

Charakterisierung von binären und ternären Seltene Erden Oxiden

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informatik der Gottfried
Wilhelm Leibniz Universität Hannover zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Phys. Dominik Schwendt

geboren am 02.06.1983
in Göttingen

2012

Referent: Prof. Dr. H. Jörg Osten

Korreferent: Prof. Dr. Henning Riechert

Tag der Promotion: 30.08.2012

Kurzfassung

In dieser Arbeit ist der aktuelle Stand der Epitaxie von Seltene Erden Oxiden auf Siliziumsubstraten detailliert beschrieben. Hierbei werden Auswirkungen der Oberflächenpassivierung des Substrats ebenso untersucht, wie die elektrischen Eigenschaften von Gd_2O_3 -Schichten mit kapazitätsäquivalenten Dicken von unter 1 nm. Es werden dabei Leckstromdichten gefunden, die um 6 Größenordnungen unter den Mindestanforderungen der ITRS-Roadmap für das Jahr 2016 liegen.

Weiterhin wird ein Weg aufgezeigt, die Temperaturstabilität von kristallinen Gateisolatoren auf Basis von Gd_2O_3 auf Si(001)-Substraten deutlich zu erhöhen. Das hierbei erzeugte Gadoliniumsilikat weist dabei elektrische Eigenschaften auf dem Niveau von klassisch gewachsenem Gd_2O_3 auf. Es eignet sich daher für alle temperaturkritischen Gate-First-Prozesse in der CMOS-Technologie.

Sehr dünne epitaktische Seltene Erden Oxidschichten besitzen Dielektrizitätszahlen von bis zu 20, während für Volumenmaterial aus der Literatur Werte von 13 bis 14 bekannt sind. Im Rahmen der Arbeit wird diese Erhöhung der Dielektrizitätskonstante detailliert untersucht. Hierbei wird ein Zusammenhang zwischen den dielektrischen Eigenschaften von epitaktischen Seltene Erden Oxiden sowie der durch das Wachstum verursachten Schichtspannung hergestellt. Dabei zeigen Berechnungen, dass eine mögliche Ursache der Erhöhung der Dielektrizitätskonstante in einer spannungsinduzierten Phasenumwandlung des kubischen Gd_2O_3 in eine monokline Phase begründet sein kann. Eine einfach tetragonale Verzerrung des Gitters kann durch röntgenografische Untersuchungen ausgeschlossen werden. Es wird gezeigt, dass der Spannungsabbau in den Schichten, hervorgerufen durch die Relaxation mit zunehmender Schichtdicke oder alternativ durch gitterangepasstes Wachstum von ternären Seltene Erden Oxiden, zu Dielektrizitätskonstanten führt, wie sie für Volumenmaterial bekannt sind. Zusammenhänge von Schichtspannung und Dielektrizitätskonstante werden somit sowohl in der Theorie als auch im Experiment nachgewiesen.

Abstract

The presented work gives a detailed review of the state of the art epitaxial growth of rare earth oxides on silicon substrates. The effect of surface passivation as well as the electrical properties of Gd_2O_3 layers with capacitance equivalent thicknesses of less than 1 nm are being investigated. Leakage current densities for these layers are 6 orders of magnitude smaller than the required values for 2016 of the ITRS Roadmap.

In addition a way of increasing the thermal stability of crystalline gate dielectrics based on Gd_2O_3 grown on Si(001) substrates is presented. The formed gadolinium silicate shows electrical properties comparable to Gd_2O_3 grown without special surface passivation. Therefore it is well suited for any temperature critical gate first processes in CMOS technology.

Ultrathin epitaxially grown rare earth oxide layers exhibit dielectric constants of up to 20, while bulk material is known to have values of 13 to 14. In the presented work this enhancement effect of the dielectric constant is being investigated in detail. A correlation between the dielectric properties of epitaxial rare earth oxides and the strain induced during growth is presented. Calculations show, that a reason for the enhancement of the dielectric constant can be found in phase transformation of the cubic Gd_2O_3 into a monoclinic phase. A simple tetragonal distortion can be excluded according to X-ray investigations. It is presented that the reduction of stress due to relaxation along with increasing layer thickness or alternatively growth of lattice matched ternary rare earth oxides leads to dielectric constants in the order of bulk values. A correlation of strain and the dielectric constant therefore are shown in theory as well as experiments.

SCHLAGWORTE: Seltene Erden Oxid, Epitaxie, High- k Dielektrikum

KEYWORDS: rare earth oxide, epitaxy, high- k dielectric

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Seltene Erden Oxide	6
1.2	Funktionale Oxide	8
2	Experimentelle Grundlagen	10
2.1	Grundlagen der Epitaxie	10
2.2	Molekularstrahlepitaxieanlage DCA S 1000	13
2.3	Experimentelle Möglichkeiten	17
3	Messmethoden	19
3.1	Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion	19
3.2	Hochkontrast - RHEED	21
3.3	Strukturanalyse mit Röntgenstrahlung	23
3.3.1	Röntgenbeugung	23
3.3.2	XRD mit streifendem Einfall	25
3.3.3	Röntgenreflektometrie	26
3.4	Photoelektronenspektroskopie	27
3.4.1	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie	29
3.4.2	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	29
3.5	Massenspektrometrie	32
3.6	Transmissionselektronenmikroskopie	34
3.6.1	Abbildungsverfahren	34
3.6.2	Elektronenbeugung im TEM	35
3.7	Elektrische Messmethoden	36
3.7.1	Kapazitäts-Spannungs-Messungen	37
3.7.2	Strom-Spannungs-Messungen	43

4	Wachstum von Seltene Erden Oxiden	44
4.1	Oberflächenpassivierung	46
4.2	Wachstum der Oxidschicht	50
4.3	Elektrische Charakterisierung	57
4.4	Alternative Wachstumsverfahren	61
5	Hochtemperaturstabilität	63
5.1	Temperaturstabilität von Gd_2O_3 auf Si(111)	64
5.2	Temperaturstabilität von Gd_2O_3 auf Si(001)	67
5.2.1	Herstellung von kristallinem Gadoliniumsilikat	68
5.2.2	Strukturelle Charakterisierung	73
5.2.3	Stöchiometrieanalyse	76
5.3	Elektrische Charakterisierung	80
5.4	Zusammenfassung	83
6	Gitterangepasste Seltene Erden Oxide	84
6.1	Schichtspannung von Seltene Erden Oxiden	85
6.1.1	Phasenumwandlung	89
6.1.2	Auswirkungen auf die Dielektrizitätskonstante	92
6.2	Binäre Seltene Erden Oxide	96
6.2.1	Schichtspannung von Gd_2O_3	96
6.2.2	Auswirkungen von Relaxation	100
6.3	Ternäre Seltene Erden Oxide	103
6.4	Zusammenfassung	107
7	Zusammenfassung und Ausblick	108
	Literaturverzeichnis	111
	Publikationen	125
	Danksagung	130

Abkürzungsverzeichnis

ALD	Atomic Layer Deposition - Atomlagenabscheidung
CCD	Charge-Coupled Device - lichtempfindliche Bauteile (Sensoren)
CET	Capacitance Equivalent Thickness - kapazitätsäquivalente Oxiddicke
CMOS	Complementary-MOS - komplementärer MOS-Bauelement
CVD	Chemical Vapour Deposition - Chemische Gasphasenabscheidung
D_{it}	Density of Interface Traps - Grenzflächenzustandsdichte
DFT	Dichtefunktionaltheorie
FET	Feldeffekttransistor
FFT	Fast Fourier Transform - schnelle Fouriertransformation
FUSI-NiSi	Fully Slicided Nickel Silicide - vollständig silizidiertes Nickelsilizid
GID	Grazing Incidence Diffraction - Röntgenbeugung mit streifendem Einfall
HDR	High Dynamic Range - hoher dynamischer Umfang

Abkürzungsverzeichnis

HF	Flusssäure
IMFP	Inelastic Mean Free Path - mittlere freie Weglänge
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
LPE	Liquid Phase Epitaxy - Flüssigphasenepitaxie
MBE	Molecular Beam Epitaxy - Molekularstrahlepitaxie
ML	Monolage
MOS	Metal Oxide Semiconductor - Metall Oxid Halbleiter
MOSFET	MOS-Feldeffekttransistor
NIST	National Institute of Standards and Technology
PVD	Physical Vapour Deposition - Physikalische Gasphasenabscheidung
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction - Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion
RTA	Rapid Thermal Anneal - Kurzzeittemperung
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
ToF	Time of Flight - Flugzeit
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

UV	Ultraviolett (Strahlung)
V_{FB}	Flachbandspannung
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy - Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	X-Ray Diffraction - Röntgenbeugung
XRR	X-Ray Refelctivity - Röntgenreflektometrie

1 Einleitung

Über Jahrzehnte hinweg war die Entwicklung in der Mikroelektronik im Wesentlichen von einer fortschreitenden Miniaturisierung, also der Reduzierung von Strukturgrößen der Bauelemente geprägt. Dieses Skalieren bedeutete bis Anfang der 1990er Jahre dabei tatsächlich praktisch ausschließlich Reduzieren von Strukturmaßen. Dabei blieben der Aufbau der Baugruppen sowie die verwendeten Materialien nahezu unverändert. Derzeit befindet sich diese Entwicklung an einem Wendepunkt, in dem ein grundlegender Wechsel in der mikroelektronischen Forschung und Entwicklung hin zu äquivalentem Skalieren stattfindet. Hierbei sind Innovationen auf allen Ebenen notwendig, was neue Materialien ebenso wie neue Bauelementekonzepte und Schaltkreisarchitekturen umfasst. Die Anzahl neuer Materiallösungen steigt in den letzten Jahren somit exponentiell mit jedem Wechsel zur nächsten Technologiegeneration an.

Seit den 1950er Jahren wird als Gateisolator in Feldeffekttransistoren (FET) Siliziumdioxid eingesetzt, wobei die Dicke dieser SiO_2 -Schicht mit jeder neuen Technologiegeneration verkleinert werden musste. Ein durch die Schichtdickenreduzierung hervorgerufenen, grundsätzlichen Problem bei der Verwendung dünner Isolatoren besteht darin, dass der direkte Tunnelstrom, also der Leckstrom des FETs, mit abnehmender Schichtdicke exponentiell steigt. So ergibt sich für eine 3 nm dicke SiO_2 -Schicht bei einer angelegten Spannung von 1 V eine Leckstromdichte von $I_{Tunnel} \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Wird die Oxiddicke um einen Faktor 2 auf 1,5 nm verringert, so steigt die zu erwartende Leckstromdichte auf $I_{Tunnel} \approx 1 \cdot 10^1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, also um rund 7 Größenordnungen [1]. Aus

dieser Überlegung ergibt sich, dass Siliziumdioxid als Gateisolator für ultrakleine Transistoren nicht geeignet ist. Möchte man nun, ohne das Schaltverhalten der Transistoren zu beeinflussen, die Leckstromdichte durch den Gateisolator verringern, müssen neuen Materialien mit einer im Vergleich zum SiO_2 höheren Dielektrizitätskonstante, die in Anlehnung an die englische Namensgebung der Dielektrizitätskonstante κ auch als High- k -Materialien bekannt sind, verwendet werden.

Betrachtet man eine neuen Technologiegeneration bei der es gilt, die Leckstromdichte durch den Gateisolator zu verringern, gleichzeitig aber die Kapazität nicht zu verändern, so kann in guter Näherung der gesamte Gestapel als Plattenkondensator behandelt werden. Hierbei gilt für die Kapazität

$$C \sim \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d_{Ox}},$$

mit ε_r der relativen Dielektrizitätskonstante des Gateisolators, A der Fläche und d_{Ox} der Schichtdicke. Es ist leicht zu erkennen, dass für eine konstante Kapazität die Schichtdicke linear mit der Dielektrizitätskonstante ε_r skaliert.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine neue Klasse von epitaktischen Dielektrika gewachsen und charakterisiert. Die Eigenschaften dieser epitaktischen Oxide können sich dabei teilweise deutlich von derzeit verwendeten High- k -Dielektrika unterscheiden.

1.1 Seltene Erden Oxide

Gegenwärtig werden überwiegend amorphe High- k -Materialien untersucht. Hierbei handelt es sich um sehr ionischen Metalloxide, die deshalb relativ geringe Kristallisationstemperaturen besitzen. Beim Überschreiten dieser Temperaturen bilden sich polykristalline Phasen aus, die hohe Leckstromdichten entlang der Korngrenzen sowie der verstärkten Oberflächenrauheit aufweisen. Dies macht die Materialien für eine

Verwendung als Gateisolator ungeeignet. HfO_2 sowie ZrO_2 , die beiden wohl bekanntesten High- k -Materialien, besitzen Kristallisationstemperaturen, die in einem Standardherstellungsprozess für Feldeffekttransistoren deutlich überschritten werden [2]. Als Ausweg wird derzeit die Beimischung von Silizium oder Aluminium gesehen, was die Kristallisationstemperaturen erhöht, gleichzeitig aber die Dielektrizitätskonstante reduziert und somit die realisierbare Schichtdicke stark limitiert. Eine Alternative stellen epitaktisch gewachsene High- k -Materialien dar, bei denen eine Rekristallisation ausgeschlossen und gleichzeitig eine definierte Grenzfläche zum Substrat herstellbar ist.

Bei der Auswahl eines für die Epitaxie geeigneten High- k -Materials kommt es nicht ausschließlich auf eine erhöhte Dielektrizitätskonstante, sondern auch auf die Prozessierbarkeit des Materials an. Als eine geeignete Materialgruppe haben sich dabei die Oxide der Seltene Erden Metalle herausgestellt. Es ist jedoch zu beachten, dass viele Seltene Erden Metalle mehrere Wertigkeiten aufweisen, was wiederum zu verschiedenen Stöchiometrien bei den entsprechenden Oxiden führt. Diese verschiedenen Stöchiometrien eines Metalloxids zeigen dabei teilweise beträchtliche Unterschiede in ihren Eigenschaften. Es ist somit sinnvoll, nur solche Seltene Erden Oxide zu verwenden, die lediglich in einer Stöchiometrie auftreten.

Am Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik werden daher vornehmlich die Seltene Erden Oxide Gd_2O_3 sowie Nd_2O_3 untersucht. Beide Materialien weisen einen vergleichsweise kleinen Gitterfehler von -0,5% bzw. 2% zu Silizium auf [3, 4]. Zu beachten ist hierbei, dass für die Berechnung des Gitterfehlers die doppelte Siliziumeinheitszelle herangezogen worden ist. Durch den geringen Gitterfehler der Seltene Erden Oxide können sowohl Gd_2O_3 als auch Nd_2O_3 epitaktisch auf Silizium aufgewachsen werden.

Seltene Erden Oxide in der SE_2O_3 -Konfiguration, wobei SE für ein beliebiges Seltene Erden Metall steht, liegen bei Umgebungsbedingungen grundsätzlich in der Bixbyitstruktur vor, die in Abbildung 1.1 (i)

dargestellt ist. Bei dieser Struktur handelt es sich im Grunde um eine defektbehaftete CaF_2 -Struktur, bei der jeweils zwei einander gegenüberliegende Sauerstoffatome fehlen. Da es vier unterschiedliche räumliche Anordnungen für diese Sauerstofffehlstellen gibt, setzt sich eine vollständige SE_2O_3 -Einheitszelle aus acht dieser Struktureinheiten zusammen. Eine solche $1/8$ Einheitszelle ist in Abbildung 1.1 (ii) dargestellt.

1.2 Funktionale Oxide

Nach der Wahl des HfO_2 als High- k -Material durch INTEL erscheint der Einsatz von epitaktischen Seltene Erden Oxiden als klassisches Gatedielektrikum zwar unwahrscheinlicher [6], dennoch besitzen epitaktische Oxide, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, ein großes Potenzial durch ihre im Vergleich teilweise signifikant besseren Eigenschaften. So ist es bei der Epitaxie generell möglich, Einfluss auf die Grenzfläche zwischen Substrat und aufwachsender Schicht zu nehmen. Hierdurch können nicht nur die Eigenschaften der Schicht als solches verbessert werden, sondern vor allem auch das Wachstum einer Zwischenschicht, wie sie bei amorphen High- k -Materialien vorkommt, vollständig vermieden werden.

Durch die Kristallinität des Dielektrikums bei der Epitaxie kann grundsätzlich auch eine weitere Schicht epitaktisch auf das Dielektrikum gewachsen werden. So ist es möglich mithilfe von epitaktischen Dielektrika und einer darauf gewachsenen Halbleiterschicht eine Resonante Tunnelodiode gewachsen werden [7]. Eine weitere interessante Anwendung der Epitaxie von Silizium auf kristallinen Seltene Erden Oxiden findet sich in der Herstellung von SOI-Substraten. Die Funktionsweise solcher SOI-Wafer ist dabei bereits grundsätzlich nachgewiesen worden [8]. Zu beachten ist, dass für jegliche epitaktische Anwendung jedoch unter anderem die Gitteranpassung zum Substrat eine wesentliche Rolle spielt.

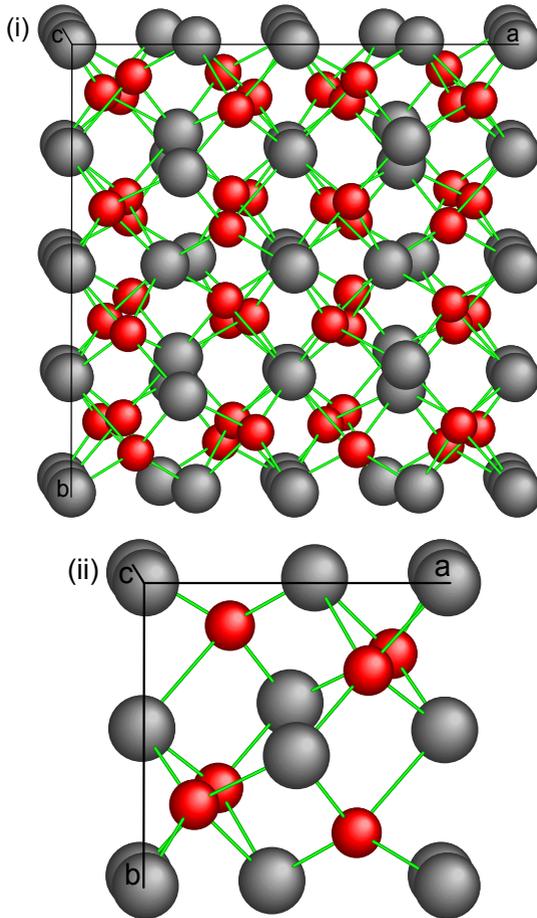


Abb. 1.1: Bixbyitstruktur von Seltene Erden Oxiden (i) parallel zur $[100]$ -Richtung. Graue Kreise stellen Metallatome dar, rote sind Sauerstoff. Zur besseren Veranschaulichung der Struktur ist in (ii) beispielhaft $1/8$ Einheitszelle skizziert (eigene Darstellungen mit Strukturdaten aus Ref. [5]). Die Abbildung ist mit CARINE CRYSTALLOGRAPHY 3.1 erstellt worden.

2 Experimentelle Grundlagen

Für die Erforschung von Seltene Erden Oxiden stehen am Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik der Leibniz Universität Hannover verschiedene Geräte zur Verfügung. Diese decken, angefangen vom epitaktischen Wachstum der Oxidschichten, sowie der Überwachung des Wachstumsprozesses über die weiteren notwendigen Behandlungsschritte bis hin zu einer umfangreichen Messtechnik, alle apparativen Anforderungen ab.

2.1 Grundlagen der Epitaxie

Das Wort Epitaxie stammt aus dem Griechisch-Neulateinischen und setzt sich aus den Silben epi (“auf” bzw. “über”) und taxis (“ausrichten” oder “anordnen”) zusammen. Man spricht von Epitaxie, wenn ein Material geordnet auf einer geeineten, kristallinen Unterlage, dem sog. Substrat aufwächst. Dabei gibt immer das Substrat die Struktur für die darauf wachsende Schicht vor. Prinzipiell kann jedes Material epitaktisch auf einem Substrat aufwachsen, es muss aber eine hinreichend hohe Übereinstimmung der Kristallstruktur und Gitterparameter beider Materialien vorliegen. Sind Substrat und das aufzuwachsende Material identisch, spricht man von Homo-, andernfalls von Heteroepitaxie [9].

Technisch haben sich verschiedene Verfahren der Epitaxie etabliert. Man unterscheidet dabei Chemische Gasphasenabscheidung (CVD von engl. Chemical Vapour Deposition), Flüssigphasenepitaxie (LPE von engl. Liquid Phase Epitaxy) und Physikalische Gasphasenabscheidung

(PVD von engl. Physical Vapour Deposition), zu der unter anderem die für diese Arbeit ausschließlich verwendete Molekularstrahlepitaxie (MBE von engl. Molecular Beam Epitaxy) gehört. Die MBE kam Ende der 1950er Jahre auf, als erste epitaktische III-V-Schichten unter Ultrahochvakuum- (UHV-) Bedingungen, also in einem Druckbereich zwischen 10^{-7} und 10^{-12} mbar, hergestellt worden sind [10]. Die Bezeichnung Molekularstrahlepitaxie leitet sich dabei von der Molekularen Strömung der verdampften Teilchen ab. Dabei liegen unter UHV-Bedingungen die mittleren freien Weglängen der Teilchen im Bereich von 1 bis 10^5 km [11]. MBE-Systeme sind häufig in der Forschung anzutreffen, wenn grundlegende Fragen an ein Materialsystem beantwortet werden sollen, wohingegen für die meisten industriellen Anwendungen CVD-Verfahren bevorzugt werden.

Um epitaktisches Wachstum allgemein besser verstehen zu können, ist es wichtig, sich einige Aspekte bei der Epitaxie näher anzusehen. Es können verschiedene Prozesse an der Substratoberfläche ablaufen, die in Abbildung 2.1 zusammengefasst sind. Hierzu gehören die Adsorption von Teilchen, Oberflächendiffusion, Nukleation und Einbau in die Schicht sowie Desorption von der Oberfläche.

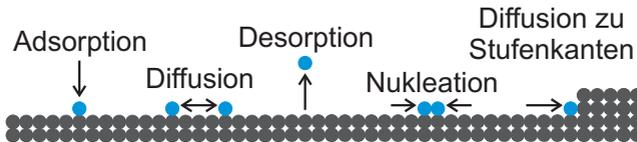


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einiger möglicher Oberflächenprozesse bei der Epitaxie.

Abhängig vom Akkomodationskoeffizienten können Teilchen, also einzelne Atome oder auch Moleküle, beim Auftreffen auf die Oberfläche adsorbiert werden oder direkt wieder desorbieren. Es gibt grundsätzlich zwei unterschiedliche Arten der Oberflächenadsorption, wobei die Art der Bindung ausschlaggebend ist. Liegt ein Elektronenaustausch vor,

so handelt es sich um Chemisorption, bei van-der-Waals-Bindungen ohne Elektronentransfer spricht man von Physisorption. In den meisten Fällen liegt beim epitaktischen Wachstum eine Mischung der beiden Fälle vor, bei dem ein chemisorbierter Zustand zunächst über einen physisorbierten Anfangszustand erreicht wird [12].

Wachstumsmodi Bei der Epitaxie unterscheidet man allgemein drei Wachstumsmodi. Diese treten je nach Grad der Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und Schicht, einer Übersättigung der kristallisierenden Phase oder bedingt durch Differenzen in den Oberflächenenergien auf [13].



Abb. 2.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi auf glatten Substraten: *Frank-van der Merwe* (i), *Volmer-Weber* (ii) und *Stranski-Krastanov* (iii).

Beim *Frank-van der Merwe-Wachstum*, dargestellt in Abbildung 2.2 (i), ist die Bindung der einzelnen Schichtatome zum Substrat hin größer als unter den Schichtatomen selbst [14]. Somit wächst die Schicht Lage-für-Lage, man spricht auch von 2D-Wachstum. Das *Frank-van der Merwe-Wachstum* wird beim Wachstum von Seltene Erden Oxiden auf Silizium beobachtet (vgl. Kapitel 4).

Ist die Bindung der einzelnen Schichtatome untereinander größer, als deren Bindung an das Substrat, tendieren die Atome dazu, Inseln auf der Substratoberfläche auszubilden (siehe Abbildung 2.2 (ii)). Dieser Modus wird als *Volmer-Weber-Wachstum* bezeichnet [15], man spricht auch von 3D-Wachstum. Dieser Modus tritt beim Wachstum von Silizium auf Seltene Erden Oxide auf. Durch spezielle Anpassungen der

Wachstumsbedingungen kann in diesem konkreten Fall der *Volmer-Weber-Wachstumsmodus* jedoch umgangen werden [16].

Beim *Stranski-Krastanov-Wachstum* handelt es sich um eine Mischform der beiden zuvor genannten Modi [17]. Hierbei bilden sich zunächst einige wenige geschlossene Monolagen (ML) der Schicht aus, bevor das Wachstum in ein Inselwachstum übergeht (siehe Abbildung 2.2 (iii)). Ein typischer Fall für *Stranski-Krastanov-Wachstum* ist die Germaniumepitaxie auf Silizium, wobei man auch hier durch Modifikationen im Wachstumsprozess eine Inselbildung vermeiden kann [18, 19, 20].

Oberflächenrekonstruktionen Jede Oberfläche stellt für einen Kristall eine Störung der Symmetrie dar. Durch die fehlenden Nachbaratome unterscheiden sich die interatomaren Kräfte in der oberflächennahen Region stark von den Bindungsverhältnissen im Volumen eines Festkörpers. Durch die Veränderung der Bindungsverhältnisse ändert sich auch der Gleichgewichtszustand der Oberfläche, was typischerweise zu einer Anordnung der Atome führt, die nicht mit der Kristallstruktur des Volumenmaterials korreliert [21]. Diese energetisch günstigere Neuordnung der Atome wird als Oberflächenrekonstruktion bezeichnet. Die bekannteste und stabilste Oberfläche auf Si(111) stellt die (7×7) -Rekonstruktion dar, die in Kapitel 4 näher erläutert wird.

2.2 Molekularstrahlepitaxieanlage DCA S 1000

Die Herstellung aller am Institut gewachsenen Seltene Erden Oxiden erfolgt in einer S 1000 Molekularstrahlepitaxieanlage der Firma DCA. Bei dieser Anlage handelt es sich um eine UHV-Anlage mit sechs Kammern, in der Wafer bis zu einer Größe von 200 mm prozessiert werden können. Der Aufbau der gesamten Anlage ist in Abbildung 2.3 vereinfacht gezeigt.

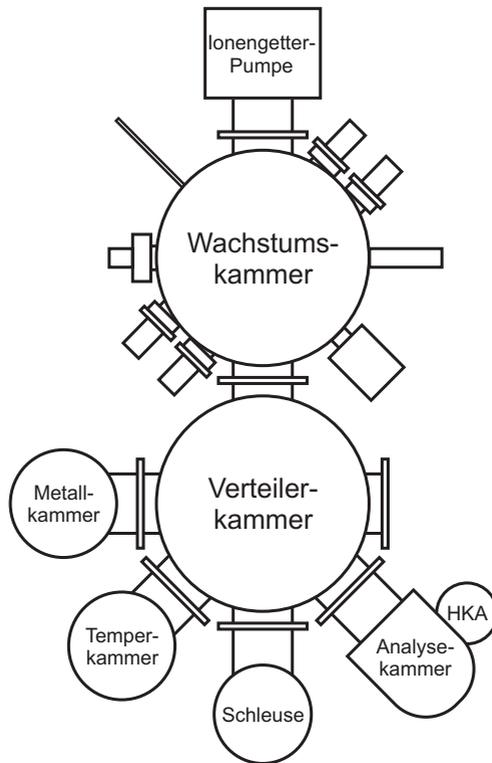


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlepitaxieanlage DCA S 1000. Um die Verteilerkammer herum sind alle weiteren Kammern mit dem Transfersystem erreichbar. Details der Wachstumskammer sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Die UHV-Schleuse, in der bis zu 10 Proben gleichzeitig eingeladen werden können, lässt sich auf über 400 K tempern und erreicht innerhalb einer Stunde einen Druck im Bereich von 10^{-7} mbar. Die Proben können aus der Schleuse mithilfe der Verteilerkammer vollautomatisiert in alle übrigen Kammern transferiert werden.

Reinigung

Grundsätzlich werden vor dem Einladen in die Molekularstrahlepitaxieanlage alle Wafer nasschemisch gereinigt. Dabei werden die Wafer zunächst mit auf 0,175% verdünnter Flußsäure (HF) von ihrem natürlichen Oxid befreit. Die Wafer werden dann in einer Ozonumgebung unter dem Einsatz von UV-Strahlung gezielt oxidiert und abschließend von dem so hergestellten Oxid mit einer weiteren HF-Reinigung befreit, um Kohlenstoffverunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Durch diese Behandlung werden die Wafer mit einer wasserstoffterminierten Oberfläche ins UHV eingeladen [22]. Diese Wasserstofftermination kann durch Tempern bei moderaten Temperaturen leicht wieder entfernt werden (vgl. Kapitel 4).

Wachstumschammer

Die Wachstumskammer SGC 1000 der DCA Molekularstrahlepitaxieanlage erreicht einen Basisdruck von etwa $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, der durch eine Turbomolekularpumpe, eine Ionengetterpumpe und eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Doppelwand erzeugt wird. Eine eingeladene Probe kann mithilfe des Strahlungsheizers auf über 1200 K getempert und außerdem rotiert werden. Zur Schichtherstellung verfügt die Kammer über vier TEMESCAL Elektronenstrahlverdampfer, die während der Anfertigungszeit dieser Arbeit mit Ge, Si, Nd_2O_3 und Gd_2O_3 befüllt waren. Zusätzlich sind drei Effusionszellen, eine Kohlenstoffsublimationsquelle sowie ein Feindosierventil montiert, durch das unter anderem Sauerstoff in die Kammer eingelassen werden kann. Zur Überwachung des Schichtwachstums befindet sich ein RHEED 35 System der Firma STAIB INSTRUMENTE (vgl. Kapitel 3.1) in der Wachstumskammer, dessen Fluoreszenzschirm direkt von einer CCD-Kamera aufgenommen wird. Die Beugungsbilder werden dabei unmittelbar an einen angeschlossenen Computer mit der Auswertungssoftware übertragen.

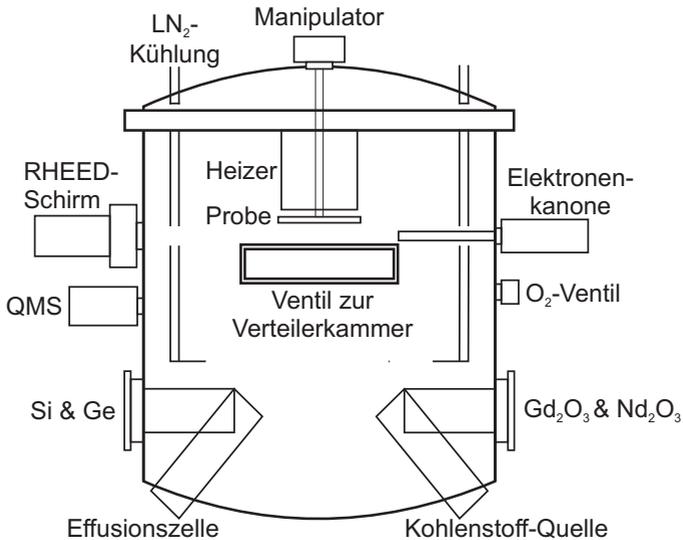


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau der Wachstumskammer SGC 1000 der DCA Molekularstrahlepitaxieanlage, betrachtet von der Verteilerkammer.

Metall- und Analyseammer

Es ist mit der DCA S 1000 möglich, Metallkontakte durch eine Schattemaske auf den Wafer aufzubringen, ohne dass eine zuvor in der Wachstumskammer hergestellte Probe das Vakuum verlassen muss. Für die Metallisierung steht in der Metallkammer ein TELEMARK 568 Viertiegel-Elektronenstrahlverdampfer zur Verfügung, der neben dem in dieser Arbeit verwendeten Platin auch mit Wolfram, Tantal und Aluminium befüllt ist.

Zusätzlich kann in der Analyseammer, ebenfalls ohne das Vakuum zu verlassen, an allen Proben Photoelektronenspektroskopie (vgl. Kapitel 3.4) durchgeführt werden. Hierfür sind eine XR3E2 XPS-Quelle

von THERMO VG SCIENTIFIC, ausgestattet mit einer Aluminium-Magnesium Doppelanode, sowie eine UVS 10/35 UPS-Quelle von SPECS, mit der sowohl He I- als auch He II-Strahlung erzeugt werden kann, montiert. Als Detektor steht ein VG 100 AX Halbkugelanalytator der Firma THERMO VG SCIENTIFIC zur Verfügung. Durch die Konstruktion des Manipulators sind winkelaufgelöste Messungen möglich. Für die Bestimmung der Austrittsarbeit der Probe kann außerdem eine Unterlegspannung an der Probe angelegt werden.

