, D. M. Feldmann, P. C. Dowden, R. F. DePaula, and Q. X. Jia. Structural and dielectric properties of epitaxial Sm_2O_3 thin films. *Applied Physics Letters*, 92(6):062905, 2008.
- [37] A. Fissel, Z. Elassar, O. Kirfel, E. Bugiel, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Interface formation during molecular beam epitaxial growth of neodymium oxide on silicon. *Journal of Applied Physics*, 99(7):074105, 2006.
- [38] H. J. Osten, A. Laha, M. Czernohorsky, E. Bugiel, R. Dargis, and A. Fissel. Introducing crystalline rare-earth oxides into Si technologies. *physica status solidi (a)*, 205(4):695–707, 2008.
- [39] F. X. Zhang, M. Lang, J. W. Wang, U. Becker, and R. C. Ewing. Structural phase transitions of cubic Gd_2O_3 at high pressures. *Physical Review B*, 78(6):064114, 2008.
- [40] J. Kwo, M. Hong, A. R. Kortan, K. L. Queeney, Y. J. Chabal, R. L. Opila, D. A. Muller, S. N. G. Chu, B. J. Sapjeta, T. S. Lay, J. P. Mannaerts, T. Boone, H. W. Krautter, J. J. Krajewski, A. M. Sergnt, and J. M. Rosamilia. Properties of high κ gate dielectrics Gd_2O_3 and Y_2O_3 for Si. *Journal of Applied Physics*, 89(7):3920–3927, 2001.
- [41] R. Hull and J. C. Bean. *Germanium Silicon: Physics and Materials*, volume 56 of *Semiconductors and Semimetals*. Academic Press, San Diego, 1999.
- [42] M. Nolan, S. Grigoleit, D. C. Sayle, S. C. Parker, and G. W. Watson. Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria. *Surface Science*, 576(1-3):217–229, 2005.
- [43] D. Schwendt, H. J. Osten, P. Shekhter, and M. Eizenberg. Strain-induced effects on the dielectric constant for thin, crystalline rare earth oxides on silicon. *Applied Physics Letters*, 100(23):232905, 2012.

- [44] M. Czernohorsky. *Wachstum und Charakterisierung von epitaktischen Seltene-Erden-Oxiden für High-K-Anwendungen*. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2009.
- [45] W. Sitaputra and R. Tsu. Defect induced mobility enhancement: Gadolinium oxide (100) on Si(100). *Applied Physics Letters*, 101(22):222903, 2012.
- [46] W. Sitaputra and R. Tsu. Effects of substrate doping on $Gd_2O_3(100)/Si(100)$ heterostructure. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(2):021509, 2013.
- [47] A. Roy Chaudhuri, A. Fissel, and H. J. Osten. Superior dielectric properties for template assisted grown (100) oriented Gd_2O_3 thin films on Si(100). *Applied Physics Letters*, 104(1):012906, 2014.
- [48] W.-H. Chang, S.-Y. Wu, C.-H. Lee, T.-Y. Lai, Y.-J. Lee, P. Chang, C.-H. Hsu, T.-S. Huang, J. R. Kwo, and M. Hong. Phase Transformation of Molecular Beam Epitaxy-Grown Nanometer-thick Gd_2O_3 and Y_2O_3 on GaN. *ACS applied materials & interfaces*, 5(4):1436–1441, 2013.
- [49] A. Fissel, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Growth and characterization of crystalline gadolinium oxide on silicon carbide for high-K application. *Superlattices and Microstructures*, 40(4-6):551–556, 2006.
- [50] T.-H. Chiang, S.-Y. Wu, T.-S. Huang, C.-H. Hsu, J. Kwo, and M. Hong. Single crystal Gd_2O_3 epitaxially on GaAs(111)A. *CrystalEngComm*, 16(36):8457–8462, 2014.
- [51] M. Moellers, C. Margenfeld, T. F. Wietler, and H. J. Osten. Growth of epitaxially stabilized, non-cubic Gd_2O_3 on silicon(111) substrates. *Journal of Crystal Growth*, 480:141–144, 2017.
- [52] A. Molle, C. Wiemer, M. N. K. Bhuiyan, G. Tallarida, M. Fanciulli, and G. Pavia. Cubic-to-monoclinic phase transition during the epitaxial growth of crystalline Gd_2O_3 films on Ge(001) substrates. *Applied Physics Letters*, 90(19):193511, 2007.
- [53] Y.-L. Li, N.-F. Chen, J.-P. Zhou, S.-L. Song, L.-F. Liu, Z.-G. Yin, and C.-L. Cai. Effect of the oxygen concentration on the properties

- of Gd_2O_3 thin films. *Journal of Crystal Growth*, 265(3-4):548–552, 2004.
- [54] W. F. Xiang, H. Ni, and H. B. Lu. In situ RHEED analysis of epitaxial Gd_2O_3 thin films grown on Si(001). *Applied Physics A*, 110(2):423–426, 2013.
- [55] M. A. Herman and H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1996.
- [56] Udo W. Pohl. *Epitaxy of Semiconductors*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2013.
- [57] J. P. van der Ziel and M. Ilegems. Multilayer GaAs- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ dielectric quarter wave stacks grown by molecular beam epitaxy. *Applied Optics*, 14(11):2627–2630, 1975.
- [58] F. C. Frank and J. H. van der Merwe. One-dimensional dislocations. III. Influence of the second harmonic term in the potential representation, on the properties of the model. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 200(1060):125–134, 1949.
- [59] M. Volmer and A. Weber. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 119U(1):277–301, 1926.
- [60] I. N. Stranski and L. Krastanow. Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. *Monatshefte für Chemie*, 71(1):351–364, 1937.
- [61] W. K. Burton, N. Cabrera, and Frank F. C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 243(866):299–358, 1951.
- [62] E. Bauer. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110(1-6):372–394, 1958.
- [63] Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, and M. G. Lagally. Kinetic Pathway in Stranski-Krastanov Growth of Ge on Si(001). *Physical Review Letters*, 65(8):1020–1023, 1990.

- [64] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, and A. A. Saranin. *Surface Science*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [65] B. Voigtländer. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth. *Surface Science Reports*, 43(5-8):127–254, 2001.
- [66] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [67] T. F. Wietler, E. Bugiel, and K. R. Hofmann. Surfactant-mediated epitaxy of high-quality low-doped relaxed germanium films on silicon (001). *Thin Solid Films*, 508(1-2):6–9, 2006.
- [68] V. A. Shah, A. Dobbie, M. Myronov, and D. R. Leadley. High quality relaxed Ge layers grown directly on a Si(001) substrate. *Solid-State Electronics*, 62(1):189–194, 2011.
- [69] S. E. Thompson, M. Armstrong, C. Auth, M. Alavi, M. Buehler, R. Chau, S. Cea, T. Ghani, G. Glass, T. Hoffman, C.-H. Jan, C. Kenyon, J. Klaus, K. Kuhn, Z. Ma, B. McIntyre, K. Mistry, A. Murthy, B. Obradovic, R. Nagisetty, P. Nguyen, S. Sivakumar, R. Shaheed, L. Shifren, B. Tufts, S. Tyagi, M. Bohr, and Y. El-Mansy. A 90-nm Logic Technology Featuring Strained-Silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 51(11):1790–1797, 2004.
- [70] W. Braun. *Applied RHEED*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1999.
- [71] M. von Laue. *Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen*. Springer Verlag, Berlin, 1935.
- [72] I. Hernández-Calderón and H. Höchst. New method for the analysis of reflection high-energy electron diffraction: α -Sn(001) and InSb(001) surfaces. *Physical Review B*, 27(8):4961–4965, 1983.
- [73] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.
- [74] S. Hasegawa. Reflection High-Energy Electron Diffraction. In Elton N. Kaufmann, editor, *Characterization of Materials*, volume 97, pages 1925–1938. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2002.

- [75] W. H. Bragg and W. L. Bragg. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 88(605):428–438, 1913.
- [76] B. K. Tanner, T. P. A. Hase, T. A. Lafford, and M. S. Goorsky. Grazing incidence in-plane X-ray diffraction in the laboratory. *Powder Diffraction*, 19(1):45–48, 2004.
- [77] P. Eaton and P. West. *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [78] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6):132–148, 1905.
- [79] J. Bauch and R. Rosenkranz. XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie. In J. Bauch and R. Rosenkranz, editors, *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, pages 68–69. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2017.
- [80] J. F. Moulder and J. Chastain. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1992.
- [81] K. Ozawa. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. In The Surface Science Society of Japan, editor, *Compendium of Surface and Interface Analysis*, pages 783–790. Springer, Singapore, 2018.
- [82] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Springer, New York, 2009.
- [83] L. Reimer and H. Kohl. *Transmission Electron Microscopy*. Springer, New York, 2008.
- [84] H. Günzler, A. M. Bahadir, R. Borsdorf, K. Danzer, W. Fresenius, R. Galensa, W. Huber, M. Linscheid, G. Schwedt, and G. Tölg. *Analytiker-Taschenbuch*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1996.
- [85] S. M. Sze and K. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices: Third Edition*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 2007.