2.3 Experimentelle Möglichkeiten

Einige Prozessschritte bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen erfordern eine *ex situ* Behandlung sowie Charakterisierung der epitaktisch hergestellten Schichten. Hierfür stehen sowohl im Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik als auch im Laboratorium für Nano- und Quantenengineering verschiedene Werkzeuge zur Verfügung. Im Folgenden soll ein kurzer Einblick in die experimentellen Möglichkeiten, die im Rahmen dieser Arbeit Verwendung gefunden haben, gegeben werden.

Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik

Zusätzlich zu der bereits vorgestellten MBE-Anlage sind am Institut diverse Möglichkeiten zur Porzessierung der Schichten vorhanden. Wie in Kapitel 5 noch näher erklärt wird, sind in der Halbleiterelektronik kurze Hochtemperaturschritte nötig. Hierfür ist eine AST SHS 10 Temperanlage vorhanden, die schnelle Temperungen unter definierten Gasangeboten wie Stickstoff oder Formiergas ermöglicht.

Alle Diffraktometrieexperimente wurden an dem im Institut vorhandenen BRUKER AXS D8 DISCOVER Röntgendiffraktometer durchgeführt. Je

nach Messmethode können hierfür verschiedene Monochromatoren oder Spalte in den Strahl gesetzt sowie der Aufbau für Messungen mit streifendem Einfall umgerüstet werden.

Die elektrischen Charakterisierungen können mit einem CASCADE Kapazitäts-Spannungs-Messplatz sowie zwei Messplätzen der Firma KARL SÜSS durchgeführt werden, wobei es sich hierbei um einen reinen Strom-Spannungs-Messplatz sowie einen Messaufbau handelt, der für beide Verfahren ausgelegt ist.

Laboratorium für Nano- und Quantenengineering

Das Laboratorium für Nano- und Quantenengineering ist ein interdisziplinäres Forschungszentrum der Leibniz Universität Hannover auf dem Gebiet der Nanotechnologie, dessen umfangreiche Ausstattung allen Mitgliedern, zu denen auch das Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik gehört, zugänglich ist. Herzstück des Laboratoriums ist ein 409 m² Reinraum der Klasse ISO 5, in dem sich eine vollständige Fotolithographie-Linie befindet, in der unter industrieähnlichen Bedingungen Strukturgrößen von bis zu 0,8 µm hergestellt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Reinraum insbesondere die LEYBOLD Z 590 Sputteranlage (Kathodenzerstäubungsanlage) verwendet, mit der alle Aluminium Rückseitenkontakte hergestellt worden sind. Für die Ionenimplantation steht außerdem eine VARIAN DF-3000 Implantationsanlage zur Verfügung.

3 Messmethoden

Um Seltene Erden Oxide charakterisieren zu können, stehen, wie in Kapitel 2 beschrieben, am Institut verschiedene Methoden zur Verfügung. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Charakterisierungsmöglichkeiten diskutiert, so dass ein leichter Zugang zur Interpretation der im weiteren Verlauf beschriebenen Ergebnisse möglich ist. Dabei werden alle Messmethoden nur in ihren jeweiligen Grundzügen beschrieben, für einen detaillierteren Einblick in die Methoden und Ihre Möglichkeiten sei jeweils auf die einschlägige Literatur verwiesen.

3.1 Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion

Zur *in situ* Wachstumskontrolle in Ultrahochvakuumanlagen wird bei der MBE häufig die Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED von engl. Reflection High-Energy Electron Diffraction) verwendet. Dabei werden bei allen in dieser Arbeit gezeigten Messungen Elektronen mit einer Energie von 25 keV in einem Winkel von $\Theta \approx 2^\circ$ auf die Probenoberfläche beschleunigt. Nach der Wechselwirkung mit der Probenoberfläche werden sie auf der gegenüberliegenden Kammerseite mit einem Leuchtschirm detektiert. Der Aufbau eines RHEED-Systems ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

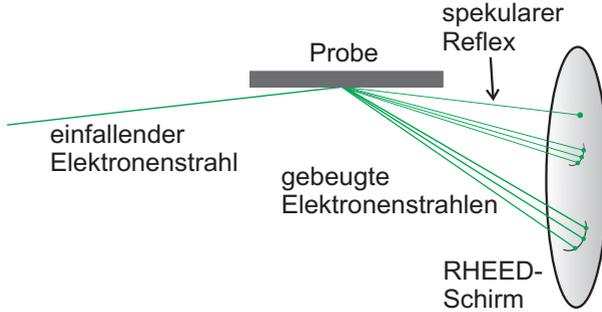


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines RHEED-Systems.

Wie in dieser Abbildung zu sehen ist, wird ein Teil des Elektronenstrahls reflektiert, der dann auf dem Leuchtschirm den sogenannten spekularen Reflex ergibt. Die übrigen Elektronen des einfallenden Strahls werden an der Oberfläche gebeugt, wobei hier für eine positive Interferenz die bekannte Laue-Bedingung

$$\left(\vec{k}' - \vec{k}_0\right) \cdot \vec{r} = m2\pi \quad (3.1)$$

erfüllt sein muss. Diese besagt, dass das Skalarprodukt aus der Änderung des Wellenvektors \vec{k}_0 mit einem beliebigen Ortsvektor \vec{r} der Oberfläche gerade ein ganzzahliges Vielfaches (m) von 2π sein muss [23]. Mit Hilfe der Ewald-Konstruktion in Abbildung 3.2 lässt sich der Zusammenhang aus Gleichung 3.1 veranschaulichen. Die hierbei von dem Vektor $\left(\vec{k}' - \vec{k}_0\right)$ aufgespannte Kugel mit dem Radius $\left|\vec{k}_0\right| = \frac{2\pi}{\lambda}$ bezeichnet man als Ewald-Kugel [24]. Die Stellen, an denen die Vektoren $\left(\vec{k}' - \vec{k}_0\right)$ eine reziproke Gitterstange des Oberflächengitters schneiden, erscheinen dann auf dem RHEED-Schirm gerade als Maxima [25].

Für Wachstumsmonitoring ist nicht nur das Beugungsbild der Elektronen von Bedeutung, sondern auch die Intensität des spekularen Reflexes. Diese Intensität wird gerade dann maximal, wenn die Oberfläche ideal

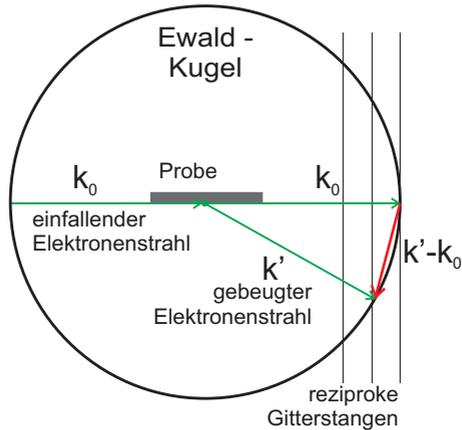


Abb. 3.2: Ewald-Konstruktion im Querschnitt

glatt ist. Eine raue Oberfläche, beispielsweise eine nicht vollständig geschlossene Schicht während eines Wachstumsprozesses, verringert die Intensität deutlich [26].

3.2 Hochkontrast - RHEED

Generell haben bei Beugungsbildern die höheren Beugungsordnungen eine geringere Intensität als die niedrigeren Ordnungen. Im Falle von RHEED gilt dies insbesondere im Vergleich zum intensitätsstarken spekularen Reflex. Aufgrund des meist geringen Dynamikumfangs von CCD-Kameras ist es daher enorm schwierig, geeignete Bedingungen für eine anschauliche Darstellung eines RHEED-Bildes einzustellen. So ist häufig der spekulare Reflex zu hell und erscheint damit in der Aufnahme stark verbreitert, was zu einer Überlagerung benachbarter Spots führen kann. Geht man hingegen zu einer geringeren Intensität

über, verdunkeln sich in der Aufnahme die höheren Ordnungen so stark, dass sie im Bild nicht mehr sichtbar sind.

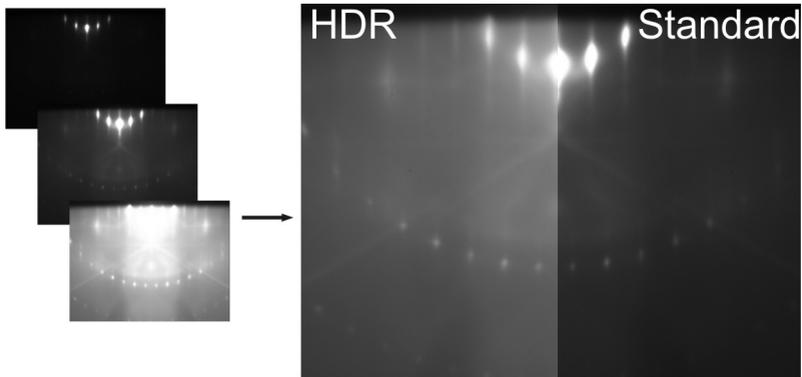


Abb. 3.3: RHEED-Aufnahmen einer Si(111)-Ge(5×5)-Oberfläche mit verschiedenen Helligkeitsstufen sowie das durch Rendering generierte HDR-RHEED-Bild. Neben dem HDR-Bild ist das entsprechenden Standard-RHEED-Bild zur besseren Veranschaulichung gezeigt.

Um dieses Problem zu vermeiden, kann man durch eine Kontrastanpassung, das sogenannte High Dynamic Range Rendering, mit der Software EASYHDR ein Hochkontrast- oder HDR- (High Dynamic Range - hoher dynamischer Umfang) Bild erzeugen. Hierfür benötigt man zunächst ein unterbelichtetes, ein normal belichtetes sowie ein überbelichtetes RHEED-Bild. Durch das Rendering werden, genau wie bei der normalen HDR-Fotografie [27], im resultierenden Bild immer genau die Teile der jeweiligen drei aufgenommenen Bilder ausgewählt, deren lokale Belichtung ein optimales Gesamtergebnis zulässt. Ein Beispiel für die Erzeugung sowie die gewonnenen Vorteile eines HDR-RHEED Bildes ist Abbildung 3.3 gegeben. Man erkennt deutlich, dass der spekulare Reflex weniger übersättigt dargestellt wird, gleichzeitig aber höhere

Beugungsordnungen sichtbar werden. Wichtig hierbei ist, dass zwar die Sichtbarkeit der einzelnen Reflexe stark verbessert wird, aber jede Information über die absoluten wie relativen Intensitäten verloren gehen. Eine derartige Auswertung ist somit nur mit unbearbeiteten Aufnahmen möglich.

3.3 Strukturanalyse mit Röntgenstrahlung

Bereits vor der erstmaligen Verwendung der in Kapitel 3.1 diskutierten Elektronenbeugung wurde die Beugung von Photonen an regelmäßigen Strukturen von M. VON LAUE postuliert und schon kurze Zeit später zur Strukturanalyse verwendet [28]. Die bei Beugungsexperimenten typischen Muster wurden dabei erstmals von W. H. und W. L. BRAGG detektiert. Hieraus konnte die Bragg-Bedingung abgeleitet werden, die auf der Annahme von Interferenzerscheinung bei der Strahlenbeugung an Netzebenen eines Kristalls beruht. Hiernach gilt für konstruktive Interferenz, dass der Gangunterschied 2δ einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entsprechen soll:

$$2d \cdot \sin \Theta = n\lambda, \quad n \in \mathbb{N}, \quad (3.2)$$

Hierbei ist $d = \frac{\delta}{\sin \Theta}$ der Netzebenenabstand im Kristallgitter und Θ der Einfallswinkel der Röntgenstrahlen zur Oberflächennormalen [29].

Eine grafische Darstellung der Bragg-Bedingung ist in Abbildung 3.4 gegeben. Die bereits in Abschnitt 3.1 diskutierte vektorielle Beschreibung der Beugung nach VON LAUE kann bei der Röntgenbeugung ebenfalls angewandt werden und ist zusätzlich in der Abbildung skizziert.

3.3.1 Röntgenbeugung

Mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD von engl. X-Ray Diffraction) lassen sich somit grundsätzlich alle Materialien untersuchen, solange

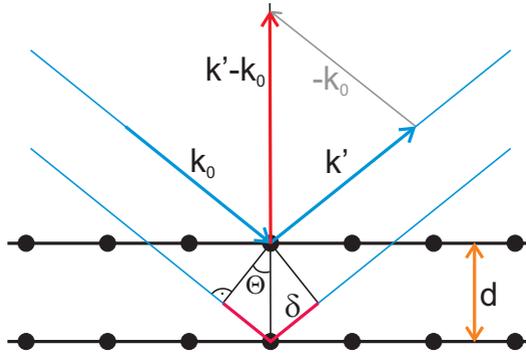


Abb. 3.4: Darstellung der Bragg-Bedingung für die Beugung von Röntgenstrahlen (blau) an einem Kristall mit dem Netzebenenabstand d unter dem Einfallswinkel Θ . Der Gangunterschied 2δ zweier Strahlen ist rot markiert.

sie eine regelmäßige Struktur aufweisen. Für die Charakterisierung von epitaktisch gewachsenen Seltene Erden Oxiden ist diese Anforderung stets gegeben. Betrachtet man kubische Strukturen wie Silizium oder in der Bixbyitstruktur vorliegende Seltene Erden Oxide, so gilt für die Gitterkonstanten $a = b = c$. Man kann dann den Abstand d zweier Netzebenen über die Gitterkonstante a der kubischen Zelle ausdrücken als:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Bei einem $2\Theta/\Theta$ -Scan wird nun der Winkel zwischen Detektor und Röntgenquelle doppelt so groß gewählt wie der Winkel zwischen Probe und Quelle. Durch diese Anordnung wird bei Variation der Winkel Gleichung 3.2 immer gerade bei Intensitätsmaxima erfüllt. Auf diese Weise erhält man direkt die Gitterparameter senkrecht zur Probenoberfläche.

3.3.2 XRD mit streifendem Einfall

Bei einem herkömmlichen $2\Theta/\Theta$ -Scan ist, bedingt durch den großen Einfallswinkel der Röntgenstrahlung, das für die Beugung zur Verfügung stehende Schichtvolumen vergleichsweise klein. Durch eine drastische Verringerung des Einfallswinkels auf $\Theta \ll 3^\circ$, also hin zu einem streifenden Einfall, man spricht von XRD mit streifendem Einfall (GID von engl. Grazing Incidence Diffraction), wird das für die Beugung verfügbare Schichtvolumen stark vergrößert. Hierdurch wird von der Röntgenstrahlung selbst in dünnen Schichten, wie sie in dieser Arbeit Verwendung finden, eine derart große Strecke zurückgelegt, dass ein ausreichend gutes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden kann.

Da die Strahlung an den Gitteratomen in verschiedene Raumrichtungen gebeugt wird, kann durch den Aufbau, anders als bei $2\Theta/\Theta$ -Scans, auch eine Information über die Gitterparameter parallel zur Probenoberfläche gewonnen werden (vgl. Abbildung 3.5) [30].

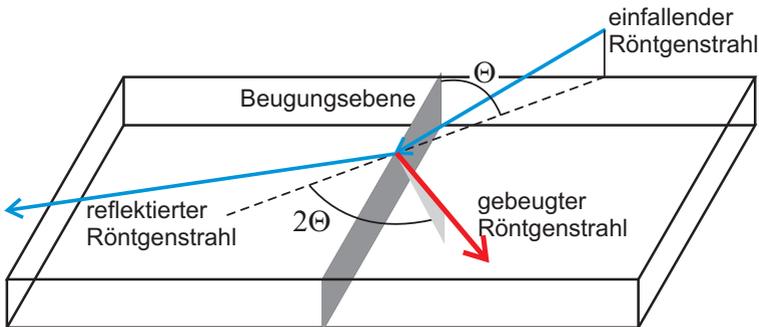


Abb. 3.5: Schematische Darstellung eines Röntgendiffraktometrieexperiments unter streifendem Einfall (nach [31]).

Mithilfe der Röntgenbeugung ist es somit prinzipiell möglich, bei dünnen epitaktischen Schichten ein vollständiges Bild des Kristallgitters in allen Raumrichtungen zu erhalten.

3.3.3 Röntgenreflektometrie

Wählt man für den einfallenden Strahl einen kleinen Winkel von $\Theta \leq 5^\circ$ und misst die Intensität des reflektierten Röntgenstrahls bei einem Winkel von 2Θ (vgl. Abbildung 3.5), so spricht man von Röntgenreflektometrie (XRR von engl. X-Ray Reflectivity). Anders als bei der XRD wird hierbei nicht die Beugung der Röntgenphotonen am Kristallgitter detektiert, sondern die Reflektion der Strahlung an der Oberfläche sowie den darunter liegenden Grenzflächen. Hieraus ergibt sich, dass Messungen auch an amorphen Schichten durchgeführt werden können, solange diese hinreichend scharfe Grenzflächen aufweisen. Anders als bei der XRD kommt bei der Reflektometrie noch hinzu, dass die Strahlung beim Durchlaufen der Schichten nach dem Snelliusschen Gesetz gebrochen wird [32].

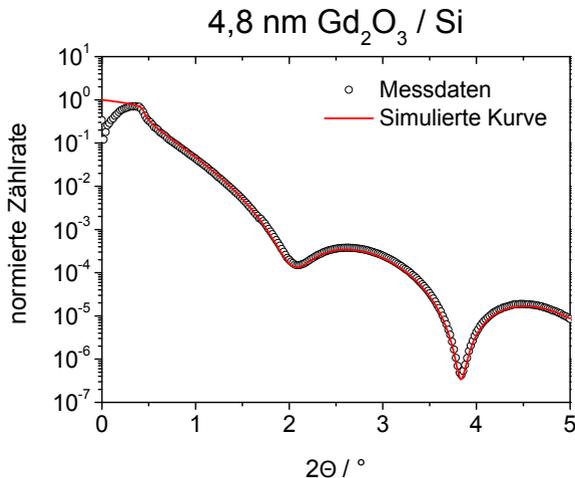


Abb. 3.6: XRR-Messung an einer 4,8 nm dicken Gd_2O_3 Schicht auf Silizium, sowie die für die Auswertung verwendete simulierte Kurve.

Eine Bestimmung der Schichtdicke kann aus dem Abstand zweier Intensitätsmaxima n und m nach

$$d = \frac{\lambda(m - n)}{2(\sin(\Theta_m) - \sin(\Theta_n))}$$

berrechnet werden [33]. Zusätzlich können durch Simulation der gemessenen Kurve weitere Parameter, wie zum Beispiel die Rauheiten der einzelnen Schichten, bestimmt werden [34, 35].

3.4 Photoelektronenspektroskopie

Der 1905 von ALBERT EINSTEIN beschriebene Photoeffekt bildet die Grundlage der Photoelektronenspektroskopie. Mit dieser Methode wird durch Auslösen von Elektronen mittels elektromagnetischer Strahlung eine Analyse der Probenoberfläche durchgeführt. Die aus der Probe ausgelösten Elektronen werden dann von einem energieselektiven Analysator nachgewiesen. Dabei kann man sowohl aus der Energie als auch aus der Anzahl der Elektronen Rückschlüsse auf die elektronische Struktur und damit die Zusammensetzung der Probe ziehen. Für den beschriebenen Prozess lässt sich folgende Grundgleichung aufstellen:

$$E_{kin} = h\nu - E_B$$

E_{kin} bezeichnet hierbei die kinetische Energie der Elektronen nach dem Auslösen durch ein Photon der Energie $h\nu$. Die Elektronen wurden hierbei vor der Emission mit der Bindungsenergie E_B im Festkörper gehalten [36]. Es ist allgemein gebräuchlich, die Bindungsenergien vom Fermi-niveau und nicht vom Vakuumniveau aus zu messen. Unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit ϕ_{Pr} der Probe folgt somit für die Energiebilanz:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_{Pr} \quad (3.3)$$

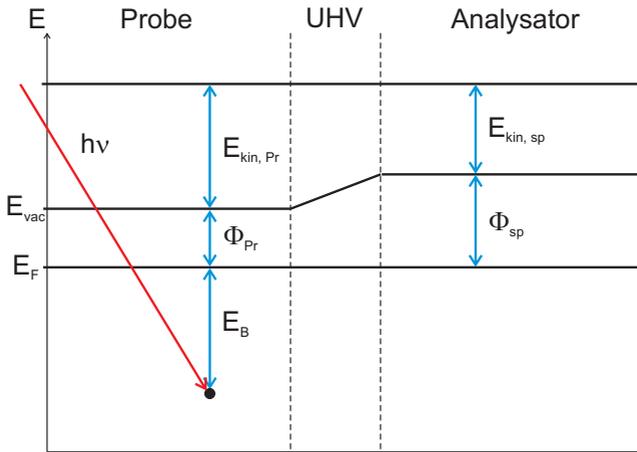


Abb. 3.7: Energieniveauschema von Photoelektronenspektroskopie [37].

Nach Abbildung 3.7 muss die Energiebetrachtung aus Gleichung 3.3 modifiziert werden. Da bei dem verwendeten Aufbau die Probe leitend mit dem Analysator verbunden ist, gleichen sich die Fermienergien von Probe und Analysator an:

$$E_{F,Pr} = E_{F,Ana} = E_F$$

Mit dieser Beziehung folgt für die kinetische Energie am Analysator:

$$E_{kin,Ana} = h\nu - E_B - \phi_{Sp} \quad (3.4)$$

Man kann Gleichung 3.4 nun nach E_B umstellen und erhält somit einen Ausdruck für die Bindungsenergie eines Elektrons in der Probe. Dabei ist die Anregungsenergie $h\nu$ bekannt und E_{kin} die gemessene Größe. Die Austrittsarbeit ϕ_{Sp} wird durch die verwendete Software AVANTAGE automatisch kompensiert.

3.4.1 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

Man spricht von Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), wenn die anregende elektromagnetische Welle im ultravioletten (UV) Bereich liegt, also etwa zwischen 10 nm und 400 nm. Die HeI-Linie hat eine Wellenlänge von 58,4 nm, was einer Photonenenergie von 21,2 eV entspricht, während die Wellenlänge der HeII-Linie bei 30,4 nm, also einer Photonenenergie von 40,8 eV liegt [38]. Diese Energien genügen jeweils, um die Valenzelektronen aus dem Festkörper anzuregen, jedoch nicht, um energetisch tiefer liegende Elektronen aus dem Atom auszulösen. Mit Valenzelektronenspektroskopie lassen sich die chemischen Eigenschaften der untersuchten Oberfläche sehr gut bestimmen, da gerade die hierbei gemessenen Elektronen für chemische Bindungen verantwortlich sind.

UV-Photonen haben eine vergleichsweise hohe Eindringtiefe in die Probe. Die mittlere freie Weglänge (IMFP von engl. Inelastic Mean Free Path) der ausgelösten Elektronen beträgt allerdings nur ca. 1 nm, also bei den untersuchten Materialien einige wenige Atomlagen [39, 40]. UPS ist daher eine Untersuchungsmethode für oberflächennahe Zustände.

3.4.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Verwendet man zur Anregung der Probe Röntgenphotonen, so spricht man von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS von engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Für die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurde eine Röntgenquelle benutzt, die Röntgenstrahlung der Al $K\alpha$ -Linie oder der Mg $K\alpha$ -Linie erzeugen kann. Die Energien der beiden Linien liegen bei 1486,6 eV bzw. 1253,6 eV. Beide Anregungsenergien genügen dabei, um Elektronen aus den Rumpfstufen der Probe auszulösen. Die dabei gemessenen charakteristischen Linien lassen sich mit Hilfe von Referenzspektren, wie sie z. B. bei C. D. WAGNER et al. [41] zu finden sind, den entsprechenden Energieniveaus

der Elemente zuordnen. Weiterhin kann durch diese Zuordnungsmöglichkeit eine quantitative chemische Analyse der Probe, wie sie später in Abschnitt 3.4.2.1 beschrieben wird, angefertigt werden.

Die Informationstiefe von XPS ist im Vergleich zu UPS deutlich höher, da die ausgelösten Elektronen kinetische Energien von über 1 keV erreichen können. Die IMFP beträgt hier je nach Festkörper bis zu einigen Nanometern [39].

In den gemessenen XPS-Spektren sind neben den oben erwähnten Photoelektronenpeaks weitere Peaks zu finden, die durch Augerelektronen erzeugt werden. Zur Beschreibung des Augereffekts verwendet man das Modell der Innerschalenanregung. Hierbei wird ein durch Photoemission entstandenes Loch i durch ein energetisch höher liegendes Elektron des Energieniveaus k aufgefüllt. Wird die dabei freigesetzte Relaxationsenergie $E_i - E_k$ auf ein weiteres Elektron innerhalb des Atoms übertragen, kann dieses aus der Oberfläche emittiert und am Analysator gemessen werden. Dabei beschreibt

$$E_{kin} = E_i - E_k - E_B - \phi_{Pr}$$

die am Analysator gemessene kinetische Energie [38]. Ein Augerelektron lässt also einen Rückschluss auf die Energieniveaus zu, die am Prozess beteiligt sind.

Bei Atomen, die in beliebiger Weise chemisch gebunden sind, verschieben sich die Rumpfniveaus durch die Erweiterung der Valenzzustände zu Molekülorbitalen. Diese Verschiebung bei den Photoelektronenpeaks kann mehrere Elektronenvolt betragen und wird als chemische Verschiebung (engl. *Chemical Shift*) bezeichnet. Durch Vergleiche mit den bereits benannten Referenzspektren kann somit häufig der chemische Bindungszustand einer Atomsorte im Messvolumen bestimmt werden.

3.4.2.1 Stöchiometrie-Analyse

Aus einem gemessenen XPS-Spektrum kann, wie bereits erwähnt, die chemische Zusammensetzung der Probe quantitativ bestimmt werden. Hierzu benötigt man die Intensitäten, also die Peakflächen von Photopeaks der relevanten Elemente. Die gemessene Intensität I_i hängt jedoch nicht ausschließlich von der Stöchiometrie ab, vielmehr wird die tatsächliche Konzentration C_i des jeweiligen Elementes i in der Probe bestimmt durch:

$$C_i = \frac{I_i}{\cos(\Theta) \cdot T(E) \cdot \sigma \cdot \lambda} \quad (3.5)$$

Hierbei ist Θ der Winkel zwischen der Probennormalen und der optischen Achse des Analysators, $T(E)$ beschreibt die Transmissionsfunktion des verwendeten Analysators, σ ist der Photoionisationswechselwirkungsquerschnitt nach J. H. SCOFIELD [42] und λ die IMFP entsprechend der NIST-Datenbank [40]. Da alle in dieser Arbeit untersuchten Photoelektronenpeaks einen sehr kleinen energetischen Abstand voneinander haben, kann für die Auswertung $T(E)$ als konstant angenommen werden. Drückt man die C_i 's aus Gleichung 3.5 relativ zueinander aus, so erhält man die Zusammensetzung der Probe in Atomprozent.

3.4.2.2 Schichtdickenbestimmung

Aufbauend auf Gleichung 3.5 kann, bei bekanntem Probenaufbau, auch eine Schichtdicke bestimmt werden. Durch ein Schichtwachstum reduziert sich die Intensität $I_{Sub}(0)$ des Substrats in Abhängigkeit der Schichtdicke d auf eine Intensität $I_{Sub}(d)$. Für das Verhältnis der beiden Intensitäten gilt dann $\frac{I_{Sub}(d)}{I_{Sub}(0)} \sim \exp(-d)$ [39, 43]. Alternativ könnte durch mehrere Messungen bei unterschiedlichen Ausfallswinkeln der Elektronen aus der Probe die Schichtdicke über die Änderung der effektiven Eindringtiefe in die Probenoberfläche berechnet werden. Für beide Methoden ist die maximal messbare Schichtdicke durch die Informationstiefe der XPS limitiert.

Wesentlicher Vorteil der Schichtdickenbestimmung mittels Photoelektronenspektroskopie gegenüber anderer Methoden wie Röntgenreflektometrie (vgl. Abschnitt 3.3.3) ist, dass die Probe nicht aus dem Vakuum ausgeschleust werden muss und somit das Wachstum nach der Messung fortgesetzt werden kann.

3.5 Massenspektrometrie

Obwohl sich die Massenspektrometrie in den letzten Jahren zu einer immer spezielleren Messmethode in den verschiedensten Wissenschaftsdisziplinen entwickelt hat, ist das Grundprinzip, das Anfang des 20. Jahrhunderts von J. J. THOMSON und F. W. ASTON maßgeblich entwickelt und verbessert wurde und in den Jahren 1906 sowie 1922 mit Nobelpreisen ausgezeichnet worden ist, bis heute prinzipiell unverändert [44]. Die genaueste Methode zur Bestimmung von Atommassen stellt demnach die Ablenkung von ionisierten Atomen bzw. Molekülen in einem elektrischen oder magnetischen Feld dar. Unterschiede zwischen den verschiedenen Massenspektrometern sind im Wesentlichen in der Art der Trennung verschieden schwerer Ionen zu finden.

Das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) ist das wohl am häufigsten anzutreffende Spektrometer in der modernen Oberflächenphysik. Hierbei erfolgt die Massenselektion entlang vier paralleler Stabelektroden, die auf Potentialen $\pm\phi_{0/2}$ liegen und von denen die jeweils gegenüberliegenden Elektroden miteinander verbunden sind. Zur Stabilisierung der Flugbahn wird noch ein hochfrequenter Wechselspannungsanteil an die Elektroden angelegt, so dass das Gesamtpotential $\phi_0 = U + V \cdot \cos(\omega t)$ wird. Es ergeben sich hieraus als Bewegungsgleichungen für die Ionen im Quadrupolfeld die *Mathieschen Differentialgleichungen*, wobei stabile Lösungen, d. h. Flugbahnen von Ionen, die nicht an Elektroden stoßen, unabhängig von den Anfangsbedingungen der Teilchen sind [44].

Eine weitere Methode zu Bestimmung der Masse ist die Flugzeit- (engl. Time of Flight, ToF) Massenspektrometrie. Hierbei werden die Io-

nen an einem konkreten Ort erzeugt und mittels einer Spannung U beschleunigt. Aufgrund der unterschiedlichen resultierenden Geschwindigkeiten, die mit $v = \left(\frac{2qU}{m}\right)^{1/2}$ angegeben werden kann, ergibt sich nach einer feldfreien Strecke L am Detektor eine Zeitverzögerung Δt der massespezifischen Flugzeiten T_m . Hiermit kann die Ionenmasse

$$m = \frac{2qU}{L^2} \cdot T_m^2$$

aus den oben genannten Konstanten berechnet werden [38].

Sekundärionen-Massenspektrometrie

Durch den Beschuss einer Oberfläche mit Ionen wie zum Beispiel Ar^+ oder Cs^+ mit typischen Energien zwischen 1 keV und 10 keV, kann Material abgetragen werden; man spricht vom Sputtern. In einer hierbei entstehenden Mulde könnten nun verschiedene Messmethoden wie XPS (vgl. Abschnitt 3.4.2) angewendet werden, um das Volumenmaterial tiefenabhängig zu untersuchen. Eine weitaus direktere Methode besteht allerdings in der Untersuchung des durch das Sputtern ausgelösten Materials selbst. Bei dieser Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) kombiniert man daher eine Sputterkanone mit einem Massenspektrometer innerhalb eines Vakuumsystems [21]. Moderne Geräte verwenden dabei zur Spektrometrie eine ToF-Anordnung. Dabei sprechen zwei wesentliche technische Vorteile für die Verwendung der ToF-Massenspektrometrie. Zum einen ist es möglich, verschiedene Massekomponenten gleichzeitig mit sehr hoher Auflösung der einzelnen Massen zu bestimmen, zum anderen sind mit dieser Methode auch Massen bis etwa 10^5 u detektierbar [38]. Allgemein können mit der SIMS für alle Elemente Auflösungen bis hin zu 10^{-9} erzielt werden, wobei jedoch der Probenbereich immer zerstört wird [45].