- [86] B. E. Deal. Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 27(3):606–608, 1980.
- [87] D. M. Fleetwood and N. S. Saks. Oxide, interface, and border traps in thermal, N_2O , and N_2O -nitrided oxides. *Journal of Applied Physics*, 79(3):1583–1594, 1996.
- [88] D. M. Fleetwood, P. S. Winokur, R. A. Reber, T. L. Meisenheimer, J. R. Schwank, M. R. Shaneyfelt, and L. C. Riewe. Effects of oxide traps, interface traps, and “border traps” on metal–oxide–semiconductor devices. *Journal of Applied Physics*, 73(10):5058–5074, 1993.
- [89] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2006.
- [90] E. H. Nicollian and J. R. Brews. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [91] Liz M. Montañez Huamán. *Evaluation of Metal-Organic Frameworks in Electronic Devices for Gas Sensing*. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2019.
- [92] R. Winter, J. Ahn, P. C. McIntyre, and M. Eizenberg. New method for determining flat-band voltage in high mobility semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 31(3):030604, 2013.
- [93] R. J. Hillard, J. M. Heddleson, D. A. Zier, P. Rai-Choudhury, and D. K. Schroder. Direct and Rapid Method for Determining Flatband Voltage from Non-equilibrium Capacitance Voltage Data. In J. L. Benton, G. N. Maracas, and P. Rai-Choudhury, editors, *Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials and Devices*, pages 261–274, Pennington, NJ, 1992. Electrochemical Society.
- [94] A. Goetzberger, E. Klausmann, and M. J. Schulz. Interface states on semiconductor/insulator surfaces. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 6(1):1–43, 1976.
- [95] W. A. Hill and C. C. Coleman. A single-frequency approximation for interface-state density determination. *Solid-State Electronics*, 23(9):987–993, 1980.

-
- [96] S.-H. Lo, D. A. Buchanan, and Y. Taur. Modeling and characterization of quantization, polysilicon depletion, and direct tunneling effects in MOSFETs with ultrathin oxides. *IBM Journal of Research and Development*, 43(3):327–337, 1999.
- [97] K. S. Krisch, J. D. Bude, and L. Manchanda. Gate Capacitance Attenuation in MOS Devices with Thin Gate Dielectrics. *Journal of The Electrochemical Society*, 17(11):521–524, 1996.
- [98] M. Lenski, T. Endoh, and F. Masuoka. Analytical modeling of stress-induced leakage currents in 5.1–9.6-nm-thick silicon-dioxide films based on two-step inelastic trap-assisted tunneling. *Journal of Applied Physics*, 88(9):5238–5245, 2000.
- [99] R. H. Fowler and L. Nordheim. Electron Emission in Intense Electric Fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 119(781):173–181, 1928.
- [100] J. Frenkel. On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors. *Physical Review*, 54(8):647–648, 1938.
- [101] J. G. Simmons. Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems. *Physical Review*, 155(3):657–660, 1967.
- [102] C. R. Crowell and S. M. Sze. Current transport in metal-semiconductor barriers. *Solid-State Electronics*, 9(11-12):1035–1048, 1966.
- [103] S. Fleischer, P. T. Lai, and Y. C. Cheng. Simplified closed-form trap-assisted tunneling model applied to nitrided oxide dielectric capacitors. *Journal of Applied Physics*, 72(12):5711–5715, 1992.
- [104] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 68(3):1272–1281, 1990.
- [105] H. F. Okorn-Schmidt. Characterization of silicon surface preparation processes for advanced gate dielectrics. *IBM Journal of Research and Development*, 43(3):351–365, 1999.
- [106] J. R. Vig. UV/ozone cleaning of surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 3(3):1027–1034, 1985.

- [107] B. S. Meyerson, F. J. Himpsel, and K. J. Uram. Bistable conditions for low-temperature silicon epitaxy. *Applied Physics Letters*, 57(10):1034–1036, 1990.
- [108] J. A. Gupta, D. Landheer, G. I. Sproule, J. P. McCaffrey, M. J. Graham, K.-C. Yang, Z.-H. Lu, and W. N. Lennard. Interfacial layer formation in Gd_2O_3 films deposited directly on Si(001). *Applied Surface Science*, 173(3-4):318–326, 2001.
- [109] D. Ferrah, M. El Kazzi, G. Niu, C. Botella, J. Penuelas, Y. Robach, L. Louahadj, R. Bachelet, L. Largeau, G. Saint-Girons, Q. Liu, B. Vilquin, and G. Grenet. X-ray photoelectron spectroscopy and diffraction investigation of a metal-oxide-semiconductor heterostructure: Pt/ Gd_2O_3 /Si(111). *Journal of Crystal Growth*, 416:118–125, 2015.
- [110] K. Wandelt and C. R. Brundle. The interaction of oxygen with gadolinium: UPS and XPS studies. *Surface Science*, 157(1):162–182, 1985.
- [111] D. A. Zatsepin, D. W. Boukhalov, A. F. Zatsepin, Yu. A. Kuznetsova, M. A. Mashkovtsev, V. N. Rychkov, V. Ya. Shur, A. A. Esin, and E. Z. Kurmaev. Electronic structure, charge transfer, and intrinsic luminescence of gadolinium oxide nanoparticles: Experiment and theory. *Applied Surface Science*, 436:697–707, 2018.
- [112] E. Külah, L. Marot, R. Steiner, A. Romanyuk, T. A. Jung, A. Wäckerlin, and E. Meyer. Surface chemistry of rare-earth oxide surfaces at ambient conditions: reactions with water and hydrocarbons. *Scientific Reports*, 7:43369, 2017.
- [113] S. Jeon and H. Hwang. Effect of hygroscopic nature on the electrical characteristics of lanthanide oxides (Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , and Dy_2O_3). *Journal of Applied Physics*, 93(10):6393–6395, 2003.
- [114] Z. H. Lu, M. J. Graham, D. T. Jiang, and K. H. Tan. SiO_2 /Si(100) interface studied by Al $K\alpha$ x-ray and synchrotron radiation photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 63(21):2941–2943, 1993.

- [115] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, and W. M. Temmerman. First-principles study of rare-earth oxides. *Physical Review B*, 72(20):205118, 2005.
- [116] A. Fissel, J. Dąbrowski, and H. J. Osten. Photoemission and ab initio theoretical study of interface and film formation during epitaxial growth and annealing of praseodymium oxide on Si(001). *Journal of Applied Physics*, 91(11):8986–8991, 2002.
- [117] A. Fissel, H. J. Osten, and E. Bugiel. Towards understanding epitaxial growth of alternative high-K dielectrics on Si(001): Application to praseodymium oxide. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 21(4):1765, 2003.
- [118] B. Wu, M. Zinkevich, F. Aldinger, D. Wen, and L. Chen. Ab initio study on structure and phase transition of A- and B-type rare-earth sesquioxides Ln_2O_3 (Ln=La–Lu, Y, and Sc) based on density function theory. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(11):3280–3287, 2007.
- [119] P. Villars and K. Cenzual. *Gd₂O₃ C phase (Gd₂O₃ rt) Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1627282). Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2012.*
- [120] K. Momma and F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [121] P. Zaumseil. High-resolution characterization of the forbidden Si200 and Si222 reflections. *Journal of Applied Crystallography*, 48(2):528–532, 2015.
- [122] E. Rossmannith. Approximate calculation of multiple-diffraction patterns based on Renninger’s kinematical ‘simplest approach’. *Journal of Applied Crystallography*, 33(3):921–927, 2000.
- [123] M. Renninger. "Umweganregung", eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen. *Zeitschrift für Physik*, 106(3-4):141–176, 1937.

- [124] W. H. Chang, P. Chang, T. Y. Lai, Y. J. Lee, J. Kwo, C.-H. Hsu, and M. Hong. Structural Characteristics of Nanometer Thick Gd_2O_3 Films Grown on GaN (0001). *Crystal Growth & Design*, 10(12):5117–5122, 2010.
- [125] C. L. Tracy, M. Lang, F. Zhang, C. Trautmann, and R. C. Ewing. Phase transformations in Ln_2O_3 materials irradiated with swift heavy ions. *Physical Review B*, 92(17):174101, 2015.
- [126] F. G. Bell and L. Ley. Photoemission study of SiO_x ($0 < x < 2$) alloys. *Physical Review B*, 37(14):8383–8393, 1988.
- [127] D. Pines. Collective Energy Losses in Solids. *Reviews of Modern Physics*, 28(3):184–198, 1956.
- [128] M. T. Nichols, W. Li, D. Pei, G. A. Antonelli, Q. Lin, S. Banna, Y. Nishi, and J. L. Shohet. Measurement of bandgap energies in low-k organosilicates. *Journal of Applied Physics*, 115(9):094105, 2014.
- [129] P. Nozières and D. Pines. Electron Interaction in Solids. Characteristic Energy Loss Spectrum. *Physical Review*, 113(5):1254–1267, 1959.
- [130] A. Roy Chaudhuri, A. Fissel, and H. J. Osten. Investigation of band offsets and direct current leakage properties of nitrogen doped epitaxial Gd_2O_3 thin films on Si. *Journal of Applied Physics*, 113(18):184108, 2013.
- [131] M. Badylevich, S. Shamuilia, V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, A. Laha, H. J. Osten, and A. Fissel. Investigation of the electronic structure at interfaces of crystalline and amorphous Gd_2O_3 thin layers with silicon substrates of different orientations. *Applied Physics Letters*, 90(25):252101, 2007.
- [132] M. Mishra, P. Kuppusami, S. Ramya, V. Ganesan, A. Singh, R. Thirumurugesan, and E. Mohandas. Microstructure and optical properties of Gd_2O_3 thin films prepared by pulsed laser deposition. *Surface and Coatings Technology*, 262:56–63, 2015.
- [133] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop, and S. P. Kowalczyk. Semiconductor core-level to valence-band maximum binding-energy differences: Precise determination by x-ray photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 28(4):1965–1977, 1983.

-
- [134] A. Fissel, D. Kühne, E. Bugiel, and H. J. Osten. Fabrication of single-crystalline insulator/Si/insulator nanostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24(4):2041, 2006.
- [135] S. A. Chambers, T. Droubay, T. C. Kaspar, and M. Gutowski. Experimental determination of valence band maxima for SrTiO₃, TiO₂, and SrO and the associated valence band offsets with Si(001). *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 22(4):2205, 2004.
- [136] D. A. Grave, M. P. Schmitt, J. A. Robinson, and D. E. Wolfe. Stress induced phase transition in Gd₂O₃ films by ion beam assisted reactive electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). *Surface and Coatings Technology*, 242:68–73, 2014.
- [137] J. A. Haglund and O. Hunter. Elastic Properties of Polycrystalline Monoclinic Gd₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 56(6):327–330, 1973.
- [138] R. Dargis, D. Williams, R. Smith, E. Arkun, R. Roucka, A. Clark, and M. Leppy. Structural and Thermal Properties of Single Crystalline Epitaxial Gd₂O₃ and Er₂O₃ Grown on Si(111). *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 1(2):N24–N28, 2012.
- [139] N. H. Fletcher. Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 29(3):572–576, 1958.
- [140] M. Perez. Gibbs-Thomson effects in phase transformations. *Scripta Materialia*, 52(8):709–712, 2005.
- [141] C. Bréchnignac, P. Houdy, and M. Lahmani. *Nanomaterials and Nanochemistry*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [142] K.-C. Liao, Y.-H. Wang, P.-L. Liu, and H.-C. Wang. Fundamental properties of GaN(0001) films grown directly on Gd₂O₃(0001) platforms: ab initio structural simulations. *Optical and Quantum Electronics*, 48:198, 2016.
- [143] D. Nicolas, B. Masenelli, P. Mélinon, E. Bernstein, C. Dujardin, G. Ledoux, and C. Esnouf. Structural transition in rare earth oxide clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 125(17):171104, 2006.

- [144] A. Fissel, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Characterization of crystalline rare-earth oxide high-K dielectrics grown by molecular beam epitaxy on silicon carbide. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24(4):2115, 2006.
- [145] H. Chen, C. He, C. Gao, Y. Ma, J. Zhang, X. Wang, S. Gao, D. Li, S. Kan, and G. Zou. The structural transition of Gd_2O_3 nanoparticles induced by high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(42):425229, 2007.
- [146] H. Jamnezhad and M. Jafari. Structure of Gd_2O_3 nanoparticles at high temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 408:164–167, 2016.
- [147] S. Xiong, W. Qi, B. Huang, M. Wang, and L. Wei. Gibbs Free Energy and Size–Temperature Phase Diagram of Hafnium Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(21):10365–10369, 2011.
- [148] R. C. Garvie. The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(4):1238–1243, 1965.
- [149] M. Haase and A. P. Alivisatos. Arrested Solid-Solid Phase Transition in 4-nm-Diameter Cadmium Sulfide Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(16):6756–6762, 1992.
- [150] J. Schroeder and P. D. Persans. Spectroscopy of II–VI nanocrystals at high pressure and high temperature. *Journal of Luminescence*, 70(1-6):69–84, 1996.
- [151] C. Chen. Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals. *Science*, 276(5311):398–401, 1997.
- [152] W. Seiler, M. Selmane, K. Abdelouhadi, and J. Perrière. Epitaxial growth of gallium oxide films on c-cut sapphire substrate. *Thin Solid Films*, 589:556–562, 2015.
- [153] R. Schewski, K. Lion, A. Fiedler, C. Wouters, A. Popp, S. V. Levchenko, T. Schulz, M. Schmidbauer, S. Bin Anooz, R. Grüneberg, Z. Galazka, G. Wagner, K. Irmscher, M. Scheffler, C. Draxl, and

- M. Albrecht. Step-flow growth in homoepitaxy of β -Ga₂O₃ (100)-The influence of the miscut direction and faceting. *APL Materials*, 7(2):022515, 2019.
- [154] M. Grundmann, T. Böntgen, and M. Lorenz. Occurrence of rotation domains in heteroepitaxy. *Physical Review Letters*, 105(14):146102, 2010.
- [155] V. Lebedev, J. Jinschek, U. Kaiser, B. Schröter, W. Richter, and J. Kräußlich. Epitaxial relationship in the AlN/Si(001) heterosystem. *Applied Physics Letters*, 76(15):2029–2031, 2000.
- [156] M. Czernohorsky, D. Tetzlaff, E. Bugiel, R. Dargis, H. J. Osten, H. D. B. Gottlob, M. Schmidt, M. C. Lemme, and H. Kurz. Stability of crystalline Gd₂O₃ thin films on silicon during rapid thermal annealing. *Semiconductor Science and Technology*, 23(3):035010, 2008.
- [157] T. Inoue, T. Ohsuna, L. Luo, X. D. Wu, C. J. Maggiore, Y. Yamamoto, Y. Sakurai, and J. H. Chang. Growth of (110)-oriented CeO₂ layers on (100) silicon substrates. *Applied Physics Letters*, 59(27):3604–3606, 1991.
- [158] U. Gösele and K. N. Tu. “Critical thickness” of amorphous phase formation in binary diffusion couples. *Journal of Applied Physics*, 66(6):2619–2626, 1989.
- [159] F. M. d’Heurle and P. Gas. Kinetics of formation of silicides: A review. *Journal of Materials Research*, 1(1):205–221, 1986.
- [160] W. J. Meng, C. W. Nieh, and W. L. Johnson. Maximum thickness of amorphous NiZr interlayers formed by a solid-state reaction technique. *Applied Physics Letters*, 51(21):1693–1695, 1987.
- [161] A. Ichimiya and P. I. Cohen. *Reflection high-energy electron diffraction*. Cambridge University Press, 2004.
- [162] P. R. Pukite, S. Batra, and P. I. Cohen. Anisotropic Growth Processes On GaAs(100) And Ge(100). In Robert L. Gunshor and Hadis Morkoc, editors, *Growth of Compound Semiconductors*, SPIE Proceedings, pages 22–26. SPIE, 1987.

- [163] G. Woltersdorf and B. Heinrich. Two-magnon scattering in a self-assembled nanoscale network of misfit dislocations. *Physical Review B*, 69(18):184417, 2004.
- [164] P. Villars and K. Cenzual. *GdSi_{2-x} (GdSi₂ ht hex) Crystal Structure: Datasheet from PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0450688). Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2012.*
- [165] P. Villars and K. Cenzual. *GdSi₂ Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0530825). Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2012.*
- [166] S. A. Semiletov, R. M. Imamov, N. A. Ragimli, and L. I. Man. Crystal structure of thin films of some rare earth oxides (Sm, Eu, Gd, Er, Yb). *Thin Solid Films*, 32(2):325–328, 1976.
- [167] P. Villars and K. Cenzual. *GdO₂ Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1602110). Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2012.*
- [168] H. J. Osten, D. Kühne, A. Laha, M. Czernohorsky, E. Bugiel, and A. Fissel. Integration of functional epitaxial oxides into silicon: From high-K application to nanostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 25(3):1039, 2007.
- [169] A. Laha, E. Bugiel, J. X. Wang, Q. Q. Sun, A. Fissel, and H. J. Osten. Effect of domain boundaries on the electrical properties of crystalline Gd₂O₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 93(18):182907, 2008.
- [170] J. J. Gilman. Direct Measurements of the Surface Energies of Crystals. *Journal of Applied Physics*, 31(12):2208–2218, 1960.
- [171] R. J. Jaccodine. Surface Energy of Germanium and Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 110(6):524, 1963.

-
- [172] M. Czernohorsky, E. Bugiel, H. J. Osten, A. Fissel, and O. Kirfel. Impact of oxygen supply during growth on the electrical properties of crystalline Gd_2O_3 thin films on $\text{Si}(001)$. *Applied Physics Letters*, 88(15):152905, 2006.
- [173] D. Srivastava and B. J. Garrison. Adsorption and diffusion dynamics of a Ge adatom on the $\text{Si}100(2\times 1)$ surface. *Physical Review B*, 46(3):1472–1479, 1992.
- [174] L. L. Ames, P. N. Walsh, and D. White. Rare earths. IV. Dissociation Energies of the Gaseous Monoxides of the Rare Earths. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(8):2707–2718, 1967.
- [175] K. M. Adkison, S.-L. Shang, B. J. Bocklund, D. Klimm, D. G. Schlom, and Z.-K. Liu. Suitability of binary oxides for molecular-beam epitaxy source materials: A comprehensive thermodynamic analysis. *APL Materials*, 8(8):081110, 2020.
- [176] R. Kaplan. LEED study of the stepped surface of vicinal $\text{Si}(100)$. *Surface Science*, 93(1):145–158, 1980.
- [177] P. E. Wierenga, J. A. Kubby, and J. E. Griffith. Tunneling Images of Biatomic Steps on $\text{Si}(001)$. *Physical Review Letters*, 59(19):2169–2172, 1987.
- [178] L. Pasquali, S. D’Addato, G. Selvaggi, S. Nannarone, N. S. Sokolov, S. M. Suturin, and H. Zogg. Formation of CaF_2 nanostructures on $\text{Si}(001)$. *Nanotechnology*, 12(4):403–408, 2001.
- [179] L. Pasquali, S. M. Suturin, V. P. Ulin, N. S. Sokolov, G. Selvaggi, A. Giglia, N. Mahne, M. Pedio, and S. Nannarone. Calcium fluoride on $\text{Si}(001)$: Adsorption mechanisms and epitaxial growth modes. *Physical Review B*, 72(4):045448, 2005.
- [180] D. Loretto, F. M. Ross, and C. A. Lucas. Quasi-one-dimensional CaF_2 islands formed on $\text{Si}(001)$ by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 68(17):2363–2365, 1996.
- [181] S. N. Jacobsen, U. Helmerson, R. Erlandsson, B. Skårman, and L. R. Wallenberg. Sharp microfaceting of (001)-oriented cerium dioxide thin films and the effect of annealing on surface morphology. *Surface Science*, 429(1-3):22–33, 1999.