3.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Mikroskopie liegt die maximal erreichbare laterale Auflösung im Bereich der verwendeten Wellenlänge, also im Falle der herkömmlichen Lichtmikroskopie bei einigen hundert Nanometern. Aufbauend auf der von L. DE BROGLIE beschriebenen Welleneigenschaft von Elektronen [46], wurde bereits im Jahr 1932 von M. KNOLL und E. RUSKA das erste Elektronenmikroskop entworfen [47], mit dem prinzipiell eine atomare Auflösung erzielt werden kann. In dieser Arbeit wurde das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) für die lokale strukturelle Charakterisierung der hergestellten Schichten verwendet. Es wurden dabei sowohl Proben im Querbruch (engl. *cross section*), als auch *plan view*-Proben untersucht, bei denen die Blickrichtung parallel zur Oberflächennormalen liegt.

Im Folgenden werden einige, für diese Arbeit wichtige, spezielle Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie vorgestellt. Für eine grundlegende Einführung im Detail sollte auf die gängige Literatur, beispielsweise *Transmission Electron Microscopy* von D. B. WILLIAMS und C. B. CARTER [48] zurückgegriffen werden.

3.6.1 Abbildungsverfahren

Grundsätzlich wird in einem TEM die Elektronenwelle auf ihrem Weg durch die Probe gestreut. Der resultierende Amplitudenunterschied bewirkt in einer TEM-Aufnahme den Kontrast zwischen zwei Bildpunkten, der wiederum Rückschlüsse auf die entsprechende Massendichte in der Probe zulässt. Trifft der Elektronenstrahl auf eine hohe Massendichte in der Probe, so wird ein größerer Anteil der Elektronen gestreut als im Falle einer geringen Dichte. Betrachtet man dabei lediglich die direkt transmittierten Elektronen, d. h. platziert man die Objektivblende in der direkten Verlängerung der Einfallssache des Elektronenstrahls (vgl. Abbildung 3.8 (i)), so bedeutet dies, dass dunklere Stellen auf dem

Leuchtschirm einer höheren Dichte an der zugehörigen Probeposition entsprechen. Man spricht hierbei von Hellfeld-Bedingungen.

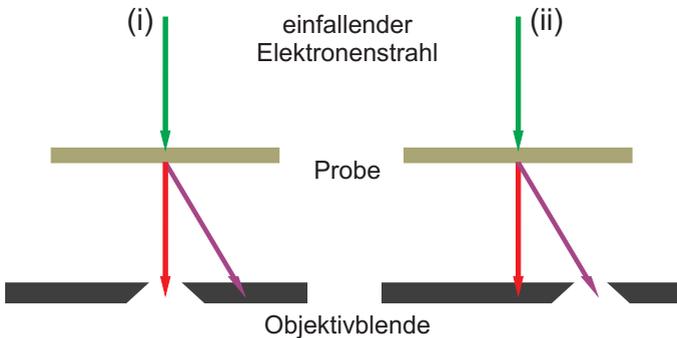


Abb. 3.8: TEM unter Hell- (i) und Dunkelfeldbedingungen (ii).

Bei Betrachtung der Elektronen, die außerhalb der Einfallsachse des TEMs liegen, wird von Dunkelfeld-Bedingungen gesprochen. Der Aufbau ist in Abbildung 3.8 (ii) schematisch dargestellt. Hierbei werden ausschließlich an der Probe gebeugte Elektronen detektiert, d. h. es können lediglich Proben gemessen werden, die eine kristalline Struktur aufweisen. In der Praxis wird, anders als gerade beschrieben, typischerweise nicht die Blende verschoben, sondern die Probe gedreht, um Dunkelfeld-Aufnahmen zu erhalten.

3.6.2 Elektronenbeugung im TEM

Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, eignet sich grundsätzlich die Röntgenbeugung für die Bestimmung von Gitterkonstanten in einer Probe sehr gut. Allerdings wird bei der XRD immer über einen vergleichsweise großen Probenbereich gemittelt, so dass eine polykristalline Probe unter Umständen im Röntgendiffraktogramm amorph erscheinen kann, wenn

nicht hinreichend viele Kristallite die gleiche Orientierung aufweisen und so deren Beugungsintensität im Rauschen des Diffraktogramms untergeht. In einem TEM hingegen können vergleichsweise kleine Teile einer Probe, bis hin zu wenigen Kubiknanometern, gemessen werden. Da, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, der Elektronenstrahl beim Durchdringen einer kristallinen Probe gebeugt wird, kann man ein Beugungsbild der Probe aufnehmen, indem man das Linsensystem dahingehend modifiziert. So lässt sich im Betrieb zwischen Abbildungs- und Beugungsmodus umschalten. Die Interpretation der Beugungsbilder kann analog zu den bereits beschriebenen Beugungsmethoden RHEED (Abschnitt 3.1) und XRD (Abschnitt 3.3) nach der Bragg-Bedingung vorgenommen werden. Es sollte hier jedoch aufgrund der teilweise deutlich höheren kinetischen Energien eine relativistische Korrektur der Berechnungen erfolgen [49].

3.7 Elektrische Messmethoden

Um die Eignung eines Materials für die Verwendung in der CMOS-Technologie bewerten zu können, spielen die elektrischen Eigenschaften eine elementare Rolle. Die in der Arbeit untersuchten Seltene Erden Oxide wurden daher mittels Kapazitäts-Spannungs- (C-V-) sowie Strom-Spannungs- (I-V-) Messungen untersucht, die in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

Für die elektrische Charakterisierung der Schichten wurden in der Metallkammer (vgl. Abschnitt 2.2) *in vacuo* Platinkontakte mit Flächen von ca. $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ bis hin zu $4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ auf die Oxide aufgedampft. Hierdurch entsteht ein Metal-Oxid-Halbleiter- (MOS von engl. Metal Oxide Semiconductor) Kondensator, wie er in Abbildung 3.9 (i) skizziert ist. Eine MOS-Struktur stellt auch das Herzstück eines jeden MOS-Feldeffekttransistors (MOSFET) dar, wodurch die an MOS-Kondensatoren gewonnen Erkenntnisse über ein Dielektrikum auch für MOSFETs

eingesetzt werden können. Die Position der MOS-Struktur in einem Feldeffekttransistor ist in Abbildung 3.9 (ii) dargestellt.

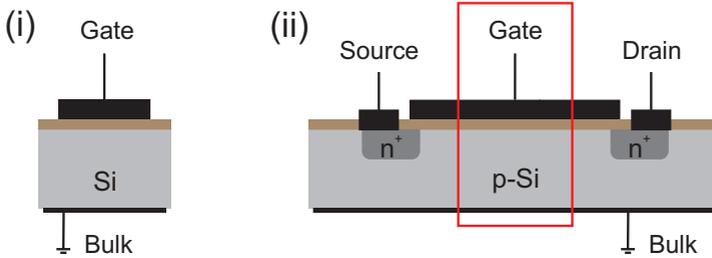


Abb. 3.9: Schematische Darstellung eines MOS-Kondensators für die elektrische Charakterisierung mit Metallgate sowie einem Rückseitenkontakt (i). Die gleiche Struktur findet sich ebenfalls in MOS-Feldeffekttransistoren (ii).

Zusätzlich wurde die Rückseite der Siliziumwafer vor den Messungen mittels Sputtern vom natürlichen Oxid befreit und anschließend mit einem ohmschen Aluminiumrückseitenkontakt versehen. Im Falle von n-dotierten Wafern muss die Waferrückseite vor der gesamten Prozessierung mit Phosphor bei einer typischen Dosis von $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ und einer Energie von 50 keV n⁺-ionenimplantiert werden, damit das Aluminium einen ohmschen Kontakt erzeugt [50, 51]. Die Funktionalität der Rückseitenkontakte für beide Dotierungstypen wurde durch elektrische Messungen experimentell überprüft [52].

3.7.1 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Für eine C-V-Messung legt man an den Metallkontakt (Gate) des MOS-Kondensators eine Gleichspannung an, die von einer schwachen Wechselfspannung der Frequenz f überlagert ist, während die Rückseite auf Erdpotential liegt. Misst man nun die Kapazität für verschiedene

Gatespannungen, so erhält man eine C-V-Kurve, wie sie exemplarisch in Abbildung 3.10 dargestellt ist.

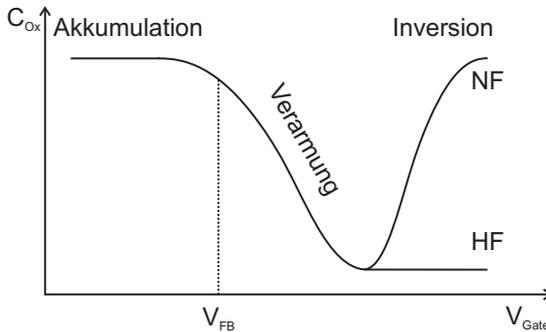


Abb. 3.10: Idealisierte C-V-Charakteristik einer MOS-Struktur für Hochfrequenz- (HF-) und Niederfrequenz- (NF-) Messungen. V_{FB} markiert die Flachbandspannung (nach Ref. [51]).

Um den Kurvenverlauf verstehen zu können, ist es hilfreich, das Energiebanddiagramm der MOS-Struktur für verschiedene Gatespannungen, dargestellt in Abbildung 3.11, zu betrachten. Wird eine Spannung $V_{Gate} < V_{FB}$ am Gate angelegt die kleiner als die Flachbandspannung V_{FB} des MOS-Kondensators ist, so sammeln sich an der Halbleiteroberfläche Majoritätsladungsträger (Löcher im Fall von p-dotiertem Silizium). Der MOS-Kondensator befindet sich somit in Akkumulation (Abbildung 3.11 (i)).

Wählt man eine Gatespannung von $V_{Gate} = V_{FB}$, findet man gerade keine Bandverbiegungen im MOS-Kondensator (Abbildung 3.11 (ii)). Dieser Fall wird als Flachbandfall bezeichnet und ist, ebenso wie die experimentelle Bestimmung der Flachbandspannung, in Abschnitt 3.7.1.1 näher beschrieben.

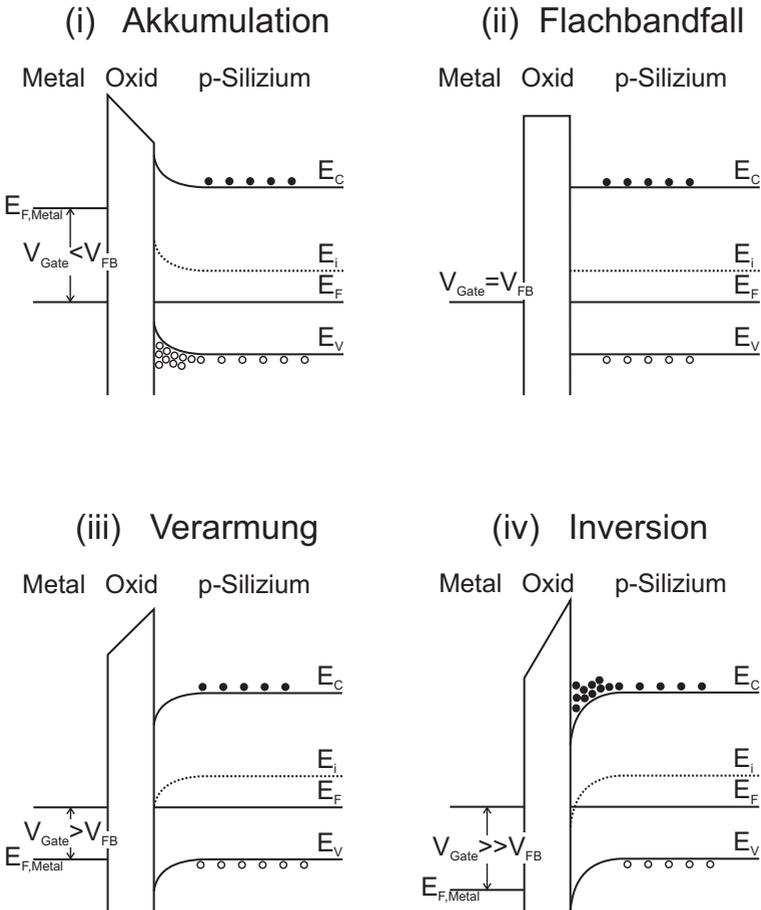


Abb. 3.11: Energiebanddiagramme für eine MOS-Struktur für verschiedene Gatespannungen. Für kleine Spannungen befindet sich die Probe in Akkumulation (i) und geht mit steigender Spannung über den Flachbandfall (ii) in die Verarmung (iii) und schließlich in Inversion (iv) (nach Ref. [51]).

Erhöht man nun die Gatespannung auf einen Wert $V_{Gate} > V_{FB}$, so beginnt die Halbleiteroberfläche an Majoritätsladungsträgern zu verarmen (Abbildung 3.11 (iii)). Wählt man $V_{Gate} \gg V_{FB}$ steigt das Fermi-niveau E_F über das intrinsische Fermi-niveau E_i an. Die Anzahl an Minoritätsladungsträgern übersteigt nun die Anzahl an Majoritätsladungsträgern, die Ladungsträgertypen sind dann invertiert (Abbildung 3.11 (iv)). Bei hochfrequenten Messungen weicht das Verhalten in Inversion vom Niederfrequenzfall ab, da hier die Generationsgeschwindigkeit von Elektron-Loch-Paaren träger als f ist [51].

In Akkumulation liefert, unabhängig von f , praktisch ausschließlich das Oxid einen Beitrag zur Kapazität der gesamten MOS-Struktur [53]. Aus der gemessenen Akkumulationskapazität $C_{Ox, Akkumulation}$ an einem Platinkontakt mit der Fläche A kann man mit der elektrischen Feldkonstanten ε_0 die Dielektrizitätskonstante ε_r der Oxidschicht mit einer Dicke d_{Ox} bestimmen durch:

$$\varepsilon_r = \frac{C_{Ox, Akkumulation} \cdot d_{Ox}}{A \cdot \varepsilon_0}$$

Für den Einsatz als alternatives Gatedielektrikum ist nicht alleine die Dielektrizitätskonstante des Seltene Erden Oxids von Bedeutung, sondern vor allem die kapazitätsäquivalente Oxiddicke (CET von engl. Capacitance Equivalent Thickness). Die CET drückt dabei aus, welcher SiO_2 -Schichtdicke die elektrischen Eigenschaften des untersuchten Dielektrikums entsprechen. Die CET berechnet sich nach

$$CET = 3,9 \cdot \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{C_{Ox, Akkumulation}} = \frac{3,9}{\varepsilon_r} \cdot d_{Ox},$$

wobei der Wert 3,9 für die Dielektrizitätskonstante von SiO_2 steht. Mit der CET ist so eine direkte Vergleichbarkeit verschiedener alternativer Gatedielektrika einfach möglich.

3.7.1.1 Flachbandspannung

Wie bereits erwähnt, bezeichnet die Flachbandspannung V_{FB} diejenige Gatespannung, bei der gerade keine Bandverbiegungen zu beobachten sind. Unter idealen Bedingungen sollte die Flachbandspannung $V_{FB} = 0$ V sein. Abweichungen hiervon werden im Allgemeinen durch eine Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Oxid und Metallelektrode hervorgerufen. Für das in dieser Arbeit vorwiegend verwendete, epitaktisch gewachsene Gd_2O_3 mit Platinkontakten finden sich typische Flachbandspannungen von $V_{FB} = 1,3 \pm 0,05$ V [54]. Weiterhin können auch feste Ladungen im Oxid, wie sie in Abschnitt 3.7.1.2 beschrieben werden, eine Flachbandspannungsverschiebung hervorrufen.

Zur experimentellen Bestimmung der Flachbandspannung eines MOS-Kondensators aus einer C-V-Messung trägt man $\frac{1}{C_{Ox}^2}$ über der Gatespannung V_{Gate} auf. Durch Ermittlung des Schnittpunktes zweier linearer Annäherungsgeraden des Verarmungs- sowie Akkumulationsbereichs erhält man den Wert der Flachbandspannung V_{FB} [53]. Die Flachbandspannungsbestimmung ist in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt.

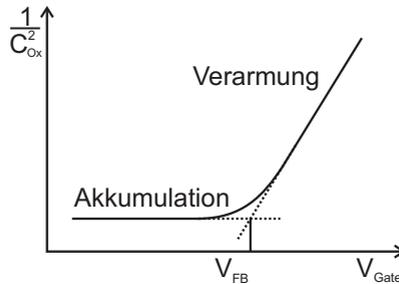


Abb. 3.12: Darstellung der Bestimmung der Flachbandspannung durch Auftragung von $\frac{1}{C_{Ox}^2}$ über V_{Gate} . Der Wert V_{FB} kann hier durch lineare Extrapolation des Akkumulations- sowie Verarmungsbereichs bestimmt werden.

3.7.1.2 Ladungen im Oxid

Wie schon in SiO_2 , können auch in sämtlichen High- k -Materialien, also insbesondere den Seltene Erden Oxiden, Ladungen im Oxid auftreten. Man unterscheidet hierbei grundsätzlich zwischen vier verschiedenen Oxidladungsarten, die bereits von B. E. DEAL beschrieben worden sind [55]. Für die Untersuchungen an alternativen Gatedielektrika spielen dabei Grenzflächen-Oxidladungen Q_{it} eine zentrale Rolle. Auf diesen Ladungstyp wird daher noch im Detail eingegangen. Weiterhin findet man feste Oxidladungen Q_f , die im Wesentlichen die Flachbandspannung beeinflussen sowie mobile positiv geladene Alkaliionen Q_m , die jedoch in neueren MOS-Kondensatoren praktisch nicht mehr vorhanden sind. An Haftstellen im Oxid gebundene Oxidladungen Q_{ot} können über das gesamte Oxid verteilt auftreten und werden meist durch Sauerstofffehlstellen oder -zwischengitteratome erzeugt [56].

Grenzflächenzustände Abhängig von der angelegten Gatespannung können verschiedene Ladungsträger in Grenzflächenzuständen eingefangen und gehalten werden und so einen Einfluss auf die Verarmungskapazität der MOS-Struktur nehmen. Die Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte (D_{it} von engl. Density of Interface Traps) ist daher für die elektrische Bewertung des MOS-Kondensators von großer Bedeutung.

Eine sehr empfindliche Methode zur Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte ist die Leitwertmethode nach E. H. NICOLLIAN und A. GOETZBERGER. Dabei wird der Paralleleitwert G_p der C-V-Messung, der die Verluste durch Einfangen und Abgeben von Ladungsträgern repräsentiert, in Abhängigkeit der Gatespannung für verschiedene Frequenzen aufgenommen. Durch Auftragen von $\frac{G_p}{f}$ über f kann man nach

$$D_{it} = 2,5 \frac{G_p}{q \cdot f_{max}}$$

den Wert der Grenzflächenzustandsdichte bestimmen [57].

3.7.1.3 Serienwiderstand

Bei der Messung einer realen MOS-Struktur hat unter bestimmten Bedingungen der Serienwiderstand R_S einen unerwünschten Beitrag zur gemessenen Kapazität, der unter anderem durch das Substrat oder die Kontaktwiderstände hervorgerufen wird. Um einen Einfluss des Serienwiderstands auf die Messergebnisse ausschließen zu können, wurden sämtliche in dieser Arbeit gezeigten C-V-Messungen gemäß E. H. NICOLLIAN und J. R. BREWS R_S -kompensiert nach

$$C_{korrr} = \frac{(G_m^2 + f^2 C_m^2) C_m}{a^2 + f^2 C_m^2},$$

mit dem gemessenen Leitwert G_m , der Kapazität C_m sowie der Messfrequenz f [58]. Dabei wird zur Vereinfachung der Formel a definiert als $a = G_m - (G_m^2 + \omega^2 C_m^2) R_S$.

3.7.2 Strom-Spannungs-Messungen

Bislang wurde die Dielektrizitätszahl als die relevante Größe bei der Untersuchung von High- k -Materialien behandelt. Zu beachten ist aber, dass der Hauptgrund für den Wechsel auf diese Materialien in den stark steigenden Leckströmen bei deutlichen Verringerungen der Dicke des klassischen SiO_2 Gateisolators liegt [59]. Da außer dem direkten Tunneln noch weitere Leckstrommechanismen in Dielektrika vorkommen, eine detaillierte Beschreibung aller Mechanismen finden sich unter anderem bei S. M. SZE et al. [51], muss jedes neue Material auf seine Leckstromdichte überprüft werden und dann bei ähnlichen CET-Werten mit klassischen Materialien verglichen werden. Die in der Arbeit gezeigten I-V-Messungen sind jeweils an den selben Kontakten aufgenommen, wie die C-V-Kurven.

4 Wachstum von Seltene Erden Oxiden

Die meisten der für diese Arbeit verwendeten Seltene Erden Oxide sind epitaktisch auf p(B)-dotierten Siliziumwafern aufgewachsen. Als Ausgangsmaterial für den Elektronenstrahlverdampfer wird dabei grundsätzlich granulares Gd_2O_3 mit einer chemischen Reinheit von 99,9% verwendet. Während des Wachstums wird das Substrat rotiert, um eventuelle Inhomogenitäten in der Schichtdicke auszugleichen. Es sind im Rahmen dieser Arbeit sowohl Wafer mit einer (001)-Orientierung, wie sie standardmäßig in der Industrie zum Einsatz kommen, als auch (111)-orientierte Wafer verwendet worden. Prinzipiell ist der Wachstumprozess für beide Orientierungen identisch. An dieser Stelle wird das Wachstum am Beispiel der Si(111)-Oberfläche genauer diskutiert.

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, werden die Wafer unmittelbar vor dem Beladen der Schleusenkammer mit verdünnter Flusssäure gereinigt. Die so entstandene wasserstoffterminierte Oberfläche kann durch eine thermische Behandlung leicht wieder entfernt werden. Beim Tempern des Si(111)-Wafers auf etwa 1000 K stellt sich eine (7×7) -rekonstruierte Oberfläche ein (vgl. Abbildung 4.1). Für Si(001) bildet sich eine (2×1) -Oberflächenrekonstruktion aus. Beide Rekonstruktionen sind ein Indikator für eine saubere, d. h. insbesondere restoxidarme Oberfläche.

Die (7×7) -Oberfläche ist die stabilste Gleichgewichtsoberflächenrekonstruktion von Si(111) [60, 21]. Sie besitzt lediglich 19 freie Bindungen pro Einheitszelle und hat somit auch eine geringere Oberflächenenergie als die (1×1) -Struktur mit 49 freien Bindungen [61]. Abbildung 4.2

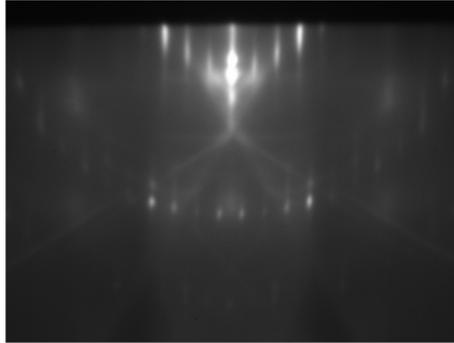


Abb. 4.1: RHEED-Aufnahme der Si(111)- (7×7) -Oberfläche nach Temperung auf 950 K.

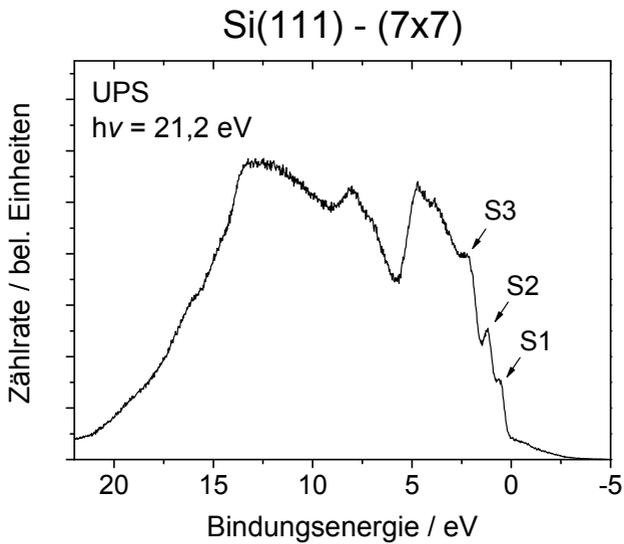


Abb. 4.2: UPS-Messung der Si(111)- (7×7) -Oberfläche nach Temperung auf 950 K.

zeigt eine UPS-Messung an einer (7×7) -rekonstruierten Siliziumoberfläche nach der oben beschriebenen Temperatur. Es bilden sich nahe der Fermienergie drei Zustände aus, die sich als Adatom- (S1), Restatom- (S2) sowie Back-Bond-Zustand (S3) identifizieren lassen [62, 63]. Die Lage dieser Zustände in der (7×7) -rekonstruierten Oberfläche ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

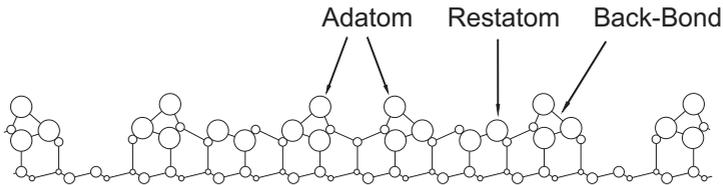


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Si(111)- (7×7) -Rekonstruktion nach K. TAKAYANAGI [64]. Kleinere Kreise symbolisieren dabei diejenigen Atome, die tiefer in der Ebene liegen.

4.1 Oberflächenpassivierung

Die atomaren Bindungsverhältnisse von High- k -Materialien zu Silizium spielen für das elektrische Verhalten der Schichten eine wesentliche Rolle, wobei die Kontrolle der Grenzflächeneigenschaften eine wesentlich Herausforderung darstellt [65]. Eine Möglichkeit, die Grenzfläche zwischen Seltene Erden Oxiden und dem Siliziumsubstrat gezielt zu beeinflussen stellt eine Oberflächenpassivierung des Substrats vor Beginn des eigentlichen Schichtwachstums dar. A. LAHA et al. haben zwei verschiedene Passivierungen, eine oxidische sowie eine silikatische Modifikation der Oberfläche, für das Wachstum von Gd_2O_3 auf Silizium untersucht. Dabei stellte sich die silikatische Passivierung als geeignet heraus, um Nukleationszentren für ein homogenes Schichtwachstum zu generieren [66]. Es wurde gezeigt, dass mit dieser Art der Passivierung

CET von unter 1 nm bei Leckstromdichten von $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden können [66, 67]. Bei der silikatischen Passivierung der Oberfläche wird Gd_2O_3 mit einer sehr geringen Rate bei 575 K Substrattemperatur für einige Minuten aufgedampft. Zwar führt dieser Prozess zu kristallographisch perfekten Schichten mit atomar scharfen Grenzflächen sowie den oben erwähnten CET-Werten und Leckstromdichten, zeigt aber bei elektrischen Charakterisierungen eine große Flachbandverschiebung sowie hohe Defektdichten [68].

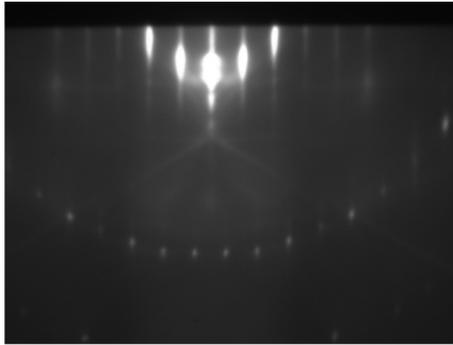


Abb. 4.4: RHEED-Aufnahme der $\text{Si}(111)\text{-Ge}(5\times 5)$ -Oberfläche bei einer Bedeckung von etwa 2,2 ML.

Eine alternative Möglichkeit der Grenzflächenpassivierung besteht in der Verwendung von Germanium [69]. Nach der oben beschriebenen Präparation der $\text{Si}(7\times 7)$ -Rekonstruktion wird bei 875 K Germanium aufgewachsen. Genau bei einer Bedeckung von 2,2 ML bildet sich, wie in Abbildung 4.4 gezeigt, die Oberfläche von der beschriebenen (7×7) - zu einer vollständigen (5×5) -Rekonstruktion hin um [61, 70]. Man hat so eine sehr exakte und reproduzierbare Kontrolle über die aufgebrauchte Menge an Germanium. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Germaniumpassivierung die elektrischen Schichteigenschaften von Seltene Erden Oxiden auf p(B)-dotierten Siliziumwafern signifikant verbessern kann [69]. So wird mit einer Germaniumpassivierung von etwa 1 ML bis

zu 2,2 ML die bei der silikatischen Passivierung auftretende Flachbandspannungsverschiebung ebenso vermieden, wie eine Hysterese in den C-V-Messkurven. Weiterhin sind für germaniumpassivierte Proben um bis zu einer Größenordnung verringerte Grenzflächenzustandsdichten beobachtet worden [69]. Zu beachten ist, dass eine größere als die beschriebene Germaniumbedeckung die elektrischen Schichteigenschaften nicht weiter verbessern kann. Daher sind alle im Rahmen der Arbeit hergestellten Schichten mit einer Germaniumbedeckung von knapp 2,2 ML hergestellt worden.

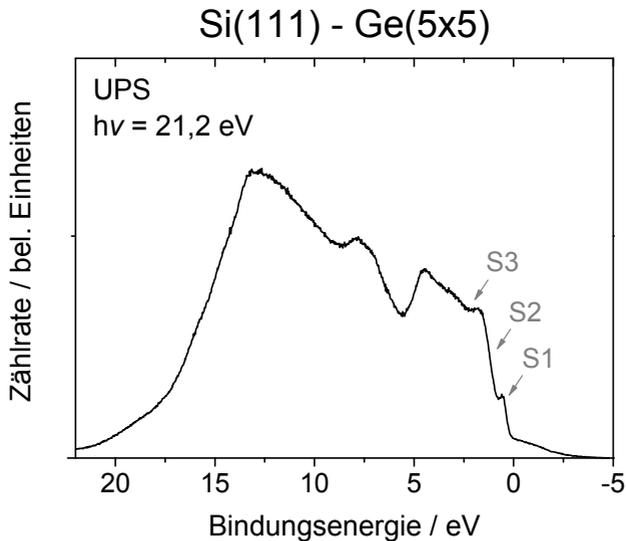


Abb. 4.5: UPS-Messung der Si(111)-Ge(5x5)-Oberfläche bei einer Bedeckung von 2,2 ML. Die Referenzpositionen der (7x7)-Oberfläche aus Abbildung 4.2 sind markiert.

Abbildung 4.5 zeigt eine UPS-Messung an der Si(111)-Ge(5x5)-rekonstruierten Probe bei einer Bedeckung von 2,2 ML. Wie aus der Literatur bekannt ist, bleibt der Adatom-Zustand (S1) bei sehr kleiner

Bindungsenergie auch für hohe Germaniumbedeckungen erhalten. Der Restatom- (S2) und der Back-Bond-Zustand (S3) hingegen fangen ab einer Bedeckung mit etwa 0,25 ML Germanium an, zu einem einzigen breiten Peak zu verschmelzen, der sich genau zwischen den ursprünglichen Positionen von S2 und S3 befindet [71, 72]. Eine schematische Darstellung der Oberfläche nach der Passivierung ist in Abbildung 4.6 gegeben.

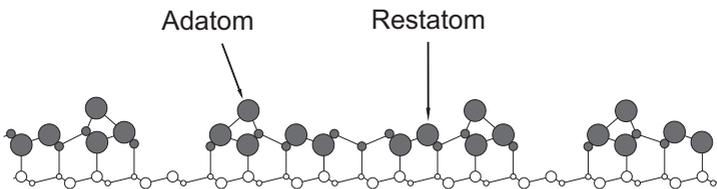


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der (5×5) -Rekonstruktion von Germanium auf Silizium nach S. HASEGAWA und K. KAJIYAMA [73, 74]. Geschlossene Kreise stellen Germaniumatome dar, offene Silizium.

Eine Oberflächenpassivierung mit Germanium ist zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der Seltene Erden Oxidschicht auch für Si(001) sinnvoll [69]. Zu beachten ist hierbei, dass sich keine spezielle zweidimensionale Oberflächenrekonstruktion beim Aufwachsen des Germaniums einstellt, die eine Bestimmung der aufgewachsenen Germaniumschichtdicke ermöglicht. Vielmehr bleibt die Si(001)- (2×1) -Rekonstruktion solange erhalten, bis durch den *Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus* ab einer Germaniumbedeckung von etwa 3 ML ein 3D-Wachstum beginnt [75]. Der Umschwung zum Inselwachstum auf Si(111) zum Vergleich erfolgt erst nach einer Bedeckung von mindestens 4 ML Germanium [76]. Das Wachstum einer glatten Oxidschicht, wie sie für die Anwendung in einem MOS-Kondensator unerlässlich ist, ist auf einer dreidimensionalen Substratoberfläche nicht möglich.