- [182] J. Tam, B. Feng, Y. Ikuhara, H. Ohta, and U. Erb. Crystallographic orientation–surface energy–wetting property relationships of rare earth oxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(38):18384–18388, 2018.
- [183] E. D. Williams and N. C. Bartelt. Surface faceting and the equilibrium crystal shape. *Ultramicroscopy*, 31(1):36–48, 1989.
- [184] J. Dąbrowski and V. Zavodinsky. Ab Initio Study of Pr Oxides for CMOS Technology. *NIC Symposium 2004, Proceedings*, (20):171–180, 2004.
- [185] D. Schmeißer, J. Dąbrowski, and H.-J. Müssig. Pr₂O₃/Si(001) interface reactions and stability. *Materials Science and Engineering: B*, 109(1-3):30–33, 2004.
- [186] J. Rogal and K. Reuter. *Ab Initio Atomistic Thermodynamics for Surfaces: A Primer*. Experiment, Modeling and Simulation of Gas-Surface Interactions for Reactive Flows in Hypersonic Flights. Defense Technical Information Center, 2006.
- [187] H. Hortenbach. *Surfactant-gesteuertes Wachstum von Siliciden*. Dissertation, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, 2003.
- [188] J. Nogami, B. Z. Liu, M. V. Katkov, C. Ohbuchi, and Norman O. Birge. Self-assembled rare-earth silicide nanowires on Si(001). *Physical Review B*, 63(23):L43, 2001.
- [189] S. K. Song, T.-H. Kim, and H. W. Yeom. Atomic structures of self-assembled epitaxially grown GdSi₂ nanowires on Si(001) by STM. *Scientific Reports*, 9(1):1364, 2019.
- [190] G. Ye, M. A. Crimp, and J. Nogami. Self-assembled Gd silicide nanostructures grown on Si(001). *Journal of Applied Physics*, 105(10):104304, 2009.
- [191] S. Li, H. Cai, C. L. Gan, Jun Guo, and J. Ma. A facile route to synthesise silica shell free silicide nanowires. *Journal of Materials Chemistry*, 22(39):20958, 2012.

- [192] B. Z. Liu and J. Nogami. Growth of parallel rare-earth silicide nanowire arrays on vicinal Si(001). *Nanotechnology*, 14(8):873–877, 2003.
- [193] E. P. Rugeramigabo, C. Tegenkamp, H. Pfnür, T. Inaoka, and T. Nagao. One-dimensional plasmons in ultrathin metallic silicide wires of finite width. *Physical Review B*, 81(16):165407, 2010.
- [194] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, S. Appelfeller, M. Dähne, K. Holtgrewe, S. Sanna, W. G. Schmidt, and C. Tegenkamp. Atomic size effects studied by transport in single silicide nanowires. *Physical Review B*, 93(12):125412, 2016.
- [195] C. Eames, M. I. J. Probert, and S. P. Tear. The structure and growth direction of rare earth silicide nanowires on Si(100). *Applied Physics Letters*, 96(24):241903, 2010.
- [196] A. Mogilatenko, M. Falke, H. Hortenbach, S. Teichert, G. Beddies, and H.-J. Hinneberg. Passivation of Si(001) by the surfactant Sb and its influence on the NiSi₂ growth. *Journal of Crystal Growth*, 283(3-4):303–308, 2005.
- [197] R. Mitra. Oxidation Behavior of Silicides. *Diffusion Foundations*, 21:127–156, 2019.
- [198] F. M. d’Heurle, A. Cros, R. D. Frampton, and E. A. Irene. Thermal oxidation of silicides on silicon. *Philosophical Magazine B*, 55(2):291–308, 1987.
- [199] F. W. Smith and G. Ghidini. Reaction of Oxygen with Si(111) and (100): Critical Conditions for the Growth of SiO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 129(6):1300, 1982.
- [200] Thomas Engel. The interaction of molecular and atomic oxygen with Si(100) and Si(111). *Surface Science Reports*, 18(4):93–144, 1993.
- [201] A. Mogilatenko, M. Falke, H. Hortenbach, S. Teichert, G. Beddies, and H.-J. Hinneberg. Surfactant effect of Sb on the growth of MnSi_{1.7} layers on Si(001). *Applied Surface Science*, 253(2):561–565, 2006.

- [202] R. Dargis, A. Fissel, D. Schwendt, E. Bugiel, J. Krügener, T. Wietler, A. Laha, and H. J. Osten. Epitaxial growth and thermal stability of silicon layers on crystalline gadolinium oxide. *Vacuum*, 85(4):523–526, 2010.
- [203] D. E. Eastman. Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals. *Physical Review B*, 2(1):1–2, 1970.
- [204] E. Lipp, M. Eizenberg, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Effect of oxide structure on the Fermi-level pinning at metal/Gd₂O₃ interfaces. *Applied Physics Letters*, 93(19):193513, 2008.
- [205] Q.-Q. Sun, A. Laha, H.-J. Osten, S.-J. Ding, D. W. Zhang, and A. Fissel. Electrical Characterization of Ultrathin Single Crystalline Gd₂O₃/Si(100) with Pt Top Electrode. In *2008 9th International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology*, pages 1276–1279. IEEE, 20.10.2008 - 23.10.2008.
- [206] A. Goldenblum, I. Pintilie, M. Buda, A. Popa, M. Lisca, T. Botila, V. Teodorescu, A. Dimoulas, and G. Vellianitis. Electrical properties of as-grown molecular beam epitaxy high-k gate dielectrics deposited on silicon. *Journal of Applied Physics*, 99(6):064105, 2006.
- [207] N. A. Chowdhury and D. Misra. Charge Trapping at Deep States in Hf-Silicate Based High- κ Gate Dielectrics. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2):G30–G37, 2007.
- [208] K. Xiong, J. Robertson, M. C. Gibson, and S. J. Clark. Defect energy levels in HfO₂ high-dielectric-constant gate oxide. *Applied Physics Letters*, 87(18):183505, 2005.
- [209] P. K. Hurley, K. Cherkaoui, E. O’Connor, M. C. Lemme, H. D. B. Gottlob, M. Schmidt, S. Hall, Y. Lu, O. Buiiu, B. Raeissi, J. Piscator, O. Engstrom, and S. B. Newcomb. Interface Defects in HfO₂, LaSiO_x, and Gd₂O₃ High-k/Metal–Gate Structures on Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(2):G13–G20, 2008.
- [210] E. Lipp, Z. Shahar, B. C. Bittel, P. M. Lenahan, D. Schwendt, H. J. Osten, and M. Eizenberg. Trap-assisted conduction in Pt-gated Gd₂O₃/Si capacitors. *Journal of Applied Physics*, 109(7):073724, 2011.

-
- [211] P. Hurley, M. Pijolat, K. Cherkaoui, E. O'Connor, D. O'Connell, M. A. Negara, M. C. Lemme, H. D. B. Gottlob, M. Schmidt, K. Stegmaier, U. Schwalke, S. Hall, O. Buiu, O. Engstrom, and S. Newcomb. The Formation and Characterisation of Lanthanum Oxide Based Si/High-k/NiSi Gate Stacks by Electron-Beam Evaporation: An Examination of In-Situ Amorphous Silicon Capping and NiSi formation. *ECS Transactions*, 11(4):145–156, 2007.
- [212] Y. Roh, K. Kim, and D. Jung. The Hysteresis Caused by Interface Trap and Anomalous Positive Charge in Al/CeO₂-SiO₂/Silicon Capacitors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(Part 2, No. 12B):L1681–L1684, 1997.
- [213] M. Schmidt, M. C. Lemme, H. Kurz, T. Witters, T. Schram, K. Cherkaoui, A. Negara, and P. K. Hurley. Impact of H₂/N₂ annealing on interface defect densities in Si(100)/SiO₂/HfO₂/TiN gate stacks. *Microelectronic Engineering*, 80:70–73, 2005.
- [214] Q.-Q. Sun, A. Laha, S.-J. Ding, D. W. Zhang, H.-J. Osten, and A. Fissel. Effective passivation of slow interface states at the interface of single crystalline Gd₂O₃ and Si(100). *Applied Physics Letters*, 92(15):152908, 2008.
- [215] P. Xia, X. Feng, R. J. Ng, S. Wang, D. Chi, C. Li, Z. He, X. Liu, and K.-W. Ang. Impact and Origin of Interface States in MOS Capacitor with Monolayer MoS₂ and HfO₂ High-k Dielectric. *Scientific Reports*, 7:40669, 2017.
- [216] S. Hlali, N. Hizem, L. Militaru, A. Kalboussi, and A. Souifi. Effect of interface traps for ultra-thin high-k gate dielectric based MIS devices on the capacitance-voltage characteristics. *Microelectronics Reliability*, 75:154–161, 2017.
- [217] P. Masson, J.-L. Autran, M. Houssa, X. Garros, and C. Leroux. Frequency characterization and modeling of interface traps in HfSi_xO_y/HfO₂ gate dielectric stack from a capacitance point-of-view. *Applied Physics Letters*, 81(18):3392–3394, 2002.
- [218] Q.-Q. Sun, A. Laha, S.-J. Ding, D. W. Zhang, H.-J. Osten, and A. Fissel. Observation of near interface oxide traps in single crystalline

- Nd₂O₃ on Si(111) by quasistatic C-V method. *Applied Physics Letters*, 93(8):083509, 2008.
- [219] A. Laha, H. J. Osten, and A. Fissel. Impact of Si substrate orientations on electrical properties of crystalline Gd₂O₃ thin films for high-K application. *Applied Physics Letters*, 89(14):143514, 2006.
- [220] A. Laha, H. J. Osten, and A. Fissel. Influence of interface layer composition on the electrical properties of epitaxial Gd₂O₃ thin films for high-K application. *Applied Physics Letters*, 90(11):113508, 2007.
- [221] M. Toledano-Luque, E. San Andrés, J. Olea, A. del Prado, I. Mártil, W. Bohne, J. Röhrich, and E. Strub. Hafnium oxide thin films deposited by high pressure reactive sputtering in atmosphere formed with different Ar/O₂ ratios. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9(6):1020–1024, 2006.
- [222] G.-W. Lee, J.-H. Lee, H.-W. Lee, M.-K. Park, D.-G. Kang, and H.-K. Youn. Trap evaluations of metal/oxide/silicon field-effect transistors with high-k gate dielectric using charge pumping method. *Applied Physics Letters*, 81(11):2050–2052, 2002.
- [223] F. Werner, B. Veith, D. Zielke, L. Kühnemund, C. Tegenkamp, M. Seibt, R. Brendel, and J. Schmidt. Electronic and chemical properties of the c-Si/Al₂O₃ interface. *Journal of Applied Physics*, 109(11):113701, 2011.
- [224] J. A. Gupta, D. Landheer, J. P. McCaffrey, and G. I. Sproule. Gadolinium silicate gate dielectric films with sub-1.5 nm equivalent oxide thickness. *Applied Physics Letters*, 78(12):1718–1720, 2001.
- [225] K. Cherkaoui, S. Monaghan, M. A. Negara, M. Modreanu, P. K. Hurley, D. O’Connell, S. McDonnell, G. Hughes, S. Wright, R. C. Barklie, P. Bailey, and T. C. Q. Noakes. Electrical, structural, and chemical properties of HfO₂ films formed by electron beam evaporation. *Journal of Applied Physics*, 104(6):064113, 2008.
- [226] F. Giustino and A. Pasquarello. Infrared properties of ultrathin oxides on Si(100). *Microelectronic Engineering*, 80:420–423, 2005.

- [227] X. Wu, D. Landheer, G. I. Sproule, T. Quance, M. J. Graham, and G. A. Botton. Characterization of gadolinium and lanthanum oxide films on Si(100). *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 20(3):1141–1144, 2002.
- [228] K. Tachi, H. Iwai, T. Hattori, N. Sugii, K. Tsutsui, P. Ahemt, and K. Kakushima. Effect of Oxygen for Ultra-Thin La₂O₃ Film Deposition. *ECS Transactions*, 3(3):425–434, 2006.
- [229] K. Kakushima, K. Tachi, M. Adachi, K. Okamoto, S. Sato, J. Song, T. Kawanago, P. Ahmet, K. Tsutsui, N. Sugii, T. Hattori, and H. Iwai. Interface and electrical properties of La-silicate for direct contact of high-k with silicon. *Solid-State Electronics*, 54(7):715–719, 2010.
- [230] J. Felsche. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. In J. D. Dunitz, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, Ronald S. Nyholm, D. Reinen, and R. J. P. Williams, editors, *Rare Earths*, volume 13 of *Structure and Bonding*, pages 99–197. Springer, Berlin Heidelberg, 1973.
- [231] K. Tomida, K. Kita, and A. Toriumi. Dielectric constant enhancement due to Si incorporation into HfO₂. *Applied Physics Letters*, 89(14):142902, 2006.
- [232] P. Shekhter, D. Schwendt, Y. Amouyal, T. F. Wietler, H. J. Osten, and M. Eizenberg. Strain-induced phase variation and dielectric constant enhancement of epitaxial Gd₂O₃. *Journal of Applied Physics*, 120(1):014101, 2016.
- [233] C. Sturm, J. Furthmüller, F. Bechstedt, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann. Dielectric tensor of monoclinic Ga₂O₃ single crystals in the spectral range 0.5-8.5 eV. *APL Materials*, 3(10):106106, 2015.
- [234] V. Fiorentini and G. Gulleri. Theoretical Evaluation of Zirconia and Hafnia as Gate Oxides for Si Microelectronics. *Physical Review Letters*, 89(26):266101, 2002.
- [235] A. Debernardi. Ab initio study of phase transition and dielectric constants of high- κ HfO₂ as a function of Ge alloying. *Physical Review B*, 85(2):024109, 2012.

- [236] O. Medenbach, D. Dettmar, R. D. Shannon, R. X. Fischer, and W. M. Yen. Refractive index and optical dispersion of rare earth oxides using a small-prism technique. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 3(3):174–177, 2001.
- [237] R. D. Shannon. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, 73(1):348–366, 1993.
- [238] R. D. Shannon, R. C. Shannon, O. Medenbach, and R. X. Fischer. Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(4):931–970, 2002.
- [239] X. Zhao, X. Wang, H. Lin, and Z. Wang. Electronic polarizability and optical basicity of lanthanide oxides. *Physica B: Condensed Matter*, 392(1-2):132–136, 2007.
- [240] X. Zhao, X. Wang, H. Lin, and Z. Wang. Average electronegativity, electronic polarizability and optical basicity of lanthanide oxides for different coordination numbers. *Physica B: Condensed Matter*, 403(10-11):1787–1792, 2008.
- [241] T. Hoshina, K. Takizawa, J. Li, T. Kasama, H. Kakemoto, and T. Tsurumi. Domain Size Effect on Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(9):7607–7611, 2008.
- [242] Y.-K. Choi, T. Hoshina, H. Takeda, T. Teranishi, and T. Tsurumi. Effects of oxygen vacancies and grain sizes on the dielectric response of BaTiO₃. *Applied Physics Letters*, 97(21):212907, 2010.
- [243] M. Houssa, M. Tuominen, M. Naili, V. Afanas'ev, A. Stesmans, S. Haukka, and M. M. Heyns. Trap-assisted tunneling in high permittivity gate dielectric stacks. *Journal of Applied Physics*, 87(12):8615–8620, 2000.
- [244] O. Blank, H. Reisinger, R. Stengl, M. Gutsche, F. Wiest, V. Capodici, J. Schulze, and I. Eisele. A model for multistep trap-assisted tunneling in thin high-k dielectrics. *Journal of Applied Physics*, 97(4):044107, 2005.

- [245] T. S. Lay, M. Hong, J. Kwo, J. P. Mannaerts, W. H. Hung, and D. J. Huang. Energy-band parameters at the GaAs– and GaN–Ga₂O₃(Gd₂O₃) interfaces. *Solid-State Electronics*, 45(9):1679–1682, 2001.
- [246] H. D. B. Gottlob, T. J. Echtermeyer, M. Schmidt, T. Mollenhauer, T. Wahlbrink, M. C. Lemme, and H. Kurz. Leakage Current Mechanisms in Epitaxial Gd₂O₃ High-k Gate Dielectrics. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11(3):G12–G14, 2008.
- [247] Linde GmbH. Produktdatenblatt - Stickstoff 5.0, 27.11.2019.
- [248] M. F. Berard, C. D. Wirkus, and D. R. Wilder. Diffusion of Oxygen in Selected Monocrystalline Rare Earth Oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(11):643–647, 1968.
- [249] V. Narayanan, S. Guha, M. Copel, N. A. Bojarczuk, P. L. Flaitz, and M. Gribelyuk. Interfacial oxide formation and oxygen diffusion in rare earth oxide–silicon epitaxial heterostructures. *Applied Physics Letters*, 81(22):4183–4185, 2002.
- [250] D. J. Ilett and M. S. Islam. Role of Structural Defects and Oxygen Ion Migration in the Catalytic Activity of La₂O₃. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89(20):3833–3839, 1993.
- [251] S. Stemmer. Thermodynamic considerations in the stability of binary oxides for alternative gate dielectrics in complementary metal–oxide–semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 22(2):791–800, 2004.
- [252] A. Joseph, D. Tetzlaff, J. Schmidt, R. Böttger, T. F. Wietler, and H. J. Osten. Formation and properties of high-dose nitrogen implanted epitaxially grown Gd₂O₃ on silicon. *Journal of Applied Physics*, 120(14):144103, 2016.
- [253] X. Wu, D. Landheer, T. Quance, M.J Graham, and G.A Botton. Structural comparison of gadolinium and lanthanum silicate films on Si(100) by HRTEM, EELS and SAED. *Applied Surface Science*, 200(1-4):15–20, 2002.