4.2 Wachstum der Oxidschicht

Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks Für das Wachstum von Seltene Erden Oxiden werden, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, Quellen mit stöchiometrischen Gd_2O_3 bzw. Nd_2O_3 verwendet. Erste Wachstumsversuche mit diesen Materialien fanden bei einem möglichst niedrigen Restgasdruck, im Fall der verwendeten Molekularstrahlepitaxieanlage entspricht dies etwa $5 \cdot 10^{-8}$ mbar, statt. Es zeigte sich jedoch, dass die Grenzflächen der Seltene Erden Oxide zum Substrat eine große Zahl an Silizideinschlüssen aufwiesen und sich viele strukturelle Defekte in den Schichten fanden [77, 78].

Um Silizideinschlüsse an der Grenzfläche zu vermeiden, ist der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks während des Schichtwachstums von M. CZERNOHORSKY an silikatisch passivierten Gd_2O_3 -Proben detailliert untersucht worden. Dabei konnte gezeigt werden, dass unter Zugabe von molekularem Sauerstoff mit einem Partialdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar gewachsene Gd_2O_3 -Schichten deutlich weniger strukturelle Defekte aufweisen und sich gleichzeitig die elektrischen Eigenschaften der Schichten stark verbessern. Es wurde gefunden, dass die Leckstromdichten um mehr als 4 Größenordnungen geringer ausfallen, als für ein Wachstum ohne zusätzliches Sauerstoffangebot, während gleichzeitig die Hysterese in C-V-Messungen deutlich reduziert wurde [78]. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Proben wurden daher, unabhängig von der Oberflächenpassivierungsmethode, unter der Zugabe von molekularem Sauerstoff gewachsen.

Wachstumsprozess von Seltene Erden Oxiden Zum Aufwachsen der Oxidschicht wird zunächst die Temperatur des Si(111)-Ge(5×5)-rekonstruierten Substrats mit einer Rampe von $50 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 950 K erhöht, wobei sich mit RHEED keinerlei Veränderungen der Oberfläche beobachten lassen. Die Verschlussklappe des Elektronenstrahlverdampfers wird noch im Verlauf der Temperaturrampe, genau beim Überschreiten von 900 K, geöffnet. Das Wachstum erfolgt bei einer konstanten

Verdampfungsrate von ca. $0,002 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Innerhalb der ersten Minute des Wachstums wird der Sauerstoffpartialdruck von dem typischen Basisdruck bei eingeschaltetem Verdampfer von etwa $5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ auf $5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ angehoben. Die oben diskutierte Silizidbildung, wie sie beim Wachstum ohne zusätzlichen Sauerstoff explizit nachgewiesen wurde, kann so erfolgreich unterbunden werden.

Für die im folgenden vorgestellten Untersuchungen wurde das Wachstum jeweils nach dem Aufbringen einer sehr dünnen Gd_2O_3 -Schicht unterbrochen, um die Probe in die Analysekammer zu transferieren und sie zu charakterisieren.

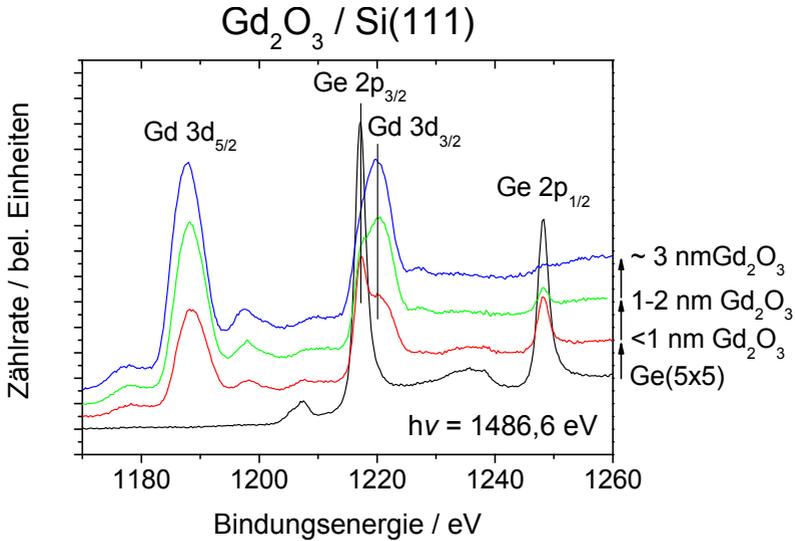


Abb. 4.7: XPS-Messungen an einer Probe bei verschiedenen Gd_2O_3 -Gesamtschichtdicken. Das Wachstum wurde für die einzelnen Messungen jeweils kurz unterbrochen.

XPS-Messungen an der Probe mit verschiedenen Schichtdicken sind in Abbildung 4.7 aufgetragen, wobei als Referenzmessung die mit

Germanium passivierte Substratoberfläche herangezogen wird. Nach jeder Einzelmessung wurde die Probe zurück in die Wachstumskammer transferiert, um das Schichtwachstum fortzusetzen. Aus den gezeigten Messungen wurden, wie in Kapitel 3.4.2.2 beschrieben, die Schichtdicken errechnet. Für die initiale Gd_2O_3 -Bedeckung ergibt sich ein rechnerischer Wert von 0,8 nm, also einer Schichtdicke, der kleiner ist als eine vollständig ausgebildete Einheitszelle der Bixbyitstruktur. Für die darauf folgenden Gesamtschichtdicken des Seltene Erden Oxids ergaben sich Werte von 1,6 nm und 3 nm.

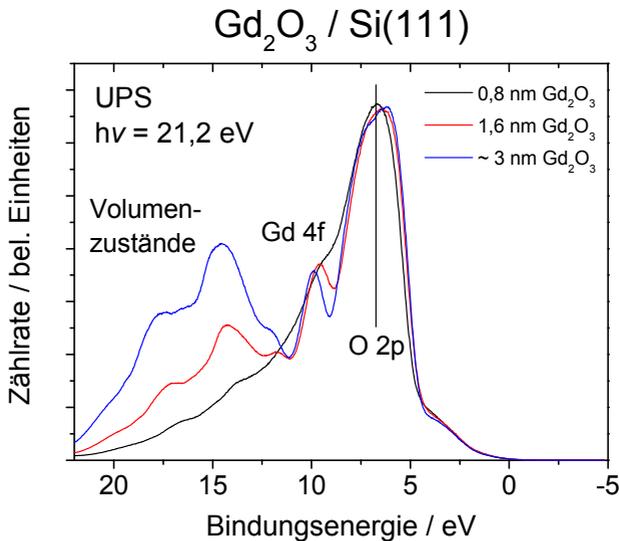


Abb. 4.8: UPS-Messung an der initialen 0,8 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht sowie den 1,6 nm und 3 nm dicken weitergewachsenen Schichten auf einem germaniumpassivierten $\text{Si}(111)$ -Substrat.

Abbildung 4.8 zeigt drei UPS-Messungen nach dem Wachstum der oben beschriebenen 0,8 nm (schwarz), 1,6 nm (rot) und 3 nm (blau) Gd_2O_3 -Schichten. Mit größer werdender Schichtdicke bilden sich die Vo-

lumenzustände bei höheren Bindungsenergien zunehmend stärker aus, während sich gleichzeitig der Gd 4f Peak deutlicher vom Untergrund abzeichnet und sich eine leichte Verschiebung zu höheren Bindungsenergien andeutet. Zusätzlich kann beobachtet werden, dass sich der O 2p Zustand ändert. Die Markierung entspricht hierbei der ursprünglichen Peakposition der 0,8 nm Schicht.

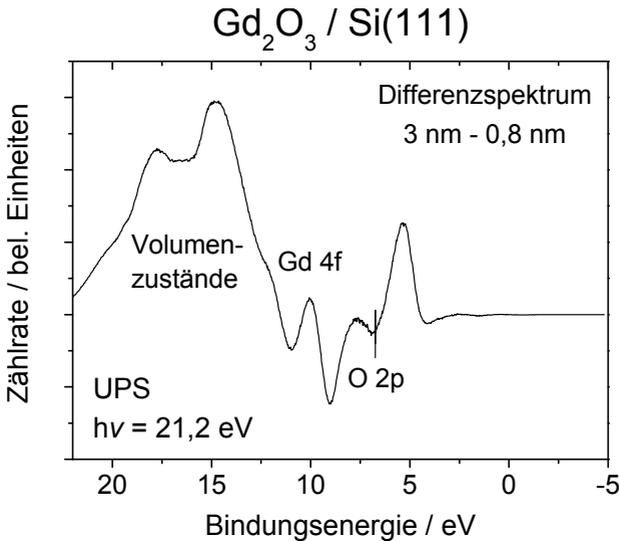


Abb. 4.9: Differenzspektrum der UPS-Messkurven von 3 nm und 0,8 nm Gd₂O₃ aus Abbildung 4.8.

Um die Veränderung des Spektrums über die Schichtdicke besser darzustellen, kann ein Differenzspektrum der Messkurven von 3 nm sowie 0,8 nm Gd₂O₃-Schichtdicke, dargestellt in Abbildung 4.9, angefertigt werden. Das Differenzspektrum zeigt im Bereich des Gd 4f Peaks zwei Täler. Dies resultiert aus der mit wachsender Bedeckung schärferen Ausbildung des Zustands. Weiterhin ist auch in dieser Abbildung zu erkennen, dass der Peak eine leichte Verschiebung erfahren hat, der mit

der Änderung der chemischen Umgebung aufgrund der gewachsenen Menge an Gd_2O_3 zu erklären ist [79]. Grundsätzlich ist es durch die vergleichsweise verschmierte elektronische Struktur bei der Messung der 0,8 nm Schicht jedoch schwierig, quantitative Aussagen bei höheren Bindungsenergien aus diesem Differenzspektrum zu ziehen. Hingegen erkennt man deutlich, dass an der ursprünglichen O 2p Position praktisch keine Änderung stattfindet, während sich ein zweiter Anteil des Zustands zu niedrigeren Bindungsenergien hin ausbildet. Diese Effekte sind sowohl beim Gd 4f als auch beim O 2p bereits zuvor beobachtet worden und können erklärt werden, wenn man sich die ionische Struktur des Gd_2O_3 -Volumenkristalls veranschaulicht [80, 81].

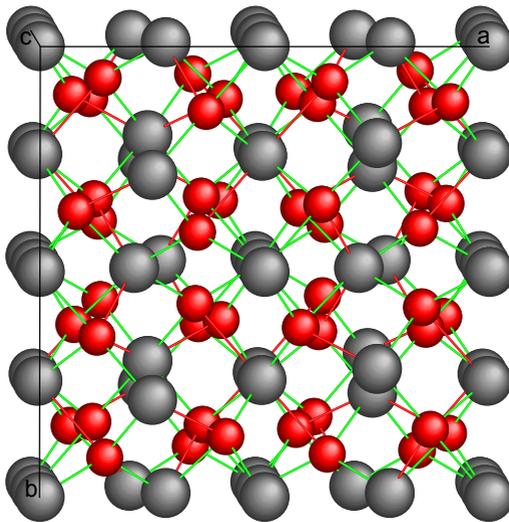


Abb. 4.10: Struktur von Gd_2O_3 betrachtet entlang der $[100]$ -Richtung aus Abbildung 1.1. Graue und rote Kreise repräsentieren Gadolinium- bzw. Sauerstoff-Atome. Die unterschiedlich eingefärbten Bindungen stellen die voneinander abweichenden Bindungslängen dar.

Durch die unterschiedlichen Bindungslängen der Gadolinium- bzw. Sauerstoffatome mit ihren Nachbarn (vgl. Abbildung 4.10), liegen auch verschiedene diskrete Bindungsenergien vor. Diese Unterschiede treten allerdings erst für Volumenkristalle auf, da bei sehr dünnen Schichten, wie sie hier im Falle der 0,8 nm Gd_2O_3 untersucht wurden, noch keine vollständige Einheitszelle der Bixbyitstruktur, wie sie in Kapitel 1.1 und Abbildung 1.1 definiert worden ist, ausgebildet sein kann. Somit sind auch für dickere Schichten Beiträge zum Valenzbandspektrum von Seltene Erden Oxiden zu erwarten, die kleine Unterschiede in der Bindungsenergie aufweisen.

Für das Wachstum von Seltene Erden Oxiden auf Si(001) ist bekannt, dass die Bindung des Oxids an das Substrat über das Sauerstoffuntergitter stattfindet. Nachweisen kann man diese Tatsache einfach über die kristallografische Orientierung des Seltene Erden Oxids, das anstatt die (001)-Orientierung des Substrats zu übernehmen (110)-orientiert aufwächst [82]. Da jedoch auf Si(111) das Oxidwachstum (111)-orientiert abläuft, ist eine Erklärung über die Gitteranpassung kein hinreichendes Kriterium für eine Bindung über das Sauerstoffuntergitter.

Betrachtet man den O 1s Peak für eine sehr dünne, in diesem Fall 0,8 nm dicke Gd_2O_3 -Schicht, wie sie in Abbildung 4.11 dargestellt ist, kann man die chemische Umgebung des Sauerstoffs ermitteln. Der gemessene Peak kann durch genau zwei Gaußfunktionen O_I und O_II angepasst werden, wobei das Verhältnis der Anteile 63:37 beträgt. Dabei liegt O_I gerade bei der Bindungsenergie, die man für metallisch gebundenen Sauerstoff erwartet. Der Anteil O_II entspricht eher einem silikatischen Anteil bzw. einer Bindung in SiO_2 , was in gleichem Maße für Bindungen an Germanium gilt [41]. Aus dem vorliegenden Verhältnis und mit der bekannten Schichtdicke kann man somit schließen, dass in etwa die erste Lage Sauerstoff des Gitters in der Gd_2O_3 -Schicht an die oberste Substratlage und nicht an Gadolinium bzw. Sauerstoff selber gebunden sein muss. Für dickere Seltene Erden Oxidschichten verschwindet der O_II -Peak vollständig.

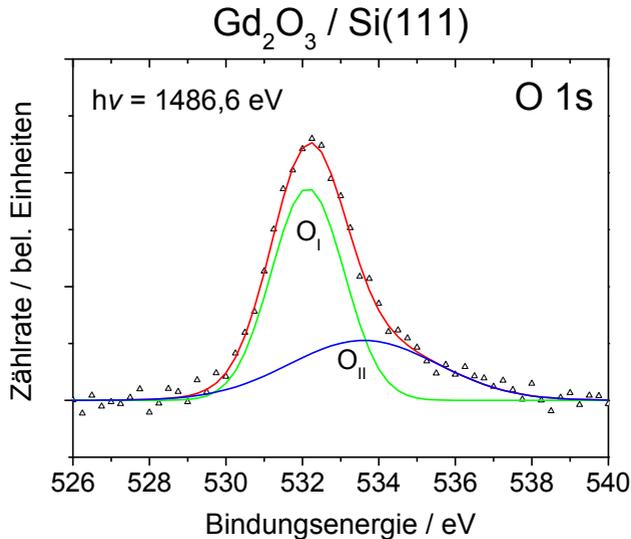


Abb. 4.11: Detailmessung des O 1s Zustandes einer 0,8 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht mit zugehöriger Anpassungskurve (rot), die sich aus der Summe der beiden Gaußfunktionen O_I und O_II ergibt.

Zusätzlich zu diesen Beobachtungen für den O 1s Zustand findet man, dass sämtliche Gadolinium-Peaks in XPS-Messungen keine chemische Verschiebung mit sich verändernder Schichtdicke erfahren, was bereits in Abbildung 4.7 für den Gd 3d-Zustand deutlich zu erkennen war. Die Gadoliniumatome sind folglich selbst bei sehr dünnen Schichten nicht unmittelbar an das Silizium bzw. Germanium und damit das Substrat gebunden. Da der Sauerstoff für sehr dünne Schichten aber sehrwohl eine Bindung mit Silizium bzw. Germanium aufweist und dieser Anteil für dickere Schichten abnimmt, kann mit den vorgestellten Untersuchungen gezeigt werden, dass (111)-orientiertes Gd_2O_3 ebenfalls über das Sauerstoffuntergitter an das Substrat gebunden ist.

4.3 Elektrische Charakterisierung

Kapazitäts-Spannungs-Messungen Wie bereits in Abschnitt 4.1 erwähnt worden ist, führt die Oberflächenpassivierung mit Germanium vor Beginn des Oxidwachstums zu verbesserten elektrischen Eigenschaften des Gd_2O_3 . Jedoch war es bereits mit der silikatischen Oberflächenpassivierung möglich, Gd_2O_3 -Schichten mit Dielektrizitätskonstanten von über 18 zu wachsen, die dann CET-Werte von knapp unter 1 nm aufgewiesen haben [78].

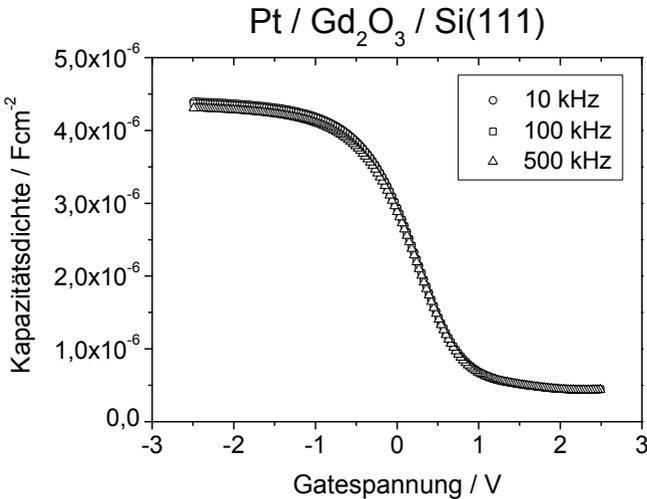


Abb. 4.12: C-V-Messungen an einer 3,8 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht mit Germaniumpassivierung an Platinkontakten mit einer Fläche von $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$. Die Kurven wurden mit Frequenzen von 10 kHz, 100 kHz und 500 kHz aufgenommen.

Abbildung 4.12 zeigt Kapazitäts-Spannungs-Messungen an einer Gd_2O_3 -Schicht, mit einer mittels XRR bestimmten physikalischen Dicke von 3,8 nm, die nach dem oben beschriebenen Schema mit Germaniumpas-

sivierung auf p-dotiertem Si(111) gewachsen worden ist. Die verwendeten Metallkontakte sind durch eine Schattenmaske aufgedampft und die Fläche mithilfe eines Lichtmikroskops auf $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ bestimmt worden. Die gezeigten Messkurven sind bei Frequenzen von 10 kHz, 100 kHz sowie 500 kHz aufgenommen worden und nach Kompensation des Serienwiderstands (vgl. Kapitel 3.7) aufgetragen. Aus der Akkumulationskapazitätsdichte von $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ errechnet sich eine Dielektrizitätskonstante von 18, was bei einer physikalischen Schichtdicke von 3,8 nm einer CET von 0,8 nm entspricht. Die errechnete Flachbandspannung liegt bei 0,45 V und entspricht somit dem Wert für Schichten mit vergleichbarer Germaniumpassivierung [69]. Im untersuchten Frequenzbereich hat die Schicht eine Frequenzdispersion, die kleiner als $2 \cdot 10^{-8} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist.

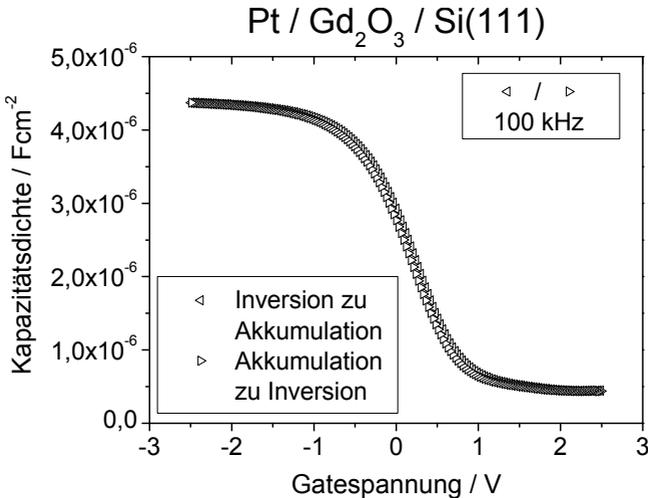


Abb. 4.13: Hystereseverhalten einer Kapazitäts-Spannungs-Messung von Gd₂O₃ mit einer CET von 0,8 nm, aufgenommen bei 100 kHz.

Abbildung 4.13 zeigt exemplarisch das Hystereseverhalten der Gd_2O_3 -Probe mit einer CET von 0,8 nm, gemessen mit einer Frequenz von 100 kHz. Aus der Messung geht eine Hysterese von etwa 200 mV hervor und liegt damit deutlich unter den Werten von nicht passivierten Gd_2O_3 -Schichten. Ohne Germaniumpassivierung findet man auf p-dotiertem Silizium typische Hysteresen von etwa 0,6 V bis 1 V [78]. Als Ursache für Hystereseeffekte sind elektrisch aktive Defekte im Oxid bekannt [83], die bei silikatisch passivierten Proben durch Formiergastemperungen drastisch reduziert werden können [68].

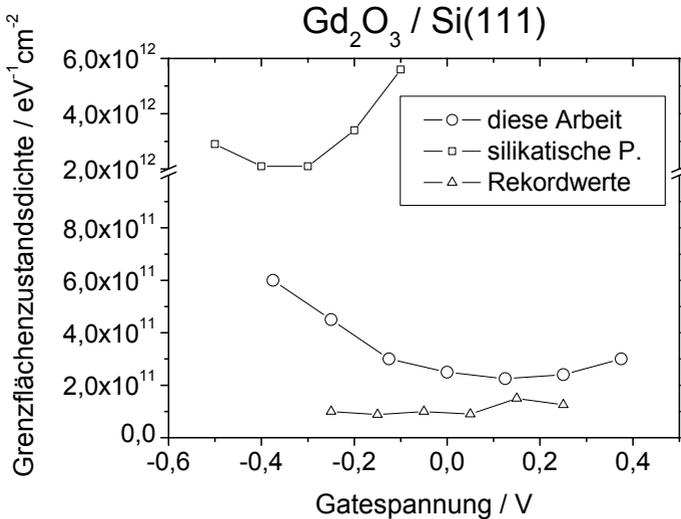


Abb. 4.14: Grenzflächenzustandsdichte von germaniumpassivierten Gd_2O_3 -Schichten (Kreise). Zum Vergleich sind Werte von silikatisch passivierten Schichten aus Ref. [78] (Quadrate) sowie Rekordwerte aus Ref. [69] (Dreiecke) eingezeichnet.

Durch das Germanium werden auch die Grenzflächenzustandsdichten von Gd_2O_3 -Schichten im Vergleich zu Proben ohne Passivierung deutlich verbessert. Mit der Leitwertmethode bestimmte D_{it} -Werte

für die hier vorgestellte Probe sind in Abbildung 4.14 durch Kreise dargestellt. Die Grenzflächenzustandsdichte zeigt dabei Werte bis zu $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Zum Vergleich sind Werte aufgetragen, die durch M. CZERNOHORSKY für silikatisch passivierte Proben bestimmt worden sind (Quadrate) und typische D_{it} -Werte für Gd_2O_3 -Schichten ohne Germaniumpassivierungsschicht darstellen [78, 84]. Aus der neueren Literatur ist bekannt, dass mit Germanium passivierte Seltene Erden Oxide Grenzflächenzustandsdichten bis in den Bereich von $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ aufweisen können. Diese Literaturwerte von A. LAHA et al. sind ebenfalls verzeichnet (Dreiecke) [69].

Strom-Spannungs-Messungen Der wesentlich Grund für den Einsatz eines alternativen Dielektrikums in MOS-Strukturen ist, wie bereits beschrieben, die Reduzierung der Leckstromdichte bei gleichbleibenden kapazitätsäquivalenten Schichtdicken. In der *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS-Roadmap) aus dem Jahr 2011 ist für High-Performance-Bauelemente eine maximale Leckstromdichte von $I = 1,4 \cdot 10^2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ für ein Dielektrikum mit einer CET von 0,9 nm, wie sie nach den aktuellen Vorgaben im Jahr 2016 Verwendung finden soll, als Grenzwert festgeschrieben. Für MOS-Bauelemente mit geringer Leistungsaufnahme liegen die für ein ähnlich dickes Dielektrikum festgesetzten Leckstromdichten um 3 Größenordnungen unter den oben genannten Zahlen, sollen aber auch erst ab dem Jahr 2019 eingesetzt werden [85].

Die in Abbildung 4.15 gezeigten Strom-Spannungs-Messungen an der Probe mit einer CET von 0,8 nm zeigen, unabhängig von der Kontaktfläche von $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ sowie $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, einen identischen Verlauf, so dass parasitäre Einflüsse auf den Leckstrom ausgeschlossen werden können. Beide I-V-Kurven weisen bei einer Gatespannung von $V_{Gate} = -1 \text{ V}$, also bei betragsmäßig größerer Spannung als der Betriebsspannung, eine Leckstromdichte von $3 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf. Vergleichbar hergestellte Proben zeigen bei dieser Schichtdicke Leckstromdichten in der gleichen Größenordnung. Die typischen Leckstromdichten von epitaktisch

gewachsenem Gd_2O_3 liegen also um 6 Größenordnungen unter den Anforderungen der ITRS-Roadmap für Dielektrika für das Jahr 2016.

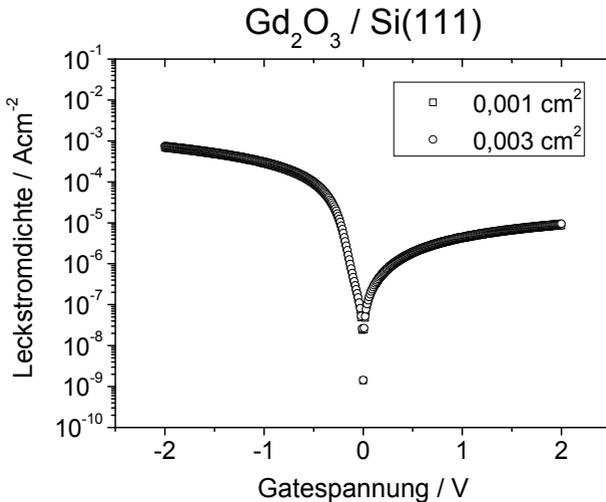


Abb. 4.15: I-V-Messungen an einer 3,8 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht mit Germaniumpassivierung und Metallkontakten aus Platin. Die Leckstromdichte skaliert dabei mit der Kontaktfläche.

4.4 Alternative Wachstumsverfahren

Die für das Wachstum von Seltene Erden Oxiden in der Forschung verwendete Molekularstrahlepitaxie ist aus verschiedenen Gründen für die Halbleiterindustrie unattraktiv. Der enorme Aufwand durch die benötigte Vakuumanlage und der damit verbundene Zeitaufwand sind für die Produktion großer Stückzahlen weniger wirtschaftlich als die industriell etablierten Anlagen. Zusätzlich gibt es für heutige MBE-Systeme eine durch den Abstand vom Verdampfer zum Substrat limitierte maximale

Größe der verwendbaren Wafer, um eine hinreichend hohe Uniformität der Oxidabscheidung zu gewährleisten.

In der Industrie haben sich aus den bereits zuvor genannten Gründen daher alternative Methoden zur Schichtabscheidung, allen voran verschiedene chemische Gasphasenabscheidungsverfahren, etabliert. Bisher war kein solches Verfahren für das epitaktische Wachstum von Seltene Erden Oxiden bekannt.

Der Gruppe von PROF. A. DEVI von der RUHR UNIVERSITÄT BOCHUM ist es allerdings gelungen, ein solches Verfahren für das Gd_2O_3 -Wachstum aus einem speziellen Precursor, $\text{Gd}(({}^i\text{PrN})_2\text{CNMe}_2)_3$, auf Silizium zu entwickeln [86]. Bei dem verwendeten Verfahren handelt es sich um eine abgewandelte Form der CVD, die sogenannte Atomlagenabscheidung (ALD von engl. Atomic Layer Deposition). Im Gegensatz zur CVD ist ALD ein selbstlimitierender Prozess, bei dem nach jeder Lage des aufzubringenden Materials in einem neuen Prozessschritt ein weiterer Reaktand, in diesem Fall Wasser, auf die Oberfläche aufgebracht werden muss, damit die Reaktion des ursprünglichen Materials in einem neuen Zyklus fortgesetzt werden kann [87]. Durch die Anzahl an Zyklen kann man so prinzipiell die Schichtdicke atomlagen genau steuern. In einer Kooperation mit der Gruppe von A. DEVI sind die so hergestellten Schichten strukturell wie auch elektrisch charakterisiert worden [88]. Bei weiteren Untersuchungen in Hannover wurden die elektrischen Eigenschaften des ALD- Gd_2O_3 , unter anderem durch Formiergastemperungen, weiter optimiert [89].

5 Hochtemperaturstabilität

Der klassische Herstellungsprozess für Transistoren in der CMOS-Technologie ist der so genannte Gate-First-Prozess. Hierbei wird zunächst der vollständige Gatestapel mithilfe von Fotolithografie erzeugt, bevor die Implantation der Source- und Drain-Gebiete durchgeführt wird. Der Gatestapel dient dabei als Maske für die Implantation. Als Aktivierungsschritt der Implantation von den Source- und Drain-Gebieten wird ein kurzer Temperungsschritt (engl. Rapid Thermal Anneal (RTA)) des gesamten Transistors bei typischerweise 1273 K für etwa 30 s durchgeführt [90]. Im Anschluss an die Aktivierungstemperatur werden dann die eigentlichen Silicidkontakte durch Metallabscheidung und einen moderaten Tempersschritt erzeugt [1]. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten epitaktischen Seltene Erden Oxide auf Siliziumsubstraten wurde jedoch gezeigt, dass die Leckströme nach RTA-Temperungen auf 1273 K derart stark ansteigen, dass Kapazitäts-Spannungs-Messungen keinen Akkumulationsbereich mehr zeigen [91]. Die Schichten sind damit für die Verwendung als Gatedielektrikum nicht mehr geeignet.

Um die Vorteile hochtemperaturrempfindlicher High- k -Materialien dennoch nutzen zu können, sind nun prinzipiell zwei verschiedene Ansätze denkbar. Eine Möglichkeit besteht darin, den Herstellungsprozess von CMOS-Strukturen derart zu verändern, dass das verwendete Gd_2O_3 keinem Hochtemperaturschritt ausgesetzt werden muss. Bei einem derartigen Herstellungsverfahren wird die thermische Aktivierung der Source- und Drain-Gebiete vor der Erzeugung des eigentlichen Gatedielektrikums durchgeführt. Eine solche Gate-Last-Methode für epitaktische Seltene Erden Oxide ist in den vergangenen Jahren in der Arbeitsgrup-

pe von PROF. SCHWALKE an der TU DARMSTADT sowohl entwickelt, als auch technisch umgesetzt worden [92, 93, 94]. An dieser Stelle soll jedoch auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet werden.

Ein weiterer Ansatz für die Verwendung von epitaktischem Gd_2O_3 besteht darin, die Hochtemperaturstabilität des Materials zu verbessern und somit eine weitere Verwendung des Gate-First-Prozess zu ermöglichen. Die zur Untersuchung der thermischen Stabilität durchgeführten Experimente werden in diesem Kapitel näher vorgestellt.

5.1 Temperaturstabilität von Gd_2O_3 auf Si(111)

Die im Rahmen der bisherigen Forschung an Seltene Erden Oxiden durchgeführten Untersuchungen zur thermischen Stabilität beschränkten sich im Wesentlichen auf Gd_2O_3 -Schichten auf (001)-orientierten Substraten. Auf dem in der industriellen Fertigung von CMOS-Technologien weit weniger verbreitetem Si(111) wurden lediglich Untersuchungen zur Temperaturstabilität von reinen Gd_2O_3 -Schichten durchgeführt, bei denen auf eine Deckschicht verzichtet worden ist [78, 91]. Für das grundlegende Verständnis des Materials aber kann es wichtig sein, ob die thermische Stabilität auf einem mit amorphem Silizium geschützten (111)-Substrat andere Eigenschaften liefert als auf (001)-orientierten Oberflächen.

In den für diese Arbeit durchgeführten Experimenten an mit einer amorphen Siliziumdeckschicht versehenem Gd_2O_3 auf Si(111) findet man in Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 5.1) praktisch keine Unterschiede zwischen dem Zustand direkt nach dem Wachstum und dem Zustand nach RTA-Temperung auf 1273 K. TEM-Untersuchungen an der Schicht, gezeigt in Abbildung 5.2 (i), zeigen zunächst eine perfekt epitaktisch gewachsene kubische $\text{Gd}_2\text{O}_3(111)$ -Schicht auf Si(111). Auch

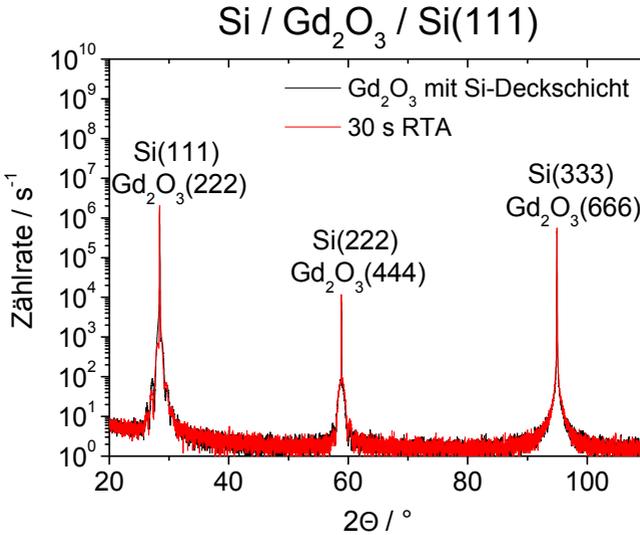


Abb. 5.1: XRD-Messung an einer Gd_2O_3 -Probe mit Siliziumdeckschicht vor und nach einer Temperung bei 1273 K.

hier findet man, wie in Abbildung 5.2 (ii) gezeigt, keinerlei Veränderungen der Schicht oder Grenzfläche zwischen Substrat und Oxid nach dem RTA-Schritt, lediglich die Siliziumdeckschicht ist nun polykristallin.

Um die getemperten Schichten elektrisch bewerten zu können, sind nach dem RTA-Schritt vollständig silizidierte Nickelsilizid (FUSI-NiSi von engl. Fully Slicided Nickel Silicide) Kontakte aufgebracht worden. Der Herstellungsprozess ist in Referenz [95] detailliert beschrieben. Die Rückseite der Wafer wurde mit einem ganzflächig gesputterten Aluminiumkontakt versehen, um einen ohmschen Kontakt zu gewährleisten. Abbildung 5.3 zeigt eine C-V-Kurve an einer so hergestellten Probe. Aus der Akkumulationskapazitätsdichte von $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ergibt sich eine Dielektrizitätskonstante von 14 und entspricht somit im Rahmen des Messfehlers dem Literaturwert für Gd_2O_3 -Volumenkristalle [96].

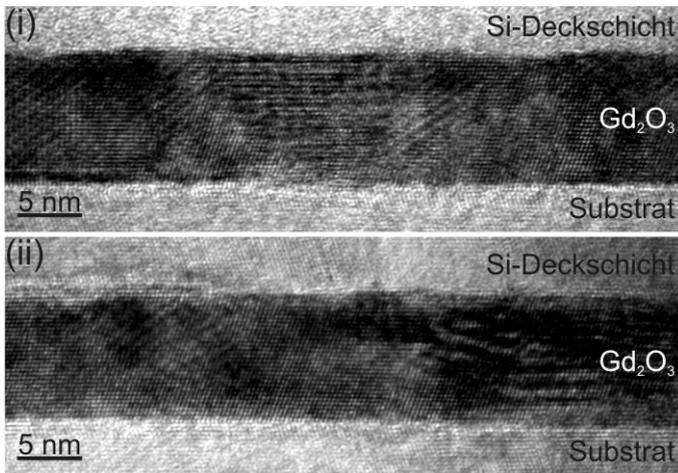


Abb. 5.2: TEM-Aufnahme einer Gd₂O₃ Probe vor (i) und nach RTA bei 1273 K (ii). Man erkennt, dass die Siliziumdeckschicht durch die Temperung kristallisiert, während die Gd₂O₃-Schicht unverändert bleibt.

Eine mögliche Ursache für die vergleichsweise geringe Dielektrizitätszahl, die, wie in den vorigen Kapiteln beschrieben, für ungetempertes Gd₂O₃ bis zu 20 beträgt, kann eine Relaxation der Schicht durch die Temperung auf 1273 K sein. Der Einfluss von Schichtspannungen auf die elektrischen Eigenschaften von Seltene Erden Oxiden wird in Kapitel 6 noch näher untersucht. Ein Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften durch die Herstellung der FUSI-NiSi Kontakte kann durch die *in situ* aufgebrachte amorphe Siliziumdeckschicht ausgeschlossen werden [78].

Grundsätzlich kann mit den hier gezeigten Experimenten für Gd₂O₃-Schichten auf Si(111) mit einer Siliziumdeckschicht strukturell wie auch elektrisch eine Temperaturstabilität bis zu 1273 K gezeigt werden.

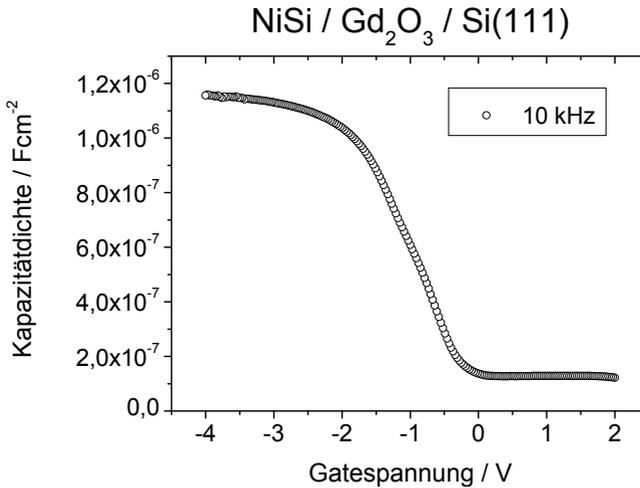


Abb. 5.3: C-V-Messung an einer Gd_2O_3 -Schicht auf Si(111) mit Siliziumdeckschicht nach einer RTA-Temperung auf 1273 K. Aus der Kapazität ergibt sich eine Dielektrizitätszahl von 14.

5.2 Temperaturstabilität von Gd_2O_3 auf Si(001)

Früher durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass sich bei moderaten thermischen Prozessen von offenen Gadoliniumoxidschichten zwei ähnlich dicke, amorphe Zwischenschichten ausbilden [91, 97]. Bei der unteren Zwischenschicht handelt es sich dabei um Siliziumoxid, da während der Temperung von offenen Seltene Erden Oxiden Sauerstoff durch die Oxidschicht diffundiert [98, 99] und dann das Siliziumsubstrat an der Grenzfläche oxidieren kann, während die obere Zwischenschicht ein Silikat ist [100, 101]. Man erhält somit eine einkristalline Gd_2O_3 -Schicht auf einer amorphen Doppel-Zwischenschicht.

Für Pr_2O_3 , das amorph auf reinem Siliziumdioxid gewachsen wurde, ist bereits gezeigt worden, dass bei Hochtemperatur-RTA-Prozessen Praseodymsilikat entsteht [102]. Das hierbei erzeugte Silikat bleibt jedoch, wie das Ausgangsmaterial, amorph. Im Verlauf dieser Arbeit jedoch kann gezeigt werden, dass bei der Verwendung von einkristallinem Gd_2O_3 auf dem durch die Temperung erzeugten amorphen Zwischenschichtmaterial, bei einem RTA-Schritt, ein kristallines Silikat erzeugt wird.

5.2.1 Herstellung von kristallinem Gadoliniumsilikat

Um ein kristallines Gadoliniumsilikat herstellen zu können, benötigt man zunächst ein epitaktisch gewachsenes Gd_2O_3 , das entsprechend der Beschreibung in Kapitel 4 hergestellt werden kann. Zur Erzeugung der oben erwähnten Doppel-Zwischenschicht wird dann die Gd_2O_3 Probe bei 823 K für 60 s in Sauerstoff getempert. Um für die weitere Prozessierung eine Sauerstoffdiffusion durch die Gd_2O_3 Schicht zu verhindern, wird die Probe nach der Temperung in O_2 erneut in die MBE eingeschleust und eine amorphe Siliziumdeckschicht aufgedampft. An der so versiegelten Probe wurden anschließend sowohl XRD- als auch TEM-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 5.4 zeigt ein Röntgendiffraktogramm der unbehandelten Gd_2O_3 -Schicht (schwarz) und eines nach der Temperung in Sauerstoff und Aufbringen der Siliziumdeckschicht (rot). Wie zu erwarten, ist außer den Substratreflexen lediglich der $\text{Gd}_2\text{O}_3(440)$ Reflex im Diffraktogramm zu finden. Auch nach der Temperung treten keine weiteren Reflexe auf. Allerdings nimmt die Intensität des $\text{Gd}_2\text{O}_3(440)$ Reflexes im Vergleich zur ungetemperten Probe ab, was auf eine Verringerung der Schichtdicke des kristallinen Materials durch die Entstehung der amorphen silikatischen Doppelzweischenschicht hindeutet (vgl. auch Referenz [91]).

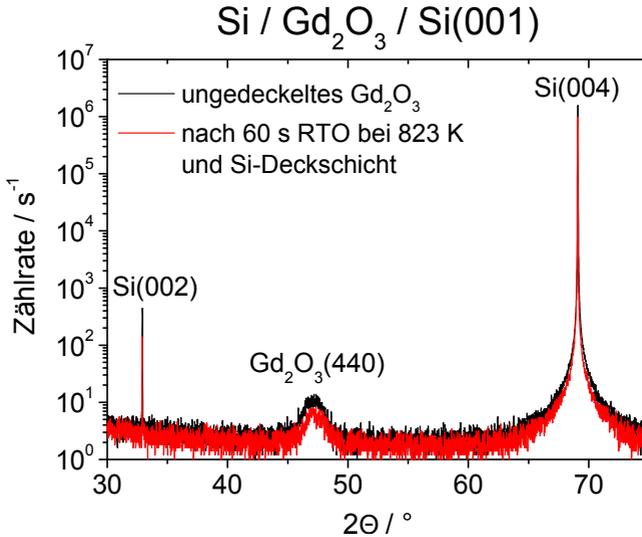


Abb. 5.4: XRD-Messung an einer unbedeutenden Gd_2O_3 Probe (schwarz) und nach Temperung in O_2 sowie Aufbringen der amorphen Si-Deckschicht (rot).

Die TEM-Untersuchung am Querbruch in Abbildung 5.5 zeigt die kristalline Gd_2O_3 -Schicht auf dem $Si(001)$ -Substrat sowie die in guter Übereinstimmung mit den röntgenografischen Untersuchungen stehende amorphe Doppel-Zwischenschicht. Die Schichtdicke des gesamten Schichtstapels aus amorphen Zwischenschichten und kristallinem Gd_2O_3 beträgt etwa 8 nm, wobei die als Siliziumoxid bestimmte Zwischenschicht hierbei rund 2 nm ausmacht, während die silikatische Schicht direkt darüber etwa 20% dünner ist. Weiterhin sind die Grenzflächen zwischen Substrat und Dielektrikum sowie Dielektrikum und Siliziumdeckschicht sehr scharf und weitgehend defektfrei.

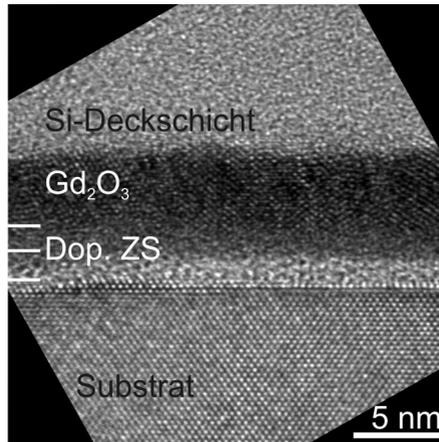


Abb. 5.5: TEM-Aufnahme am Querbruch der Gd₂O₃-Probe nach der Temperung in O₂. Man erkennt zwischen dem Gd₂O₃ und dem Substrat eine neugeformte Doppel-Zwischenschicht (ZS).

Die Probe weist somit die gewünschte Ausgangsstruktur für die Erzeugung eines kristallinen Gadoliniumsilikates auf. Für den Hochtemperaturschritt wird die Probe in die AST-Temperanlage eingeladen und für 30 s bei 1273 K in Stickstoff getempert.

Der nach dem RTA-Schritt durchgeführte XRD-Scan zeigt außer den Reflexen des Siliziumsubstrats keinerlei weitere Reflexe. Die Probe erscheint, zumindest mit den am Institut verfügbaren Röntgenmethoden, amorph. Um die wahre Struktur der Probe nach dem RTA Schritt bestimmen zu können, muss man sich erneut der Elektronenmikroskopie bedienen. Abbildung 5.6 zeigt die Struktur der bei 1273 K getemperten Probe in einer TEM-Aufnahme am Querbruch. Man erkennt, dass sich eine homogene Schicht ausgebildet hat, die eine sehr scharfe Grenzfläche zum Substrat aufweist, wobei die zuvor gefundene Doppel-Zwischenschicht vollständig verschwunden ist. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Schicht eine kristalline Struktur aufweist. Da jedoch im XRD keine

Reflexe zu finden waren, liegt der Verdacht nahe, dass es sich um eine polykristalline Schicht handeln könnte.

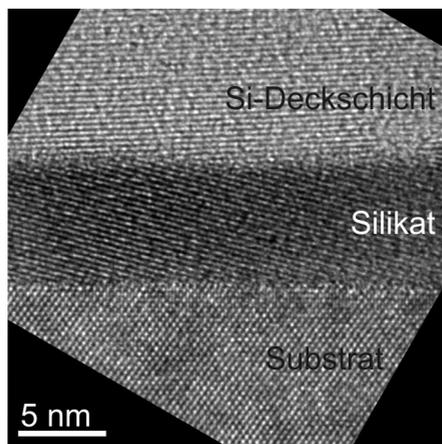


Abb. 5.6: Querbruch-TEM-Aufnahme der Probe aus Abb. 5.5 nach RTA bei 1273 K. Die Doppel-Zwischenschicht ist durch die Temperung verschwunden und es hat sich eine homogene Silikatschicht mit scharfen Grenzflächen ausgebildet.

Um eine potentiell polykristalline Schicht unter einer Siliziumdeckschicht mit TEM messen zu können, müssen Hell- sowie Dunkelfeld *plan view*-TEM-Untersuchungen durchgeführt werden. Ein Überblick über diese TEM-Methoden ist in Kapitel 3.6 gegeben. Abbildung 5.7 zeigt Hell- und Dunkelfeld-Aufnahmen der Probe am Schrägschnitt nach der 1273 K-Temperung. Bereits bei geringen Vergrößerungen kann man in Dunkelfeld-TEM (Abb. 5.7 (i)) erkennen, dass die Silikatschicht aus einzelnen Kristalliten besteht. Bei höheren Vergrößerungen (Abb. 5.7 (ii) Hellfeld und Abb. 5.7 (iii) Dunkelfeld) lassen sich dann die verschiedenen Orientierungen der einzelnen Kristallite in der Silikatschicht sehr gut erkennen. Der Durchmesser der einzelnen Kristallite liegt im Mittel bei etwa 40 nm.

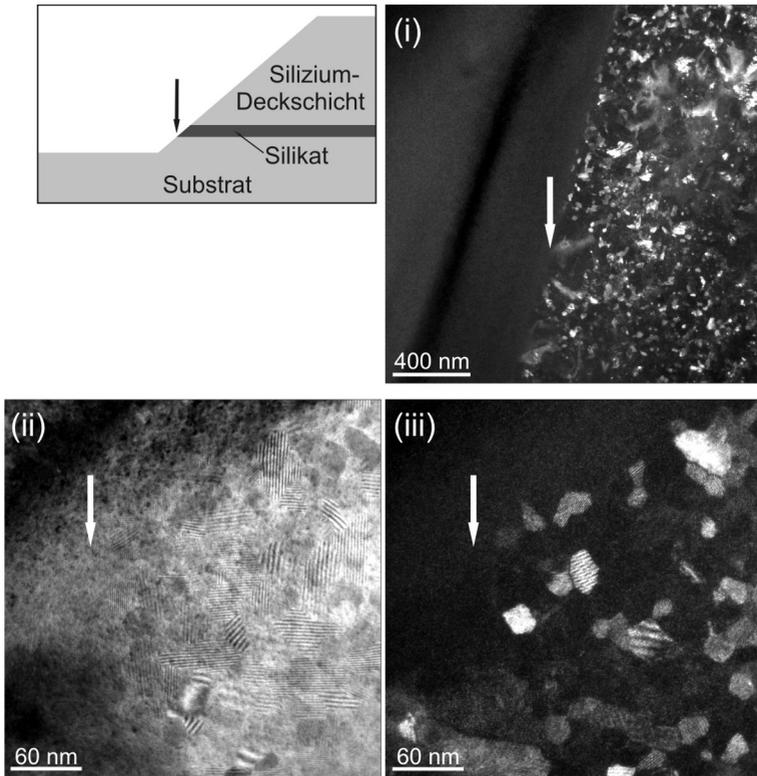


Abb. 5.7: TEM *plan view* am Schrägschnitt unter Hellfeld-Bedingungen (ii) sowie Dunkelfeld-Bedingungen (i), (iii). Die Positionen in der Probe sind durch die Legende dargestellt. Auch bei kleiner Vergrößerung (i) sind einzelne Kristallite erkennbar. Die unterschiedlichen Orientierungen der Kristallite sind in (ii) und (iii) gut sichtbar.

Durch die *plan view*-TEM-Untersuchungen konnte zwar gezeigt werden, dass die durch Tempern erzeugte Schicht polykristallin vorliegt, jedoch ist nicht bekannt, um welches Material es sich handelt. In den folgenden Abschnitten wird daher näher auf die strukturelle Charakterisierung sowie Bestimmung der Zusammensetzung der Schicht eingegangen.

5.2.2 Strukturelle Charakterisierung

Zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften des Schichtmaterials wurde Elektronenbeugung, ebenfalls im TEM (vgl. Kapitel 3.6.2), durchgeführt. Abbildung 5.8 zeigt das so gemessene Beugungsbild. In Beugung treten die bekannten (111), (220) und (113) Reflexe des Siliziums auf. Durch die nach der Temperung polykristalline Siliziumdeckschicht findet man diese eigentlich scharfen Siliziumreflexe an verschiedenen Werten im reziproken Raum, wobei der Abstand zum Ursprung immer gleich bleibt. Hieraus resultieren die in der Abbildung markierten Ringe. Alle weiteren Reflexe stammen nicht vom Silizium und können daher der neu gebildeten Schicht zugeordnet werden. Misst man die Positionen aller auftretender Reflexe grafisch aus, erhält man eine Schar an reziproken Gitterparametern. Da die realen Gitterkonstanten für die gefundenen Siliziumreflexe bekannt sind, können dann alle übrigen reziproken Gitterparameter in reale Gitterparameter umgerechnet werden. Man erhält somit die Gitterkonstanten der auftretenden Reflexe der Silikatschicht, jedoch ohne die dazugehörige Beugungsordnung zu kennen. Die so bestimmten Werte finden sich in Tabelle 5.1.

Zusätzlich zur Elektronenbeugung im TEM kann man eine schnelle Fouriertransformation (engl. Fast Fourier Transform (FFT)) an hochaufgelösten Querbruch-TEM-Aufnahmen, wie sie z. B. in Abbildung 5.6 gezeigt sind, durchführen. Man erhält dabei eine Abbildung der vorhandenen TEM-Aufnahme im reziproken Raum. Bei der Wahl des Ausschnitts in der Originalaufnahme ist es sinnvoll, sowohl Anteile des

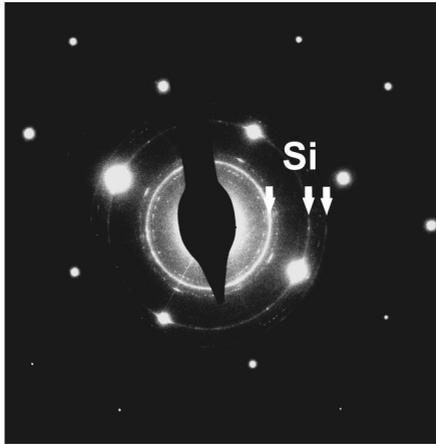


Abb. 5.8: Elektronenbeugung, gemessen im TEM. Die bekannten Reflexe des Siliziums sind markiert.

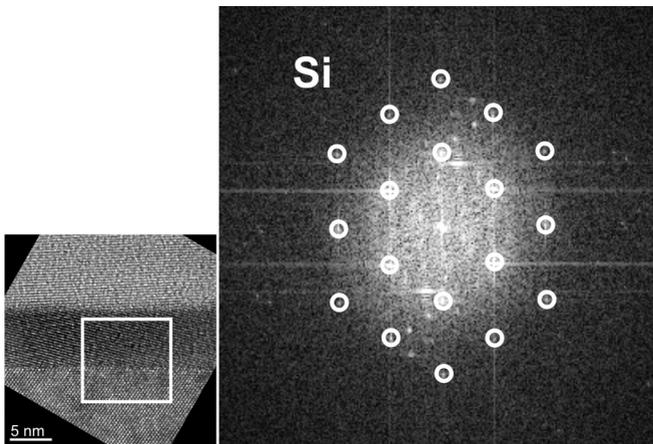


Abb. 5.9: FFT (großes Bild) des markierten Probenausschnitts der TEM-Aufnahme. Die Substratreflexe sind markiert.

Substrats als auch der Schicht für die FFT zu verwenden, da sich in der Transformation die bekannten Reflexe des kubischen Siliziumsubstrats leicht identifizieren lassen. Wie bei der Elektronenbeugung können so alle verbleibenden Reflexe der Silikatschicht zugeordnet werden. Abbildung 5.9 zeigt beispielhaft eine FFT von einer der hergestellten Schichten. Die auftretenden Siliziumreflexe sind dabei mit Kreisen markiert. Mit Hilfe der bekannten Gitterkonstanten dieser Siliziumreflexe lassen sich für alle auftretenden Schichtreflexe analog zu der oben angesprochenen Berechnung Gitterkonstanten bestimmen. Führt man Fourier-Transformationen für hinreichend viele TEM-Aufnahmen durch, erhält man einen Satz an Gitterparametern für die Schicht. Die am häufigsten auftretenden Reflexe aus den FFTen sind zusammen mit den bereits erwähnten Daten der Elektronenbeugungsexperimente in Tabelle 5.1 verzeichnet. Werte, die sowohl aus FFTen errechnet sind, als auch in den Beugungsexperimenten aufzufinden waren, sind hervorgehoben. Die angegebenen Fehler sind dabei unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit bei der Vermessung der Reflexe berechnet worden.

Ein Vergleich der so bestimmten Gitterparameter mit Literaturdaten von in Frage kommenden Materialien aus den Referenzen [103, 104, 105] zeigt, dass das Pyrosilikat $Gd_2Si_2O_7$ die größte Übereinstimmung mit den gemessenen Daten hat. Zusätzlich zu dieser Silikatphase gibt es noch das Orthosilikat Gd_2SiO_5 , das jedoch bei einigen Gitterparametern Abweichungen von deutlich über 5% zu den gemessenen Werten zeigt. Somit kann ausgeschlossen werden, dass ausschließlich dieses Material in den Proben vorliegt. Aufgrund der sonst guten Übereinstimmungen ist es aber möglich, dass sowohl die $Gd_2Si_2O_7$ - als auch die Gd_2SiO_5 -Phase in der Schicht vorhanden sind. Da das dritte bekannte Gadoliniumsilikat $Gd_2Si_{1.5}O_6$ nur bei Temperaturen im Bereich von 1900 K bis 2220 K stabil ist, kann diese Phase vollständig ausgeschlossen werden. Um die vorliegende Silikatphase zuverlässiger zu bestimmen, sind zusätzlich chemische Analysen an den Schichten durchgeführt worden.

gem. Gitterparameter	Gd ₂ Si ₂ O ₇	Gd ₂ Si _{1,5} O ₆	Gd ₂ SiO ₅
0,126 nm ± 0,3%	-0,8%	-0,8%	1,6%
0,165 nm ± 0,3%	0	-1,1%	1,8%
0,173 nm ± 0,2%	1,8%	-1,1%	0,5%
0,185 nm ± 0,2%	0	0,5%	0,5%
0,197 nm ± 0,3%	0	1,5%	1,0%
0,212 nm ± 0,3%	1,0%	0,5%	6,5%
0,256 nm ± 0,3%	0,4%	1,5%	-7,0%
0,270 nm ± 0,3%	1,5%	-1,8%	-1,8%
0,282 nm ± 0,4%	2,5%	0,4%	-0,3%
0,292 nm ± 0,3%	0,3%	0,7%	-0,3%
0,314 nm ± 0,4%	0	1,0%	0
0,343 nm ± 0,3%	-1,2%	-0,3%	6,8%
0,412 nm ± 0,4%	0,7%	1,0%	-1,6%

Tab. 5.1: Vergleich von gemessenen Gitterparametern aus FFTen mit den jeweiligen Abweichungen von Literaturwerten verschiedener Silikate nach N. A. TOROPOV et al. [103]. Die hervorgehobenen Werte finden sich zusätzlich zu den FFTen auch in den Elektronenbeugungsexperimenten.

5.2.3 Stöchiometrieanalyse

Da am Institut die Möglichkeiten zur Untersuchung einer unter einer Siliziumdeckschicht vergrabenen Schicht nicht gegeben sind, wurden die in diesem Unterabschnitt gezeigten Messungen von I. COSTINA am IHP in Frankfurt (Oder) durchgeführt.

Eine sehr empfindliche Methode, die Zusammensetzung einer Schicht zu bestimmen, stellt SIMS (vgl. Kapitel 3.5) dar. Abbildung 5.10 zeigt ein Tiefenprofil, das beim Sputtern mit Cs⁺-Ionen mit einer Energie von 500 eV gemessen wurde. Wie zu sehen ist, kommen in der Deckschicht, außer einer durch den Transport verursachten Kohlenstoffverunrei-

gung, keine weiteren Elemente als das verwendete Silizium vor. Diese Verunreinigung hat weiterhin an beiden Grenzflächen des Silikats ein lokales Maximum, da durch das Sputtern die Kohlenstoffatome zusätzlich zur Auslösung auch in das Volumen getrieben werden. Die Grenzflächen stellen hierbei eine leichte Barriere dar. Weiterhin fällt auf, dass an der Oberseite der Silikatschicht mehr Kohlenstoff zu messen ist als an der Unterseite. Dies lässt sich auch darauf zurückführen, dass vor dem Aufbringen der Deckschicht die Probe kurzzeitig aus dem Vakuum genommen wurde, um die Sauerstofftemperung durchzuführen.

Trotz der Vielzahl stabiler Gadoliniumisotope findet man mit dem ^{158}Gd ein mit ca. 25% recht häufig vorkommendes Isotop, das für die SIMS-Untersuchungen herangezogen werden kann. Verwendet man nun zur Bestimmung der Zusammensetzung die in Abbildung 5.10 dargestellten intensitätsstärksten Ionenmassen, so findet man vorrangig $^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}$, sowie beide Elementionen ^{158}Gd und ^{16}O , als auch $^{158}\text{Gd}^{28}\text{Si}$ im Bereich der Schicht. Das Signal von elementarem ^{28}Si ist in diesem Bereich signifikant abgeschwächt, da hier der prozentuale Anteil gegenüber der Deckschicht sowie dem Substrat geringer ausfällt. Somit lässt sich durch SIMS klar bestätigen, dass es sich bei der Schicht um ein Gadoliniumsilikat handeln muss. Die Bestimmung der Stöchiometrie ist allerdings an dieser Stelle ohne genaue Kenntnis der Empfindlichkeitsfaktoren der einzelnen Isotope nicht möglich.

Wie bereits in Kapitel 3.4.2.1 erklärt wurde, ist die Stöchiometrieauswertung eines Materials mit XPS ein gängiges Verfahren und würde die Ergebnisse der oben vorgestellten Analysen des Silikates sinnvoll ergänzen. Da jedoch in dem hier vorliegenden Fall die Silikatschicht unter einer Siliziumdeckschicht vergraben ist, muss vor der eigentlichen Untersuchung diese Schutzschicht analog den SIMS-Untersuchungen entfernt werden. Trägt man die Siliziumdeckschicht sukzessive mittels Sputtern ab und führt nach jedem Sputterschritt eine XPS-Analyse durch, so erhält man beim Auftragen der Peakintensitäten gegen die Sputterzeit ein XPS-Tiefenprofil, wie es in Abbildung 5.11 gezeigt ist. Die Intensitäten sind dabei zur besseren Anschauung gemäß der Aus-

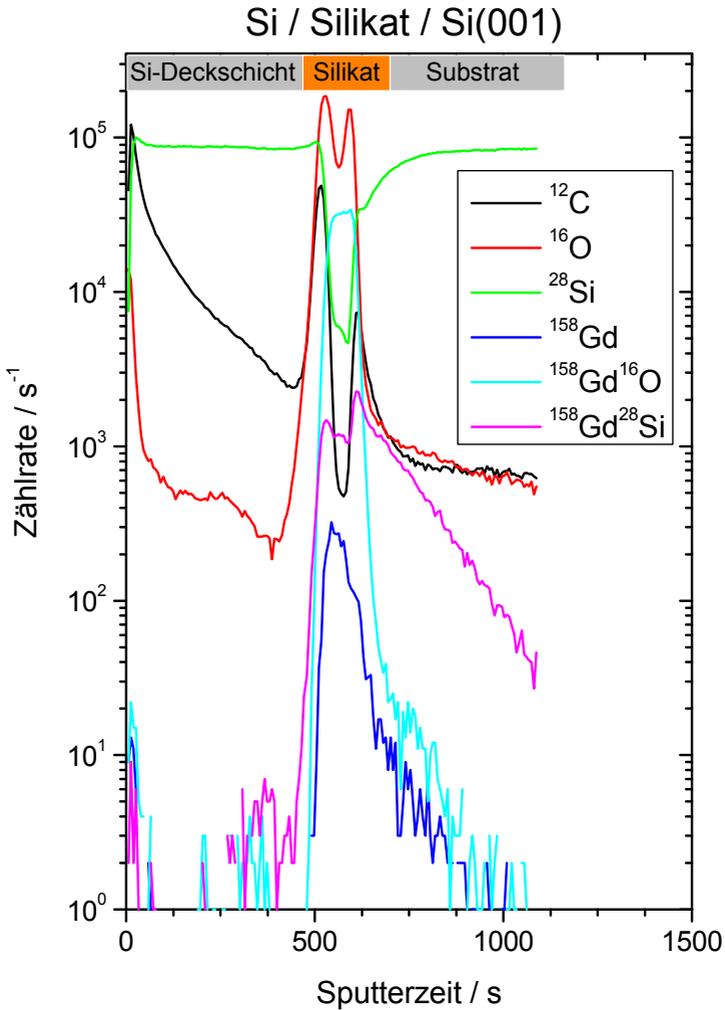


Abb. 5.10: SIMS-Tiefenprofil einer Silikatschicht mit Siliziumdeckschicht nach der Temperung auf 1273 K. Es wurden Cs⁺-Ionen mit einer Energie von 500 eV zum Sputtern verwendet.

führungen in Kapitel 3.4.2.1 in Atomprozent umgerechnet und normiert. Da die Probe vor der Untersuchung mit Sauerstoff in Kontakt gekommen ist, hat sich an der Oberfläche der Deckschicht ein natürliches Siliziumoxid ausgebildet. Hieraus resultiert innerhalb der ersten 500 Sekunden Sputterzeit der Sauerstoffanteil von bis zu 40% sowie eine daraus folgende prozentuale Abnahme der Siliziumkonzentration.

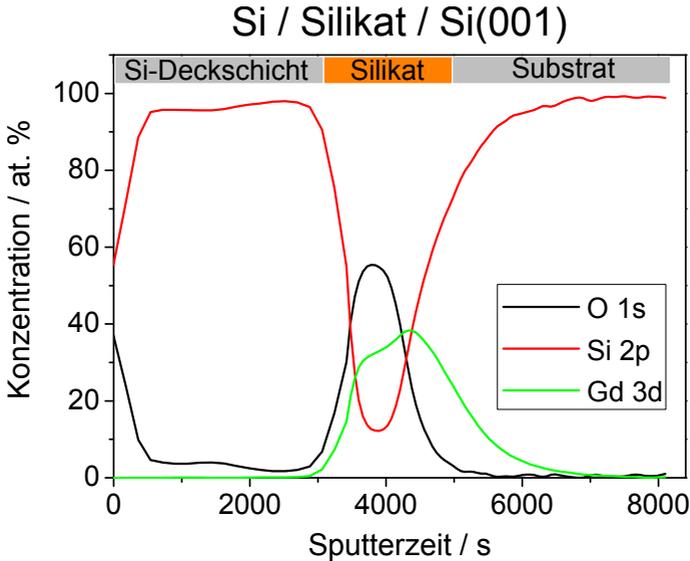


Abb. 5.11: XPS-Tiefenprofil einer mit Siliziumdeckschicht versehenen Silikatschicht auf $Si(001)$. Die Intensitäten sind auf die relative Konzentration normiert.