- [254] M. P. Singh, C. S. Thakur, K. Shalini, S. Banerjee, N. Bhat, and S. A. Shivashankar. Structural, optical, and electrical characterization of gadolinium oxide films deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 96(10):5631–5637, 2004.
- [255] K. Kukli, T. Hatanpää, M. Ritala, and M. Leskelä. Atomic Layer Deposition of Gadolinium Oxide Films. *Chemical Vapor Deposition*, 13(10):546–552, 2007.
- [256] M. Copel, Reuter M. C., E. Kaxiras, and R. M. Tromp. Surfactants in epitaxial growth. *Physical Review Letters*, 63(6):632–635, 1989.
- [257] R. Sarkar, S. Bhunia, D. Nag, B. C. Barik, K. Das Gupta, D. Saha, S. Ganguly, A. Laha, J. Lemettinen, C. Kauppinen, I. Kim, S. Suihkonen, P. Gribisch, and H.-J. Osten. Epi-Gd₂O₃ /AlGa_N/Ga_N MOS HEMT on 150 mm Si wafer: A fully epitaxial system for high power application. *Applied Physics Letters*, 115(6):063502, 2019.
- [258] Z. Feng, Y. Cai, G. Yan, Z. Hu, K. Dang, Y. Zhang, Z. Lu, H. Cheng, X. Lian, Y. Xu, C. Zhang, Q. Feng, H. Zhou, J. Zhang, and Y. Hao. A 800 V β -Ga₂O₃ Metal–Oxide–Semiconductor Field–Effect Transistor with High–Power Figure of Merit of Over 86.3 MW cm⁻². *physica status solidi (a)*, 216(20):1900421, 2019.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Phasendiagramm der Seltenen Erden Oxide, wobei der Ionenradius in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen ist. Die unterschiedlichen Phasen sind mit den Buchstaben C für kubisch, B für monoklin und A für hexagonal gekennzeichnet. Die H- und X-Phase sind besondere Hochtemperatur-Phasen. Nach [27, 29].	14
2.1	Schema der Wachstumskammer einer Molekularstrahlepitaxieanlage. Dargestellt sind die Substrathalterung mit integrierter Heizung, ein RHEED-System und die Materialquellen.	19
2.2	Schematische Darstellung der unterschiedlichen epitaktischen Wachstumsmodi: (a) Frank-van-der-Merwe-, (b) Volmer-Weber-, (c) Stranski-Krastanov-Wachstum und (d) Stufenflussmechanismus.	22
2.3	Schematische Darstellung der Oberflächenprozesse bei der Epitaxie: (a) Adsorption, (b) Migration, (c) Einbau an Stufenkante oder in Kinke, (d) Nukleation, (e) Einbau in Keim, (f) Adsorption auf Keim, (g) Freisetzung aus Keim und (h) Desorption. Nach [65].	24
2.4	Schematische Darstellung der Heteroepitaxie, der pseudomorphen Verspannung und der Relaxation. (a) pseudomorphe, (b) teilrelaxierte und (c) voll relaxierte epitaktische Schicht. Nach [66].	26
2.5	Schematische Zeichnung der (2x1)-Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche. (a) Draufsicht auf die (2x1)-Rekonstruktion und Anordnung auf benachbarten Terrassen und (b) die Seitenansicht der (2x1)-Rekonstruktion und Darstellung der Dimerbildung. Nach [65].	28
3.1	Schematische Zeichnung der Seitenansicht der Beugungsgeometrie bei RHEED. Nach [72].	30
3.2	RHEED-Beugungsbild in Abhängigkeit von der Oberflächenmorphologie: (a) glatte Oberflächen, (b) gestufte Oberflächen, (c) Inseln auf der Oberfläche und (d) polykristalline Schichten. Nach [73].	31

3.3	RHEED-Aufnahmen der Si(001)-Oberfläche (a) unrekonstruiert vor einer thermischen Präparation und (b) (2x1)-rekonstruiert nach einer thermischen Präparation. Die (2x1)-Rekonstruktion zeigt sich durch die zusätzlichen Reflexe in der Mitte zwischen den Hauptreflexen.	32
3.4	Schematische Darstellung der Bragg-Bedingung bei der Beugung von Röntgenstrahlung an einem Kristall mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} unter dem Einfallswinkel θ . Nach [66].	33
3.5	Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers in der Bragg-Brentano-Anordnung mit einer feststehenden Quelle. Die Schneidkante wird nur für die XRR-Messungen benötigt. Nach [66].	35
3.6	Veranschaulichung des reziproken Raumes und der Ewaldkugel. Außerdem sind die gebräuchlichen unterschiedlichen Scan-Arten bei der Röntgenbeugung dargestellt. Die gestrichelten Halbkreise zeigen die Begrenzung des zu messenden Teils des reziproken Raumes aufgrund der Messgeometrie. Nach [66].	36
3.7	Schematische Zeichnung der Beugungsgeometrie bei der Röntgenbeugung mit streifendem Einfall (GIXRD). Nach [76].	39
3.8	XRR-Messung einer 10 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht und eine Simulation zur Bestimmung der Schichtdicke.	41
3.9	Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Nach [77].	42
3.10	Kräfteverhältnisse bei der Rasterkraftmikroskopie in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenoberfläche. Die genutzten Bereiche für die unterschiedlichen Betriebsmodi sind gekennzeichnet. Nach [77].	43
3.11	(a) Prinzipskizze einer XPS- bzw. UPS-Messung, (b) Schematischer Prozess der Photoemission und Darstellung der relevanten Energieniveaus bei der Detektion. Nach [79]. . .	45
3.12	Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops. Nach [83].	48
3.13	(a) Schema eines MOS-Kondensators und (b) das Bänderdiagramm eines MOS-Kondensators im Flachbandfall. Nach [85].	51
3.14	Bänderdiagramme der unterschiedlichen Zustände im MOS-Kondensator: (a) Akkumulation (b) Verarmung und (c) Inversion. Nach [85].	53

3.15	Schematische Darstellung der unterschiedlichen Ladungen in Gateoxiden. Q_{ot} bezeichnet die im Oxid gefangenen Ladungen, Q_m die mobilen Ladungen, Q_{fix} die festen Ladungen, Q_{bt} die Border Trap Ladungen und Q_{it} die Grenzflächenladungen. Nach [86, 87].	54
3.16	CV-Kurve eines MOS-Kondensators bei hohen Messfrequenzen (HF), bei niedrigen Messfrequenzen (LF) und in tiefer Verarmung (DD). Außerdem sind die Oxidkapazität C_{ox} , die Flachbandkapazität C_{fb} , die Flachbandspannung V_{fb} , sowie die unterschiedlichen Zustände des Kondensators angegeben. Nach [89].	56
3.17	Einfluss von den unterschiedlichen Ladungen im Oxid auf die CV-Kurve. Q_{fix} bewirkt eine parallele Verschiebung der CV-Kurve, Q_{it} auch eine kleine parallele Verschiebung, aber hauptsächlich eine Streckung entlang der Spannungsachse und Q_{bt} erzeugt eine Hysterese. Nach [87, 89, 91].	57
3.18	Ersatzschaltbilder eines MOS-Kondensators. (a) reales Ersatzschaltbild (b) paralleles Ersatzschaltbild und (c) seriell ersatzschaltbild. Nach [89].	58
3.19	Schematische Darstellung der unterschiedlichen Leckstrommechanismen in dielektrischen Schichten im MOS-Kondensator: (a) direktes Tunneln, (b) Fowler-Nordheim-Tunneln, (c) Poole-Frenkel-Leitung, (d) Schottky-Emission und (e) fehlstellenunterstütztes Tunneln. Nach [85, 98].	62
4.1	Schematische Skizze der Molekularstrahlepitaxieanlage der Firma DCA Instruments. Neben der Schleusen-, Wachstums- und der zentralen Verteilungskammer sind die Metallisierungs- und XPS/UPS-Analysekammer dargestellt.	65
5.1	RHEED-Aufnahmen in [110]-Richtung des Substrates beim Gd_2O_3 -Wachstum bei 250 °C und $p_{O_2} \approx 2 \cdot 10^{-7}$ mbar (a) nach ca. 1 nm Gd_2O_3 -Wachstum und (b) nach 10 nm Gd_2O_3 -Wachstum.	72
5.2	XPS-Spektren des (a) O1s-Peaks, (b) Si2p-Peaks und (c) Gd3d _{5/2} bei unterschiedlichen Schichtdicken der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 400 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar.	73

5.3	XPS-Spektren einzelner Peaks der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. (a) $O1s$ -Peak bei $1,5$ nm Schichtdicke (b) $Si2p$ -Peak bei $1,5$ nm Schichtdicke.	75
5.4	RHEED-Beugungsbilder nach dem Gd_2O_3 -Wachstum bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $5 \cdot 10^{-8}$ mbar Wachstumsdruck in $[110]$ -Richtung des Substrates (a) ohne zusätzlichen Sauerstoff und (b) mit zusätzlichem Sauerstoff und einem Gesamtdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar.	77
5.5	HRXRD-Messung in symmetrischer $2\theta/\omega$ -Geometrie der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen mit ($2 \cdot 10^{-7}$ mbar) und ohne zusätzlichen Sauerstoff ($5 \cdot 10^{-8}$ mbar).	78
5.6	Projektion der in-plane Reflexe der Netzebenen der monoklinen Struktur mit einer $(20\bar{1})$ -Orientierung und der hexagonalen Struktur mit einer (0001) -Orientierung der Gd_2O_3 -Schichten, die während der GIXRD-Messungen auftreten können. a^* , b^* und c^* sind die reziproken Gittervektoren der monoklinen Struktur und die Hexagons repräsentieren das hexagonale Gitter. Nach [124].	79
5.7	GIXRD-Messungen der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und zusätzlichem Sauerstoff mit $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar in $[110]$ -Richtung und 30° zur $[110]$ -Richtung des Substrates gedreht. Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Werte der Reflexpositionen für Volumenmaterial, die zu den unterschiedlichen Netzebenen der monoklinen Phase gehören.	80
5.8	φ -Scans in der GIXRD-Konfiguration um (a) den 020 -Reflex und (b) den 111 -Reflex der monoklinen Gd_2O_3 -Schicht.	82
5.9	Schematische Darstellung (a) der Draufsicht der unterschiedlich orientierten Domänen der monoklinen Gd_2O_3 -Schicht gewachsen auf $Si(001)$, (b) der Kristallrichtungen in den einzelnen Domänen und (c) Seitenansicht der Si-Oberfläche.	83
5.10	Angenäherte Intensitätsmaxima des $40\bar{2}$ -Reflexes der symmetrischen $2\theta/\omega$ -Messungen der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen mit und ohne Temperaturrampe.	84
5.11	AFM-Aufnahmen der Gd_2O_3 -Schichten (a) Wachstum bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $5 \cdot 10^{-8}$ mbar ohne zusätzlichen Sauerstoff (b) Wachstum bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar (c) Wachstum mit Temperaturrampe von $250\text{ }^\circ\text{C}$ bis $650\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar.	85

5.12 (a) Symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen der Gd_2O_3 -Schichten unterschiedlicher Schichtdicke im Bereich des $40\bar{2}$ -Reflexes und (b) Position des $40\bar{2}$ -Reflexmaximums gegenüber der Schichtdicke.	87
5.13 (a) GIXRD-Messungen der Gd_2O_3 -Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke und (b) mit einer Gaußfunktion angenäherte Intensitätsmaxima der 111-Reflexe der monoklinen Struktur der Gd_2O_3 -Schichten.	88
5.14 HRTEM-Aufnahmen von Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar: (a) Querschnittsaufnahme (engl. cross-section) einer 8 nm dicken Schicht, (b) Querschnittsaufnahme einer 15 nm dicken Schicht mit höherer Auflösung, (c) Draufsicht (engl. plan-view) der 15 nm dicken Schicht. (d) Querschnittsaufnahme einer Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die eingezeichneten weißen Linien zeigen Domänengrenzen.	89
5.15 Symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen von Gd_2O_3 -Schichten unterschiedlicher Schichtdicke gewachsen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar.	90
5.16 XPS-Untersuchungen zur Bandstruktur der monoklinen Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. (a) $\text{O}1s$ Verlustenergiespektrum zur Bestimmung der Bandlücke und (b) XPS-Messungen der Fermi-Kante von Si und Gd_2O_3 zur Bestimmung des Valenzbandoffsets.	92
5.17 Bandstruktur der $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Heterostruktur abgeschätzt auf Grundlage von XPS-Messungen an einer Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar.	93
5.18 Schematische Darstellung der Ausbildung unterschiedlicher Kristallphasen in Abhängigkeit von der kritischen Keimgröße d_c . (a) hexagonale Struktur, (b) monokline Struktur und (c) kubische Struktur.	98
5.19 RHEED-Aufnahmen der Gd_2O_3 -Schichten nach dem Wachstum bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar und (a) mit 1 nm Dicke in $[110]$ -Richtung des Substrates, (b) mit 1 nm Dicke in $[100]$ -Richtung, (c) mit 3 nm Dicke in $[110]$ -Richtung und (d) mit 3 nm Dicke in $[100]$ -Richtung.	104

5.20	Symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar mit einer nominellen Schichtdicke zwischen 1 nm und 3 nm.	106
5.21	XPS-Messungen der Gd_2O_3 -Schichten mit unterschiedlicher Dicke gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar des (a) O1s-Peaks und (b) Si2p-Peaks.	107
5.22	XPS-Messungen der 2 nm dicken Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar des (a) O1s-Peaks und (b) Si2p-Peaks.	108
5.23	AFM-Aufnahmen der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar (a) nach 1 nm Wachstum, (b) nach 2 nm Wachstum und (c) nach 3 nm Wachstum.	109
5.24	RHEED-Beugungsbilder der Gd_2O_3 -Schichten nach dem Wachstum bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und (a) $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar (b) $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar und (c) $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar auf einem 4° verkippten Si(001)-Substrat.	110
5.25	Symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und (a) unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken und unterschiedlicher Verkipfung zur (001)-Richtung der Si-Substrate und (b) detaillierte $2\theta/\omega$ -Messung mit höherer Integrationszeit der Schicht gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar.	111
5.26	(a) φ -Scan in GIXRD-Konfiguration des (400)-Reflexes der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar und (b) φ -Scan des asymmetrischen (222)-Reflexes der Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar auf einem 4° verkippten Si(001)-Substrat.	112
5.27	Schematische Zeichnung der Anordnung der (110)-orientierten Gd_2O_3 -Schicht auf einer (2x1)-rekonstruierten Si(001)-Oberfläche auf unterschiedlichen Terrassen. Die offenen Kreise repräsentieren die Positionen der Si-Oberflächenatome mit einer (2x1)-Rekonstruktion der (001)-Oberfläche. Die vollen Kreise repräsentieren die Positionen der Sauerstoffatome der Gd_2O_3 -Schicht in der (110)-Orientierung. (a) zeigt die Anordnung der einen Domäne und (b) die Anordnung der anderen Domäne. Nach [168].	114

5.28	AFM-Aufnahmen der Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei 850 °C und (a) $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar (b) $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar und (c) $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar auf einem 4° verkippten Si(001)-Substrat. (d) Linienprofil der Schicht aus (a) und (e) Lini- enprofil der Schicht aus (c).	115
5.29	TEM-Aufnahmen im Querschnitt der Gd_2O_3 -Schichten ge- wachsen bei 850 °C und (a) $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar (b) $p_{\text{O}_2} =$ $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Winkel ϕ_1 und ϕ_2 beschreiben die Win- kel zwischen den Richtungen der facettierten Silizium- bzw. Gd_2O_3 -Oberfläche.	116
5.30	Schematische Darstellung (a) der Silizidbildung (nach Hor- tenbach [187]) und (b) der Umwandlung in ein Oxid. Die schwarzen Vierecke stehen für die Gd-Atome, die grauen Kreise für Si-Atome und die roten Kreise für die O-Atome.	121
5.31	(a) und (b) AFM-Aufnahmen von Gd_2O_3 -Schichten gewach- sen bei 850 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Auf beiden Aufnah- men sind vereinzelt kleine hohe Inseln mit Höhen bis zu 20 nm zu erkennen, was in einem Linienprofil in (c) verdeutlicht ist.	123
5.32	Schematisches Modell für die Bildung von Silizidinseln wäh- rend des Wachstums von Gd_2O_3 auf Si(001) bei 850 °C. Nach [201].	124
6.1	CV-Messungen eines Pt/ Gd_2O_3 /Si-Kondensators bei 100 kHz mit einer 8 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar. (a) Aufeinanderfolgende CV-Messungen der selben Struktur von Messung 1 bis 8 und (b) Hysteresemessung nach der achten Messung aus (a).	128
6.2	Schematische Darstellung der Bandanordnung der Pt/ Gd_2O_3 /Si- Heterostruktur mit den in den Be- und Entladeprozessen involvierten Defektniveaus. Die Werte für die Bandlücke, Bandoffsets und Defektniveaus sind aus der Literatur ent- nommen [44, 130, 210, 211].	130
6.3	Schematische Darstellung des Bänderdiagramms mit Ener- gieniveaus von Defekten im Oxid, die im Be- und Entlade- prozess eine Rolle spielen. In (a) ist eine negative Spannung V_1 , in (b) eine negative Spannung V_2 mit $ V_2 > V_1 $ und in (c) eine positive Spannung V_3 angelegt. Nach Czernohorsky [44].	131

6.4	(a) CV-Messungen und (b) normierte GV-Messungen der 8 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar bei unterschiedlichen Frequenzen im Bereich von 10 kHz bis 500 kHz.	132
6.5	CV-Messungen (a) von erster bis zur achten Messung und (b) Hysterese-messung (nach der achten Messung) einer mit Formiergas getemperten 10 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar.	134
6.6	(a) CV-Messungen und (b) normierte GV-Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen von 10 kHz bis 500 kHz der mit Formiergas getemperten Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar.	135
6.7	CV-Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen im Bereich von 10 kHz bis 500 kHz der Gd_2O_3 -Schichten (a) 12 nm gewachsen bei 250 °C and $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar und (b) 13 nm gewachsen bei 400 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar.	136
6.8	Reziproke Oxidkapazität C_{ox}^{-1} von Gd_2O_3 als Funktion der Schichtdicke der Schichten gewachsen bei 250 °C und 400 °C. Der Zusammenhang zwischen der Oxidkapazität C_{ox}^{-1} und der Schichtdicke wurde mit einer linearen Funktion angenähert. Der Schnittpunkt mit der y-Achse entspricht der reziproken Kapazität der Zwischenschicht C_{il}^{-1}	139
6.9	IV-Messungen des Leckstroms unterschiedlich hergestellter Pt/ Gd_2O_3 /Si-Kondensatoren. Die Probe A beinhaltet eine Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Probe B beinhaltet eine mit Formiergas getemperte Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Probe C beinhaltet eine Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Probe D beinhaltet eine Gd_2O_3 -Schicht gewachsen bei 400 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar.	142
6.10	Charakteristische Leckstromwerte $J(V_{fb} - 1V)$ für die unterschiedlichen Gd_2O_3 -Schichten gewachsen bei 250 °C und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar und 400 °C und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar aufgetragen gegen die CET -Werte. Die Leckstromwerte wurden jeweils mit einer linearen Regression angenähert.	143