Die durch TEM-Untersuchungen bereits gezeigten scharfen Grenzflächen der Silikatschicht sind in dem gezeigten XPS-Tiefenprofil aus zwei messtechnischen Gründen so nicht zu sehen. Eine Ursache hierfür ist, dass eine XPS-Messung immer über einen bestimmten Tiefenbereich mittelt, hier in etwa 2 nm bis 3 nm. Dadurch sind bereits Elemente

detektierbar, die noch einige ML unterhalb der gesputterten Oberfläche liegen. Eine perfekt atomar scharfe Grenzfläche verschmiert somit generell über den Bereich der Tiefeninformation des Messsystems. Die zweite Ursache findet sich im Sputtern selbst. Auch unter idealen Bedingungen kann hierbei eine leichte Mulde erzeugt werden, so dass man im Zentrum bereits tiefer in das Material vorgedrungen ist als in den Randbereichen. Bei einer XPS-Messung werden jedoch vergleichsweise große Bereiche untersucht, so dass man auch hier eine Verschmierung der Grenzfläche misst, die aber im Wesentlichen auf die leicht unterschiedliche Probendicke zurückzuführen ist. Zusätzlich werden durch den Beschuss mit Argon-Ionen einzelne Atome weiter in das Volumen getrieben. Hierdurch sind in den Messungen die unteren Grenzflächen unschärfer als die oberen.

Betrachtet man die Intensitäten der einzelnen Elemente im Tiefenbereich der Silikatschicht, so findet man eine Verteilung von 54% Sauerstoff, 14% Silizium und im Mittel etwa 32% Gadolinium, wobei die Bestimmung der Stöchiometrie sehr stark von dem Integrationsbereich abhängt und durch das Sputtern weiter beeinflusst werden kann. Die Verteilung der Elemente legt somit nahe, dass die siliziumoxidärmeren Phase Gd_2SiO_5 zusätzlich zur durch Beugungsexperimenten bestimmten oxidreichen Phase $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in der Schicht vorkommen muss.

5.3 Elektrische Charakterisierung

Für den bereits diskutierten Einsatz eines hochtemperaturstabilen Materials sind natürlich nach wie vor die elektrischen Eigenschaften maßgebend. Wie bereits bei gedeckelten Gd_2O_3 -Proben auf Si(111) wurden auch hier FUSI-NiSi Kontakte zur Charakterisierung auf der Schicht hergestellt.

Strom-Spannungs-Messungen Bei Kurzzeitemperaturen von Seltene Erden Oxiden ohne Siliziumdeckschicht ist zusätzlich zu der Entstehung einer amorphen Doppel-Zwischenschicht bei Temperaturen von mehr als 1050 K eine deutliche Erhöhung der Leckstromdichte auf Werte $\gg 1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ messbar, die sämtliche elektrischen Eigenschaften derart verschlechtern, dass eine Nutzung als Gateoxid ausgeschlossen ist. Für das in diesem Kapitel vorgestellte hochtemperaturstabile Gadoliniumsilikat ist daher gerade die Leckstromdichte von Interesse. Abbildung 5.12 zeigt eine typische Strom-Spannungs-Messung einer 8 nm dicken Gadoliniumsilikatschicht, die durch eine 30 s Temperung bei 1273 K erzeugt worden ist. Die gemessene Leckstromdichte bei $V_{Gate} = -1 \text{ V}$ liegt bei $3 \cdot 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Somit eignet sich, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, das hochtemperaturstabile Seltene Erden Silikat durch die niedrige Leckstromdichte prinzipiell als ein modernes Gatedielektrikum.

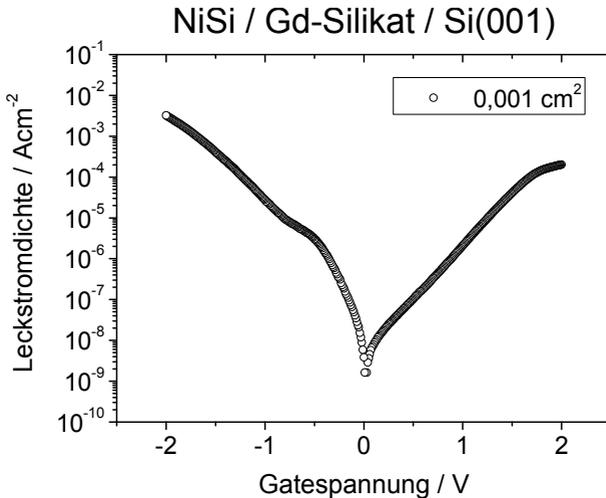


Abb. 5.12: I-V-Messung an einer oben beschriebenen Gadoliniumsilikatschicht auf Si(001) mit einer physikalischen Dicke von 8 nm.

Kapazitäts-Spannungs-Messungen Die in Abbildung 5.13 exemplarisch gezeigte C-V-Messung an einer Silikatschicht ist bei einer Frequenz von 100 kHz aufgenommen. Die Gadoliniumsilikate weisen, analog zu dem in Kapitel 4.3 untersuchten Gd_2O_3 , praktisch keine Frequenzdispersion im Bereich von 10 kHz bis 500 kHz auf und zeigen eine Akkumulationskapazitätsdichte von $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Bei der bekannten physikalischen Schichtdicke von 8 nm lässt sich hieraus eine Dielektrizitätskonstante von 12 errechnen, was in sehr guter Übereinstimmung mit bekannten Literaturwerten für $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ steht [106]. Ebenfalls prozessierte, an dieser Stelle nicht gezeigte dünnere Silikate, die auf identische Weise hergestellt worden sind, erreichen bei identischen Dielektrizitätszahlen CET-Werte von unter 1,5 nm.

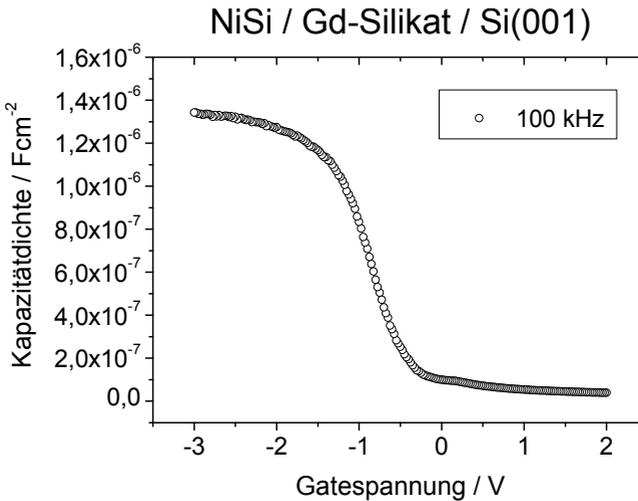


Abb. 5.13: C-V-Messung an einer 8 nm dicken Gadoliniumsilikatschicht auf Si(001), gemessen mit einer Frequenz von 100 kHz.

Im Vergleich zu ungetemperten Seltene Erden Oxiden sind die Grenzflächenzustandsdichten von Gadoliniumsilikaten nach der Hochtempera-

turbbehandlung um eine Größenordnung höher und liegen somit auf dem Niveau der D_{it} -Werte von silikatisch passivierten Gd_2O_3 -Schichten. Allerdings wurde eine systematische Untersuchung zum Einfluss einer Germaniumpassivierung auf die elektrischen Schichteigenschaften, wie sie für ungetempertes Gd_2O_3 erfolgt ist, für hochtemperaturstabile Silikate nicht durchgeführt.

5.4 Zusammenfassung

Es konnte im Rahmen der Untersuchungen zur Temperaturstabilität ein Weg aufgezeigt werden, der es erlaubt, kristalline Seltene Erden Oxide als Basis für hochtemperaturstabile Gatedielektrika auf Si(001) zu verwenden. Diese in der Technologie relevante Eigenschaft ermöglicht eine Nutzung des etablierten Gate-First-Prozesses durch die Verwendung von Gadoliniumsilikat, das erst während des Temperschritts zur Aktivierung der Source- und Drain-Gebiete aus Siliziumoxid und einem Seltene Erden Oxid erzeugt wird.

Dieses kristalline Gadoliniumsilikat, hergestellt durch eine Kurzzeittemperung auf 1273 K, weist elektrische Eigenschaften auf dem Niveau von Gd_2O_3 ohne Germaniumpassivierung auf. Es eignet sich daher ebenso für alle temperaturkritischen Gate-First-Prozesse in der MOS-Technologie. Lediglich die vergleichsweise niedrige Dielektrizitätskonstante von 12 limitiert die Anwendung für Schichten mit CET-Werten von weniger als 0,8 nm. Hierbei müsste die physikalische Schichtdicke des Silikats unter 3 nm betragen, was die Leckstromdichte signifikant erhöhen würde. Auch ist der Herstellungsprozess für derart dünne Silikate nicht geeignet, da hierfür die Oxidation der Grenzfläche eine Doppel-Zwischenschicht von nicht mehr als 1 nm Gesamtdicke erzielen müsste. Zusätzlich stellt ein qualitativ hochwertiges epitaktisches Seltene Erden Oxid mit einer Schichtdicke von weniger als 2 nm beim Wachstum erhebliche Probleme dar.

6 Gitterangepasste Seltene Erden Oxide

Für die Anwendung in der Halbleiterindustrie ist die kapazitätsäquivalente Dicke, die mit einem alternativen Gatedielektrikum erzielt werden kann, eine maßgebliche Größe. Epitaktische Seltene Erden Oxide, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt worden sind, erfüllen mit ihrer Dielektrizitätskonstante von bis zu 20 und den damit realisierbaren CET-Werten von deutlich unter einem Nanometer beinahe perfekt die Anforderungen an ein neues Material für die MOS-Technologie (vgl. Kapitel 4.3). Dabei ist auffällig, dass derart hohe Dielektrizitätszahlen lediglich für epitaktische Oxide auftreten, während Volumenmaterial von allen Seltene Erden Oxiden generell Dielektrizitätskonstanten zwischen 13 und 14 besitzt [96].

Mit Ausnahme von Eu_2O_3 weisen alle Seltene Erden Oxide beim Wachstum auf Si eine Gitterfehlانpassung auf, die zu einer Spannung in der epitaktischen Schicht parallel zur Oberfläche führt. Das im Vergleich kleinere Gd_2O_3 hat eine Gitterfehlانpassung von $-0,5\%$ zu Silizium, was zu einer Zugspannung parallel zur Oberfläche führen müsste, wenn man eine tetragonale Verzerrung der kubischen Gd_2O_3 -Einheitszelle annimmt.

Der Einfluss einer Verzerrung des Gitters von Seltene Erden Oxiden auf deren dielektrische Eigenschaften ist bislang unklar. In diesem Kapitel wird daher der Spannungseinfluss auf kubische Seltene Erden Oxide und die hieraus resultierenden Auswirkungen auf die dielektrischen Eigenschaften diskutiert.

6.1 Schichtspannung von Seltene Erden Oxiden bei der Epitaxie

Gd₂O₃ Beim epitaktischen Wachstum von Seltene Erden Oxiden kommt es, je nach Größe und Vorzeichen des Gitterparameterunterschieds zum Substrat, zu einer Zug- oder Druckspannung in der Schicht. Man kann ganz allgemein bei der Heteroepitaxie die Spannung einer Schicht über die Gitterparameter des Substrats $a_{Substrat}$ sowie der Schicht $a_{Schicht}$ bestimmen. Nimmt man dabei zunächst als Vereinfachung an, dass die thermischen Ausdehnungskoeffizienten für beide Materialien gleich sind, lässt sich die elastische Verzerrung ε_{mf} ausdrücken als [107]:

$$\varepsilon_{mf} = 2 \cdot \frac{a_{Schicht} - a_{Substrat}}{a_{Schicht} + a_{Substrat}} \quad (6.1)$$

Daraus ergibt sich, dass Materialien mit größerer Gitterkonstante im Vergleich zum Substrat immer kompressiv unter Spannung stehen, d. h. ε_{mf} ist dann immer positiv. Ist die Gitterkonstante des epitaktisch aufzuwachsenden Materials kleiner als die des Substrats, so resultiert hieraus eine Zugspannung in der Schicht. Dieser Fall liegt auch beim Wachstum von Gd₂O₃ auf Silizium vor. Dabei errechnet sich nach Gleichung 6.1 und den bekannten Gitterkonstanten von $\frac{1}{2} \cdot 1,0862$ nm für Silizium [3] sowie 1,0811 nm für Gd₂O₃ [4, 5] die elastische Verzerrung zu $\varepsilon_{mf} = -0,0047$.

Mithilfe der Verzerrung kann dann die resultierende Spannung σ_{mf} errechnet werden. Hierbei gilt

$$\sigma_{mf} = 2 \cdot G \cdot \varepsilon_{mf} \frac{1 + \nu}{1 - \nu}, \quad (6.2)$$

mit G dem Schubmodul und ν der Poissonzahl der Schicht [107]. Betrachtet man erneut das Wachstum von Gd₂O₃ auf Silizium, benötigt man für die Berechnung die ebenfalls aus der Literatur bekannten

Werte des Schubmoduls, das mit 57 GPa angegeben wird, sowie die Poissonzahl von 0,28 [108]. Es ist zu beachten, dass es sich hierbei nicht um Werte handelt, die für Einkristalle ermittelt worden sind. Die Anisotropie der strukturellen Eigenschaften wird somit in den folgenden Berechnungen vernachlässigt. Setzt man dennoch diese Literaturwerte sowie das aus Gleichung 6.1 errechnete ε_{mf} für diesen konkreten Fall ein, so ergibt sich eine Spannung von $\sigma_{mf} = -0,95$ GPa.

Da in der Praxis Materialien meist verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ besitzen, müssen die gerade angestellten Überlegungen um diese Werte erweitert werden. Man findet für die thermische Verzerrung

$$\varepsilon_T = [\alpha_{Schicht}(T) - \alpha_{Substrat}(T)] \cdot \Delta T,$$

wobei ΔT die Temperaturänderung zwischen Wachstums- und Raumtemperatur beschreibt [107]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Silizium ist sehr genau bekannt und beträgt nach R. HULL [3]:

$$\alpha_{Si}(T) = \left(3,725 \left(1 - e^{-5,88 \cdot 10^{-3}(T-124)} \right) + 5,55 \cdot 10^{-4} \cdot T \right) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Für Gd_2O_3 hingegen wird ein mittlerer Wert von

$$\alpha_{\text{Gd}_2\text{O}_3}(T) = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

beobachtet [5, 109]. Setzt man nun eine Wachstumstemperatur von 950 K und damit ein ΔT von 650 K voraus, so folgt für die thermische Verzerrung $\varepsilon_T = 0,0036$. Die resultierende Spannung in der Schicht kann analog zu Gleichung 6.2 berechnet werden. Es gilt demnach

$$\sigma_T = 2 \cdot G \cdot \varepsilon_T \frac{1 + \nu}{1 - \nu}$$

für die thermische Schichtspannung. Mit der berechneten thermischen Verzerrung folgt daraus für die Spannung ein Wert von $\sigma_T = 0,75$ GPa.

Aus den beiden ermittelten Werten der Gitterspannungen σ_{mf} und σ_T kann die Gesamtgitterspannung gemäß

$$\sigma = \sigma_{mf} + \sigma_T \quad (6.3)$$

bestimmt werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass eine thermische Spannung des Gitters nur für relaxierte bzw. teilrelaxierte Schichten auftritt [107]. Die Gesamtspannung kann daher nur bei Kenntnis des Relaxationsgrads nach Gleichung 6.3 errechnet werden.

Nach den oben ausgeführten Überlegungen tritt bereits ohne einen Einfluss der thermischen Spannung, d. h. bereits während des Wachstums ohne zusätzliche Temperaturveränderungen durch das Abkühlen der Probe, beim epitaktischen Wachstum von Gd_2O_3 auf Silizium eine Spannung von etwa 1 GPa auf. Aus der Literatur ist bekannt, dass Gd_2O_3 unter hydrostatischem Druck eine Umwandlung von der kubischen Phase über eine monoklin hin in eine hexagonale Phase erfährt [110]. Das Auftreten der monoklinen Phase ist dabei für Drücke $\leq 2,5$ GPa gezeigt worden [111], während ab etwa 8 GPa kein kubischer Anteil mehr nachgewiesen werden kann [112]. Die hexagonale Phase ist nur unter hohen Drücken von 14,8 GPa bis hin zu 42 GPa stabil; bei einer Reduzierung des Drucks findet stets eine Rückumwandlung in die monokline Phase statt. Auffällig ist, dass selbst ohne hydrostatischen Druck die monokline Phase erhalten bleibt, es also keine Rückumwandlung hin zum kubischen Material gibt [110].

Ein quantitativer Vergleich der berechneten Gitterspannung mit bekannten Zahlenwerten für eine Phasenumwandlung unter hydrostatischem Druck kann nicht durchgeführt werden. Im Fall der Epitaxie erfährt das Gitter zwar in der Ebene einen Druck, kann sich jedoch in Richtung der Oberflächennormalen frei verformen. Demgegenüber steht ein aus allen Raumrichtungen gleich großer Druck für den hydrostatischen Fall. Dennoch ist auffällig, dass die bei der Epitaxie errechnete Spannung nur etwa um einen Faktor 2,5 geringer ausfällt, als der für eine Umformung hin zur monoklinen Phase maximal benötigte hydrostatische

Druck. Eine Phasenumwandlung des kubischen Gd_2O_3 in eine monokline Phase ist somit durchaus realistisch, während die Umformung zu hexagonalem Material deutlich unwahrscheinlicher ist. Weiterhin wäre es möglich, dass die monokline sowie kubische Phase koexistent in der epitaktischen Schicht vorkommen, wie es unter hydrostatischem Druck mehrfach beobachtet worden ist [110, 111, 112].

Nd_2O_3 Betrachtet man anstelle des Gd_2O_3 in analoger Weise das ebenfalls am Institut untersuchte Nd_2O_3 , so ändert sich im Wesentlichen die Gitterkonstante des Seltene Erden Oxids auf 1,1085 nm [5]. Für die elastische Verzerrung einer epitaktischen Nd_2O_3 -Schicht ergibt sich dann nach Gleichung 6.1 ein Wert von $\varepsilon_{mf, \text{Nd}_2\text{O}_3} = 0,0203$. Hierbei fällt auf, dass die Verzerrung nicht nur betragsmäßig deutlich größer ist als bei Gd_2O_3 , sondern auch, dass das Vorzeichen umgekehrt ist, da es sich bei Nd_2O_3 um eine im Vergleich zu Silizium größere Einheitszelle handelt. Mithilfe der errechneten Verzerrung kann nun nach Gleichung 6.2 die Schichtspannung zu $\sigma_{mf, \text{Nd}_2\text{O}_3} = 4,12$ GPa bestimmt werden.

Die thermische Ausdehnung von Nd_2O_3 , betrachtet im Bereich der für das Wachstum verwendeten Temperaturen, unterscheidet sich kaum von der des Gd_2O_3 [113], so dass für die thermisch induzierte Spannung ebenfalls $\sigma_{T, \text{Nd}_2\text{O}_3} \approx 0,75$ GPa angenommen werden kann. Für Nd_2O_3 besitzen σ_{mf} und σ_T also das gleiche Vorzeichen. Wie bereits diskutiert, kommt ein Einfluss der thermischen Spannung nur unter bestimmten Voraussetzungen zum Tragen, würde aber anders als beim Gd_2O_3 die Gesamtspannung der Seltene Erden Oxidschicht erhöhen.

Es ist gezeigt worden, dass die auftretenden Spannungen beim epitaktischen Wachstum von Nd_2O_3 auf Silizium deutlich größer sind, als die des sonst diskutierten Gd_2O_3 . Somit kann angenommen werden, dass die im weiteren Verlauf der Arbeit angestellten Überlegungen zum Einfluss von Schichtspannungen von epitaktischem Gd_2O_3 auf dessen Eigenschaften grundsätzlich auch für Nd_2O_3 gültig sind.

6.1.1 Phasenumwandlung

Es wurde bereits diskutiert, dass durch die beim Wachstum von Seltene Erden Oxiden auftretende Spannung eine Phasenumwandlung in monoklines Material leicht möglich sein kann. Vom Wachstum auf anderen Substraten als Silizium, wie SiC oder GaN, ist bekannt, dass Gd_2O_3 in einer monoklinen oder im Fall der III-V-Verbindungshalbleiter hexagonalen Phase aufwachsen kann [114, 115, 116]. Es gibt jedoch weder aus eigenen Experimenten, noch in der Literatur Hinweise darauf, dass eine andere als die kubische Phase beim Wachstum von Gd_2O_3 auf Silizium auftritt. Somit dürfte im Fall einer Phasenumwandlung nur ein vergleichbar kleiner Teil des Oxids betroffen sein, der sich bei röntgenografischen Untersuchungen nicht vom Rauschen abhebt.

Aus dem Phasendiagramm von Seltene Erden Oxiden, dargestellt in Abbildung 6.1, kann man erkennen, dass die Umschwingtemperatur von kubischen zu monoklinem Gd_2O_3 nur etwa 300 K über der Wachstumstemperatur der Schichten liegt. Eine rein thermisch bedingte Umformung kann daher ausgeschlossen werden, dennoch kann die hohe Wachstumstemperatur zusätzlich eine Phasenumwandlung des Oxids begünstigen.

In Abbildung 6.2 ist eine mögliche Gitteranordnung von monoklinem und kubischem Gd_2O_3 im Querbruch gezeigt. Die Darstellung ist parallel zur $[110]$ -Richtung gewählt. Im oberen Bildabschnitt ist das bereits in Abbildung 1.1 gezeigte Bild der Bixbyitstruktur verwendet worden, jedoch derart rotiert, dass sich eine (111) -orientierte Oberfläche ergibt. Dabei wurden zur besseren Veranschaulichung einige Atome der Einheitszelle abgeschnitten. Im unteren Bildabschnitt ist eine doppelte monokline Gd_2O_3 -Einheitszelle dargestellt. Dabei ist die Position derart gewählt, dass die Anordnung der Metallionen im Gitter eine gute Übereinstimmung mit den Positionen der Metallionen im kubischen Gitter einnehmen.

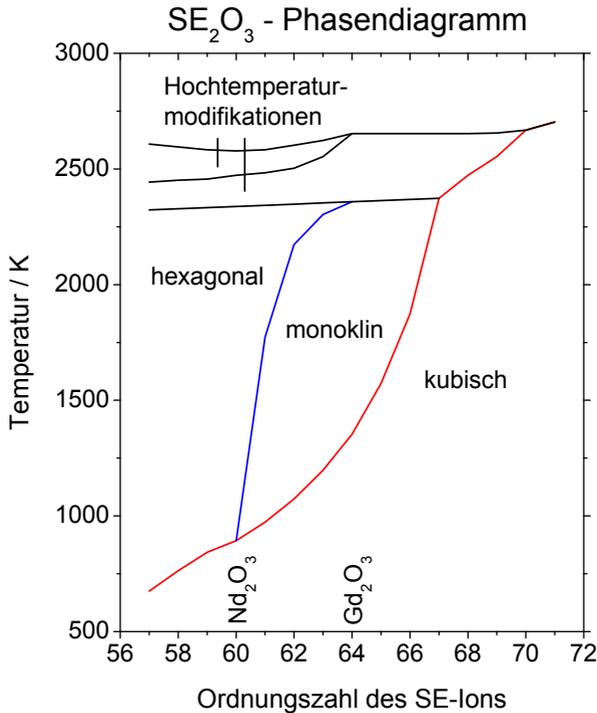


Abb. 6.1: Phasendiagramm der verschiedenen Seltene Erden Oxide in der SE₂O₃-Konfiguration, aufgetragen nach der Ordnungszahl der Metallionen (nach [117]).

Die Darstellung der Gitter in Abbildung 6.2 verdeutlicht die große strukturelle Übereinstimmung zwischen beiden Phasen. Speziell die Anordnung der Metallionen in einem regelmäßigen Rautenmuster findet sich in der kubischen ebenso wie in der monoklinen Phase des Gd₂O₃, insbesondere aber auch im Bereich des Übergangs zwischen beiden Phasen. Es ist aus struktureller Sicht somit gut möglich, dass beide Phasen in einer epitaktischen Schicht vorkommen.

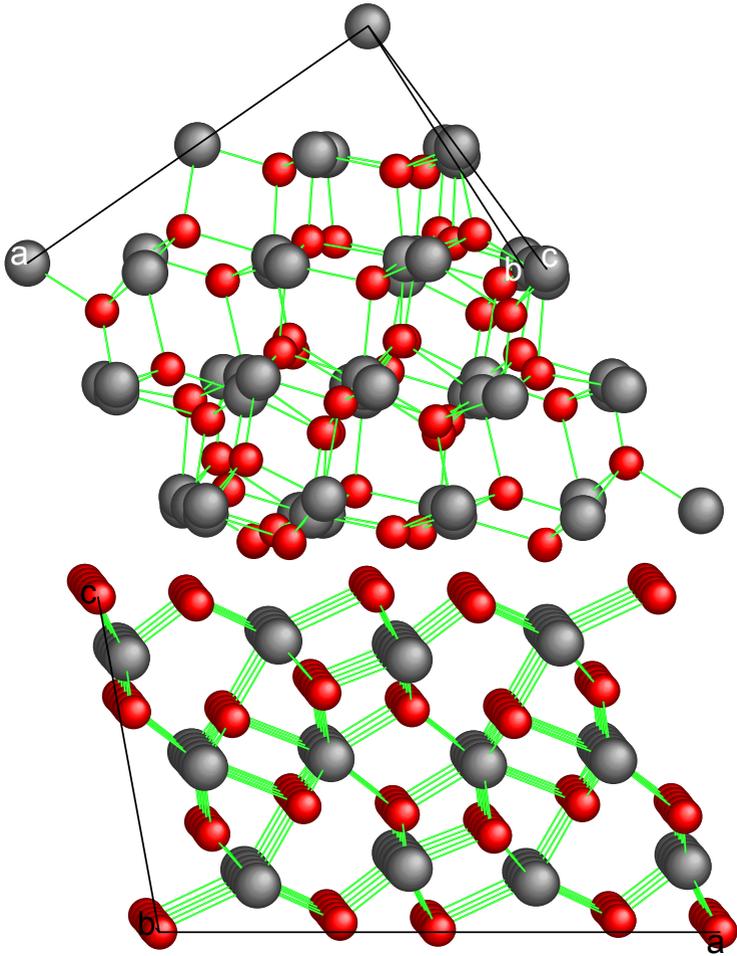


Abb. 6.2: Mögliche Gitteranordnung von (111)-orientiertem kubischen Gd_2O_3 aus Abbildung 1.1 auf seiner monoklinen Phase (Strukturdaten der monoklinen Phase aus Ref. [118]). Die Betrachtungsrichtung ist parallel zur $[110]$ -Richtung gewählt.

In Kapitel 4.2 sind UPS-Untersuchungen an dünnen Seltene Erden Oxiden vorgestellt worden. Dabei konnte anhand der Analyse des O 2p Photopeaks gezeigt werden, dass bei einer Schichtdicke von weniger als 1 nm die beiden leicht verschiedenen Bindungslänge des Sauerstoffs im Kristallgitter des Gd_2O_3 noch nicht nachweisbar sind. Somit ist klar gezeigt worden, dass bei der initialen Bedeckung des Substrats keine relaxierte Bixbyitstruktur vorliegen kann. Ob es sich hierbei um eine monokline Phase oder stark verzerrte kubische Struktur handelt, kann allerdings mithilfe von UPS nicht nachgewiesen werden.

6.1.2 Auswirkungen auf die Dielektrizitätskonstante

Der für den Gegenstand der Untersuchungen ausschlaggebende Aspekt bleibt jedoch nach wie vor die immense Beeinflussung der Dielektrizitätskonstante für dünne Seltene Erden Oxide. Im Folgenden wird daher der Zusammenhang der oben diskutierten Schichtspannung des Gitters mit den elektrischen Eigenschaften betrachtet. Durch die bekannte Clausius-Mossotti-Gleichung

$$\varepsilon_r = \frac{1 + (8\pi\alpha_{mol}/3V_{mol})}{1 - (4\pi\alpha_{mol}/3V_{mol})}, \quad (6.4)$$

mit der Polarisierbarkeit α_{mol} sowie dem molaren Volumen V_{mol} , kann der Zusammenhang zwischen strukturellen Eigenschaften eines Materials sowie der Dielektrizitätskonstante ε_r hergestellt werden [119]. Betrachtet man zunächst den Fall von relaxiertem kubischen Gd_2O_3 , also gerade den Fall, der auch für Volumenmaterial vorliegt, ist die Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon_r = 13,7$ bekannt [96]. Man kann hieraus, mit dem aus der Literatur entnommenen molaren Volumen von $V_{mol} = 47,57 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ [120, 121], nach Gleichung 6.4 die Polarisierbarkeit zu $\alpha_{mol} = 9,19$ bestimmen. Ältere Berechnungen der Polarisierbarkeit von Gd_2O_3 kommen auf vergleichbare Verhältnisse von Volumen und Polarisierbarkeit [122].

Diese Überlegung für kubisches Gd_2O_3 kann nun sowohl als Ausgangspunkt für die Berechnung der Dielektrizitätskonstante von tetragonal verzerrtem kubischen Material, als auch für die Berechnung für die monokline und hexagonale Phase verwendet werden. Aus der Clausius-Mossotti-Gleichung ist bekannt, dass eine Änderung der Dielektrizitätszahl sowohl durch eine Änderung des molaren Volumens, als auch der Polarisierbarkeit hervorgerufen werden kann. Werte für das Volumen lassen sich mittels röntgenografischer Verfahren oder TEM-Untersuchungen leicht bestimmen (vgl. Kap. 3.3 und Kap. 3.6), die Polarisierbarkeit hingegen kann durch verschiedene Effekte variiert und nicht ohne Weiteres gemessen werden. Einen wesentlichen Einfluss haben Veränderungen der Materialzusammensetzung, die jedoch für reine Strukturänderungen keine Bedeutung haben. Der andere wesentliche Beitrag wird durch die Verschiebung von Ionen gegeneinander hervorgerufen. Dieser Effekt soll in einer ersten Betrachtung vernachlässigt werden, so dass für die folgenden Berechnungen zunächst die Polarisierbarkeit als konstant angenommen wird.

Betrachtet man den Fall einer tetragonalen Verzerrung der kubischen Struktur von Gd_2O_3 beim Wachstum auf Silizium, so kann man die Volumenänderung der Struktur bei dem bekannten Gitterfehler und der daraus resultierenden Längenänderung des Gitters $\frac{\Delta l}{l}$ sowie der Poissonzahl ν nach

$$\Delta V_{mol} = (1 - 2\nu) \cdot \frac{\Delta l}{l} \cdot V_{mol}$$

berechnen zu $\Delta V_{mol, verzerrt} = -0,22\%$. Hieraus ergibt sich dann ein molares Volumen für eine tetragonal verzerrte kubische Schicht von $V_{mol, verzerrt} = 47,47 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ und damit nach Gleichung 6.4 eine zu erwartende Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_{r, verzerrt} = 13,9$. Eine tetragonale Verzerrung des Gd_2O_3 -Gitters hat also durchaus einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Schicht, kann aber bei Weitem nicht die hohen Dielektrizitätskonstanten um 20 erklären.

Die oben betrachteten Konsequenzen einer Verzerrung des Gitters haben ergeben, dass eine Umwandlung des Gd_2O_3 in eine monokline oder, wenn auch mit deutlich geringerer Wahrscheinlichkeit, hexagonale Phase möglich ist. Mit der Clausius-Mossotti-Gleichung 6.4 kann die theoretisch zu erwartende Dielektrizitätszahl für beide Phasen leicht errechnet werden. Monoklines Gd_2O_3 besitzt ein Volumen von $V_{mol, monoklin} = 43,40 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, während für die hexagonale Phase ein Wert von $V_{mol, hexagonal} = 43,27 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ angegeben wird [121]. Hieraus folgen theoretische Dielektrizitätskonstanten von $\varepsilon_{r, monoklin} = 24,5$ für die monokline, sowie $\varepsilon_{r, hexagonal} = 25,1$ für die hexagonale Phase. Das Vorkommen von beiden Phasen würde somit das Auftreten von erhöhten Dielektrizitätskonstanten in den epitaktischen Schichten erklären. Durch die in Abschnitt 6.1.1 beschriebene Anordnung einer monoklinen und kubischen Phase können auch die experimentell gefundenen Werte von $\varepsilon_r = 20$ erklärt werden, da hierbei eine Phase mit niedrigerer und eine Phase mit deutlich erhöhter Dielektrizitätskonstante zur Gesamtkapazität beitragen. Die Auswirkungen einer solchen Anordnungen von Dielektrika werden in Abschnitt 6.2.2 näher betrachtet.

Wie gezeigt wurde, reicht unter Annahme einer konstanten Polarisierbarkeit von $\alpha_{mol} = 9,19$ eine tetragonale Verzerrung des pseudomorphen Gitters nicht aus, um die experimentell gefundene Erhöhung der Dielektrizitätskonstante zu erklären. Wie oben angesprochen, kann jedoch durch eine Strukturänderung die Polarisierbarkeit variiert werden. Im Folgenden soll nun erneut die Verzerrung der Bixbyitstruktur von Gd_2O_3 beim Wachstum auf Silizium betrachtet werden, wobei angenommen wird, dass keine Phasenumwandlung stattfindet. Man kann mit Gleichung 6.4 die notwendige Änderung der Polarisierbarkeit berechnen, um eine Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon_r = 20$ zu erhalten. Für verzerrtes kubisches Gd_2O_3 müsste die Polarisierbarkeit dann $\alpha_{mol, verzerrt} = 9,80$ betragen.

Die Veränderung der Polarisierbarkeit durch Ladungsträgerverschiebungen in ionischen Kristallen ist dabei grundsätzlich bekannt. Für das der

Bixbyitstruktur sehr ähnliche CaF_2 geben J. C. SHARMA et al. eine Änderung der Polarisierbarkeit $d\alpha$ mit einer Volumenänderung dV zwischen $\frac{d\alpha}{dV} = 0,51$ und $\frac{d\alpha}{dV} = 0,99$ an, während experimentell ein Wert von $\frac{d\alpha}{dV} = 0,59$ ermittelt worden ist [123]. Um hieraus die tatsächliche Änderung der Polarisierbarkeit zu errechnen, wäre eine genau Kenntnis der Verschiebung der Ionen zueinander nötig. Es ist dennoch leicht ersichtlich, dass kleine strukturelle Änderungen einen großen Einfluss auf die Polarisierbarkeit haben können.

Legt man die oben berechneten Werte für die Änderung des molaren Volumens von $V_{mol} = 47,57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf $V_{mol, verzerrt} = 47,47 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und die daraus bestimmte notwendige Änderung der Polarisierbarkeit von $\alpha_{mol} = 9,19$ auf $\alpha_{mol, verzerrt} = 9,80$ zugrunde, kann ein Wert für die Änderung der Polarisierbarkeit durch Änderung des Volumens von $\frac{d\alpha}{dV} = 0,93$ errechnet werden. Dieser Wert liegt in dem Bereich der möglichen Änderungen der Polarisierbarkeit $d\alpha$ nach J. C. SHARMA.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Einflüsse auf die Dielektrizitätskonstante, die Änderung des molaren Volumens, sowie die Änderung der Polarisierbarkeit durch Ladungsträgerverschiebungen, lassen sich in der Realität natürlich nicht getrennt voneinander betrachten. So ruft eine Phasenumwandlung durch die Änderung der Struktur (vgl. Abbildung 6.2) auch immer eine Lageänderung der Ionen zueinander hervor, so dass sich in der Konsequenz auch die Polarisierbarkeit ändern muss. Welcher der beiden Effekte vorrangig die Erhöhung der Dielektrizitätszahl beeinflusst, kann somit nicht ohne Weiteres erfasst werden. Eine Möglichkeit wäre eine Berechnung der Spannungseinflüsse mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Zum jetzigen Zeitpunkt sind für Seltene Erden Oxide keine solche Berechnungen angestellt worden. Eine DFT-Analyse des Spannungseinflusses wird aber derzeit von der Gruppe von PROF. M EIZENBERG am TECHNION in Haifa, Israel durchgeführt.

6.2 Binäre Seltene Erden Oxide

In Abschnitt 6.1 sind die Auswirkungen von Schichtspannungen beim epitaktischen Wachstum theoretisch betrachtet worden. Im Folgenden werden nun Untersuchungen der Struktur sowie deren Auswirkung auf die dielektrischen Eigenschaften von binären epitaktisch gewachsenen Seltene Erden Oxiden am Beispiel von Gd_2O_3 auf (111)-orientiertem Silizium vorgestellt.

6.2.1 Schichtspannung von Gd_2O_3

Die möglichen Auswirkungen von Schichtspannungen bei der Epitaxie von Seltene Erden Oxiden auf Silizium sind in Abschnitt 6.1 im Detail diskutiert worden. Dabei ist jedoch stets vernachlässigt worden, dass eine unter Spannung stehende Schicht mit zunehmender Schichtdicke relaxiert. Für viele Materialien sind Relaxationsmechanismen bekannt; so sorgt zum Beispiel beim Germaniumwachstum auf Silizium unter bestimmten Voraussetzungen ein Versetzungsnetzwerk für eine glatte Halbleiteroberfläche [19]. Für epitaktisches Gd_2O_3 auf Silizium ist der Relaxationsmechanismus jedoch bislang nicht bekannt.

Die Bestimmung der Gitterparameter einer Seltene Erden Oxidschicht ist nach den Ausführungen in Kapitel 3.3 mittels XRD leicht möglich. Um ein vollständiges Bild der Schichtspannungen in einer Seltene Erden Oxidschicht zu erhalten, sind sowohl Messungen der Gitterkonstante parallel zu Oberflächennormalen mit HRXRD, als auch Messungen der Gitterkonstante in der Ebene mit GID nötig. In Abbildung 6.3 sind eine HRXRD- (i) sowie eine GID-Messung (ii) an einer 3,8 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht auf Si(111) gezeigt, die in guter Übereinstimmung zu älteren Messungen stehen [124]. Zur besseren Veranschaulichung der Verschiebung der einzelnen Reflexe sind die Literaturwerte für relaxiertes Gd_2O_3 markiert, sowie die Reflexe von Silizium und Gd_2O_3 durch Gaußkurven angenähert worden. Die Reflexe sind dabei jeweils in grün dargestellt, die resultierende Gesamtkurve rot.

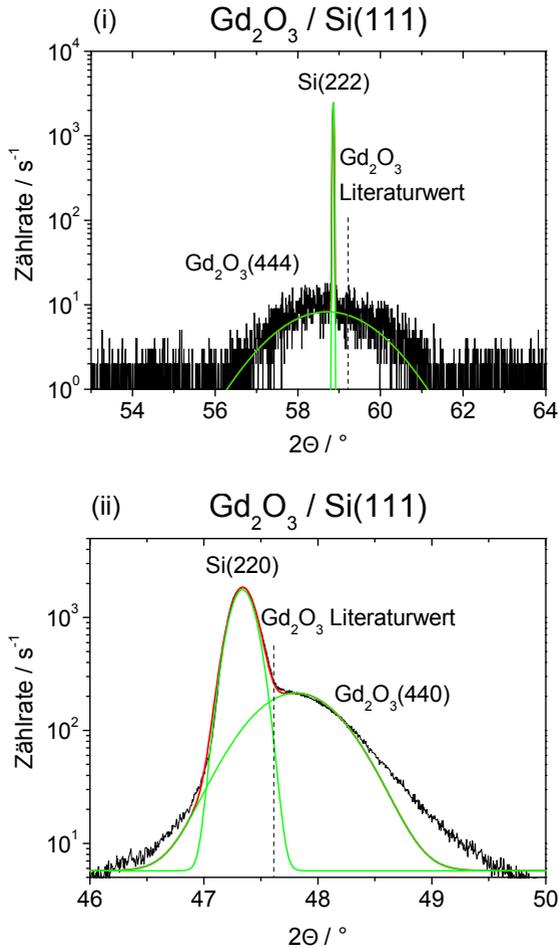


Abb. 6.3: HRXRD- (i) sowie GID-Messungen (ii) an einer 3,8 nm dicken Gd_2O_3 -Probe. Die gestrichelte Linie markiert jeweils den Literaturwert des Gd_2O_3 -Reflexes. Beim HRXRD handelt es sich hierbei um den (444)-Reflex, bei GID wurde der $\text{Gd}_2\text{O}_3(440)$ -Reflex vermessen.

Beim pseudomorphen Wachstum sollte sich die Gitterkonstante der Schicht parallel zur Oberfläche an die Gitterkonstante des Substrats anpassen. In den hier vorgestellten röntgenografischen Messungen fällt jedoch auf, dass sich die Gitterkonstante in der Ebene weiter vom Siliziumgitterparameter entfernt. Entlang der Oberflächennormalen hingegen nähern sich beide Gitterkonstanten aneinander an. Das Verhalten des Gd_2O_3 kann somit nicht durch eine simple tetragonale Verzerrung des Gitters erklärt werden, wie sie bei pseudomorphem epitaktischen Wachstum normalerweise vorkommt.

Aus der gemessenen Verschiebung der Gd_2O_3 -Reflexe zu den Werten von relaxiertem Material kann die Volumenänderung einer Einheitszelle berechnet werden. Für die hier gezeigte 3,8 nm dicke Gd_2O_3 -Schicht findet man eine Reduzierung des Volumens von $\Delta V_{mol} = -1,01\%$. Ein solche Reduzierung des Volumens um ca. 1% entspricht dabei in etwa dem 4-fachen Wert, den man bei einer Volumenänderung durch eine tetragonale Verzerrung gemäß der Poissonzahl von 0,28 erwarten würde. Eine herkömmliche Querkontraktion des Gitters kann also die strukturellen Änderungen nicht erklären. Dennoch reicht die Volumenänderung nicht aus, um eine vollständige Phasenumwandlung zu monoklinem Material nachzuweisen. Durch die jeweilige Breite der gemessenen Reflexe ist es in den gezeigten Messungen nicht auszuschließen, dass leicht unterschiedliche Gitterparameter, hervorgerrufen durch eine starke Verzerrung des Gitters bzw. eine andere Phase des Seltene Erden Oxids, einen Beitrag zum gemessenen Reflex liefern.

In Abschnitt 6.1.2 ist gezeigt worden, dass bei bekanntem molarem Volumen aus der gemessenen Dielektrizitätskonstante ϵ_r mithilfe der Clausius-Mossotti-Gleichung 6.4 die resultierende Polarisierbarkeit eines Dielektrikums errechnet werden kann. Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich um eine tetragonal verzerrte oder relaxierte kubische, bzw. monokline Phase des Gd_2O_3 handelt. Für die hier bestimmte Volumenreduzierung von 1,01% folgt mit der durch C-V-Messungen bestimmten Dielektrizitätskonstante von 18,0, dass die Polarisierbarkeit der 3,8 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht $\alpha_{mol} = 9,55$ beträgt.

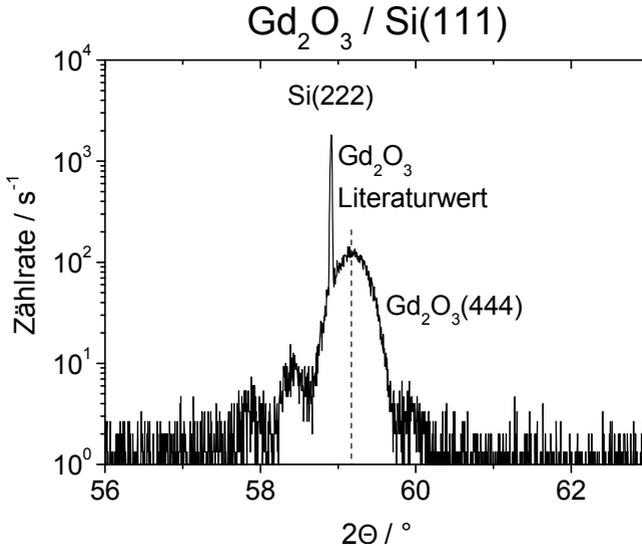


Abb. 6.4: HRXRD an einer 21,2 nm dicken Gd₂O₃-Probe. Die gestrichelte Linie markiert den Literaturwert des Gd₂O₃(444)-Reflexes.

Nach den strukturellen Untersuchungen an einer dünnen Seltene Erden Oxidschicht soll nun eine deutlich dickere Oxidschicht untersucht werden. In Abbildung 6.4 ist eine HRXRD-Messung an einer 21,2 nm dicken Gd₂O₃-Schicht aufgetragen. Man erkennt gut, dass der Gd₂O₃(444)-Reflex genau auf den für diesen Reflex bekannten Literaturwert fällt. Hieraus wird klar, dass eine 21,2 nm dicke Gd₂O₃-Schicht auf Si(111) vollständig relaxiert ist.

In der Theorie sind die dielektrischen Eigenschaften einer solchen relaxierten Schicht bereits diskutiert worden. Untersuchungen von den Auswirkungen der Relaxation von Gd₂O₃-Schichten auf die Dielektrizitätskonstante werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

6.2.2 Auswirkungen von Relaxation

Wie in Abschnitt 6.2.1 gezeigt worden ist, findet man unterschiedliche Spannungsgrade von epitaktisch gewachsenen Seltene Erden Oxiden für verschiedene Schichtdicken. In Abschnitt 6.1 ist darüberhinaus gezeigt worden, dass die Schichtspannung einen signifikanten Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante der Oxide hat. In Abbildung 6.5 ist die Dielektrizitätskonstante aller elektrisch charakterisierten Gd_2O_3 -Schichten einer Probencharge über deren Schichtdicke aufgetragen. Man erkennt, dass erhöhte Dielektrizitätskonstanten nur für Schichten mit Dicken ≤ 7 nm auftreten, während alle Proben mit größeren Schichtdicken die Dielektrizitätskonstante von Seltene Erden Oxiden Volumenmaterial aufweisen.

Aus diesem Experiment wird deutlich, dass ab einer kritischen Schichtdicke die Schichtspannung des Gd_2O_3 nicht mehr ausreicht, um eine Phasenumwandlung bzw. eine hinreichend große Änderung der Polarisierbarkeit hervorzurufen, um die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante zu bewirken. Da für Gd_2O_3 der Relaxationsmechanismus nicht bekannt ist und keine der verwendeten Messmethoden Hinweise auf einen möglichen Mechanismus liefern, können hier lediglich allgemein die Konsequenzen der Abschwächung der Schichtspannung, wie sie in Abschnitt 6.1 beschrieben worden ist, diskutiert werden.

Nimmt man eine Phasenumwandlung als primäre Ursache für die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante an, so erklärt sich die Reduzierung der Dielektrizitätszahl nach dem in Abschnitt 6.1.1 vorgeschlagenen Wachstum von kubischem Oxid auf der monoklinen Phase. Hierbei würde beim initialen Wachstum der Gd_2O_3 -Schicht die Verzerrung des Gitters ausreichen, um das Material in eine monokline Phase zu überführen. Durch eine solche Phasenumwandlung könnte ein großer Teil der Spannung im Oxid abgebaut werden, so dass für eine Umwandlung beim weiteren Wachstum nicht mehr genügend Energie in Form von Schichtspannung vorhanden wäre, um weiterhin monoklin aufzuwachsen. Die mögliche Gitteranordnung in Abbildung 6.2 zeigt, dass in einem sol-

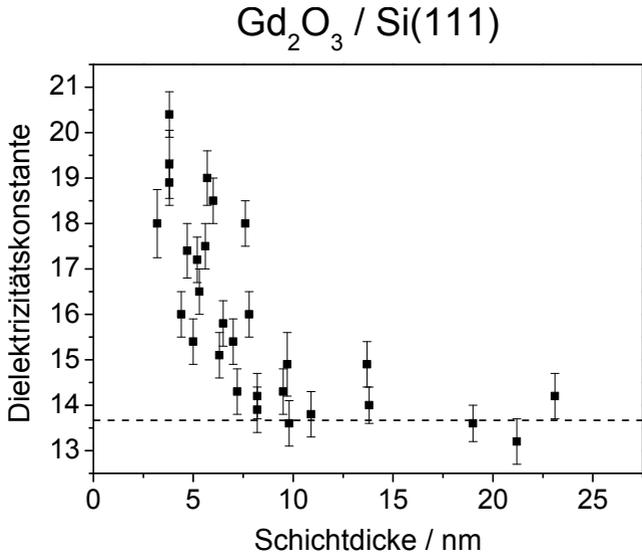


Abb. 6.5: Auftragung der Dielektrizitätskonstante aller elektrisch charakterisierten Gd_2O_3 -Schichten einer Probencharge über die Schichtdicke. Die gestrichelte Linie markiert die Dielektrizitätskonstante von Seltene Erden Oxiden Volumenmaterial.

chen Fall die Bixbyitstruktur auf dem monoklinen Gd_2O_3 aufwachsen kann. Da dann die Phasenumwandlung in einen energetisch günstigeren Spannungszustand führte, könnte die kubische Struktur praktisch spannungsfrei aufwachsen bzw. die Ausbildung von einer Phasenmischung begünstigen. Die oberen relaxiert kubisch aufgewachsenen Lagen des Seltene Erden Oxids würden dabei die Dielektrizitätskonstante von Volumenmaterial aufweisen. Ein solcher Stapel von Dielektrika soll im Folgenden kurz betrachtet werden.

In Abbildung 6.6 ist der Verlauf der Dielektrizitätskonstante für eine monokline Gd_2O_3 -Phase mit einer Schichtdicke von 2 nm, so-

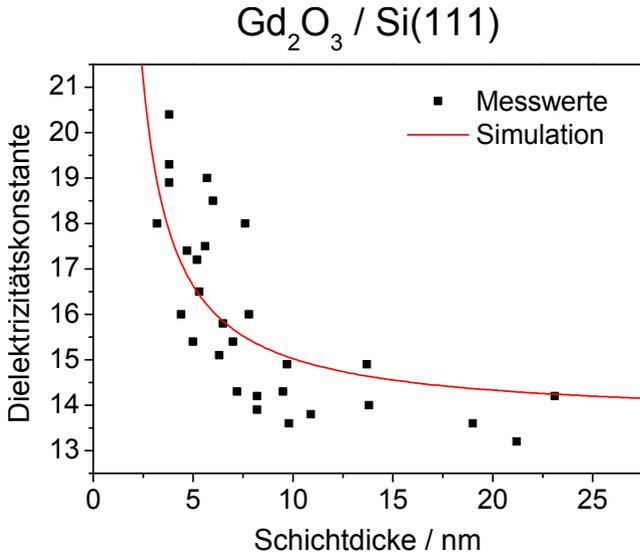


Abb. 6.6: Simulation des Verlaufs der Dielektrizitätskonstante von für eine monokline Gd_2O_3 -Phase mit einer Schichtdicke von 2 nm sowie einer in Reihe geschalteten kubischen Gd_2O_3 -Phase. Die gezeigten Messpunkte sind Abbildung 6.5 entnommen.

wie einer in Reihe geschalteten relaxierten kubischen Gd_2O_3 -Phase simuliert. Die aufgetragene Schichtdicke setzt sich hierbei aus den 2 nm der monoklinen Phase sowie einer kubischen Schichtdicke von $d_{\text{kubisch}} = \text{Schichtdicke} - 2 \text{ nm}$ zusammen. Die Wahl der Schichtdicke des monoklinen Materials ist dabei so gewählt, dass eine möglichst gute Anpassung der Simulation an die Messwerte erreicht wird. In der Berechnung wird für die monokline Phase eine Dielektrizitätszahl von 24,5 und für die kubische Phase eine Dielektrizitätszahl von 13,7 angenommen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Simulation mit dem realen Verhalten, sind die in Abbildung 6.5 vorgestellten Messdaten ebenfalls aufgetragen.

Wie leicht zu erkennen ist, dominiert in der Simulation die Dielektrizitätskonstante des Volumenmaterials bereits ab einer Schichtdicke von rund 7 nm die Gesamtdielektrizitätskonstante der Schicht, während das Modell bei dünneren Seltene Erden Oxiden deutlich erhöhte Dielektrizitätszahlen vorhersagt.

Vergleicht man die Simulation nun mit den tatsächlichen Messwerten, so zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung. Lediglich im Bereich um etwa 10 nm sagt die Simulation leicht höhere Werte vorher. Die Abweichung kann dabei auf ein zu stark vereinfachtes Modell in der Simulation hinweisen. So erscheint es in der Realität als recht unwahrscheinlich, dass genau nach einer Schichtdicke von 2 nm die monokline Phase in eine relaxierte kubische Phase umspringt. Vielmehr würden, wie bereits beschrieben, im Übergangsbereich beide Phasen vorkommen können und/oder die jeweilige Phase stark verzerrt vorliegen, was die dielektrischen Eigenschaften deutlich beeinflussen würde. So unterstützt das gezeigte Modell die These, dass beim Wachstum von Seltene Erden Oxiden auf Silizium bei sehr dünnen Schichtdicken eine monokline Phase auftreten kann. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass ein stark verzerrtes kubisches Material mit einer erhöhten Polarisierbarkeit im Bereich der ersten Nanometer der Schicht einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf der Gesamtdielektrizitätskonstante hervorrufen würde.

6.3 Ternäre Seltene Erden Oxide

Wie in den vorangestellten Abschnitten erläutert wurde, ist die Schichtspannung von Seltene Erden Oxiden als Ursache für die deutliche Erhöhung der Dielektrizitätszahl zu betrachten. Das Beimischen von anderen Selten Erden Metallen bzw. Oxiden in das Gd_2O_3 könnte die Schichtspannung bei geeigneter Materialwahl und Mischungskonzentration derart kompensieren, dass man eine vollständig spannungsfreie Oxidschicht epitaktisch wachsen kann.

Zum Erhalten einer spannungsfreien ternären Seltene Erden Oxidschicht ist die vollständige Isomorphie des Gd_2O_3 mit dem Material, das beige-mischt wird unerlässlich. Nach der *Goldschmidtschen Regel* sollte diese Voraussetzung für Nd_2O_3 gegeben sein, da sich die Ionenradii beider Materialien mit 0,112 nm sowie 0,104 nm für Nd^{3+} und Gd^{3+} nicht wesentlich unterscheiden [125, 126]. Die Röntgendiffraktogramme für verschiedene $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{O}_3$ -Schichten, wobei x von 0 bis 1 variiert wurde, sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Schichtdicken betragen hierbei jeweils ca. 20 nm, um Einflüsse von Spannungen auf die Peakpositionen der Schichtreflexe zu unterbinden. Die genaue Stöchiometrie ist dabei mittels XPS nach Gleichung 3.5 bestimmt worden und für die jeweilige Messkurve in der Grafik angegeben. Man erkennt gut, dass die Stöchiometriewerte mit den relativen Peakpositionen übereinstimmen, sich also eine Gitterkonstante einstellt, wie sie nach L. VEGARD für eben dieses Mischverhältnis zu erwarten ist [127].

Mit den Gitterkonstanten von 1,0811 nm für Gd_2O_3 und 1,1085 nm für Nd_2O_3 kann nun unter Annahme der oben erwähnten Vegardschen Regel die für spannungsfreies Wachstum benötigte Konzentration x des $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{O}_3$ errechnet werden. Man erhält für das ternäre Seltene Erden Oxid bei einem Wert von $x = 0,185$ gerade eine Gitterkonstante von 1,0862 nm, was dem zweifachen Wert von Silizium entspricht.

Nach den in Abschnitt 6.1 diskutierten Auswirkungen von Schichtspannung, müsste also eine Oxidschicht mit einem Verhältnis von etwa 20% Neodym zu 80% Gadolinium ein elektrisches Verhalten ähnlich dem von Volumenmaterial zeigen. $(\text{Gd}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})_2\text{O}_3$ sollte also eine Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon_r \approx 14$ aufweisen. Da zusätzlich in Abschnitt 6.2 gezeigt worden ist, dass ab einer bestimmten Schichtdicke eine deutliche Abnahme der Dielektrizitätskonstante, bedingt durch die einsetzende Relaxation der Schicht beginnt, muss die Schichtdicke bei sämtlichen Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften von ternären Oxiden berücksichtigt werden. Aus den in Abbildung 6.5 gezeigten Messdaten kann abgeleitet werden, dass die $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{O}_3$ -Schichten nicht dicker als 7 nm sein sollten, um für die Extrema $x = 0$ sowie $x = 1$

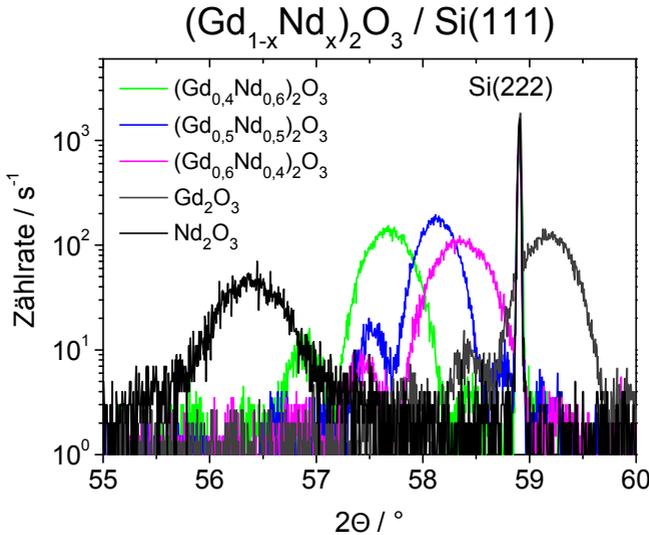


Abb. 6.7: XRD-Messungen an verschiedenen Konzentration x mehrerer $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{O}_3$ - Mischschichten. Die relativen Peakpositionen korrelieren sehr gut mit den Stöchiometriewerten.

hohe Dielektrizitätskonstanten zu ermöglichen. Für die elektrischen Untersuchungen von ternären Seltene Erden Oxiden sind daher alle verwendeten Schichten etwa 6 nm dick.

Der Verlauf der Dielektrizitätskonstante über der Konzentration x ist für verschiedene $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{O}_3$ -Schichten in Abbildung 6.8 dargestellt. Reine Gd_2O_3 -Schichten liefern, wie unter anderem nach Abschnitt 6.2 zu erwarten, hohe Dielektrizitätskonstanten um $\epsilon_r = 19 \pm 1$. Bei ternären Oxiden mit Neodymanteilen zwischen 10% und 40%, also um den Bereich des gitterangepassten Wachstums, sind ausschließlich Dielektrizitätskonstanten von $\epsilon_r = 13,5 \pm 1$ messbar. Diese Werte entsprechen den Dielektrizitätskonstanten von Seltene Erden Oxiden Volumenmaterial. Für größere Neodymanteile steigt der Gitterfehler der Schicht

wieder an, was sich in einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstante bis hin zu $\epsilon_r = 19 \pm 1$ für reines Nd_2O_3 fortsetzt.

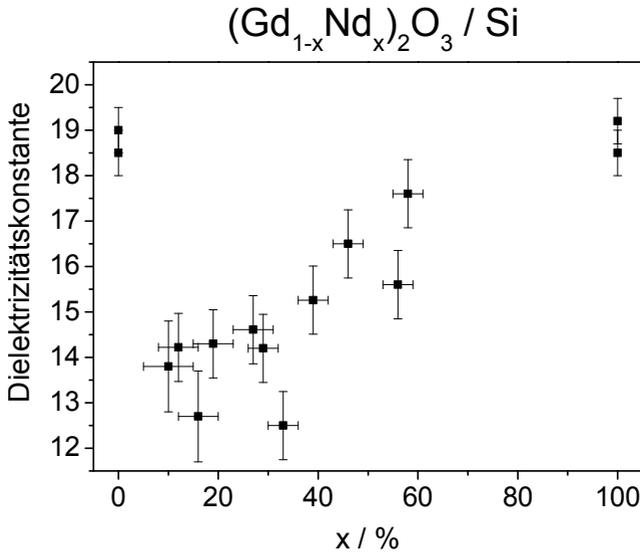


Abb. 6.8: Verlauf der Dielektrizitätskonstante über die eingestellte Konzentration x verschiedener $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{O}_3$ -Mischschichten.

Dieses Experiment zeigt deutlich, dass die Zusammensetzung von ternären Seltene Erden Oxiden beim Wachstum auf Silizium einen unmittelbaren Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante der Schicht hat. Schichten, die durch die Wahl der Zusammensetzung gitterangepasst und somit spannungsfrei gewachsen werden können, zeigen grundsätzlich Dielektrizitätszahlen in der Größenordnung derer von Volumenmaterial. Mit zunehmendem Gitterfehler für Neodymanteile $x \geq 0,4$ nähern sich die Dielektrizitätskonstanten wieder denen von binären Oxiden an. Im Rahmen der Messfehler sind hier wieder deutlich erhöhte Werte nachweisbar.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel ist der Zusammenhang zwischen den dielektrischen Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen Seltene Erden Oxiden sowie der durch das Wachstum verursachten Schichtspannung hergestellt worden. Die diskutierten Berechnungen haben gezeigt, dass eine mögliche Ursache der Erhöhung der Dielektrizitätskonstante in einer spannungsinduzierten Phasenumwandlung des kubischen Gd_2O_3 in eine monokline Phase begründet sein kann. Eine einfache tetragonale Verzerrung, die grundsätzlich eine starke Änderung der Dielektrizitätskonstante in Verbindung mit einer Änderung der Polarisierbarkeit hervorrufen könnte, ist durch XRD-Untersuchungen auszuschließen.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass ein Spannungsabbau in den Schichten, hervorgerufen durch die Relaxation mit zunehmender Schichtdicke, zu Dielektrizitätszahlen führt, wie sie für Volumenmaterial bekannt sind. Als eine alternative Methode zur Erzeugung relaxierter Schichten ist gitterangepasstes Wachstum von ternären Seltene Erden Oxiden vorgestellt worden, wobei ebenfalls Dielektrizitätskonstanten im Bereich derer von Volumenmaterial nachgewiesen worden sind. Die in der Theorie diskutierten Zusammenhänge der Schichtspannung mit der Dielektrizitätskonstante konnten somit auch im Experiment bestätigt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Wachstum von Seltene Erden Oxiden ist bereits in den vergangenen Jahren stetig optimiert worden. In dieser Arbeit ist der aktuelle Stand der Epitaxie detailliert beschrieben. Hierbei ist die Passivierung der Substratoberfläche ebenso untersucht worden, wie die elektrischen Eigenschaften von Gd_2O_3 -Schichten mit CET-Werten von unter 1 nm. Es wird dabei eine Leckstromdichte erzielt, die um 6 Größenordnungen unter den Mindestanforderungen der ITRS-Roadmap für das Jahr 2016 liegt. Weiterhin werden Grenzflächenzustandsdichten erzielt, die eine Größenordnung niedriger ausfallen, als für Schichten mit einer silikatischen Passivierung, wie sie bis vor wenigen Jahren als optimales Wachstum von Seltene Erden Oxiden eingesetzt worden sind.

Für das Wachstum von Gd_2O_3 auf (001)-orientiertem Silizium ist, aufgrund der Gitteranordnung des Oxids, bereits seit langem klar, dass die Bindung an das Substrat über das Sauerstoffuntergitter des Gd_2O_3 erfolgen muss. Eine solche Interpretation ist jedoch aufgrund der Gitteranordnung nur für Si(001) möglich. In dieser Arbeit konnte nun durch Photoelektronenspektroskopie gezeigt werden, dass die Bindung von Seltene Erden Oxiden über das Sauerstoffuntergitter auch für (111)-orientierte Schichten auf Si(111)-Substraten gelten muss.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Temperaturstabilität konnte ein Weg aufgezeigt werden, der es erlaubt, kristalline Seltene Erden Oxide

als Basis für hochtemperaturstabile Gatedielektrika auf Si(001) zu verwenden. Das durch eine Kurzzeittemperung auf 1273 K erzeugte Gadoliniumsilikat weist dabei elektrische Eigenschaften auf dem Niveau von Gd_2O_3 ohne Germaniumpassivierung auf. Es eignet sich daher in gleichem Maße für alle temperaturkritischen Gate-First-Prozesse in der CMOS-Technologie.

Eine sehr interessante Frage, die seit einigen Jahren ungeklärt war, beschäftigt sich mit der Dielektrizitätskonstante von Seltene Erden Oxiden. Hierbei fiel auf, dass sehr dünne Oxide Dielektrizitätszahlen von bis zu 20 erreichen, während für Volumenmaterial Werte von 13 bis 14 bekannt sind. Im Rahmen der Untersuchungen dieses Effekts konnte ein Zusammenhang zwischen den dielektrischen Eigenschaften von epitaktischen Seltene Erden Oxiden und der durch das Wachstum verursachten Schichtspannung hergestellt werden. Die diskutierten Berechnungen zeigen, dass eine mögliche Ursache der Erhöhung der Dielektrizitätskonstante in einer spannungsinduzierten Phasenumwandlung des kubischen Gd_2O_3 in eine monokline Phase begründet sein kann. Eine einfache tetragonale Verzerrung, die grundsätzlich eine starke Änderung der Dielektrizitätskonstante in Verbindung mit einer Änderung der Polarisierbarkeit hervorrufen könnte, ist durch XRD-Untersuchungen auszuschließen.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass ein Spannungsabbau in den Schichten, hervorgerufen durch die Relaxation mit zunehmender Schichtdicke, zu Dielektrizitätszahlen führt, wie sie für Volumenmaterial bekannt sind. Als eine alternative Methode zur Erzeugung relaxierter Schichten ist gitterangepasstes Wachstum von ternären Seltene Erden Oxiden vorgestellt worden, wobei ebenfalls Dielektrizitätskonstanten im Bereich derer von Volumenmaterial nachgewiesen werden konnte. Die in der Theorie diskutierten Zusammenhänge der Schichtspannung mit der Dielektrizitätskonstante sind somit auch im Experiment bestätigt worden.

Die vorliegende Arbeit beantwortet grundlegende Fragen zu epitaktischen Seltene Erden Oxiden, wirft aber zugleich neue Fragestellungen auf, die in der näheren Zukunft untersucht werden sollten. So ist ein Einfluss der Schichtspannung auf Seltene Erden Oxide eindeutig nachgewiesen worden, Auswirkungen auf die Mikrostruktur sowie Polarisierbarkeit können hier jedoch nicht eindeutig beantwortet werden. Diese Aspekte sollen demnächst durch DFT-Berechnungen im Detail geklärt werden. Hierbei gilt es, eine Phasenumwandlung zu belegen oder aber eine alternative Erklärung für die Änderung der Dielektrizitätskonstante zu finden, die mit den experimentellen Befunden in Einklang gebracht werden kann, um ein vollständigeres Bild von Seltene Erden Oxiden zu erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] H. J. Osten. Vorlesung: Technologie integrierter Bauelemente. Leibniz Universität Hannover, 2011.
- [2] H. Kim, P. C. McIntyre, and K. C. Saraswat. Effects of crystallization on the electrical properties of ultrathin HfO_2 dielectrics grown by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 82:106–108, 2002.
- [3] R. Hull. *Crystalline Silicon*. Inspec, London, 1999.
- [4] U. Köbler, A. M. Zaker, and J. Hauck. Exchange interactions in the rare-earth sesquioxides and in other rare-earth compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 15:315–316, 1980.
- [5] D. Taylor. Thermal expansion. IV. Binary oxides with the silica structure. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 83:129–134, 1984.
- [6] C. Auth, M. Buehler, A. Cappellani, C. H. Choi, G. Ding, W. Han, S. Joshi, B. McIntyre, M. Prince, P. Ranade, J. Sandford, and C. Thomas. 45nm High-k+Metal Gate Strain-Enhanced Transistors. *Intel Technology Journal*, 12:77–86, 2008.
- [7] C. R. Wang, B. H. Müller, and K. R. Hofmann. $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2$ double-barrier resonant-tunnelling diodes on Si substrates. *Nanotechnology*, 14:1192–1196, 2003.
- [8] R. Dargis, A. Fissel, E. Bugiel, D. Schwendt, T. Wietler, A. Laha, and H. J. Osten. Epitaxial Growth and Properties of Silicon

- on Crystalline Rare-Earth-Metal Oxide for SOI-Applications. *Materials Science*, 15:11–15, 2009.
- [9] J. R. Arthur. Molecular beam epitaxy. *Surface Science*, 500:189–217, 2002.
- [10] G. K. Günther. Aufdampfschichten aus halbleitenden III-V-Verbindungen. *Naturwissenschaften*, 45(17):415–416, 1958.
- [11] D. Hänel. *Molekulare Gasdynamik*. Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [12] K. Ploog and K. Graf. *Molecular Beam Epitaxy of III-V Compounds*. Springer Berlin Heidelberg, 1984.
- [13] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(5):399–460, 1984.
- [14] F. C. Frank and J. H. van der Merwe. One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 198(1053):205–216, 1949.
- [15] M. Volmer and A. Weber. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 119:277–301, 1926.
- [16] A. Fissel, R. Dargis, E. Bugiel, D. Schwendt, T. Wietler, J. Krügener, A. Laha, and H. J. Osten. Single-crystalline Si grown on single-crystalline Gd_2O_3 by modified solid-phase epitaxy. *Thin Solid Films*, 518:2546–2550, 2010.
- [17] I. N. Stranski and L. Krastanov. Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, Math.-Naturwiss.*, 146:797–810, 1937.
- [18] T. F. Wietler, A. Ott, E. Bugiel, and K. R. Hofmann. Advances in Surfactant-Mediated Growth of Germanium on Silicon:

- High-Quality P-Type Ge Films on Si. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 8:73–77, 2005.
- [19] T. F. Wietler. *Surfactant-modifizierte Epitaxie für Ge/Si-Heterobaelemente*. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2009.
- [20] D. Tetzlaff, T. F. Wietler, E. Bugiel, and H. J. Osten. Carbon-mediated growth of thin, fully relaxed germanium films on silicon. *Applied Physics Letters*, 100:012108, 2012.
- [21] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [22] G. Lippert. *Verunreinigung in der Siliziummolekularstrahlepitaxie*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1995.
- [23] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 1988.
- [24] A. Ichimiya and P.I. Choen. *Reflection High Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, 2004.
- [25] J. E. Mahan, K. M. Gaib, G. Y. Robinson, and R. G. Long. A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 8:3692–3700, 1990.
- [26] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson, and N. Norton. Dynamics of Film Growth of GaAs by MBE from RHEED Observations. *Applied Physics A*, 31:1–8, 1983.
- [27] E. Reinhard, W. Heidrich, P. Debevec, S. Pattanaik, G. Ward, and K. Myszkowski. *High Dynamic Range Imaging*. Morgan Kaufmann, 2010.
- [28] W. Friedrich, P. Knoipping, and M. Laue. Interference phenomena with Rontgen rays. *Annalen der Physik*, 41:971–988, 1913.

- [29] W. H. Bragg and W. L. Bragg. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society A*, 88:428–438, 1913.
- [30] P. Dutta. Grazing incidence X-ray diffraction. *Current Science*, 78(12):1478–1483, 2000.
- [31] B. K. Tanner, T. P. A. Hase, T. A. Lafford, and M. S. Goorsky. Grazing incidence in-plane X-ray diffraction in the laboratory. *Advances in X-ray Analysis*, 47:309–314, 2004.
- [32] L. G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review*, 95:359–369, 1954.
- [33] T. N. Blanton and C. R. Hope. X-ray diffraction analysis of ultrathin platinum silicide films deposited on (100) silicon. *Powder Diffraction*, 17(1):7–9, 2002.
- [34] A. Grimm. Vergleichende Charakterisierung von Oberflächenrauheiten auf der Nanometerskala. Studienarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2011.
- [35] L. Nevot and P. Croce. Characterization of surfaces by grazing X-ray reflection - application to study of polishing of silicate-glasses. *Revue de Physique Appliquée*, 15(3):761–779, 1980.
- [36] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 17(6):132–148, 1905.
- [37] D. Schwendt. Mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen an nanoskaligen SrTiO₃-Partikeln. Diplomarbeit, TU Clausthal, 2007.
- [38] W. Demtröder. *Experimentalphysik, Band 3*. Springer Verlag, 2000.
- [39] G. Ertl and J. Küppers. *Low energy electrons and surface chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, 1985.

- [40] C. J. Powell. Nist electron inelastic-mean-free-path database version 1.1, 2000.
- [41] C. D. Wagner and W. M. Riggs. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer, 1979.
- [42] J. H. Scofield. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2):129–137, 1976.
- [43] M. Frerichs, F. Voigts, and W. Maus-Friedrichs. Fundamental processes of aluminium corrosion studied under ultra high vacuum conditions. *Applied Surface Science*, 253:950–958, 2006.
- [44] E. de Hoffmann and V. Stroobant. *Mass Spectrometry - Principles and Applications*. John Wiley & Sons Ltd., 2007.
- [45] R. G. Wilson, F. A. Stevie, and C. W. Magee. *Secondary ion mass spectrometry: a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis*. John Wiley & Sons Ltd., 1989.
- [46] L. de Broglie. *Annales des Physique*, 3:22, 1925.
- [47] M. Knoll and E. Ruska. Das elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 78:318–339, 1932.
- [48] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Science+Business Media, LLC, 2009.
- [49] R. Knippelmeyer, P. Wahlbring, and H. Kohl. Relativistic ionisation cross sections for use in microanalysis. *Ultramicroscopy*, 68:25–41, 1997.
- [50] J. Singh. *Semiconductor Devices: Basic Principles*. John Wiley & Sons Ltd., 2000.
- [51] S. M. Sze and K. N. Kwok. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons Ltd., 2007.

- [52] G. Wetzel. Epitaxie von Seltene Erden Oxiden auf verschiedenen Halbleiteroberflächen. Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2011.
- [53] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons Ltd., 1998.
- [54] E. Lipp. *Investigation of the Properties of Metal / High-k (Gd_2O_3) Interfaces for Advanced MOS Devices*. Dissertation, Technion - Israel Institute of Technology, 2009.
- [55] B. E. Deal. Standardized terminology for oxide charges associated with thermally oxidized silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 27:606–608, 1980.
- [56] J. Robertson. High dielectric constant gate oxides for metal oxide si transistors. *Reports on Progress in Physics*, 69:327–396, 2006.
- [57] E. H. Nicollian and A. Goetzberger. MOS Conductance Technique for Measuring Surface State Parameters. *Applied Physics Letters*, 7:216–219, 1965.
- [58] E. H. Nicollian and J. R. Brews. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. John Wiley & Sons Ltd., 1982.
- [59] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, and E. L. Garfunkel. Ultrathin (<4 nm) SiO_2 and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. *Journal of Applied Physics*, 90(5):2057–2121, 2001.
- [60] J. P. LaFemina. Total-energy calculations of semiconductor surface reconstructions. *Surface Science Reports*, 16:133–260, 1992.
- [61] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [62] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. 7×7 reconstruction on Si(111) resolved in real space. *Physical Review Letters*, 50:120, 1983.

- [63] G. V. Hansson and R. I. G. Uhrberg. Photoelectron spectroscopy of surface states on semiconductor surfaces. *Surface Science Reports*, 9:197–292, 1988.
- [64] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi. Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technologie A*, 3:1502–1506, 1985.
- [65] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, L. F. Edge, D. G. Schlom, T. Heeg, and J. Schubert. Band alignment between (100) Si and amorphous LaAlO₃, LaScO₃, and Sc₂O₃: Atomically abrupt versus interlayer-containing interfaces. *Applied Physics Letters*, 88:032104, 2006.
- [66] 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*, 90:113508, 2007.
- [67] A. Laha, A. Fissel, and H. J. Osten. Engineering the interface between epitaxial lanthanide oxide thin films and Si substrates: a route towards tuning the electrical properties. *Microelectronic Engineering*, 84:2282–2285, 2007.
- [68] 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*, 92:152908, 2008.
- [69] A. Laha, A. Fissel, and H. J. Osten. Effect of Ge passivation on interfacial properties of crystalline Gd₂O₃ thin films grown on Si substrates. *Applied Physics Letters*, 96:072903, 2010.
- [70] J. A. Carlisle, T. Miller, and T.-C. Chiang. Atomic origins of surface core levels on Si(111)-(7x7) studied by site-dependent Ge substitution. *Physical Review B*, 45:3811–3814, 1992.
- [71] T. Miller, T. C. Hsieh, and T.-C. Chiang. Photoemission study

- of Si(111)-Ge(5x5) surfaces. *Physical Review B*, 33:6983–6989, 1986.
- [72] J. A. Carlisle, T. Miller, and T.-C. Chiang. Ge chemisorption and alloying on the Si(111)-(7x7) surface. *Physical Review B*, 49:13600–13606, 1994.
- [73] S. Hasegawa, H. Iwasaki, M. Akizuki, S. Li, and S. Nakamura. (7x7) and (5x5) superstructures of Ge-covered Si(111) surfaces studied by angle-resolved electron-energy-loss spectroscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 4:2336–2342, 1986.
- [74] K. Kajiyama, Y. Tanishiro, and K. Takayanagi. Reconstruction and phase transitions of Ge on the Si(111)7x7 surface. *Surface Science*, 222:47–63, 1989.
- [75] Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, and M. G. Lagally. Kinetic Pathway in Stranski-Krastanov Growth of Ge(001). *Physical Review Letters*, 65:1020–1026, 1990.
- [76] U. Köhler, O. Jusko, G. Pietsch, B. Müller, and M. Henzler. Strained-layer growth and islanding of germanium on Si(111)-(7x7) studied with STM. *Surface Science*, 248:321–331, 1991.
- [77] 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*, 99:074105, 2006.
- [78] M. Czernohorsky. *Wachstum und Charakterisierung von epitaktischen Seltene-Erden-Oxiden für High-K-Anwendungen*. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2009.
- [79] F. P. Netzer. Rare earth overlayers on silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7:991–1022, 1995.
- [80] F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, L. Ley, and D. A. Shirley. X-ray photoemission study of Gd, Tb and Dy 4f and valence bands. *Physics Letters A*, 45:227–228, 1973.

- [81] Y. B. Losovyj, D. Wooten, J. C. Santana, J. M. An, K. D. Belashchenko, N. Lozova, J. Petrosky, A. Sokolov, J. Tang, W. Wang, N. Arulsamy, and P. A. Dowben. Comparison of n-type Gd_2O_3 and Gd-doped HfO_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:045602, 2009.
- [82] H. J. Osten, E. Bugiel, O. Kirfel, M. Czernohorsky, and A. Fissel. MBE growth and properties of epitaxial metal oxides for high-k dielectrics. *Journal of Crystal Growth*, 278:18–24, 2005.
- [83] A. N. Nazarov, Y. V. Gomeniuk, Y. Y. Gomeniuk, V. S. Lysenko, H. D. B. Gottlob, M. Schmidt, M. C. Lemme, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Novel hysteresis effect in ultrathin epitaxial Gd_2O_3 high-k dielectric. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 11:324–328, 2008.
- [84] A. N. Nazarov, Y. V. Gomeniuk, H. D. B. Gottlob, M. Schmidt, M. C. Lemme, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Charge trapping in ultrathin Gd_2O_3 high-k dielectric. *Microelectronic Engineering*, 84:1968–1971, 2007.
- [85] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2011.
- [86] A. P. Milanov, R. A. Fischer, and A. Devi. Synthesis, Characterization, and Thermal Properties of Homoleptic Rare-Earth Guanidates: Promising Precursors for MOCVD and ALD of Rare-Earth Oxide Thin Films. *Inorganic Chemistry*, 47:11405–11416, 2008.
- [87] T. Suntola. Atomic layer epitaxy. *Materials Science Reports*, 4:261–312, 1989.
- [88] A. P. Milanov, K. Xu, A. Laha, E. Bugiel, R. Ranjith, D. Schwendt, H. J. Osten, H. Parala, R. A. Fischer, and A. Devi. Growth of crystalline Gd_2O_3 thin films with high quality interface on Si(100) by low temperature H_2O assisted atomic layer deposition. *Journal of the American Chemical Society*, 1323:36–37, 2010.

- [89] R. Ranjith, A. Laha, E. Bugiel, H. J. Osten, K. Xu, A. P. Milanov, and A. Devi. Downscaling of defect-passivated Gd_2O_3 thin films on p-Si(001) wafers grown by H_2O -assisted atomic layer deposition. *Semiconductor Science and Technology*, 25:105001, 2010.
- [90] D.-H. Ju. CMOS processing employing removable sidewall spacers for independently optimized n- and p-channel transistor performance, 1998.
- [91] 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 Gd_2O_3 thin films on silicon during rapid thermal annealing. *Semiconductor Science and Technology*, 23:035010, 2008.
- [92] H. D. B. Gottlob, T. Echtermeyer, T. Mollenhauer, M. Schmidt, J. K. Efavi, T. Wahlbrink, M. C. Lemme, H. Kurz, R. Endres, Y. Stefanov, and U. Schwalke. Approaches to CMOS integration of epitaxial gadolinium oxide high-K dielectrics. In Ionescu, AM and Declercq, M and Leblebici, Y, editor, *ESSDERC 2006: Proceedings of the 36th European Solid-State Device Research Conference*. IEEE, 2006.
- [93] R. Endres, Y. Stefanov, and U. Schwalke. Electrical characterization of crystalline Gd_2O_3 gate dielectric MOSFETs fabricated by damascene metal gate technology. *Microelectronics Reliability*, 47:528–531, 2007.
- [94] R. Endres, Y. Stefanov, F. Wessely, F. Zaunert, and U. Schwalke. Process damage-free damascene metal gate technology for gentle integration of epitaxially grown high-k. *Microelectronic Engineering*, 85:15–19, 2008. IEEE International Symposium on Advanced Gate Stack Technology (ISAGST), Austin, TX, 2006.
- [95] H. D. B. Gottlob, M. C. Lemme, M. Schmidt, T. J. Echtermeyer, T. Mollenhauer, H. Kurz, K. Cherkaoui, P. K. Hurley, and

- S. B. Newcomb. Gentle FUSI NiSi metal gate process for high-k dielectric screening. *Microelectronic Engineering*, 85:2019–2021, 2008.
- [96] D. P. Norton. Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials. *Materials Science and Engineering: R*, 43:139–247, 2004.
- [97] H. Nohira, T. Yoshida, H. Okamoto, S. Shinagawa, W. Sakai, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura, Ng Jin Aun, Y. Kobayashi, S. Ohmi, H. Iwai, E. Ikenaga, Y. Takata, K. Kobayashi, and T. Hattori. Thermal stability of $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ interfacial transition layer. *Journal de Physique IV France*, 132:273–277, 2006.
- [98] 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*, 51:643–647, 1968.
- [99] C. D. Wilder, M. F. Berard, and D. R. Wilder. Oxygen Diffusion in Gd_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 52:456, 1969.
- [100] 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.
- [101] R. M. C. de Almeida and I. J. R. Baumvol. Reaction-diffusion in high-k dielectrics on Si. *Surface Science Reports*, 49(1-3):1–114, 2003.
- [102] G. Lupina, T. Schroeder, J. Dabrowski, Ch. Wenger, A. Mane, G. Lippert, H.-J. Müssig, P. Hoffmann, and D. Schmeisser. Praseodymium silicate layers with atomically abrupt interface on Si(100). *Applied Physics Letters*, 87:092901, 2005.
- [103] N. A. Toropov, F. Ya. Galakhov, and S. F. Konovalova. Silicates

- of the rare earth elements. *Russian Chemical Bulletin*, 10:497–501, 1961.
- [104] Yu. I. Smolin and Yu. F. Shepelev. The crystal structures of the rare earth pyrosilicates. *Acta Crystallographica Section B*, B26:484–492, 1970.
- [105] M. E. Fleet and X. Liu. Rare earth disilicates $R_2Si_2O_7$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho$): type B. *Zeitschrift für Kristallographie*, 218(12):795–801, 2003.
- [106] 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*, 78:1718–1720, 2001.
- [107] R. Hull. *Germanium Silicon: Physics and Materials*. Academic Press, 1999.
- [108] J. A. Haglund and O. Hunter Jr. Elastic Properties of Polycrystalline Monoclinic Gd_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 56:327–330, 1973.
- [109] P. T. Sawbridge and N. A. Waterman. On the Thermal Expansion and Crystallography of Cubic (C) and Monoclinic (B) Forms of Gd_2O_3 in the Temperature Range 20 to 900°C. *Journal of Materials Science*, 3:15–18, 1968.
- [110] 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*, 78:064114, 2008.
- [111] L. Bai, J. Liu, X. Li, S. Jiang, W. Xiao, Y. Li, L. Tang, Y. Zhang, and D. Zhang. Pressure-induced phase transformations in cubic Gd_2O_3 . *Journal of Applied Physics*, 106:073507, 2009.
- [112] T. Atou, K. Kusaba, K. Fukuoka, M. Kikuchi, and Y. Syono. Shock-Induced Phase Transition of M_2O_3 ($M = Sc, Y, Sm, Gd$,

- and In)-Type Compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 89:378–384, 1990.
- [113] H. Inaba. Semi-Empirical Estimation of Thermal Expansion Coefficients of Oxides. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35:4730–4735, 1996.
- [114] 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*, 40:551–556, 2006.
- [115] M. Hong, A. R. Kortan, J. Kwo, J. P. Mannaerts, C. M. Lee, and J. L. Chyi. Single Crystal Rare Earth Oxides Epitaxially Grown on GaN. In *2000 IEEE International Symposium on Compound Semiconductors*, 2000.
- [116] W. H. Chang, C. H. Lee, Y. C. Chang, P. Chang, M. L. Huang, Y. J. Lee, C.-H. Hsu, J. M. Hong, C. C. Tsai, J. R. Kwo, and M. Hong. Nanometer-Thick Single-Crystal Hexagonal Gd₂O₃ on GaN for Advanced Complementary Metal-Oxide-Semiconductor Technology. *Advanced Materials*, 21:1–5, 2009.
- [117] M. Foëx and J. P. Traverse. Investigations about crystalline transformation in rare earths sesquioxides at high temperatures. *Revue internationale des hautes températures et des réfractaires*, 3:429, 1966.
- [118] Y. E. Bogatov, A. K. Molodkin, M. G. Safronenko, and Y. Y. Nevyadomskaya. REE interaction with titanium(III) oxide. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 39:211–216, 1994.
- [119] J. Vanderlinde. *Classical Electromagnetic Theory*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [120] R. G. Haire and L. Eyring. *Comparisons of the binary oxides*. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier Science B. V., 1994.

- [121] M. Zinkevich. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, 52:597–647, 2007.
- [122] R. D. Shannon. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, 73:348–366, 1993.
- [123] J. C. Sharma, H. P. Sharma, and J. Shanker. Evaluation of the strain derivatives of electronic polarizabilities and dielectric constants of alkaline earth fluorides. *Journal of Chemical Physics*, 67:3642–3644, 1977.
- [124] J. X. Wang, A. Laha, A. Fissel, D. Schwendt, R. Dargis, T. Watahiki, R. Shayduk, W. Braun, T. M. Liu, and H. J. Osten. Crystal structure and strain state of molecular beam epitaxial grown Gd_2O_3 on Si(111) substrates: a diffraction study. *Semiconductor Science and Technology*, 24:045021, 2009.
- [125] V. M. Goldschmidt. Crystal structure and chemical constitution. *Transactions of the Faraday Society*, 25:253–283, 1929.
- [126] G. Scarel, A. Svane, and M. Fanciulli. Scientific and Technological Issues Related to Rare Earth Oxides: An Introduction. *Topics in Applied Physics*, 106:1–14, 2007.
- [127] L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 5:17–26, 1921.

Publikationen

Artikel in Fachzeitschriften

1. 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*, 100:232905, 2012
2. E. Lipp, Z. Shahar, B. C. Bittel, P. M. Lenahan, D. Schwendt, H. J. Osten, and M. Eizenberg. Trap-assisted conduction in Pt-gated $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ capacitors. *Journal of Applied Physics*, 109:073724, 2011
3. R. Dargis, A. Fissel, D. Schwendt, J. Krügener, T. Wietler, A. Laha, E. Bugiel, and H. J. Osten. Epitaxial growth and thermal stability of silicon layers on crystalline rare-earth metal oxides. *Vacuum*, 85:523-526, 2010
4. A. Milanov, K. Xu, A. Laha, E. Bugiel, R. Ranjith, D. Schwendt, H. J. Osten, H. Parala, R. Fischer, and A. Devi. Crystalline Gd_2O_3 thin films with high quality interface on Si(100) by low temperature H_2O assisted atomic layer deposition process. *Journal of the American Chemical Society*, 132:36, 2010
5. R. Endres, H. Gottlob, M. Schmidt, D. Schwendt, and H. J. Osten. Crystalline Gadolinium Oxide: A Promising High- k Candidate for Future CMOS Generations. *ECS Transactions*, 33:13-19, 2010
6. A. Fissel, R. Dargis, E. Bugiel, D. Schwendt, T. Wietler, J. Krügener, A. Laha, and H. J. Osten. Single-crystalline Si grown

- on single-crystalline Gd_2O_3 by modified solid-phase epitaxy. *Thin Solid Films*, 518:2546-2550, 2010
7. A. Laha, E. Bugiel, R. Dargis, D. Schwendt, M. Badylevich, V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, A. Fissel, and H. J. Osten. Integration of low dimensional crystalline Si into functional epitaxial oxides. *Microelectronics Journal* 40:633-637, 2009
 8. R. Dargis, A. Fissel, E. Bugiel, D. Schwendt, T. Wietler, A. Laha, and H. J. Osten. Epitaxial Growth and Properties of Silicon on Crystalline Rare-Earth-Metal Oxide for SOI-Applications. *Materials Science (Medziagotyra)*, 15:11-15 2009
 9. J. X. Wang, A. Laha, A. Fissel, D. Schwendt, R. Dargis, T. Watahiki, R. Shayduka, W. Braun, T. M. Liu, and H. J. Osten. Crystal structure and strain state of molecular beam epitaxial grown Gd_2O_3 on Si(111) substrates: a diffraction study. *Semiconductor Science and Technology* 24:045021, 2009
 10. R. Dargis, A. Fissel, E. Bugiel, T. Wietler, D. Schwendt, A. Laha and H. J. Osten. Development of multi-step procedure for epitaxial growth of crystalline silicon on rare-earth-metal oxide for SOI-applications. *e-Journal of Surface Science & Nanotechnology*, 7:405-408, 2009

Über das Thema der Arbeit hinausgehende Artikel

1. A. Fissel, J. Krügener, D. Schwendt, and H. J. Osten. Role of boron and $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B surface defects on the growth mode of Si on Si(111): A photoemission and electron diffraction study. *Physica Status Solidi A*, 207:245-253, 2010
2. L. Klarhöfer, F. Voigts, D. Schwendt, B. Roos, W. Viöl, O. Höfft, and W. Maus-Friedrichs. Fundamental study of the interaction of Ti atoms with spruce surfaces. *Holzforschung*, 61:523, 2007

Konferenzbeiträge

1. D. Schwendt and H. J. Osten. Influence of strain on dielectric properties of rare earth oxides. *17th Workshop on Dielectrics in Microelectronics - WoDiM*, 25.-27. June 2012 in Dresden
2. A. Grimm, D. Schwendt, and H. J. Osten. Structural investigation of epitaxial high- k gate dielectrics. *Deutscher MBE-Workshop*, 05.-06. October 2011 in Berlin
3. D. Schwendt and H. J. Osten. Photoelectron spectroscopy of ultrathin epitaxial rare earth oxides on silicon. *DPG Frühjahrstagung*, 13.-18. March 2011 in Dresden
4. D. Schwendt, E. Bugiel, and H. J. Osten. Tuning the Properties of Crystalline Lanthanide Oxides on Silicon. *International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF)*, 13.-16. June 2010 in San Juan, Puerto Rico
5. H. J. Osten, A. Laha, D. Schwendt, E. Bugiel, A. Fissel. Introducing Crystalline Rare-Earth Oxides into Si-based Electronics. invited talk at the *International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF)*, 13.-16. June 2010 in San Juan, Puerto Rico
6. D. Schwendt, D. Tetzlaff, E. Bugiel, H. J. Osten, and H. D. B. Gottlob. Stability of Crystalline Gd_2O_3 Thin Films on Silicon during Post-growth Processing. *3rd International Conference on Signals, Circuits and Systems (SCS'09)*, 06.-08. November 2009 in Medenine, Tunisia
7. H. J. Osten, A. Laha, E. Bugiel, D. Schwendt, and A. Fissel. Growth of Epitaxial Lanthanide Oxide based Gate Dielectrics. *3rd International Conference on Signals, Circuits and Systems (SCS'09)*, 06.-08. November 2009 in Medenine, Tunisia
8. D. Schwendt, E. Bugiel, and H. J. Osten. Gd_2O_3 on Si(001) for MOS-Applications. *Deutscher MBE-Workshop*, 30. September - 01. October 2009 in Bochum

9. R. Dargis, A. Fissel, D. Schwendt, E. Bugiel, J. Krügener, T. Wietler, A. Laha, and H. J. Osten. Epitaxial Growth of Silicon on Rare Earth Metal Oxide. *4th Symposium on Vacuum based Science and Technology*, 21.-23. September 2009 in Koszalin, Poland
10. J. X. Wang, A. Laha, A. Fissel, D. Schwendt, R. Dargis, T. Watahiki, R. Shayduk, W. Braun, T. M. Liu, and H. J. Osten. Structural and Strain Relaxation Study of Epitaxially Grown Nano-thick $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ Heterostructure. *4th IEEE International Conference of Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, 05.-08. January 2009 in Shenzhen, China

Über das Thema der Arbeit hinausgehende Beiträge

1. T. F. Wietler, P. Turewicz, E. P. Rugeramigabo, D. Schwendt, D. Tetzlaff, E. Bugiel, and K. R. Hofmann. p-type Ge films on Si(001) grown by surfactant-mediated epitaxy. *5th International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM)*, 24.-26. May 2010 in Stockholm, Sweden
2. A. Fissel, J. Krügener, D. Schwendt, and H. J. Osten. Role of Boron and Surface Defects on the Growth Modes of Si on Si(111): A Photoemmission and Electron Diffraction Study. *12th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, ICFSI-12*, 05.-10. July 2009 in Weimar
3. D. Schwendt, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs, C. Argirusis, and J. Grosse-Brauckmann. Interaction of SrTiO_3 nanoparticles with reactive gases. *DPG Frühjahrstagung*, 24.-29. February 2008 in Berlin

Vorträge an anderen Universitäten

1. D. Schwendt and H. J. Osten. Crystalline high- k gate dielectrics for future CMOS generations. TECHNISCHE UNIVERSITÄT CLAUSTRAL, 08. December 2010
2. D. Schwendt and H. J. Osten. Rare Earth Oxides for MOS-Applications. TECHNION - ISRAEL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 19. October 2009

Danksagung

Beim Erstellen einer jeden wissenschaftlichen Arbeit sind nicht ausschließlich Fachwissen und Motivation von zentraler Bedeutung, sondern vor allem die Menschen im privaten wie beruflichen Umfeld, die einen während der Entstehung der Arbeit unterstützen.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. H. Jörg Osten. Nicht nur das interessante Thema, sondern vor allem die ständige Bereitschaft, mit Rat und Tat zum Erfolg der Forschung beizutragen, hat mich sehr in meiner Arbeit motiviert.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Henning Riechert für die Übernahme des Korreferats sowie die produktiven Diskussionen zu den Inhalten dieser Arbeit.

Ich möchte mich auch bei der gesamten Arbeitsgruppe, insbesondere aber Prof. Dr. Tobias F. Wietler, Dipl.-Ing. Jan Krügener und Dipl.-Ing. Dominic Tetzlaff für die vielen Hilfestellungen bei kleinen und großen Problemen bedanken.

Prof. Dr. Andreas Fissel, Prof. Dr. Apurba Laha und Dr. Rytis Dargis danke ich für Diskussionen und die große Unterstützung, insbesondere zu Beginn der Arbeit am Institut. Dr. E. Bugiel danke ich für TEM-Analysen, Dr. I. Costina vom IHP für die Tiefenprofiluntersuchungen für diese Arbeit.

Mein Dank gilt ebenso Sabine Galle, Tanja Helmbrecht, Andrea Lissel, Guido Glowatzki, Bernd Koch, Andreas Klatt, Hartmut Schwarz und Detlef Zech für die ausgezeichnete Unterstützung bei den kleinen alltäglichen Herausforderungen.

Lebenslauf

Name	Sascha Dominik Schwendt
Geburtsdatum	02.06.1983
Geburtsort	Göttingen
Familienstand	verheiratet
seit 2007	Leibniz Universität Hannover, Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik
2007	Diplom-Physiker
2002 - 2007	Technische Universität Clausthal, Studium Physik und Physikalische Technologien
2002	Abitur
1999 - 2000	Austauschschüler in den USA Stony Point High School in Round Rock, Texas
1995 - 2002	Otto-Hahn-Gymnasium Göttingen