-
- 6.11 (a) IV-Messung des Leckstromverhaltens eines Pt/Gd₂O₃/Si(001)-Kondensators mit einer Gd₂O₃-Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar einer Dicke von 8 nm und (b) Fowler-Nordheim-Auftrag für die Bestimmung der Barrierhöhe zwischen Metall und Oxid mit einer Näherungsgerade bei hohen Feldstärken. 145
- 6.12 (a) Temperaturabhängige IV-Messungen von Pt/Gd₂O₃/Si(001)-Kondensatoren im Bereich von 25 °C - 100 °C mit einer Gd₂O₃-Schicht gewachsen bei 250 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. (b) Arrhenius-Auftrag der Stromdichte, wobei $\ln(J/E_{\text{ox}})$ über der reziproken Temperatur bei unterschiedlichen Spannungen aufgetragen ist. Aus der Steigung kann die Energie des Defektniveaus in der Bandlücke des Dielektrikums bestimmt werden. 146
- 6.13 Schematische Zeichnung der Bandstruktur der Pt/Gd₂O₃/Si-Heterostruktur im Flachbandfall. Eingezeichnet sind die aus den unterschiedlichen IV-Messungen ermittelten Defektniveaus in der Bandlücke des Oxids. 147
- 7.1 (a) Symmetrische $2\theta/\omega$ -Messungen der Gd₂O₃-Schicht gewachsen bei 400 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar mit einer Schichtdicke von ungefähr 11 nm nach einer RTA-Temperung bei unterschiedlichen Temperaturen. (b) Die Maxima der Reflexe aufgetragen gegenüber der Temperatur der Temperung. 150
- 7.2 TEM-Aufnahmen der unterschiedlich getemperten Gd₂O₃-Schichten gewachsen bei 400 °C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar (a) ohne Temperung (b) bei 600 °C für 30 s in N₂-Atmosphäre (c) bei 800 °C für 30 s in N₂-Atmosphäre und (d) bei 1000 °C für 30 s in N₂-Atmosphäre. 153

Publikationsverzeichnis

Im Rahmen der Dissertation bereits erschienene Publikationen:

- P. Gribisch, J. Schmidt, H.-J. Osten, and A. Fissel. Influence of nanostructure formation on the crystal structure and morphology of epitaxially grown Gd_2O_3 on Si(001). *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 75(1):59–70, 2019, DOI: 10.1107/S2052520618017869.
- P. Gribisch, A. Roy Chaudhuri, and A. Fissel. Growth and Dielectric Properties of Monoclinic Gd_2O_3 on Si(001). *ECS Transactions*, 93(1):57–60, 2019, DOI: 10.1149/09301.0057ecst.
- P. Gribisch and A. Fissel. Tuning of structural and dielectric properties of Gd_2O_3 grown on Si(001). *Journal of Applied Physics*, 128(5):055108, 2020, DOI: 10.1063/5.0007793.

Sonstige Publikationen:

- A. Fissel, A. Roy Chaudhuri, J. Krügener, P. Gribisch, and H.-J. Osten. Impact of surface phase coexistence on the development of step-free areas on Si(111). *Frontiers of Materials Science*, 9(2):141–146, 2015, DOI: 10.1007/s11706-015-0282-z.
- R. Sarkar, S. Bhunia, D. Nag, B. C. Barik, K. Das Gupta, D. Saha, S. Ganguly, A. Laha, J. Lemettinen, C. Kauppinen, I. Kim, S. Suihkonen, P. Gribisch, and H.-J. Osten. Epi- $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ MOS HEMT on 150 mm Si wafer: A fully epitaxial system for high power application. *Applied Physics Letters*, 115(6):063502, 2019, DOI: 10.1063/1.5109861.

Konferenzbeiträge:

- P. Gribisch, J. Schmidt, H.-J. Osten, and A. Fissel, Influence of Gd_2O_3 -nanostructure on the crystal structure and surface morphology during growth on silicon (001), German MBE Workshop 2018, 11. - 12.10.2018, Fraunhofer IAF, Freiburg, Germany.

-
- P. Gribisch, A. Roy Chaudhuri, and A. Fissel, Growth and Dielectric Properties of Monoclinic Gd_2O_3 on Si(001), 2nd Joint ISTDM/ICSI 2019 Conference, 02. - 06.06.2019, University of Wisconsin, Madison, USA.
 - P. Gribisch and A. Fissel, Investigations on novel crystal structures in Gd_2O_3 thin films grown on Si(001), German MBE Workshop 2019, 07. - 08.10.2019, University of Würzburg, Würzburg, Germany.
 - P. Gribisch and A. Fissel, Investigations on novel crystal structures in Gd_2O_3 thin films grown on Si(001), LNQE Nanoday 2019, 10.10.2019, Leibniz University Hannover, Hannover, Germany.
 - P. Gribisch and A. Fissel, Tuning of structural and dielectric properties of Gd_2O_3 grown on Si(001), International Workshop on the Physics of Semiconductor Devices (IWPSD) 2019, 17. - 20.12.2019, Novotel Kolkata, Kolkata, India.

Curriculum Vitae

Name	Philipp Gribisch
Geburtsdatum	04.10.1991
Geburtsort	Hannover
seit 10.2017	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
11.2018	Forschungsaufenthalt im Ausland (DAAD), Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai, Indien
10.2017 - 11.2020	Stipendiat bei der Minna-James-Heineman-Stiftung (Dannie-Heineman-Stipendium)
12.2015 - 05.2016	Auslandssemester, Indian Institute of Technology Kharagpur, Indien
04.2015 - 09.2017	Studium der Nanotechnologie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Abschluss: Master of Science
10.2011 - 03.2015	Studium der Nanotechnologie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Abschluss: Bachelor of Science
08.2004 - 06.2011	Allgemeine Hochschulreife, Gymnasium Helene-Lange-Schule Hannover

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich im Laufe dieser Arbeit unterstützt haben.

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Andreas Fissel für die Betreuung und Ermöglichung dieser Arbeit und für die vielen hilfreichen Gespräche und Anregungen sowie die intensive Unterstützung und Motivation bedanken. Herrn Prof. Herbert Pfnür danke ich für die Übernahme des Koreferates und Herrn Prof. Hans-Jörg Osten für die vielen Anregungen und Hilfestellungen und die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Der Minna-James-Heineman-Stiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung mit dem Dannie-Heineman-Stipendium während der Promotionszeit, ohne die die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Tobias Wietler für die vielen Diskussionen, Hilfestellungen und Anregungen zum Thema.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Jan Krügener für die fortwährende Unterstützung bei fachlichen und anlagentechnischen Fragestellungen und für die allgemeine Organisation am Institut. Frau Sabine Galle danke ich für die Unterstützung die Bürokratie zu bewältigen.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Jan Schmidt und Frau M. Sc. Hannah Naomi Genath bedanke ich mich für die intensive Anlagenbetreuung und die fachliche Unterstützung.

Im Weiteren bedanke ich mich bei Herrn M. Sc. Gustav Wetzler, Herrn M. Sc. Yvo Barnscheidt und Frau Dr. Liz M. Montañez für die fruchtbaren Gespräche und Hilfestellungen.

Den Herrn Guido Glowatzki und Raymond Zieseniß danke ich für die Unterstützung und Durchführung bei technologischen Fragen und Prozessen. Bei Andrea Lissel bedanke ich mich für die Übernahme unterschiedlicher technischer Aufgaben.

Bei den Herrn Hartmut Schwarz, Bernd Koch und Detlef Zech bedanke ich mich für die vielen Hilfestellungen und Reparaturen an den Anlagen.

Des Weiteren geht mein Dank an den Herrn Dr. Fritz Schulze-Wischeler und Herrn Dipl.-Ing. Oliver Kerker für die Unterstützung am Laboratorium für Nano- und Quantenengineering (LNQE) und die Nutzung des Reinraumes und des Transmissionselektronenmikroskops

Im Weiteren bedanke ich mich bei den Herrn Prof. Apurba Laha und Herrn Prof. Ayan Roy Chaudhuri für die fachliche Unterstützung, die Ermöglichung eines Forschungsaufenthaltes in Indien und der Gastfreundschaft vor

Ort. Für die finanzielle Unterstützung hierzu danke ich dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD).

Außerdem danke ich meinen Studenten und Hilfwissenschaftlern: Henning Block, Nikita Yakubovsky, Okan Samast, Christoph Hillmer und Steffen Börnert für die Unterstützung bei meiner Arbeit.

Des Weiteren danke ich dem gesamten Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik (MBE) für die grandiose Arbeitsatmosphäre während der letzten Jahre.

Zuletzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben.