

**Kristalline und gitterangepasste
Ba_{0.7}Sr_{0.3}O-Schichten
auf ebenen und vizinalen
Si(001)-Oberflächen**

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Jan Zachariae
geboren am 25. Juni 1974 in Bremen

2006

Referent: Prof. Dr. H. Pfnür
Korreferent: Prof. Dr. K. R. Hofmann

Tag der Promotion: 17.07.2006

Abstract

During the ongoing process of miniaturization of electronic circuits the oxide thickness in conventional CMOS technology has now reached the limit of about 2 nm using SiO₂, which already causes high leakage currents in the field-effect transistors. As a consequence, an intensive search for alternatives to SiO₂ as gate dielectric with higher dielectric constant ϵ_r or also K started in recent years. Currently HfO₂ and ZrO₂ seem to be the favorites for the first generation of high- K oxides to replace SiO₂ in fabrication. They still have the disadvantage of the formation of a thin SiO₂ interfacial layer so that no direct interface with Si is formed. No attempt is currently made to introduce crystalline growth into fabrication, which could potentially further reduce the concentration of defects below the level of amorphous or polycrystalline material by perfect crystalline and stoichiometric growth. Both disadvantages, small K and non-crystalline growth, can be overcome by use of the oxides of Ba and Sr. By mixing BaO (lattice constant $a=5.54\text{\AA}$) and SrO ($a=5.16\text{\AA}$) in a ratio of 70 % and 30 % we get an oxide with an average lattice constant of silicon ($a=5.43\text{\AA}$) and a value of $\epsilon \approx 25 - 30$.

In this work the low temperature growth conditions of epitaxial and lattice-matched Ba_{0.7}Sr_{0.3}O layers on Si(100) were investigated using the combination of low energy electron diffraction (LEED), x-ray photoemission (XPS) and electron energy loss spectroscopy (EELS). With these methods crystallinity, stoichiometry and electronic structure of both occupied and unoccupied levels were studied as a function of layer thickness. Oxide layers were generated by evaporating the metals in oxygen ambient pressure with the sample at room temperature. Perfect crystallinity and lattice matching was only obtained starting with a preadsorbed monolayer (ML) of Sr or Ba at a concentration close to one monolayer. The XPS analysis shows that Ba_{0.7}Sr_{0.3}O as a high- K gate dielectric offers an adequate band gap, an appropriate band alignment and a atomically sharp interface to the Si(001) substrate. No silicide and silicate species, or SiO₂ formation at the interface after oxidation were found.

To show that Ba_{0.7}Sr_{0.3}O is really appropriate to replace SiO₂ as a gate dielectric, first C-V and I-V curves of MOS-diodes with SrO, BaO and Ba_{0.7}Sr_{0.3}O as gateoxide were measured under ambient conditions. Besides other results, it turns out that the measured dielectric constant of Ba_{0.7}Sr_{0.3}O conforms with the expected value of $\epsilon \approx 25 - 30$.

Exploring ways for self-organized structuring of insulating thin films, the possibility to produce replicas of step trains, given by a vicinal Si(001)-4°[110] surface, in layers of crystalline and perfectly lattice matched Ba_{0.7}Sr_{0.3}O were investigated. For this purpose high-resolution spot profile analyses in low-energy electron diffraction (SPA-LEED) both on flat Si(001) and on vicinal Si(001)-4°[110] were carried out. The G(S) analysis of these mixed oxide layers reveals a strong influence of local compositional fluctuations of Sr and Ba ions and their respective scattering phases, which appears as an unphysically large variation of layer distances. Nevertheless, it was possible to show that quite smooth and closed oxide films are obtained with an rms roughness of about 1 ML. These Ba_{0.7}Sr_{0.3}O films directly follow the step train of Sr-modified vicinal Si surfaces that form (113) oriented facets after adsorption of a monolayer of Sr. This proves that selforganized structuring of insulating films can indeed be an effective method and opens many new options for future nanoelectronics devices, e.g. by the growth of thin metal wires along the step edges.

Kurzzusammenfassung

Durch den fortschreitenden Prozess der Miniaturisierung der elektronischen Schaltkreise in der CMOS-Technik ist inzwischen die Grenze von 2 nm für das SiO₂ erreicht, was zu enormen Leckströmen in den Feldeffekt-Transistoren führt. Aus diesem Grund setzte in den vergangenen Jahren eine intensive Suche nach alternativen Gateoxiden mit einer hohen relativen Dielektrizitätszahl ϵ_r oder auch K ein. Aktuell gelten die amorphen Oxide HfO₂ und ZrO₂ als Favoriten, um als erste Generation von *high-K*-Oxiden das SiO₂ in der Produktion abzulösen. Diese Oxide haben allerdings den Nachteil, dass sie eine dünne SiO₂-Zwischenschicht bilden, so dass sich keine direkte Grenzschicht zum Silizium ergibt. Zur Zeit gibt es jedoch keine Ansätze, kristalline Gateoxide in der Produktion einzuführen, womit die Defektkonzentration weiter unter das Niveau von amorphen und polykristallinen Materialien gesenkt werden könnte. Sowohl der Nachteil der kleinen relativen Dielektrizitätszahl als auch der des amorphen Wachstums kann durch die Verwendung von SrO und BaO überwunden werden. Durch die Mischung von BaO (Gitterkonstante $a=5.54\text{\AA}$) und SrO ($a=5.16\text{\AA}$) in einem Verhältnis von 70% zu 30% ergibt sich ein Oxid mit der mittleren Gitterkonstante von Silizium ($a=5.43\text{\AA}$) und ein Wert von $\epsilon \approx 25 - 30$.

In dieser Arbeit wurde das Wachstum kristalliner und gitterangepasster Ba_{0.7}Sr_{0.3}O-Schichten auf der Si(001)-Oberfläche mit einer Kombination aus Elektronenbeugung (SPA-LEED), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) untersucht. Mit diesen Methoden konnte sowohl die Kristallinität und die Stöchiometrie als auch die elektronische Struktur besetzter und unbesetzter Zustände als Funktion der Schichtdicke untersucht werden. Die Oxidschichten wurden bei Raumtemperatur durch Verdampfen der Metalle in einer Sauerstoffatmosphäre gewachsen. Perfekte Kristallinität und Gitteranpassung ließen sich nur durch die vorherige Adsorption von etwa einer Monolage (ML) Sr oder Ba erreichen. Die XPS-Analyse zeigt, dass Ba_{0.7}Sr_{0.3}O als *high-K* Gatedielektrikum eine geeignete Bandlücke, eine günstige Bandanordnung und eine atomar scharfe Grenzschicht zum Si(001)-Substrat bildet. Es konnten nach der Oxidation weder Silizid oder Silikat noch SiO₂ an der Grenzschicht nachgewiesen werden. Um zu zeigen, dass Ba_{0.7}Sr_{0.3}O wirklich geeignet ist, SiO₂ als Gatelektrikum zu ersetzen, wurden erste C-V- und I-V-Kurven an MOS-Dioden mit SrO, BaO und Ba_{0.7}Sr_{0.3}O als Gateoxid an Atmosphäre gemessen. Neben anderen Ergebnissen hat sich gezeigt, dass die gemessene Dielektrizitätszahl von Ba_{0.7}Sr_{0.3}O dem erwarteten Wert von $\epsilon \approx 25 - 30$ entspricht.

Mit dem Ziel, selbstorganisierte Strukturierung dünner isolierenden Schichten zu erreichen, wurde die Möglichkeit untersucht, die regelmäßige Stufenstruktur eines fehlgeeigneten Si(001)-[011]4°-Substrats auf die kristalline und gitterangepasste Ba_{0.7}Sr_{0.3}O-Schicht zu übertragen. Zu diesem Zweck wurde eine Analyse hochauflösender Beugungsprofile niederenergetisch gebeugter Elektronen (SPA-LEED) sowohl an Si(001) als auch an vizinalem Si(001)-4°[110] durchgeführt. Die G(S)-Analyse der Mischoxidschichten ergab einen starken Einfluss der lokal variierenden Zusammensetzung der Sr- und Ba-Ionen und ihrer entsprechenden Streuphasen. Dies erscheint als unphysikalisch große Variation der Lagenabstände. Dennoch war es möglich zu zeigen, dass sich glatte und geschlossene Schichten mit einer Rauigkeit von etwa 1 ML ergeben. Diese Ba_{0.7}Sr_{0.3}O-Schichten folgen dem Stufenzug der Sr-modifizierten vizinalen Si-Oberfläche, die (113)-Facetten nach der Adsorption von 1 ML Sr bildet. Die selbstorganisierte Strukturierung von Isolatorschichten eröffnet somit viele neue Möglichkeiten für zukünftige Bauteile der Nanoelektronik, z.B. durch das Wachstum von dünnen Metalldrähten entlang der Stufenkanten.

Schlagworte

Isolatorepitaxie, vicinale Oberflächen, high-K Oxide

Keywords

Epitaxy of Insulators, Vicinal Surfaces, high-K Oxides

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Das UHV-System	5
2.1	Die LH 3DARES Apparatur	5
2.2	Der Probenhalter	6
2.3	SPA-LEED	7
2.4	XPS	8
2.5	UPS und EELS	9
3	Die experimentellen Methoden	11
3.1	Photoelektronenspektroskopie	11
3.1.1	Der Anregungsprozess	11
3.1.2	Diffusion der Elektronen durch den Festkörper	13
3.1.3	Übergang der Elektronen in das Vakuum	14
3.1.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	15
3.1.4.1	Relaxationsprozesse	16
3.1.4.2	Chemische Verschiebung	17
3.1.4.3	Quantitative Analyse der Photoemissionen	19
3.2	Elektronenbeugung	20
3.2.1	Beugung an zweidimensionalen Strukturen	20
3.2.2	Oberflächen und Überstrukturen	22
3.2.3	Regelmäßig gestufte Oberflächen	24
3.2.4	Bestimmung der vertikalen Rauigkeit	25
3.3	Inelastische Elektronenstreuung	27
4	Die Grundlagen des Ba_{0.7}Sr_{0.3}O -Wachstums	31
4.1	Das Siliziumsubstrat	31
4.1.1	Die Si(001)-Oberfläche	31
4.1.2	Fehlgeneigte Si(001)-Oberflächen	34
4.2	Die Metalle Barium und Strontium	37
4.2.1	Adsorption von Ba und Sr auf Si(001)	37
4.2.2	Verstärkte Siliziumoxidation durch Ba und Sr	40
4.2.3	Die Grenzschicht zum Oxid	41
4.3	Die Oxide Strontium- und Bariumoxid	42
5	Die Technik der BaO/SrO-Koepitaxie	45
5.1	Aufbau und Präparation des Sr- und Ba-Verdampfers	45
5.2	Die Ionenstromregelung des Verdampfers	48
5.3	Verwendung des Schichtdickenmonitors	49

5.4	Präparation der Si(001)-Probe	52
6	Wachstum von Ba_{0.7}Sr_{0.3}O auf Si(001)	55
6.1	Ergänzungen	56
7	Morphologie der Ba_{0.7}Sr_{0.3}O Oberfläche	59
8	Elektrische Charakterisierung	61
8.1	Präparation der strukturierten Proben	62
8.2	C-V Messungen	67
8.2.1	Die ideale C-V-Kurve	67
8.2.2	Die reale C-V-Kurve	68
8.2.3	Bestimmung und Bedeutung der Flachbandspannung	70
8.2.4	Bestimmung von D_{it} nach der Leitwertmethode	71
8.2.5	Ergebnisse der C-V-Messungen	74
8.3	I-V Messungen	79
8.3.1	Stromtransportmechanismen in Isolatoren	80
8.3.2	Ergebnisse der I-V-Messungen	82
8.4	Diskussion der elektrischen Messungen	87
9	Zusammenfassung und Ausblick	89
A	Schaltpläne der Verdampferregelung	93
	Literaturverzeichnis	97

Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
ASF	<i>Atomic Sensitivity Factors</i>
C-V	<i>Capacitance-Voltage</i>
CAE	<i>Constant Analyzer Energy</i>
CHA	<i>Concentric Hemispherical Analyzer</i>
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DOS	<i>Density of States</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>
ESD	Elektronenstimulierte Desorption
FET	Feldeffekttransistor
FOX	Feuchtoxidation
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
GPIB	<i>General Purpose Interface Bus</i>
High-K	Hohe relative Dielektrizitätskonstante
I-V	<i>Current-Voltage</i>
LB	Leitungsband
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
MIS	<i>Metal Insulator Semiconductor</i>
ML	Monolage
MOS	<i>Metal Oxide Semiconductor</i>
PES	Photoelektronen-Spektroskopie
PID	Proportional-Integral-Differential
PMMA	Polymethylmethacrylat
SBZ	<i>Surface Brillouin Zone</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
UV	Ultraviolet
VB	Valenzband
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

1 Einleitung

Seit Jahrzehnten wird die Digitaltechnik durch die konventionelle CMOS-Technik bestimmt. CMOS bedeutet *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*, was auf deutsch soviel wie *komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter* bedeutet. Komplementär deshalb, weil bei CMOS-Bausteinen gleichzeitig sowohl p-Kanal- als auch n-Kanal- Feldeffekttransistoren, sog. MOSFETs, verwendet werden. MOSFETs (**M**etal-**O**xide-**S**emiconductor **F**ield-**E**ffect-**T**ransistors) sind Feldeffekttransistoren, bei denen sich zwischen dem Halbleiter und der Feldelektrode aus Metall eine Oxidschicht als Isolator befindet, das sog. Gateoxid. Als Halbleiter und als Gateoxid kamen in der CMOS-Technik der vergangenen Jahre fast ausschließlich Si(001)-Substrate und SiO₂ zum Einsatz.

Die fortschreitende Miniaturisierung der elektronischen Schaltkreise in der CMOS-Technik erzwingt eine immer weitere Verkleinerung jedes einzelnen Feldeffekttransistors und damit der Fläche der Feldelektrode und der Inversionsschicht. Um die Mindestkapazität zum Schalten des Transistors aufrecht zu erhalten, muss der Abstand zwischen Feldelektrode und der Inversionsschicht, d.h. die Dicke der Oxidschicht, weiter verringert werden. Dieser Zusammenhang wird durch die einfache Formel des Plattenkondensators deutlich $C = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A)/d$. Wird die Fläche der Feldelektrode A verkleinert, muss im gleichen Maße die Dicke des Gateoxides d verringert werden, um die Kapazität konstant zu halten. Inzwischen ist die Grenze von 2 nm für die Dicke des Gateoxids aus SiO₂ erreicht worden. In diesem Bereich setzt das direkte Tunneln durch die Oxidschicht ein und führt zu enormen Leckströmen in den Feldeffekttransistoren. Durch ein Gateoxid mit sehr viel höherer Dielektrizitätszahl ϵ_r ließe sich auch bei sehr viel dickeren Schichten die zum Schalten nötige Mindestkapazität aufrechterhalten, und ein zuverlässiger Betrieb des Transistors ohne Leckströme wäre gewährleistet.

Aus diesem Grund setzte in den vergangenen Jahren eine intensive Suche nach alternativen Gateoxiden mit hoher relativer Dielektrizitätszahl ein. Da in der Literatur im Zusammenhang mit der relativen Dielektrizitätszahl auch von dem K-Wert eines Materials gesprochen wird, werden die alternativen Gateoxide mit hoher relativer Dielektrizitätszahl auch als *high-K*-Materialien bezeichnet. Die Suche konzentrierte sich in der Vergangenheit hauptsächlich auf binäre Oxide [47], aber auch auf ternäre Oxide wie die Titanate von Sr und Ba [68].

Aktuell gelten die amorphen Oxide HfO₂ und ZrO₂ als Favoriten, um als erste Generation von *high-K*-Oxiden das SiO₂ in der Produktion abzulösen. Diese Oxide haben allerdings den Nachteil, dass sie eine dünne Zwischenschicht aus SiO₂ an der Grenzfläche bilden, so dass sich kein scharfer Übergang vom Silizium zum Gateoxid ergibt.

Zur Zeit gibt es jedoch keine Ansätze, kristalline Gateoxide in die Produktion einzuführen. Durch ein perfekt kristallines und stöchiometrisches Gateoxid könnte die Defektkonzentration weit unter das Niveau von amorphen und polykristallinen Materialien gesenkt werden.

Sowohl der Nachteil der kleinen relativen Dielektrizitätszahl als auch der des amorphen

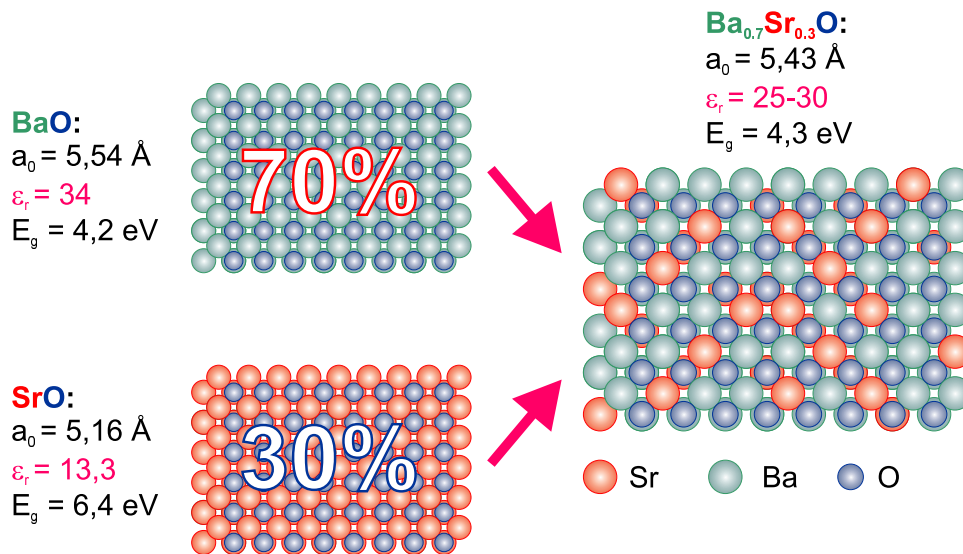


Abbildung 1.1:

Grundidee beim Wachstum von $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}$ auf $\text{Si}(001)$: durch die Mischung der beiden Oxide entsteht ein Oxid mit der mittleren Gitterkonstante von Silizium. Das Mischoxid erfüllt alle wichtigen Kriterien eines alternativen und kristallinen Gateoxides. (a_0 : Gitterkonstante, ϵ_r : relative Dielektrizitätszahl, E_g : Bandlücke)

Wachstums kann durch die Verwendung von SrO und BaO überwunden werden [47]. Wie in Abb. 1.1 schematisch dargestellt ist, kann der Vorteil der Mischbarkeit der beiden Oxide ausgenutzt werden, um eine perfekte Gitteranpassung an das Silizium zu erreichen. Das Mischoxid erfüllt alle wichtigen Kriterien eines alternativen und kristallinen Gateoxides: eine hohe relative Dielektrizitätszahl, perfekte Gitteranpassung an das $\text{Si}(001)$ -Substrat und eine ausgeprägt Bandlücke. Zusätzlich wurde bereits gezeigt, dass das Mischoxid eine scharfe Grenzschicht zum Silizium bildet [68].

Sowohl an Schichten aus BaTiO_3 und SrTiO_3 als auch an Schichten aus Ba-/Sr-Mischoxid sind bereits umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden [81, 84, 82, 72, 68, 69, 73, 85]. In den meisten Fällen wurden die untersuchten Schichten dabei bei erhöhten Temperaturen gewachsen. Es wird beschrieben, dass das Wachstum mit der Bildung einer Schicht aus Erdalkalisilizid startet, die sowohl für das epitaktische Wachstum als auch zur Stabilisierung der Grenzschicht notwendig ist [69, 73, 85]. Diese Erdalkalisilizidschicht wird als stabile chemische Spezies dargestellt, die unempfindlich gegenüber der nachfolgenden Oxidation ist. Dieses Wachstumsmodell wird in Kapitel 4 ausführlicher besprochen.

Diese Annahmen wurden in jüngster Zeit durch theoretische Studien der atomaren Struktur der Si/SrTiO_3 - und Si/Sr -Grenzschicht in Frage gestellt [28, 4]. Diese Studien zeigen, dass die favorisierte Struktur für die Grenzschicht zwischen Si und Oxid atomar scharf ist und sich auf die oberste Siliziumlage und eine Lage Strontiumoxid beschränkt. Es wurden jedoch keine Konfigurationen gefunden, die der Koordination von Silizid oder Silikat ähneln. Bis zu 1,5 Monolagen Sauerstoff sind in der Grenzschicht lokalisiert. Ein

Teil des Sauerstoffs bildet ausschließlich Si-O-Bindungen, wogegen der übrige Sauerstoff in Sr-O-Si-Bindungen koordiniert ist.

Bei dem in dieser Arbeit entwickelten Wachstumsverfahren werden die $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten bei Raumtemperatur auf der Si(001)-Oberfläche gewachsen. Dafür wird zunächst eine Zwischenschicht von etwa einer Monolage Strontium oder Barium bei Temperaturen von 650-800°C auf die Oberfläche aufgebracht. Die Untersuchungen in Kapitel 6 ergänzen die bisherigen Studien von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ auf Si(001) durch eine Kombination aus strukturellen Informationen durch die Elektronenbeugung (LEED) und Informationen über die elektronische Struktur durch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS). Dadurch war es möglich, die optimalen Wachstumsbedingungen zu bestimmen und kristalline, gitterangepasste $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten von wenigen Monolagen bis zu Dicken von über 15 nm auf der Si(001)-Oberfläche zu wachsen. Zusätzlich ließen sich die chemischen Spezies und die Sauerstoffkonzentration in der Grenzschicht ermitteln. Die XPS- und EELS-Untersuchungen erlaubten die Bestimmung der Bandlücken und der Valenz- und Leitungsbandabstände zwischen Oxid und Silizium. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Berechnungen aus [28] überein, zumal unter den verwendeten Wachstumsbedingungen kein Silizid nachgewiesen werden konnte. Ein weiteres interessantes Ergebnis ist die Anpassung der Valenz- und Leitungsbandabstände durch unterschiedliche Zwischenschichten aus Strontium oder Barium [73, 28].

Elektrische Messungen an MOS-Strukturen mit alternativen Gateoxiden liegen vor allem für amorphe Materialien wie HfO_2 oder ZrO_2 vor [45, 116, 117]. Erste C-V-/I-V-Kurven von MOS-Strukturen mit BaTiO_3 und SrTiO_3 als Gateisolator und einer dünnen SrO- oder $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schicht als Pufferschicht finden sich in einigen Arbeiten der McKee-Gruppe [68, 69]. Elektrische Messungen an MOS-Strukturen, die als Gateisolator reine SrO-, BaO- oder $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten verwenden, existieren dagegen nicht in der Literatur. Kapitel 8 zeigt die Ergebnisse der ersten Versuche, MOS-Strukturen mit diesen Oxiden aufzubauen und sie außerhalb des Vakuums zu vermessen. Die gemessene relativen Dielektrizitätszahl für $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ entspricht in etwa den Erwartungen.

Zusätzlich zu den bisher besprochenen sehr anwendungsbezogenen Eigenschaften bietet das System $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ auf Si(001) noch weitere interessante Aspekte, die sich vor allem durch hohe kristalline Qualität der gewachsenen Schichten ergeben. Denn das epitaktische Wachstum dünner isolierender Schichten von hoher kristalliner Qualität ist nur für einige wenige Systeme möglich, bei denen die Gitterkonstante des Isolators nur geringfügig von der des Substrates abweicht, wie z.B. bei der Kombination von NaCl und Ge(100) [97, 65, 29] oder Al_2O_3 auf NiAl(111)[49]. Hier zeigen sich wieder die Vorteile der Mischbarkeit von SrO und BaO zu $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ und die damit verbundene Anpassung der Gitterkonstante an die des Siliziumsubstrates.

Neben dem eigentlichen Wachstum kristalliner Oxidschichten ist die Strukturierung dieser Schichten ein wichtiger Aspekt für die Nanoelektronik in der Größenordnung von einigen Nanometern, z.B. zur Herstellung sehr dünner Drähte. Selbstorganisation bietet eine gute Möglichkeit zur Strukturierung auf der Nanometerskala, z.B. lassen sich durch die sog. Dekoration von atomaren Stufen metallische Drähte entlang der Stufenkanten wachsen. Aus diesem Grund wurden Versuche unternommen, in Isolatorschichten regelmäßige Anordnungen von Stufen zu erzeugen. Durch das Wachstum von NaCl-Schichten

auf fehlgeneigten Ge(001)-Substraten, die zuvor mit Silizium bedeckt wurden, konnte gezeigt werden, dass die Erzeugung von Nachbildungen der Substratmorphologie in Isolatorfilmen möglich ist [107, 106]. Ein weiteres Beispiel dafür ist die Modulation der NaCl-Schicht durch Natriumketten auf der Ge(001)-Oberfläche [22]. Für die Si(111)-Oberfläche existieren ähnliche Konzepte, wie das Wachstum von CaF₂-Schichten auf fehlgeneigten Si(111)-Oberflächen [122]. Das Wachstum von MgO-Schichten auf fehlgeneigten Ag(1,1,19)-Substraten hat gezeigt, dass MgO, bedingt durch seine Steifigkeit, oberhalb einer bestimmten kritischen Stufendichte nicht mehr vollständig der Struktur des Substrates folgt [59].

Eine weitere Möglichkeit zur Strukturierung bieten Defekte auf der Oberfläche des Isolators, z.B. Oberflächen-Farbzentren. Diese Defekte sind chemisch aktiv, eine Tatsache, die sie besonders interessant für die Haftung metallischer Strukturen auf dem Isolator macht. Oberflächen-Farbzentren (F_S) können, z.B. auf MgO, durch Elektronenbeschuss [58] oder durch Tempern bei hohen Temperaturen erzeugt werden [127]. Dies führte jedoch nicht zu geordneten Strukturen, wie es von der Dekoration von Stufen zu erwarten ist.

In Kapitel 7 wird die Erzeugung einer regelmäßig gestuften Ba_{0.7}Sr_{0.3}O -Oberfläche durch das Wachstum auf einem fehlgeneigten Si(001)4°[110]-Substrat vorgestellt. Alle wichtigen Messungen in diesem Kapitel basieren auf der Analyse hochauflösender Beugungsprofilen, die durch Beugung mit niederenergetischen Elektronen gemessen wurden (SPA-LEED). Zusätzliche Rauigkeitsuntersuchungen ergeben, dass die vertikale Rauigkeit der Ba_{0.7}Sr_{0.3}O -Schichten bei etwa einer Monolage liegt. Dieses System bietet also die Möglichkeit, isolierende Schichten geringer Rauigkeit nicht nur auf ebenen, sondern auch auf fehlgeneigten Substraten zu wachsen, um eine regelmäßig gestufte Isolatoroberfläche zu erhalten. Dies eröffnet neue Möglichkeiten für zukünftige Bauteile der Nanoelektronik, wie das Wachstum von dünnen metallischen Drähten durch Selbstorganisation.

Die vorliegende Arbeit ist in vier Teile unterteilt: Im ersten Teil bestehend aus Kapitel 2 und 3 erfolgt eine Beschreibung der experimentellen Methoden und der dazu benötigten Grundlagen. Kapitel 4 befasst sich näher mit den einzelnen Komponenten des Ba_{0.7}Sr_{0.3}O -Wachstums und ihren Eigenschaften, z.B. mit dem Si(001)-Substrat, mit den Metallen Barium und Strontium und den Oxiden der beiden Metalle. Die aufwendige Technik, die zur Präparation der Ba_{0.7}Sr_{0.3}O -Schichten notwendig ist, wird in Kapitel 5 genauer beschrieben. Darauf folgt der Ergebnisteil mit den Untersuchungen zum Wachstum und der Grenzschicht in Kapitel 6, zur Morphologie der Ba_{0.7}Sr_{0.3}O -Schichten auf ebenen und fehlgeneigten Siliziumsubstraten in Kapitel 7 und der elektrischen Charakterisierung der MOS-Dioden in Kapitel 8.

2 Das UHV-System

Um die Ergebnisse dieser Arbeit besser einordnen zu können, soll in diesem Kapitel der experimentelle Aufbau kurz skizziert werden. Mit Ausnahme der Messungen an den MOS-Strukturen in Kapitel 8 fanden alle Experimente und die gesamte Präparation im Ultra-Hoch-Vakuum statt (UHV). Es wird deshalb ein kurzer Überblick über den Aufbau des Vakuumsystems und über die zur Verfügung stehenden Analysemethoden gegeben. Die wichtigsten Analysemethoden sind XPS (Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlung), EELS (Elektronenenergieverlustspektroskopie) und SPA-LEED (hochauflösende Elektronenbeugung mit niederenergetischen Elektronen). Die Methode UPS (Photoelektronenspektroskopie mit UV-Licht) stand ebenfalls zur Verfügung, kam in dieser Arbeit aber praktisch nicht zum Einsatz. Zusätzlich werden der Aufbau und die Funktionsweise des Probenhalters beschrieben.

2.1 Die LH 3DARES Apparatur

Die experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit sind an der von der Firma *Leybold-Heraeus* konzipierten und gebauten LH 3DARES Edelstahl-Apparatur gemessen worden. Die Apparatur ist im Laufe der Jahre mehrfach durch Umbauten an die Bedürfnisse der aktuellen Untersuchungen angepasst worden. Die UHV-Kammer ist innen komplett mit μ -Metall (hochpermeable weichmagnetische Legierung) ausgekleidet, um einen Einfluss durch äußere Magnetfelder zu vermeiden.

Bedingt durch die zur Verfügung stehenden Analyse- und Präparationsmethoden wird ein relativ aufwendiges Pumpensystem benötigt (4 Vorpumpen, 4 Turbomolekularpumpen, 1 Ionengetterpumpe, 1 Titan-Sublimator). Der Hauptrezipient wird dabei durch eine 180 l/s Turbomolekularpumpe (Typ Pfeiffer TPU 180-H) und eine Drehschieberpumpe ($16\text{m}^3/\text{h}$) (sog. *A-Zweig*) gepumpt. Die Saugleistung wird zusätzlich durch eine 270 l/s Ionengetterpumpe mit einem davor geschalteten Titan-Sublimator (Perkin-Elmer, 1200 l/s bei LN_2 Kühlung) erhöht. Die Kombination aus einer Drehschieberpumpe ($4\text{m}^3/\text{h}$) und einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TPU 060) bildet die zweite Pumpstufe für eine differentiell gepumpte UV-Gasentladungslampe und die Lineardurchführung eines schleusbaren Verdampfers (*B-Zweig*). Die erste Pumpstufe der Gasentladungslampe und des schleusbaren Verdampfers wird ebenfalls mittels einer Drehschieberpumpe ($4\text{m}^3/\text{h}$) gepumpt (*C-Zweig*).

Das aufwendige Probentransfersystem erlaubt es, Proben ohne erneutes Ausheizen in den Hauptrezipienten ein- und auszuschleusen (siehe Abschnitt 2.2). Es besteht aus zwei Schleusenammern, einer Hochvakuum- und einer Ultra-Hochvakuumschleusenammer. Jede der beiden Schleusenammern wird durch eine eigene Turbomolekularpumpe evakuiert, die beide an einer gemeinsamen Drehschieberpumpe ($4\text{m}^3/\text{h}$) angeschlossen sind (*D-Zweig*). Die Hochvakuumschleusenammer stellt die erste Schleusenstufe dar und wird durch eine Turbomolekularpumpe vom Typ LH Turbovac-50 gepumpt. Die zweite

Schleusenstufe, die UHV-Schleusenkammer, wird durch eine vergleichsweise leistungsstarke Turbopumpe vom Typ Pfeiffer TPU 180-H gepumpt, da in dieser Stufe zusätzlich ein vertikal eingebauter Gold-Verdampfer zur Verfügung steht. Durch den vertikalen Einbau ist es möglich, das Gold im Tiegel in die Schmelze zu bringen. Dies ist notwendig, um Deckschichten von mehreren hundert Nanometern mit sehr hohen Raten zu wachsen, wie es zum Aufbau der MOS-Strukturen nötig ist (siehe Kapitel 8).

Für die Vordruckmessung und -überwachung werden Pirani-Manometer verwendet, wogegen die Messung des Ultrahochvakuums im *A*-Zweig mittels eines Extractor-Ionisations-Manometers erfolgt. In der UHV-Schleusenkammer und im *B*-Zweig wird der Druck durch ein Ionisations-Manometer vom Typ Bayard-Alpert gemessen. In der ersten Schleusenstufe, der Hochvakuumkammer, wird der Druck durch eine Kaltkathode ermittelt.

Nach 72-stündigem Ausheizen bei einer Temperatur von 180°C und Ausgasen aller Filamente und Verdampfer bei 100°C Kammertemperatur kann bei Raumtemperatur ein Enddruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht werden. Durch den Einsatz des Titan-Sublimators verbessert sich der Druck innerhalb von ca. einer Woche auf $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Der *B*-Zweig mit dem schleusbaren Verdampfer und die UHV-Schleusenkammer lassen sich separat ausheizen, hier wird nach Ausheizen und Ausgasen der Filamente und Verdampfer ein Druck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Die erste Schleusenstufe wird nach Einsetzen einer neuen Probe auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert.

Die Analysekomponenten sind entsprechend der Probenpräparation in mehreren Ebenen angeordnet. In der Einschleuseebene stehen Filamente zur Beleuchtung und zum Beschuss der Probe mit Elektronen zur Verfügung. Hier befindet sich ebenfalls das Plattenventil, durch das der schleusbare Verdampfer mittels Lineardurchführung in die Kammer gefahren werden kann. In der Ebene darüber sind die Röntgenquelle und das Spektrometer der XPS-Apparatur angeordnet (siehe Abschnitt 2.4).

In der unteren Halbebene befinden sich die UV-Gasentladungslampe für UPS-Experimente und eine Elektronenkanone für EELS-Messungen (siehe 2.5). Der Halbkugelanalysator in dieser Ebene wird für beide Experimente verwendet. Zusätzlich ist in dieser Messebene ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QME 112) zur chemischen Kontrolle des druckbestimmenden Restgases montiert.

In der obersten Ebene steht eine SPA-LEED-Apparatur (Omicron NG SPA) zur Kontrolle und Bestimmung der Morphologie der Probenoberfläche zur Verfügung (siehe Abschnitt 2.3). Zusätzlich ist in dieser Ebene der Strontium-/Bariumverdampfer für die Koepitaxie montiert (siehe Abschnitt 5.1). Um ein Bedampfen der inneren Komponenten der SPA-LEED-Apparatur zu vermeiden, lässt sich diese durch einen sog. *Shutter* verschließen.

2.2 Der Probenhalter

Um die Si-Proben ohne erneutes Ausheizen der UHV-Apparatur wechseln zu können, lassen sich die Proben in die LH 3DARES-Apparatur einschleusen. Dabei handelt es sich um eine Weiterentwicklung des von der Firma *Leybold-Heraeus* kommerziell vertriebenen Probenhalters [66]. Eine schematische Zeichnung ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Eine Besonderheit dieses Probenhalters ist die Tatsache, dass sechs Probenkontakte (2 Kristallkontakte, 2 Filamentkontakte und 2 Ni/Ni-Cr Thermoelementkontakte)

te) beim Schleusvorgang übergeben werden können. Die Si-Probe hat eine Grundfläche von $16 \times 16 \text{ mm}^2$ und eine mittlere Dicke von 0.5 mm. Die Probe liegt links und rechts auf Titan-Klötzchen auf und wird mittels Mo-Klemmen gehalten und elektrisch kontaktiert. Durch zusätzliche Abstandhalter, sog. *Spacer*, aus hochdotiertem Silizium zwischen der Probe und den Mo-Klemmen und den Titan-Klötzchen kann eine gleichmäßige Erwärmung der Probe mittels Stromdurchgang über die gesamte Fläche erreicht werden. Unterhalb der Probe ist ein 30 Watt Filament befestigt, so dass der Kristall zusätzlich durch Strahlung oder auch Elektronenstoß geheizt werden kann. Zwei weitere Kontakte, die sich unten am Probenhalter befinden, dienen zur Übergabe der Thermospannung der Probenoberfläche bezüglich eines Referenzpunktes bei Raumtemperatur (25°C). Dabei werden die beiden Enden der 0.1 mm dicken Ni- und Ni-Cr-Drähte auf ein Mo-Blech gepunktet, welches auf die Si-Probe aufgeklemt wird. Die Messungen in dieser Arbeit wurden größtenteils ohne Thermoelement durchgeführt, da dies einen schnelleren Probenwechsel zulässt und die nutzbare Kristalloberfläche deutlich größer ist. In diesem Fall wurde die Temperatur mit einem Infrarotpyrometer der Firma Impac gemessen. Sämtliche Kontakte sind durch Macor-Elemente gegeneinander isoliert. Die

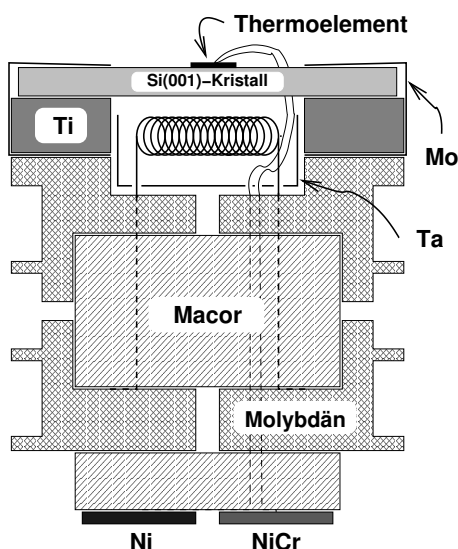


Abbildung 2.1:

Querschnitt durch den in der Apparatur LH 3DARES verwendeten Probenhalter. Der Durchmesser beträgt ca. 16 mm und die Höhe 18 mm. Gestrichelte Linien deuten auf einen Verlauf der elektrischen Zuführungen im Inneren des Halters hin [66].

zwei Filament- und die beiden Probenkontakte dienen gleichzeitig zur Aufnahme und Lagerung des Probenhalters beim Schleusen auf den Manipulatorkopf. Das Probenklötzchen besteht aus Molybdän und die Gleitschienen des Manipulators aus *CuBe*, welche wiederum an Fingern aus Panbronze befestigt sind. Diese Materialkombination soll eine Kaltverschweißung verhindern. Die Probe kann durch Kühlung mit LN_2 auf knapp -170°C ($\sim 100 \text{ K}$) heruntergekühlt werden. Für Ausheilvorgänge der Morphologie der Oberfläche oder zum *Flashen* kann die Probe durch die Kombination der Strahlungsheizung und der Heizung mittels Stromdurchgang bis auf Temperaturen über 1200°C geheizt werden.

2.3 SPA-LEED

Abweichend vom optischen LEED erfolgt der Elektronennachweis beim SPA-LEED nicht über einen Leuchtschirm, sondern über ein Channeltron. Dabei werden die zurückgestreu-

ten Elektronen mit Hilfe einer elektrostatischen Ablenkeinheit in Form eines Oktopols auf den Eintrittsspalt des Channeltrons abgebildet. Zusätzlich verfügt das Omicron SPA-LEED über einen Leuchtschirm, mit dem ein Teil des Beugungsbildes auf herkömmliche Weise abgebildet werden kann. In Abb. 2.2 ist der Aufbau der SPA-LEED-Apparatur skizziert. Aufgrund der Geometrie des Probenhalters befindet sich die Oberfläche des Kris-

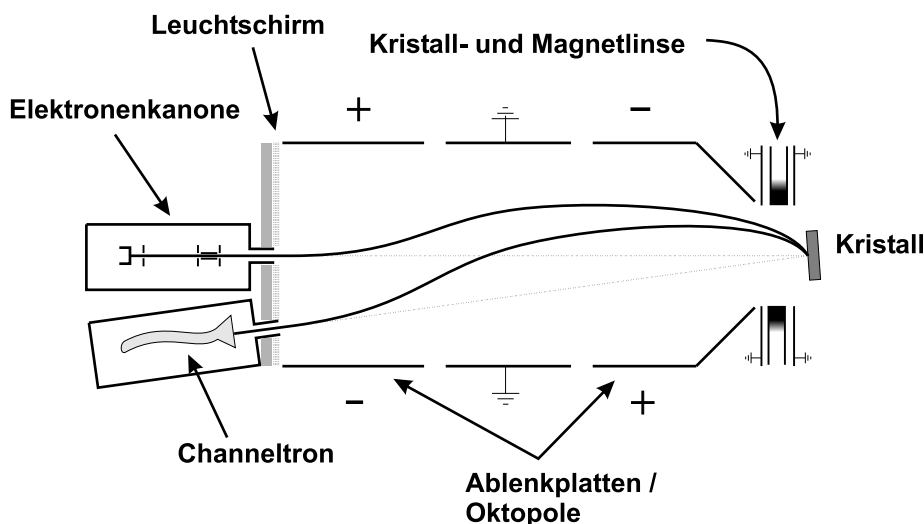


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der SPA-LEED Apparatur

talls mit 25 mm relativ weit entfernt von der vordersten Kristalllinse des SPA-LEED's. Dies kann (teilweise) durch eine Änderung des Spannungsverhältnisses an den Oktopollplatten kompensiert werden. Der Winkel des Elektronenstrahls zur Oberflächennormalen beträgt $3,5^\circ$. Die Elektronenenergien können von 0-1000 eV variiert werden. Der Fokus des Elektronenstrahls auf der Oberfläche beträgt etwa 1 mm und die Transferweite des Instrumentes etwa 2000 \AA .

2.4 XPS

Die verwendete Röntgenröhre (LH RQ 20/63) kann wahlweise mit einer Mg- oder Al-Anode betrieben werden. Die Verwendung der Mg-Anode führt zu Mg $K\alpha$ -Strahlung mit einer Energie von 1253.6 eV (0,7 eV Linienbreite). Die Al-Anode erzeugt Al $K\alpha$ -Strahlung mit einer Energie von 1486.6 eV (0,85 eV Linienbreite). Die Röntgenröhre wird typischerweise bei einer Leistung von 320 W (10 kV, 32 mA) betrieben. Um die beim Röntgenbetrieb entstehende Wärme und eine damit verbundene Druckverschlechterung zu vermeiden, wird die XPS-Röhre mit Wasser gekühlt und zusätzlich über einen Bypass zum Titan-Sublimator differentiell gepumpt. In einem Winkel von 50° bezüglich der Röntgenröhre befindet sich ein Halbkugelanalysator (LH EA10/100, Radius 100 mm) zur Energieauflösung. Der ursprünglich verwendete Sekundärelektronen-Vervielfacher zum Nachweis der Photoelektronen wurde durch ein Channeltron (Typ Dr.Sjuts Optotechnik KBL 25RS) ersetzt. Das Channeltron arbeitet im Pulsbetrieb.

Der ausgeleuchtete Bereich auf der Probe lässt sich durch Verändern der Position und Detektion einer charakteristischen Kristallemission zu 5 mm^2 abschätzen [106]. Die Spektren der Photoelektronen sind alle in Normalenemissionsrichtung im CAE-Modus (Constant Analyzer Energy) aufgenommen. Die Analysator-Transmissionsenergie, die sog. Passenergie, variiert dabei zwischen 20 eV und 150 eV, wobei $E_{Pass} = 20 \text{ eV}$ eine hohe Auflösung, aber niedrige Intensität und $E_{Pass} = 150 \text{ eV}$ hohe Intensität, aber eine schlechte Auflösung bedeutet.

Als Blende ist eine Schlitzöffnung von 20 mm Länge und 2 mm Breite fest eingebaut. Das relative Auflösungsvermögen des XPS-Analysators (100 mm Radius) liegt damit bei 0,01.

2.5 UPS und EELS

Die Elektronenkanone für EELS-Messungen verfügt über eine BaO-Kathode mit sehr niedriger Austrittsarbeit, die bei Temperaturen von 1050-1100 K arbeitet. Bei entsprechenden Einstellungen kann damit ein Auflösungsvermögen von unter 100 meV erreicht werden. Der auf die Probe fokussierbare Elektronenstrahl kann dabei in seiner Energie zwischen 0 eV und 5000 eV variiert werden. Bei den Messungen zur Bestimmung der Bandlücke wurde allerdings nur mit einer Primärenergie von etwa 100eV gearbeitet (siehe Kapitel 6). Der Einfallswinkel der Elektronen bei den EELS-Experimenten beträgt 30° relativ zur Oberflächennormalen des Kristalls. Die Passenergien liegen bei EELS-Messungen typischer Weise im Bereich von 5-20 eV.

Für UPS Messungen steht die zweistufig differentiell gepumpte Anregungsquelle (LH UVS 10/35) zur Verfügung, die mit Helium betrieben wird. In Abhängigkeit vom Helium Partialdruck kann wahlweise mit HeI- oder HeII-Strahlung gearbeitet werden (Hauptlinien bei 21.22 eV, bzw. bei 40.82 eV). Zusätzlich kann noch zwischen polarisierter oder unpolarisierter Strahlung gewählt werden. Der Einfallswinkel der Strahlung beträgt 50° bezüglich der Oberflächennormalen. Die Passenergien liegen bei Experimenten mit HeI-Strahlung ebenfalls im Bereich von 5-20 eV.

Für den Nachweis der ausgelösten Photoelektronen bei UPS-Messungen bzw. der elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen bei EELS-Messungen wird ein Halbkugelanalysator (LH GEA 21) benutzt. Dieser befindet sich innerhalb des Rezipienten und kann im Azimuth- und Polar-Winkel bezüglich der Probenoberfläche für winkelaufgelöste Messungen justiert werden. Auch hier erfolgt der Elektronennachweis mittels eines Channeltrons im Pulsbetrieb.

3 Die experimentellen Methoden

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoemissionsspektroskopie wird der Festkörper mit Licht bestimmter Energie bestrahlt und das Energiespektrum der dabei erzeugten Photoelektronen aufgenommen. Zur Untersuchung der Valenzbandstruktur eignet sich die Verwendung von UV-Licht mit einer Energie von wenigen 10 eV (UPS für **U**ltraviolet **P**hotoelectron **S**pectroscopy). Wird dagegen zur Anregung Röntgenlicht mit einer Energie im keV Bereich benutzt, so ist die Spektroskopie von kernnahen Rumpfniveaus möglich (XPS für **X**-Ray **P**hotoemission **S**pectroscopy). Die Röntgenphotoemissionsspektroskopie ist eine der zentralen Methoden in dieser Arbeit, deshalb wird darauf im Folgenden etwas detaillierter eingegangen. Die Photoemissionsspektroskopie mit UV-Licht kam in dieser Arbeit praktisch nicht zum Einsatz. Auf eine Beschreibung, die über den elementaren Anregungsprozess hinausgeht, wird deshalb verzichtet. Im Folgenden soll das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie ausgehend von einem einfachen Modell erläutert werden.

Die Photoelektronenspektroskopie ist zunächst ein einfacher Prozess. Ein Photon dringt mit der Energie $\hbar\omega$ in die Oberfläche ein und wird idealer Weise von einem Elektron mit der Bindungsenergie E_b absorbiert. Dieses Elektron emittiert aus dem Festkörper mit der kinetischen Energie $(\hbar\omega - E_b - \Phi)$, wobei Φ die Austrittsarbeit des Festkörpers ist. In diesem Modell entspricht die Energieverteilung der photoemittierten Elektronen der Energieverteilung der elektronischen Zustände in der Festkörperoberfläche, verschoben um den Betrag $\hbar\omega$.

Obwohl dieses Modell einfach ist, zeigt es doch, welche Möglichkeiten z.B. XPS als Innerschalenspektroskopie bietet. Da die inneren Schalen oder *Core Levels* der unterschiedlichen Elemente charakteristische Energien haben, können anhand der Photoemissionen im XPS-Spektrum die verschiedenen Elemente identifiziert werden. Ein XPS-Spektrum bietet nicht nur die Informationen, welche Elemente sich auf der untersuchten Oberfläche befinden, sondern auch, in welchen Mengenverhältnissen sie vorliegen. Eine solche quantitative Analyse eines XPS-Spektrums wird in Abschnitt 3.1.4.3 genauer besprochen. Informationen z.B. über „exakte“ Peakpositionen können nützlich sein, um Aussagen über die chemische Umgebung der Elemente bei Verschiebungen dieser Peaks zu machen. Die Röntgenphotoemissionsspektroskopie oder XPS trägt deshalb auch den alternativen Namen ESCA für „**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis“.

3.1.1 Der Anregungsprozess

Der Anregungsprozess kann in der Ein-Teilchen-Näherung beschrieben werden. Vielteilchenprozesse wie Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon- oder Elektron-Plasmon Wechselwirkungen führen zur Erzeugung von Sekundärelektronen, die als Untergrundsignal im Photoelektronenspektrum sichtbar werden. Die Wechselwirkung mit elektromagnetischer

Strahlung wird über den Störoperator \mathbf{H}' beschrieben und führt zur Dipolnäherung. Der Hamilton-Operator \mathbf{H}_0 des ungestörten Systems hat mit $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ als Impulsoperator und $V(\vec{r})$ als Kristallpotential folgendes Aussehen:

$$\mathbf{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \quad (3.1)$$

Der Übergang in ein durch elektromagnetische Strahlung gestörtes System wird durch die Transformation $\mathbf{p} \mapsto \mathbf{p} - e\vec{A}$ (\vec{A} : Vektorpotential, e : Elektronenladung) beschrieben. Werden Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\vec{A}^2)$ vernachlässigt, hat der Hamiltonoperator Gl. 3.1 nach der Transformation folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}' \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}) - \frac{e}{2m_e}(\mathbf{p}\vec{A} + \vec{A}\mathbf{p}) \end{aligned}$$

Allgemein wird $\mathbf{p}\vec{A} = i\hbar\nabla\vec{A} = 0$ gesetzt (*Coulomb-Eichung*). Zwar mag das Vektorfeld \vec{A} an der Oberfläche räumlich variieren, doch solche Effekte sind klein, wenn die Frequenz der Photonen um vieles größer ist als die Plasmonenfrequenz des Festkörpers [126]. Diese Situation ist bei der Röntgenphotoemissionsspektroskopie sicherlich gegeben. Mit der Coulomb-Eichung hat der Störoperator \mathbf{H}' jetzt folgende Form:

$$\mathbf{H}' = -\frac{e}{2m_e}\vec{A}\mathbf{p} \quad (3.2)$$

Für das einfallende Röntgenlicht wird eine elektromagnetische Welle der Form $\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{\epsilon}(\lambda)A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} \pm \omega t)}$ angenommen ($\vec{\epsilon}(\lambda)$: Einheitsvektor der Polarisationsrichtung). Mit diesem Vektorfeld \vec{A} lässt sich Gl. 3.2 in die allgemeine Form bringen,

$$\mathbf{H}'(\mathbf{t}) = \mathcal{H}' e^{\pm i\omega t}, \quad \mathcal{H}' = -\frac{eA_0}{2m_e}\vec{\epsilon}(\lambda) e^{i\vec{k}\vec{r}}\mathbf{p} \quad (3.3)$$

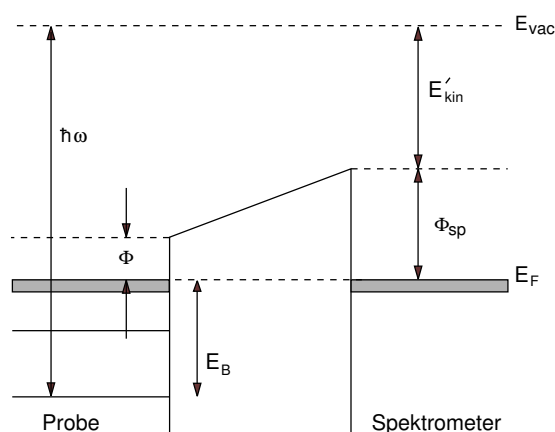
wobei \mathcal{H}' dem zeitunabhängigen Anteil des Störoperators entspricht. Ist die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes sehr viel größer als der Atomradius $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|} \gg R = 10^{-10} m$, dann ist der Exponent der ebenen Welle im gesamten Ausdehnungsbereich der elektronischen Zustandswellenfunktion sehr klein $\vec{k}\vec{r} \leq |\vec{k}||\vec{r}| \leq \frac{2\pi R}{\lambda} \approx 2\pi 10^{-3}$ [112]. In diesem Fall kann statt der Exponentialfunktion nur der erste Entwicklungsterm verwendet werden, die sog. *Dipolnäherung*:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\vec{r} - (\vec{k}\vec{r})^2 + \dots$$

Mit dieser Näherung wird das Matrixelement $\langle f|\mathcal{H}'|i\rangle$ ohne konstante Faktoren zu:

$$\langle f|\nabla|i\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle f|\mathbf{p}|i\rangle \quad (3.4)$$

Bei der Röntgenphotoemissionsspektroskopie sind die oben gemachten Annahmen gültig und der Fehler liegt unter diesen Umständen bei $\sim 2\%$ [126].

**Abbildung 3.1:**

Energieschema für den Photoemissionsprozess unter Berücksichtigung eines Kontaktpotentials zwischen einer metallischen Probe und dem Analytator.

Jetzt ergibt sich in erster Näherung zeitabhängiger Störungstheorie die *Übergangsrate* P_{fi} , $f \neq i$ (Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit) durch *Fermis goldene Regel*:

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega) \quad (3.5)$$

$|i\rangle$ und $|f\rangle$ stellen dabei den Anfangs- und Endzustand dar, E_i und E_f die entsprechenden Energieniveaus. Die in Gl. 3.5 stehende δ -Funktion drückt offensichtlich einen Energieerhaltungssatz aus. So ist z.B. induzierte Absorption und Emission eines Atoms nur dann möglich, wenn das eingestrahelte Licht exakt die Frequenz besitzt, welche der Energiedifferenz des End- und Anfangszustandes entspricht. Für die Anregung der Elektronen in den Valenzbändern wird deshalb ultraviolettes Licht benötigt (UPS). Bei der Anregung von Elektronen in den inneren Schalen gelangt man auf Grund der hohen Bindungsenergien in den Bereich von Röntgenlicht (XPS). Die δ -Funktion in Gl. 3.5 kann unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit Φ (energetischer Abstand zwischen Fermienergie E_F und Vakuumniveau E_{Vac}) wie folgt geschrieben werden:

$$\hbar\omega = E_f - E_i = E_{kin} + \Phi + E_B \quad (3.6)$$

Dabei ist E_B die Bindungsenergie relativ zu E_F und E_{kin} die kinetische Energie des Photoelektrons außerhalb des Festkörpers. Die im Experiment gemessene kinetische Energie ist jedoch nicht E_{kin} , sondern die modifizierte kinetische Energie E'_{kin} . Der Grund dafür ist, dass die kinetische Energie mittels eines Spektrometers gemessen wird, das eine Austrittsarbeit Φ_{Spek} besitzt. Statt mit Gl. 3.6 wird die kinetische Energie dann durch

$$\hbar\omega = E_f - E_i = E'_{kin} + \Phi_{sp} + E_B \quad (3.7)$$

beschrieben [83, 9], dies wird in Abb. 3.1 deutlich.

3.1.2 Diffusion der Elektronen durch den Festkörper

Da für Elektronen die Wahrscheinlichkeit für Wechselwirkungen mit dem Festkörper viel höher ist als für Photonen, liegt die freie Weglänge im Festkörper für Photonen in der Größenordnung von Mikrometern, wogegen sie für Elektronen nur einige Ångström beträgt

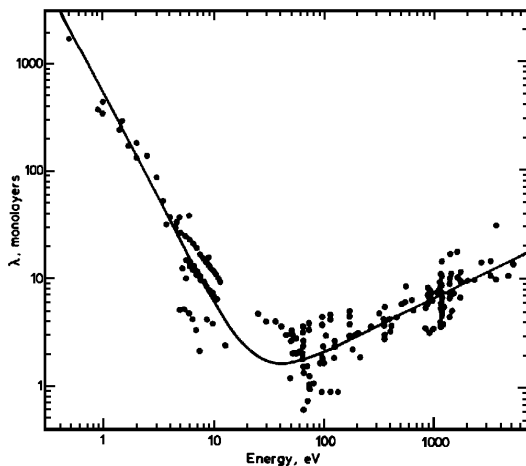


Abbildung 3.2:

Mittlere freie Weglänge λ von Elektronen im Festkörper als Funktion ihrer kinetischen Energie [99]

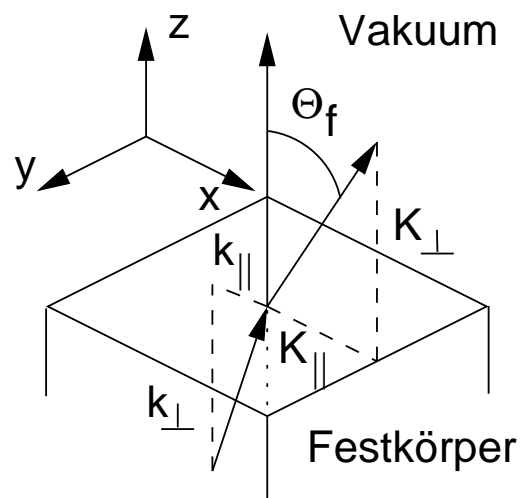
[99]. Obwohl die Ionisation bis in eine Tiefe von einigen Mikrometern stattfindet, verlassen nur Elektronen aus einer Region von einigen Nanometern unterhalb der Oberfläche den Festkörper ohne Energieverlust und erzeugen brauchbare Signale in den Spektren. Elektronen, die Energieverlustprozesse durchlaufen, tragen zum Untergrund der Spektren bei. In Abb. 3.2 ist die freie Weglänge λ von Elektronen in Festkörpern als Funktion ihrer kinetischen Energie dargestellt. In erster Näherung kann dabei das Streuverhalten der Elektronen als materialunabhängig angesehen werden. Im Bereich zwischen 5 eV und 1 keV beträgt die mittlere freie Weglänge nur einige Atomlagen. Je nach Wahl der Photonenenergie kann die Ausdringtiefe der Elektronen auf ein Minimum reduziert werden, so dass nur noch Informationen aus den obersten Lagen detektiert werden.

3.1.3 Übergang der Elektronen in das Vakuum

Wird ein Elektron in einen energetisch über dem Vakuumniveau liegenden Zustand $|f\rangle$ angeregt, muss es die Festkörperoberfläche durchdringen, damit es detektiert werden kann. Dabei wird es durch das Potential an der Festkörperoberfläche von der Normalen weg gebrochen (Abb. 3.3). Aus einem detektierten Impuls \vec{K} kann also nicht ohne weiteres

Abbildung 3.3:

Austritt eines Photoelektrons aus dem Festkörper. Auf Grund des Oberflächenpotentials wird der Impuls $\vec{k}(k_{\parallel}, k_{\perp})$ beim Verlassen des Festkörpers geändert [106].



auf den Impuls \vec{k} im Inneren des Festkörpers geschlossen werden. Nur für die Parallelkomponente des Impulses ist ein Erhaltungssatz aufgrund der lateralen Periodizität der Oberfläche gegeben. Die Parallelkomponente ist bis auf einen reziproken Gittervektor der Oberflächenbrillouinzone \vec{G}_{\parallel} bestimmt:

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel}$$

Ist eine der hochsymmetrischen Kristallrichtungen entlang der Oberflächennormalen orientiert, gilt $\vec{k}_{\parallel} = \vec{K}_{\parallel} = 0$ und die Richtung des emittierten Photoelektrons bleibt beim Durchgang durch die Festkörperoberfläche erhalten. Der Anfangszustand $|i\rangle$ ist in diesem Fall eindeutig mit der Symmetrieachse der Volumenbrillouinzone verknüpft. Deshalb hat die Detektion in Normalenrichtung eine besondere Bedeutung. [106] [66]

3.1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

In einem Röntgenphotoemissionspektrum wird die Anzahl der detektierten Elektronen gegen die Bindungsenergie der Elektronen in einem festen Energieintervall abgetragen. Der Energienullpunkt im Spektrum bezieht sich auf das Fermi-niveau E_F . Dieser Energienullpunkt ist experimentell direkt zugänglich, da bei Photoemissionsexperimenten die zu untersuchende Probe im Allgemeinen ebenso wie der Analysator geerdet ist und beide deshalb auf einem Potential liegen.

Die wohldefinierten Emissionen im Spektrum entsprechen den Elektronen, die ohne Energieverluste den Festkörper verlassen. Elektronen, die Energieverluste erleiden, erhöhen den Untergrund von den eigentlichen Photoemissionen hin zu höheren Bindungsenergien (niedrigeren kinetischen Energien). Dies führt zu dem charakteristischen *Shirley*-

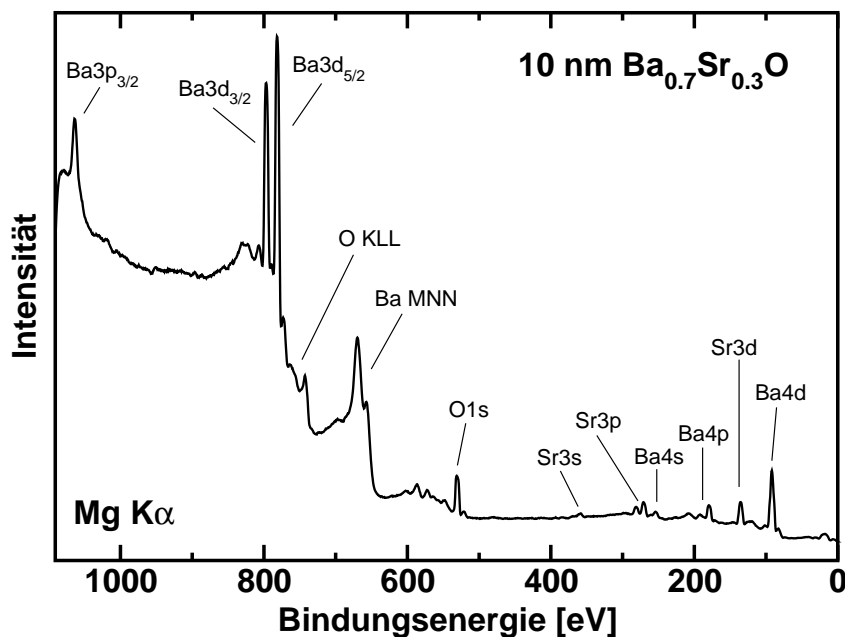


Abbildung 3.4: XPS-Spektrum einer kristallinen Ba_{0.7}Sr_{0.3}O-Schicht.

Untergrund. Der Untergrund ist kontinuierlich, da die Energieverlustprozesse mehrfach und vor allem zufällig auftreten. In Abb. 3.4 ist beispielhaft das Röntgenphotoemissionsspektrum einer kristallinen $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schicht zu sehen, die auf einem $\text{Si}(001)$ -Substrat gewachsen wurde. Das Spektrum wurde mit $Mg K_\alpha$ Röntgenlicht (1253,6 eV Photonenenergie) aufgenommen. Neben der primären Struktur von Barium, Strontium und Sauerstoff, deren Entstehung in Abschnitt 3.1.1 behandelt wurde, sind noch weitere Typen von Emissionen in dem Spektrum zu beobachten, z.B. die Multiplettaufspaltung in eine $\text{Ba}3d_{3/2}$ - und eine $\text{Ba}3d_{5/2}$ -Linie und Auger-Linien sowohl von Barium (Ba MNN) als auch von Sauerstoff (O KLL). Die Entstehung dieser Linien und weiterer wie z.B. sog. *Shake-up* und *Shake-off* Linien und Energieverlustlinien durch Anregung von Plasmonen sollen hier nicht behandelt werden, da sie für das Verständnis dieser Arbeit nicht notwendig sind. Die Entstehungsprozesse können in der entsprechenden Literatur nachgelesen werden [36, 23, 9]. Eine umfassende Sammlung von XPS-Spektren vieler Elemente mit den dazugehörigen Informationen bietet [83].

Einige Emissionlinien wie z.B. die $\text{Ba}3d$ -Linie in Abb. 3.4 sind sehr viel intensiver als andere. Sie haben offensichtlich deutlich höhere Anregungsquerschnitte. Die relative Empfindlichkeit der Röntgenphotoemissionsspektroskopie für die unterschiedlichen Photoemissionen lässt sich an den „Atomic Sensitivity Factors“ ASF [113, 114] ablesen. Die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte sind für $Mg K_\alpha$ Licht relativ zum Wirkungsquerschnitt der $F1s$ -Photoemission mit $\text{ASF}=1$ angegeben; z.B. $\text{Sr}3d=1,05$ und $\text{Ba}3d_{5/2}=6,1$. Valenzniveaus haben allgemein niedrige Wirkungsquerschnitte. Dies hängt mit der hohen Photonenenergie des Röntgenlichts zusammen, die weit oberhalb der Ionisationsschwelle der Valenzniveaus liegt. Für Niveaus mit großen Querschnitten liegt die Ionisationsschwelle dichter an der Photonenenergie des Röntgenlichts. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Abschnitt 3.1.1 diskutiert.

In den folgenden Abschnitten wird genauer auf einige Aspekte der Röntgenphotoemissionsspektroskopie eingegangen, da sie zum besseren Verständnis der Ergebnisse aus Kapitel 6 beitragen. Dazu gehört die Verschiebung von Photoemissionen durch unterschiedliche chemische Umgebungen und die quantitative Analyse der Photoemissionen. Zusätzlich werden kurz mögliche Relaxationsprozesse beschrieben.

3.1.4.1 Relaxationsprozesse

Die bisherigen Betrachtungen des Anregungsprozesses waren eine reine Ein-Elektronen-Näherung, die davon ausgeht, dass die mit Gl. 3.6 bestimmte Bindungsenergie der negativen Bindungsenergie des Festkörperatoms entspricht. Dieses sogenannte *Koopman'sche Theorem* setzt voraus, dass die Wellenfunktionen der anderen Elektronen des Moleküls sich beim Anregungsprozess nicht ändern. Die Anregung erfolgt sehr viel schneller als die darauffolgende Relaxation. Nach Gl. 3.6 ergibt sich so die kinetische Energie des Photoelektrons zu:

$$E_{kin} = \hbar\omega - \Phi - E_b \quad (3.8)$$

Im Allgemeinen wird die Energie des photoemittierten Elektrons größer sein als die auf diese Weise abgeschätzte, da sich das $(N - 1)$ -Teilchensystem nach der Photoionisation des N -Teilchensystems normalerweise noch nicht im Grundzustand befindet. Die

Gleichgewichtsabstände der Atome und Elektronen haben sich beim Übergang von N -Teilchensystem in das $(N - 1)$ -Teilchensystem geändert. Bei einer schnellen Anregung der Elektronen ergibt sich eine größere Bindungsenergie als bei einer langsamen, da keine Anregung in das absolute Potentialminimum des ionisierten Gesamtsystems stattfindet. Bei Molekülen erfolgt dieser Übergang nach dem *Franck-Condon-Prinzip*, das bedeutet bei konstantem Kernabstand. Das System relaxiert erst im Anschluss an den Anregungsprozess in sein Minimum, indem das entstandene Loch mit einem Elektron aus höheren Niveaus aufgefüllt wird und die anderen Energieniveaus durch eine effektiv höhere Bindungsenergie abgesenkt werden. Durch den Übergang des angeregten Moleküls in den Grundzustand wird demzufolge eine Relaxationsenergie frei, die auf das photoemittierte Elektron übertragen wird. Dies kommt der Messung einer geringeren Bindungsenergie gleich. Unter Berücksichtigung dieser intra-atomaren Relaxationsenergie $E_{r,int}$ wird Gl. 3.8 zu:

$$E_{kin} = \hbar\omega - \Phi - E_b + E_{r,int} \quad (3.9)$$

Bei diesem Prozess erfolgt die Anregung relativ langsam im Vergleich zu der Relaxation und kommt deshalb einem *adiabatischen* Anregungsprozess näher als einer Anregung nach *Koopmans Theorem*.

Bei photoemittierenden Atomen, die in einen Festkörper eingebettet sind, tritt ein weiterer Relaxationseffekt auf. Das durch die Photoionisation erzeugte Loch wirkt als lokale positive Ladung und zieht die Gitterelektronen zur Abschirmung an. Diese Abschirmung bewirkt eine Erniedrigung der Gesamtenergie des Systems. Die Energiedifferenz kann wieder auf das photoemittierte Elektron übertragen werden. Die extra-atomare Relaxationsenergie wird mit $E_{r,ext}$ bezeichnet und bewirkt ein Schieben zu höheren Bindungsenergien. Wird sowohl die intra-atomare Relaxationsenergie aus Gl. 3.9 als auch die extra-atomare Relaxationsenergie berücksichtigt, erhält man den folgenden Ausdruck für die kinetische Energie der Photoelektronen:

$$E_{kin} = \hbar\omega - \Phi - E_b + E_{r,int} + E_{r,ext} \quad (3.10)$$

Der extra-atomare Relaxationseffekt oder auch Polarisierungseffekt ist besonders ausgeprägt für stark gebundene Zustände, d.h. für Rumpfniveaustände. Für Valenzzustände fällt der Effekt dagegen relativ schwach aus. Während E_b typischer Weise einige hundert eV beträgt, liegen $E_{r,int}$ und $E_{r,ext}$ in der Größenordnung von einigen eV oder weniger. [36] [126]

3.1.4.2 Chemische Verschiebung

Chemische Verschiebungen können unterschiedliche Ursachen haben: unterschiedliche Oxidationstufen, Unterschiede in der molekularen Umgebung, verschiedene Gitterplätze usw. Die physikalischen Grundlagen für die chemischen Verschiebungen werden durch ein relativ einfaches Modell beschrieben, das „Charge Potential Model“ [100]:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (3.11)$$

E_i ist die Bindungsenergie eines einzelnen Rumpfniveaus des Atoms i , E_i^0 ist die Bindungsenergie des Niveaus ohne Verschiebung, und q_i ist die Ladung des Atoms i . Der

letzte Term in Gl. 3.11 summiert das elektrische Potential aller Gitterbausteine im Kristall oder aller Bindungspartner im Molekül am Ort des Zentralatoms. Wird das Atom als eine Kugel angenommen, auf deren Oberfläche die Valenzladungen q_i gleichmäßig verteilt sind, ist klassisch das Potential innerhalb der Kugel konstant und entspricht q_i/r_v , wobei r_v das Mittel der Valenzorbitalradien ist. Eine Änderung der Ladungsdichte der Valenzelektronen von Δq_i ändert das Potential innerhalb der Kugel um $\Delta q_i/r_v$, woraufhin sich die Bindungsenergien der Rumpfniveaus um diesen Betrag verschieben. Vergrößert sich allerdings bei gegebenen Δq_i der Radius r_v , fällt die chemische Verschiebung geringer aus. Eine Änderung der Ladungsdichte um Δq_i kann z.B. durch das „Abziehen“ von Valenzelektronen durch benachbarte Atome in einer chemischen Verbindung hervorgerufen werden. Auch bei Atomen mit schwacher Wechselwirkung zwischen Rumpfniveaus und Valenzniveaus führt dieses Modell zu guten Ergebnissen. Die chemische Verschiebung nimmt ab, wenn Δq_i konstant bleibt und r_v zunimmt, das heißt für Elemente, die im Periodensystem untereinander stehen. So ist z.B. die Verschiebung der Energieniveaus für GeO_2 kleiner als für SiO_2 .

Zur quantitativen Beschreibung chemischer Verschiebungen kann für q_i die dimensionslose effektive Paulingsche Ladung $q_{p,i}$ eingesetzt werden:

$$q_{p,i} = \frac{q}{e} + \sum_j \phi_{ij} \quad (3.12)$$

$$\text{mit } \phi_{ij} = 1 - \exp[-0,25(\chi_i - \chi_j)^2] \quad ,$$

wobei χ_i und χ_j für die Elektronegativitäten der Bindungspartner stehen. $q_{p,i}$ ist gleich null, wenn dem zentralen Atom i die gleiche Anzahl Elektronen zugeordnet werden kann wie einem freien Atom. q ist die Ladung, welche dem zentralen Atom in einer chemischen Umgebung formal zugeteilt wird, z.B. $q/e = 1$ für eine einfach ionische Verbindung. ϕ_{ij} berechnet sich aus der Differenz der Elektronegativitäten des Zentralatoms i und eines Nachbaratoms j, wobei ϕ_{ij} positiv gesetzt wird, wenn $\chi_j > \chi_i$ gilt. Exakt gültig ist Gl. 3.12 nur für zweiatomige Moleküle, der Fehler für Atome in Kristallen ist jedoch gering. Auch schon im „Charge Potential Model“ wurden einige Vereinfachungen vorgenommen, von denen die Wesentlichste die Vernachlässigung der in Abschnitt 3.1.4.1 besprochenen Relaxationseffekte ist, dem intra-atomaren Relaxationseffekt für das Zentralatom i und dem extra-atomaren Relaxationseffekt für die Nachbaratome j. Der Summenterm in Gl. 3.11 wird für Ionenkristalle *Madelungterm* genannt und kann einen wesentlichen Einfluss auf die chemische Verschiebung haben, sie unter Umständen sogar kompensieren.

Ein gutes Beispiel für chemische Verschiebungen sind die verschiedenen Oxidationsstufen vom Siliziumoxid. Der elektronegravere Sauerstoff zieht die Ladungen vom Siliziumatom ab, d.h. dem zentralen Siliziumatom wird eine niedrigere Paulingsche Ladung $q_{p,i}$ zugeordnet. Nach dem „Charge Potential Model“ verringert sich das Potential in der Kugel um $\Delta q_{p,i}/r_v$ und die Si2p-Energieniveaus verschieben sich um diesen Betrag. Die zunehmende Anzahl von Nachbar-Sauerstoffatomen um das zentrale Siliziumatom führt damit zu einem fortschreitenden Oxidationsgrad. Dabei läuft die Oxidation über Si_2O (Si^+ , $\Delta E_i = 0,9$ eV), SiO (Si^{2+} , $\Delta E_i = 1,6$ eV), Si_2O_3 (Si^{3+} , $\Delta E_i = 2,4$ eV) bis hin zum SiO_2 (Si^{4+} , $\Delta E_i = 3,6$ eV) ab. In einem mit hochauflösender Röntgenphotoelektronenspektroskopie aufgenommenen Spektrum lassen sich die Emissionen der einzel-

nen Oxidationstufen entsprechend ihrer unterschiedlichen Bindungsenergien voneinander trennen.[36, 9]

3.1.4.3 Quantitative Analyse der Photoemissionen

Die Röntgenphotoemissionsspektroskopie bietet nicht nur die Möglichkeit, verschiedene Elemente zu identifizieren, sondern auch über die integrale Intensität ihre Konzentration zu bestimmen. Dabei wird ausgenutzt, dass die gemessene Intensität proportional zur Konzentration der Atome ist [23]. Die Gesamtintensität I_A eines Adsorbates kann dabei geschrieben werden als

$$I_A = N_A f \sigma_A \lambda_A A T, \quad (3.13)$$

wenn N_A dabei die Anzahl der Atome der Sorte A pro cm^3 , f die Photonenstrahldichte der Photonen auf der Kristalloberfläche, $\sigma_A(E_A, \hbar\omega)$ der Wirkungsquerschnitt eines Photons mit der Energie $\hbar\omega$ für den Zustand eines Atoms A, $\lambda_A(E_A)$ die mittlere freie Weglänge eines Elektrons mit der kinetischen Energie E_A (siehe Abb. 3.2), A die Fläche der Probe, die vom Spektrometer erfasst wird und $T(E_A)$ die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers ist. Unter Zuhilfenahme des „Atomic Sensitivity Factors“ (ASF) $K_i \equiv \sigma_i \lambda_i$, $i = A, B$ lässt sich die Konzentration eines Elements B in einem Element A nach Gl. 3.13 folgendermaßen bestimmen [114, 113]:

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{I_B \cdot K_A}{I_A \cdot K_B} \quad (3.14)$$

Für den Fall, dass sich ein Adsorbat A auf einem Substrat S befindet, kommt es zu einem Abschattungseffekt der Substratintensität durch das Adsorbat. Durch richtiges Aufsummieren der Intensitäten erhält man bei *Lage-für-Lage*-Wachstum folgende Intensitätsverläufe I_S und I_A für Substrat S bzw. Adsorbat A:

$$I_S = I_{S,\Theta=0} (1 - \Theta + \Theta X_S) X_S^n \quad (3.15)$$

$$I_A = I_{A,\Theta=1} \left(\frac{1 - X_A^n}{1 - X_A} + \Theta X_A^n \right) \quad (3.16)$$

$I_{S,\Theta=0}$ ist die Intensität des Substrats bei einer Adsorbatbedeckung von $\Theta = 0$ und $I_{A,\Theta=1}$ ist die Intensität des Adsorbates bei einer Bedeckung von einer Lage, d.h. für $\Theta = 1$. Die Anzahl der Adsorbatschichten wird durch n angegeben. X_S beschreibt die Dämpfung der Intensität für Photoelektronen des Substrats und X_A beschreibt wiederum die Dämpfung der Intensität für Photoelektronen des Adsorbats. Die Dämpfungsterme haben folgendes Aussehen:

$$X_S = e^{-\mu_S d}, \quad \mu_S = \frac{1}{\lambda_S}, \quad \lambda_S = f(E_{kin,S})$$

$$X_A = e^{-\mu_A d}, \quad \mu_A = \frac{1}{\lambda_A}, \quad \lambda_A = f(E_{kin,A})$$

Die Dicke einer Adsorbatschicht ist d . Die freien Weglängen der Photoelektronen des Substrats und des Adsorbats werden durch λ_S und λ_A berücksichtigt. Sie sind größtenteils von der kinetischen Energie der Photoelektronen und nicht von dem dämpfenden Material abhängig, wie in Abb. 3.2 zu sehen ist. Eine detaillierte Beschreibung der quantitativen Analyse durch XPS kann in [98] nachgelesen werden.

3.2 Elektronenbeugung

Beugungsuntersuchungen aller Art bieten sich vor allem für periodische Strukturen an. Bei idealen experimentellen Bedingungen, d.h. bei sogenannter *Fraunhofer*scher Beugungsanordnung ergibt sich das Beugungsbild aus der Fouriertransformation der Beugungsanordnung. Die Auflösung wird dabei durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung beschränkt. Sollen atomare Strukturen aufgelöst werden, bieten sich Elektronen mit einer *De Broglie*-Wellenlänge von einigen Ångström an. Für Untersuchungen der Festkörperoberfläche ist es wichtig, dass nur die obersten Atomlagen zur Beugung beitragen, da andernfalls Volumeninformationen das Messsignal dominieren. Die Eindringtiefe von Elektronen beträgt bei Energien unter 300 eV nur wenige Atomlagen, im Bereich von 50 eV bis 100 eV sogar nur eine Atomlage [36]. Diese Eigenschaft wird bei LEED (**L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) ausgenutzt. In dieser Arbeit wurde eine hochauflösende Variante der Beugung mit langsamen Elektronen SPA-LEED (**S**pot **P**rofile **A**nalysis - **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) verwendet. Mit zusätzlichen elektrischen Linsen ergibt sich hier eine wesentlich verbesserte Winkelauflösung. Dadurch ist es möglich, neben den Reflexorten auch die Profile der Reflexe zu analysieren. Diese Möglichkeit fand vor allem bei den Untersuchungen der Oberflächenmorphologie in Kapitel 7 Verwendung. In diesem Kapitel werden auch Untersuchungen zur Rauigkeit der $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten und zum Wachstum auf fehlgeneigten Siliziumsubstraten gezeigt. Diese beiden Aspekte werden in den Abschnitten 3.2.3 und 3.2.4 kurz besprochen.

Neben dem ersten Artikel zur Beugung langsamer Elektronen von C. Davisson und L.H. Germer [17] soll an dieser Stelle auf die folgende Arbeiten verwiesen werden [6, 41, 32], in denen die Auswertung und Analyse von Beugungsbildern und Beugungsprofilen ausführlich diskutiert wird.

3.2.1 Beugung an zweidimensionalen Strukturen

Das Beugungsbild einer Kristalloberfläche lässt sich nur mit sehr großem Aufwand exakt berechnen, da Mehrfachstreuungsprozesse und das Kristallpotential nicht zu vernachlässigen sind. Besonders zur Berechnung von Streuintensitäten muss im Allgemeinen die Mehrfachstreuung in Form einer IV-Analyse (Reflexintensität in Abhängigkeit von der Elektronenenergie) berücksichtigt werden. Die kinematische Beugungstheorie geht von einer periodischen Anordnung punktförmiger Streuzentren aus, wobei Mehrfachstreuung vernachlässigt und ein Elektron nur einmal an einer Einheitsmasche gestreut wird. Außerdem werden nur elastische Streuprozesse betrachtet, so dass die Beträge der Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Welle gleich sind, d.h. $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$. Die Differenz der beiden Wellenvektoren $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ wird Streuvektor genannt. In der *Fraunhofer*schen Beugungsanordnung werden die Streuwellen im großen Abstand durch eine ebene Welle dargestellt. Ist $\Psi_i = f_i(\vec{k}_0, \vec{k}, \vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$ die Streuwelle der i -ten Einheitsmasche, so ist bei einer periodischen Anordnung gleicher Streuer die Streuwelle der anderen Einheitsmaschen nur um einen Phasenfaktor $\Delta\phi = e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)(\vec{r}_j-\vec{r}_i)}$ verändert, wobei \vec{r}_i und \vec{r}_j die Orte der Einheitsmaschen bestimmen. Bei freier Wahl des Koordinatensystems darf Ψ_i in den

Ursprung verschoben werden, so dass gilt:

$$\Psi_j = \Psi_0 e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k})\vec{r}_j} = \Psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}_j} \quad (3.17)$$

Bei unterschiedlichen Atomen in der Einheitsmasche muss über die verschiedenen Ψ_{0j} innerhalb der Basis summiert werden, wobei j das j -te Atom in der Einheitsmasche charakterisiert. Für die gesamte Intensität der gestreuten Welle folgt:

$$I(\vec{K}, \vec{k}_0) = \left| \sum_j \Psi_j \right|^2 = \left| \sum_j \Psi_{0j} \right|^2 \cdot \left| \sum_i e^{i\vec{K}\vec{r}_i} \right|^2 = |F|^2 |G|^2 \quad (3.18)$$

$|F|^2$ wird als Struktur- oder Formfaktor bezeichnet. F heißt Strukturamplitude und beinhaltet Informationen über das Streuverhalten des Einzelatoms, über Mehrfachstreuung, inelastische Prozesse und über die Positionen der Atome innerhalb der Basis, so dass eine Berechnung äußerst kompliziert ist. Der Formfaktor ist primär von der Elektronenenergie, also \vec{K}_\perp abhängig, wogegen der Gitterfaktor $|G|^2$ von \vec{K}_\parallel abhängt und deshalb die Profile der Beugungsreflexe bestimmt.

Die Gitterpositionen \vec{r}_j lassen sich im einfachsten Fall einer streng periodischen Anordnung durch eine Linearkombination $\vec{r}_j = m_{1j}\vec{a}_1 + m_{2j}\vec{a}_2$ der Basisvektoren \vec{a}_j der Einheitsmasche darstellen, wobei $m_{1j} \in [1, \dots, M_1]$ und $m_{2j} \in [1, \dots, M_2]$ ist. Hieraus lässt sich nach [36] der Gitterfaktor wie folgt berechnen:

$$|G|^2 = \left| \sum_{m_1=1}^{M_1} \sum_{m_2=1}^{M_2} e^{i\vec{K}(m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2)} \right|^2 = \frac{\sin^2(\frac{1}{2}M_1\vec{K}\vec{a}_1)}{\sin^2(\frac{1}{2}\vec{K}\vec{a}_1)} \cdot \frac{\sin^2(\frac{1}{2}M_2\vec{K}\vec{a}_2)}{\sin^2(\frac{1}{2}\vec{K}\vec{a}_2)} \quad (3.19)$$

Die Funktion ist von der Beugung am Strichgitter bekannt. Große Werte von M_1 und M_2 entsprechen großen Bereichen mit streng periodischer Anordnung, dem entsprechend weist $|G|^2$ für diese Werte scharfe Maxima auf. Die Bereiche zwischen den Maxima zeigen dagegen vernachlässigbar geringe Intensitäten. Der Strukturfaktor $|F|^2$ variiert langsamer mit \vec{K} und besitzt keine Nullstellen. Er ist für die Intensität der Beugungsreflexe entscheidend, während der Gitterfaktor $|G|^2$ für Position und Schärfe verantwortlich ist. Die Halbwertsbreite der Beugungsreflexe ist proportional zu der inversen Anzahl der beteiligten Streuatome. Der Gitterfaktor nimmt seinen Maximalwert von $|G|^2 = M_1^2 \cdot M_2^2$ bei den Nullstellen des Nenners an. Hieraus folgen die bekannten *Laue*-Bedingungen:

$$\vec{K}\vec{a}_1 = 2\pi h_1 \quad \text{und} \quad \vec{K}\vec{a}_2 = 2\pi h_2 \quad h_{1,2} \in \mathbf{Z} \quad (3.20)$$

Der Streuvektor kann durch eine Linearkombination der reziproken Gittervektoren \vec{a}_i^* dargestellt werden $\vec{K} = h_1\vec{a}_1^* + h_2\vec{a}_2^*$, wobei $\vec{a}_i\vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$ gilt. Dies sind die üblichen Definitionsgleichungen für ein reziprokes Gitter in zwei Dimensionen. Liegen die reziproken Gittervektoren \vec{a}_i^* und \vec{a}_j^* in einer durch die Einheitsvektoren \vec{a}_i und \vec{a}_j bestimmten Ebene, sind sie eindeutig bestimmt durch:

$$\vec{a}_i^* = 2\pi \frac{\vec{a}_i\vec{a}_j^2 - \vec{a}_j(\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)}{\vec{a}_i^2\vec{a}_j^2 - (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)^2} \quad \text{mit} \quad i, j \in \{1, 2\} \quad \text{und} \quad i \neq j \quad (3.21)$$

Die Anteile des Streuvektors \vec{K} parallel zur Oberfläche \vec{K}_{\parallel} können auf Grund der Periodizität der Oberfläche nur diskrete Werte annehmen. Dagegen können die Anteile senkrecht zur Oberfläche \vec{K}_{\perp} beliebige Werte annehmen, da in dieser Richtung keine Periodizität vorliegt. Eine ideale periodische Oberfläche erzeugt somit einen sogenannten *Stangenwald* aus periodisch angeordneten Gitterstangen. Die Konstruktion des Beugungsbildes kann mit Hilfe der *Ewald-Kugel* erfolgen. In Abb. 3.5 sind die Ewaldkonstruktionen für das SPA-LEED dargestellt. Bei interner Geometrie (links) beträgt der Winkel zwischen Channeltron und Elektronenkanone 7° , bei externer Geometrie (rechts) dagegen 128° . Die Schnittpunkte der *Ewald-Kugel* mit den Gitterstangen geben die Positionen der Reflexe. Der Spiegelreflex der Oberfläche wird als (00)-Reflex bezeichnet und bleibt für alle Elektronenenergien ortsfest. Die übrigen Reflexe wandern bei Vernachlässigung anderer Effekte mit steigender Energie (wachsender *Ewald-Kugel*) auf den (00)-Reflex zu.

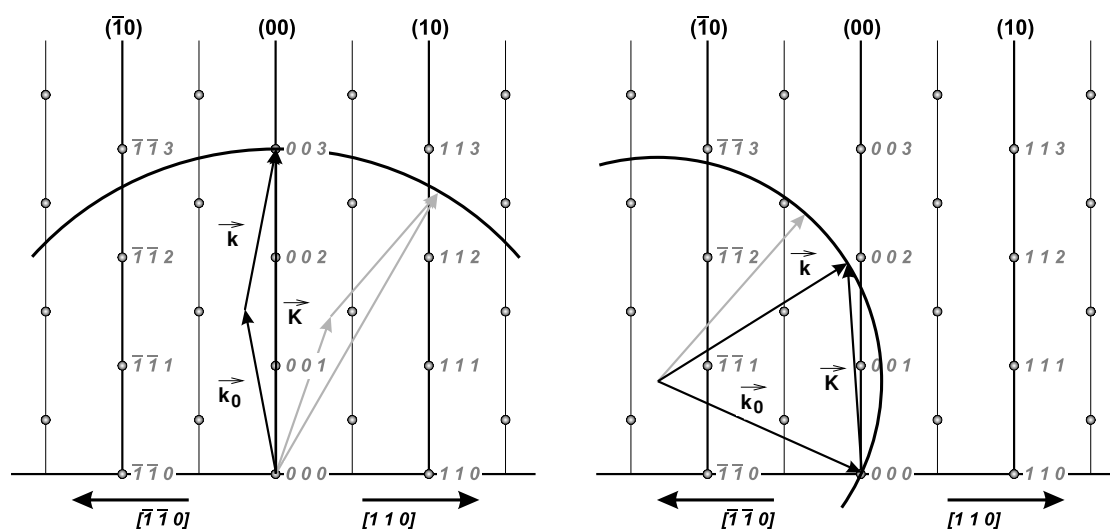
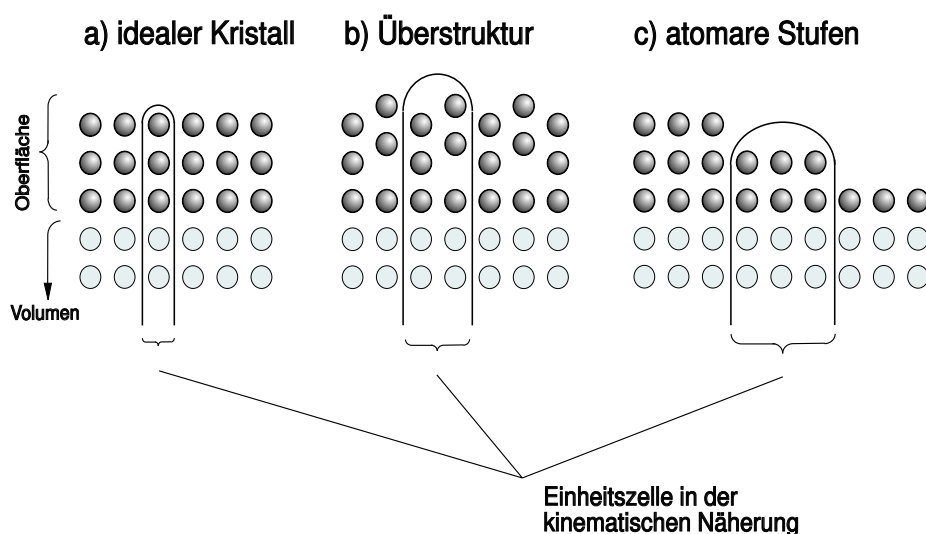


Abbildung 3.5:

Ewaldkonstruktion der Oberfläche eines kubischen Kristalls in (001)-Orientierung, für (links) interne und (rechts) externe Geometrie.

3.2.2 Oberflächen und Überstrukturen

Im einfachsten Fall lässt sich eine Festkörperoberfläche als Schnittfläche eines Kristalls beschreiben. Die Atompositionen an der Oberfläche entsprechen dann denen einer Gitterebene im Kristall. Aus diesem Grund spricht man auch von *truncated bulk*. Allgemein ist diese Näherung nur schlecht erfüllt, da die Schnittfläche viele freie Bindungen aufweist, sogenannte *dangling bonds*. Meistens ist es energetisch günstiger, wenn diese freien Bindungen durch Positionsänderungen der oberflächennahen Atome abgesättigt werden. So kommt es z.B. bei der Si(001)-Oberfläche zu der Bildung von Dimeren. Das Resultat einer solchen Umordnung wird als Überstruktur bezeichnet, da eine zusätzliche periodische

**Abbildung 3.6:**

Einheitszelle einer Kristalloberfläche für eine a) ideale, b) rekonstruierte und c) gestufte Oberfläche.

Struktur auf der Oberfläche entsteht. Große zusammenhängende Bereiche solcher geordneten periodischen Strukturen werden Domänen genannt. Die Atome auf der Oberfläche sind in Einheitszellen angeordnet, wobei eine Einheitszelle der kleinsten sich periodisch wiederholenden Struktur entspricht. Die Positionen der Einheitszellen werden durch die Linearkombination der in der Ebene der Oberfläche liegenden Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 beschrieben:

$$\vec{R}_i = m_{1i} \vec{a}_1 + m_{2i} \vec{a}_2 \quad \text{mit} \quad |\vec{a}_1| < |\vec{a}_2| \quad \text{und} \quad \gamma = \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) \geq 90^\circ \quad (3.22)$$

Da die Periodizität der Oberfläche auf zwei Dimensionen beschränkt ist, enthält die Einheitszelle auch die Atome aller tiefer liegenden Schichten. In Abb. 3.6 sind die Einheitszellen verschieden strukturierter Oberflächen dargestellt, die in der kinematischen Näherung als Streuzentren angenommen werden. Überstrukturen können auch durch periodische Anordnungen von Fremdatomen auf der Oberfläche entstehen. Eine solche Überstruktur hat eine zusätzliche Einheitsmasche, deren Position durch einen weiteren Satz Basisvektoren (\vec{b}_1, \vec{b}_2) beschrieben werden muss. Meist lassen sich diese aber durch einfache geometrische Operationen, z.B. durch Skalieren oder Rotieren aus den Basisvektoren der idealen Oberfläche (\vec{a}_1, \vec{a}_2) berechnen. So schreibt sich eine der Überstrukturen von Barium auf einer Silizium-(001) Oberfläche als (4×2) . Diese Bariumüberstruktur hat also in der einen Richtung die 4-fache ($4 \times \vec{a}_1$) und in der anderen Richtung die 2-fache ($2 \times \vec{a}_2$) Periodizität der Siliziumstruktur. Bei ganzzahligen oder rationalen Koeffizienten rastet die Überstruktur periodisch ein und wird als kommensurabel bezeichnet. Strukturen mit irrationalen Koeffizienten heißen inkommensurabel. Im Beugungsbild erscheinen die Überstrukturen durch zusätzliche Reflexe. Ist die Periodizität der Überstruktur größer als die der Unterlage, erscheinen die Überstrukturreflexe in kleineren Abständen als

die Hauptstruktureflexe (reziprokes Gitter). Jeder Reflexabstand im Beugungsbild entspricht einer mittleren Periodizitätslänge auf der Oberfläche.

3.2.3 Regelmäßig gestufte Oberflächen

Zur Bestimmung des Gitterfaktors einer regelmäßig gestuften Oberfläche wird von einer eindimensionalen, regelmäßig gestuften Oberfläche ausgegangen. Sie besteht aus Terrassen der Länge $L \cdot \vec{a}$, die von Stufen der Höhe \vec{d} getrennt sind. Die Stufenabfolge stellt ein periodisches Gitter mit dem Abstand $\vec{g} = L \cdot \vec{a} + \vec{d}$ dar. Die Oberfläche zeigt eine makroskopische Fehlneigung um den Winkel ϑ . Im unteren Teil von Abb. 3.7 ist eine solche fehlgeneigte Oberfläche abgebildet. Dabei wird zur Vereinfachung davon ausge-

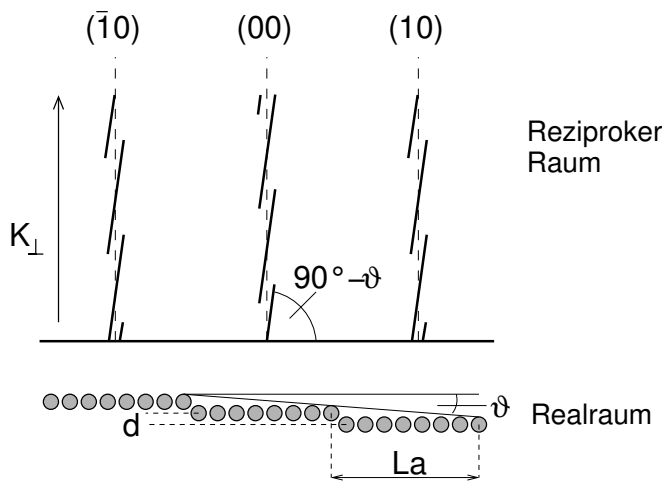


Abbildung 3.7:

Zusammenhang zwischen dem Realraum und dem reziproken Raum für eine regelmäßig gestufte Oberfläche [21]

gangen, dass die Terrassen und die Stufenkanten dieselbe Streuamplitude haben. Analog zu Gl. 3.19 kann durch Aufsummieren der Phasenfaktoren der Gitterfaktor berechnet werden. Auf diese Weise lassen sich wieder Informationen über die erwarteten Beugungsreflexe gewinnen.

$$|G|^2 = \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^L e^{i\vec{K}(l\vec{a}+n(L\vec{a}+\vec{d}))} = \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^L e^{i(K_{\parallel}a(l+nL)+K_{\perp}nd)} \quad (3.23)$$

Es wird über N Terrassen summiert, die jeweils aus L Atomen im Abstand a bestehen (siehe Abb. 3.7). In der eindimensionalen gestuften Oberfläche bezeichnen K_{\parallel} und K_{\perp} die parallele und senkrechte Komponente des Streuvektors. Nach Durchführung der Summation ergibt sich für eine streng periodische Anordnung von Terrassen:

$$|G|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{LK_{\parallel}a}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{K_{\parallel}a}{2}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{N(LK_{\parallel}a+K_{\perp}d)}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{LK_{\parallel}a+K_{\perp}d}{2}\right)} \quad (3.24)$$

Beim Vergleich dieses Ausdrucks mit Gl. 3.19 stellt sich heraus, dass sich der Gitterfaktor einer regelmäßig gestuften Oberfläche multiplikativ aus dem Gitterfaktor einer einzelnen

Terrasse aus N Atomen und aus dem Stufenkantenübergitter mit der Periodizität g zusammensetzt. Dies hat zur Folge, dass sich die Reflexe energieabhängig aufspalten, wie es schematisch in der oberen Darstellung von Abb. 3.7 zu sehen ist. Das Reflexprofil ist nicht mehr unabhängig von K_{\perp} , sondern variiert mit der Energie der einfallenden Elektronen. Als weitere Bedingung für das Auftreten von Maxima ergibt sich $K_{\parallel}d = 2\pi n$, wobei n eine beliebige natürliche Zahl ist. In diesem Zusammenhang kann die Streuphase eingeführt werden:

$$S := \frac{K_{\parallel} \cdot d}{2\pi} \quad (3.25)$$

Bei ganzzahligen Werten von S (In-Phase Bedingung) interferieren die Streubeiträge verschiedener Terrassen, die durch eine monoatomare Stufe voneinander getrennt sind, konstruktiv, und es ergibt sich eine maximale Intensität. Für halbzahlige Phasen (Gegenphase Bedingung) kommt es zu einer Auslöschung der von verschiedenen Terrassen getrennten Intensitäten durch destruktive Interferenz, und die Intensität wird minimal. Für alle Reflexe liegt an den Braggpunkten des reziproken Volumengitters eine In-Phase-Bedingung vor. In Abb. 3.5 sind die Braggpunkte an den Gitterstangen der Oberfläche in Richtung von K_{\perp} eingezeichnet.

Die periodische Anordnung der Stufen wirkt auf die Elektronen wie ein Phasengitter und führt zu einer Aufspaltung der fundamentalen Reflexe [35], wie es in oberen Teil von Abb. 3.7 zusehen ist. Eine Terrassenbreite von n Atomen ($\Gamma = L \cdot a$) bewirkt eine Reflexaufspaltung von $2\pi/na$ im reziproken Raum. Die Aufspaltung gemessen in Einheiten der unrekonstruierten Oberflächen-Brillouinzone ΔK_{SBZ} ist direkt mit der makroskopischen Fehlneigung ϑ und der Stufenhöhe d verknüpft [118]:

$$\Delta K_{SBZ} = \frac{a_0}{\Gamma} = \frac{a_0 \tan \alpha}{d} \quad (3.26)$$

Die Anzahl der Ordnungen, in welche die fundamentalen Reflexe aufspalten und ebenso die Halbwertsbreiten der aufgespaltenen Reflexe sind von der Breite der Terrassenlängenverteilung abhängig [123, 124]. Die Zunahme des diffusen Untergrundes unter den aufgespaltenen Reflexen ist dagegen eine Konsequenz der Rauigkeit entlang der Stufen [125]. Bei unkorrelierten Abständen zwischen den Stufen sind die Beugungsreflexe nicht mehr aufgespalten, sondern nur noch asymmetrisch verbreitert. Dies äußert sich in einer geometrischen Verteilungsfunktion für die Terrassenbreite.

3.2.4 Bestimmung der vertikalen Rauigkeit

Die Analyse der mittleren vertikalen Rauigkeit basiert auf der Variation des Profils des zentralen Spiegelreflexes als Funktion der Elektronenenergie. Genau genommen wird der Gitterfaktor G bei $K_{\parallel} = 0$ als Funktion der Streuphase S betrachtet, deshalb wird von einer $G(S)$ -Analyse gesprochen. Zu diesem Zweck wird die Intensität des zentralen Reflexes auf die Intensität des Untergrundes, integriert über die gesamte Brillouin-Zone, normiert [43]. Daraus ergibt sich die experimentell bestimmbare $G(S)$ -Kurve:

$$G(S) := \frac{I(K_{\parallel} = 0, S)}{\int_{SBZ} I dK_{\parallel}} \quad (3.27)$$

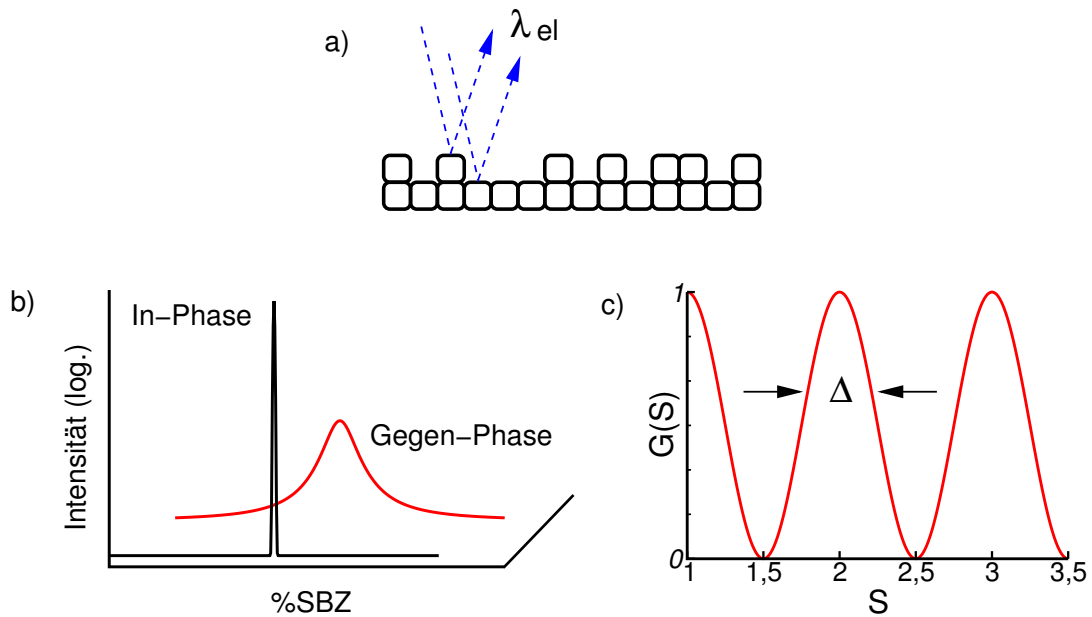


Abbildung 3.8:

a) Raue Oberfläche mit monoatomaren Stufen. b) Profil des zentralen Reflexes für die In-Phase und die Gegen-Phase Bedingung. c) Die resultierende $G(S)$ Funktion.

Um eine $G(S)$ -Kurve experimentell aufzunehmen, wird die Elektronenenergie und damit die Streuphase schrittweise erhöht, und bei jedem Schritt wird ein Beugungsprofil des zentralen Reflexes aufgenommen. Die Spitze des zentralen Reflexes wird mit einer Gaußkurve angepasst und die verbleibende diffuse Schulter des Untergrundes mit einer Lorenzfunktion. Die $G(S)$ -Kurve aus Gl. 3.27 wird dann über die folgende Auswertung bestimmt:

$$G(S) \approx \frac{I_{Gauss}}{I_{Gauss} + I_{Lorenz}} \quad (3.28)$$

Für ganzzahlige Werte von S , d.h. für konstruktive Interferenz von allen Schichten (In-Phase Bedingung), hat die Oberflächenrauigkeit keinen Einfluss, und die $G(S)$ -Kurve zeigt ein Maximum, einen Braggpeak. Die gesamte Intensität konzentriert sich in der Spitze des zentralen Reflexes, und die Intensität der diffusen Schulter ist gleich Null. Die $G(S)$ -Kurve fällt bei halbzahligen Werten von S (Gegen-Phase Bedingung) auf ein Minimum ab, da es jetzt zu destruktiver Interferenz zwischen den Schichten der Oberfläche kommt [43]. Die Intensität in der Spitze des zentralen Reflexes ist gleich Null, und die gesamte Intensität verteilt sich auf die diffuse Schulter. Die beschriebenen Zusammenhänge werden in Abb. 3.8 noch einmal verdeutlicht.

In der Nähe der In-Phase Bedingung, d.h. für ganzzahlige S , kann die $G(S)$ -Kurve durch eine Gaußkurve angepasst werden [121].

$$G(S) \approx e^{-\Delta^2(2\pi(S-S_0))^2} \quad (3.29)$$

Dies erlaubt eine einfache Bestimmung der vertikalen Rauigkeit Δ in Einheiten der

Schichtdicke d über die Halbwertsbreite des Maximums in der $G(S)$ -Kurve, wie es in Abb. 3.8 c) gezeigt ist.

3.3 Inelastische Elektronenstreuung

Die Spektroskopie langsamer, inelastisch gestreuter Elektronen oder kurz EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) wird häufig zur Schwingungsspektroskopie adsorbierter Moleküle eingesetzt [48], wie es schematisch in Abb. 3.9 dargestellt ist. In dieser Arbeit wurde sie benutzt, um die Bandlücke von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$, SrO und BaO zu bestimmen (siehe Kapitel 6). Durch die Bestrahlung der Oberfläche mit monoenergetischen Elektronen können über Energie- und Impulsänderungen des gestreuten Elektrons die entsprechenden Änderungen vom Ausgangs- zum Endzustand im Kristall erfasst werden. Ausgangszustand kann dabei jeder besetzte Zustand wie Rumpfniveau-, Valenzband- oder Oberflächenzustand sein. Als Endzustand kommt jeder unbesetzte Zustand wie Leitungsband- oder Oberflächenzustand in Frage. Für die Erdalkalioxide SrO und BaO z.B. lassen sich durch EELS-Untersuchungen excitonische Zustände nachweisen, deren Anregungsenergien kleiner sind als die energetische Breite der Bandlücke (siehe Kapitel 6).

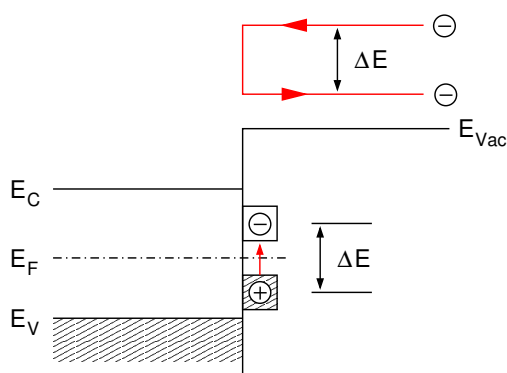
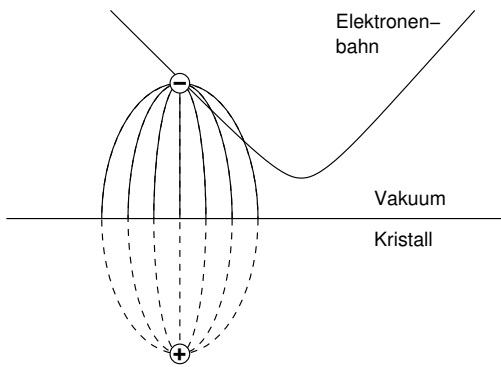


Abbildung 3.9:

Schematische Darstellung der Schwingungsspektroskopie an einem adsorbierten Molekül mittels EELS.

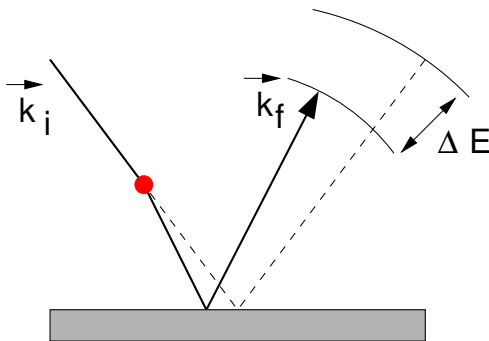
Bei der inelastischen Streuung von Elektronen an einer Oberfläche sind grundsätzlich zwei Prozesse zu unterscheiden [48]: Die Impactstreuung wird durch zeitliche Fluktuationen des Kristallpotentials verursacht. Diese Wechselwirkung findet direkt an der Kristalloberfläche statt und führt zu einer breiten Winkelverteilung bei geringer Intensität. Im Gegensatz dazu findet die Dipolstreuung weit oberhalb der Oberfläche statt. Sie wird durch zeitliche Änderungen des elektrischen Potentials an der Oberfläche hervorgerufen.

Die Dipolstreuung läßt sich durch ein einfaches Bildladungsmodell beschreiben. Bei Annäherung des Elektrons an ein dielektrisches Medium wird durch Polarisation im Kristall eine entsprechend positive Bildladung induziert (siehe Abb. 3.10). Das resultierende Dipolfeld wechselwirkt dabei mit Dipolen auf der Oberfläche in Form von elektronischen oder phononischen Anregungen. Die resultierende Feldstärke ist senkrecht zur Oberfläche gerichtet und etwa über den Bereich ausgedehnt, der dem Abstand des Elektrons von der Oberfläche entspricht. Deshalb kann ein Verlust nur spektroskopiert werden, wenn die Ladungsfluktuationen auf der Oberfläche ebenfalls eine Dipolkomponente senkrecht zur Oberfläche besitzen. Zum anderen ist der angeregte Bereich sehr groß (so groß wie

**Abbildung 3.10:**

Schematische Darstellung der Oberflächenanregung durch Bildladungseffekte bei Streuung eines Elektrons

der Abstand des Elektrons). Es findet deshalb gleichzeitig eine Anregung über einen großen Bereich statt, so dass ein Impulsübertrag parallel zur Oberfläche entsprechend klein ist ($K_{\parallel} < 2\pi d$), wobei d der Abstand des Elektrons zur Oberfläche ist. Bei kleiner Energie- und minimaler Impulsänderung liegen die inelastisch gestreuten Elektronen in einem kleinen Winkel von $\Theta = \hbar\omega/2E_0$ als Dipolkeule um dem elastisch reflektierten Elektronenstrahl [36]. Dabei findet in charakteristischer Weise der Impulsübertrag $\hbar\Delta\vec{k} = \hbar(\vec{k}_i - \vec{k}_f)$ und ein Energieverlust ΔE statt, wobei der Energieverlust im Rahmen der Näherung klein gegen die Primärenergie der Elektronen sein soll. Obwohl dieses Modell strenggenommen nur auf Metalle angewendet werden kann, behält es jedoch auch für Halbleiter und Isolatoren mit großer relativer Dielektrizitätskonstante in guter Näherung seine Gültigkeit.

**Abbildung 3.11:**

Schematische Darstellung der Dipolstreuung vor der Oberfläche (roter Punkt). Dabei findet ein Impulsübertrag $\hbar\Delta\vec{k} = \hbar(\vec{k}_i - \vec{k}_f)$ und ein Energieverlust ΔE statt. Gestrichelte Linie: Elastisch reflektierte Elektronen.

Die experimentell bestimmte Verlustfunktion kann innerhalb der klassischen dielektrischen Theorie beschrieben werden. Das durch das Elektron aufgebaute elektrische Feld wird durch die dielektrischen Eigenschaften des Festkörpers abgeschirmt. Für ein Elektron außerhalb des Kristalls ist das Feld im Kristall um den Faktor $\varepsilon_r + 1$ geschwächt. In der Nähe der Kristalloberfläche tritt eine Dämpfung proportional zu $\text{Im}(\varepsilon_r)$ auf. Es ergibt sich die folgende Verlustleistung [53]:

$$P(\omega, \vec{k}) = -\frac{\omega|\vec{D}|^2}{2} \text{Im} \left(\frac{1}{1 + \varepsilon(\omega, \vec{k})} \right) \quad (3.30)$$

\vec{D} bezeichnet die dielektrische Verschiebung und $\varepsilon(\omega, \vec{k}) = \varepsilon_{\text{Re}}(\omega, \vec{k}) + i\varepsilon_{\text{Im}}(\omega, \vec{k})$ die dielektrische Funktion des Festkörpers, die sich aus Real- und Imaginärteil zusammensetzt.

SrO z.B. hat eine Bandlücke von 6,3 eV. Deshalb sollten in den EELS-Spektren von SrO in Kapitel 6 nach den elastisch gestreuten Elektronen ($\Delta E = 0$) nur Übergänge mit Verlusten über $\Delta E \geq 6,4$ eV zu sehen sein. Es zeigt sich jedoch ein deutlicher Verlust bei 4,3 eV, der auf die Anregung eines Exzitons zurückzuführen ist. Dabei wird ein Elektron in das Leitungsband angehoben und lässt im Valenzband ein Loch zurück. Dies führt zur Bildung eines Quasiteilchens. Solche Anregungen haben zur Folge, dass in Halbleitern und Isolatoren die Verluste nicht erst bei Energien einsetzen, die größer als die Bandlücke sind, sondern bereits bei etwas kleineren.

4 Die Grundlagen des $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Wachstums

4.1 Das Siliziumsubstrat

Der Halbleiter Silizium besitzt als zweites Element der IV. Hauptgruppe im Periodensystem eine $[\text{Ne}]3s^2p^2$ Elektronenkonfiguration. Aufgrund der sp^3 -Hybridisierung der Valenzelektronen kommt es im Kristallverbund zu der bekannten Diamantstruktur. Die vier gleichwertigen, kovalenten Bindungen mit einer Länge von $2,35 \text{ \AA}$ stehen in einem Bindungswinkel von 109° zueinander. Das Diamantgitter des Siliziums weist eine Volumengitterkonstante von $5,43 \text{ \AA}$ auf [53].

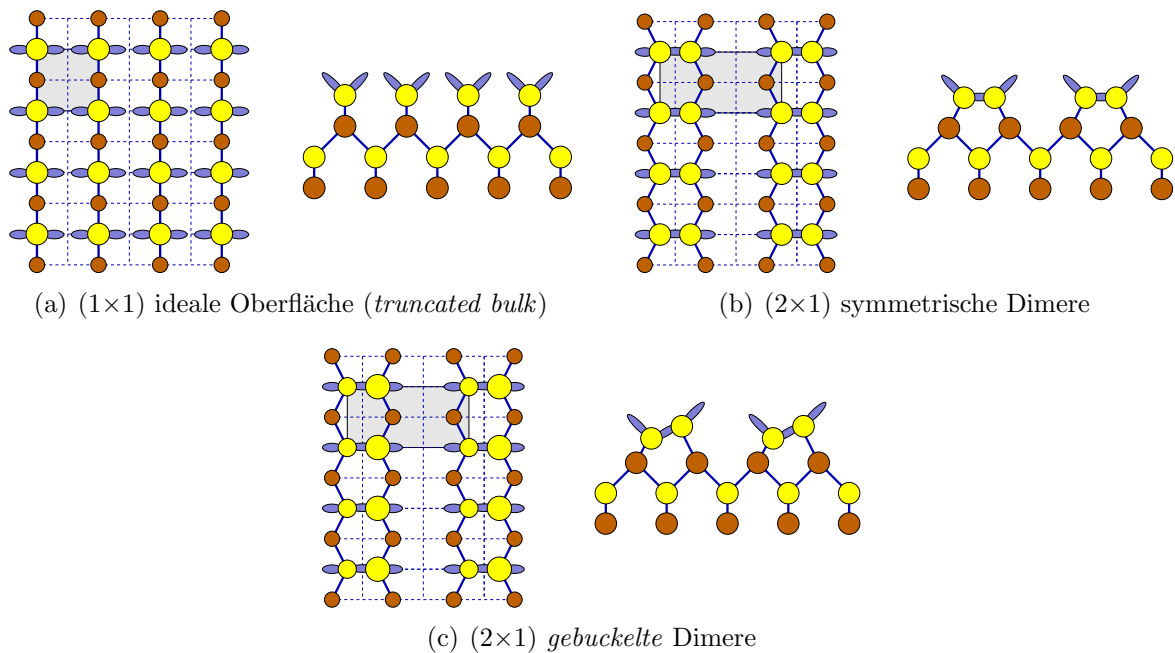
Von technologischer Bedeutung sind zwei Orientierungen der Siliziumoberfläche. Die (001)-Orientierung bildet die Grundlage der heutigen CMOS-Technologie. Die früher übliche (111)-Orientierung wird heute nur noch für spezielle Bauteile verwendet, da die Grenzschicht zwischen Siliziumdioxid und Silizium eine hohe Grenzflächenzustandsdichte aufweist, die zur Herstellung von Bauelementen ungünstig ist [63].

Zum besseren Verständnis der Ergebnisse in dieser Arbeit sollen in den folgenden Abschnitten die Eigenschaften der Si(001)-Oberfläche erläutert werden. Zusätzlich werden die abweichenden Eigenschaften von fehlgeneigten, sog. vizinalen Si(001)-Substraten behandelt.

4.1.1 Die Si(001)-Oberfläche

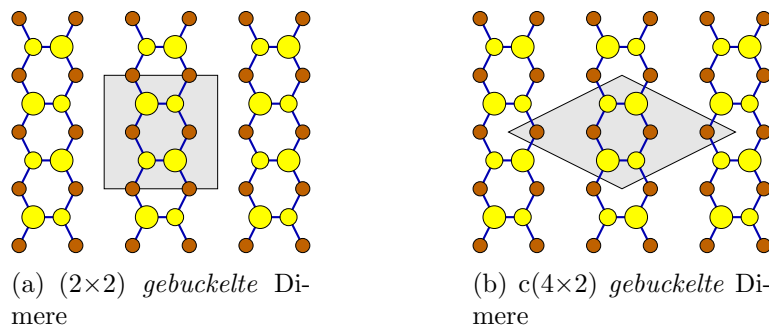
Wird die Si(001)-Oberfläche durch Spalten eines Siliziumkristalls erzeugt, besitzen die Atome in der obersten Lage nur noch zwei Bindungspartner, die übrigen sp^3 -Hybridorbitale ragen aus dem Kristall heraus und bleiben ungesättigt. Diese freien Valenzen werden *dangling bonds* genannt. Eine solche nicht rekonstruierte Oberfläche ist energetisch sehr ungünstig und nicht stabil. Um die offenen Bindungen abzusättigen und damit die Oberflächenenergie zu minimieren, bilden sich Rekonstruktionen. Die Oberflächenatome der obersten Schicht verlassen ihre durch den Volumenkristall vorgegebene Position und gehen Bindungen untereinander ein. Dieser Mechanismus ist in der Literatur ausführlich beschrieben [19] und lässt sich auf wenige universelle Prinzipien zurückführen. Der Minimierung der Oberflächenenergie durch zusätzliche Bindungen der Oberflächenatome untereinander steht eine elastische Verspannungsenergie gegenüber. Diese ist sehr stark abhängig von der Bindungslänge und weniger von der Veränderung der Bindungswinkel [52]. Deshalb findet die Energieminimierung der Siliziumoberfläche vornehmlich über die Bindungswinkel und weniger über die Bindungslänge statt.

Wird die Si(001)-Oberfläche wie eine einfache Kristallschnittfläche (*truncated bulk*) behandelt, weist jedes Atom zwei *dangling bonds* auf, wie es in Abb. 4.1(a) zu sehen ist. Die Struktur ist im Experiment jedoch nicht zu beobachten, da es aus den beschriebenen Gründen sofort zu einer Rekonstruktion kommt. Um eine Rekonstruktion zu verhindern, müssen die offenen Bindungen durch ein Adsorbat, z.B. Wasserstoff, abgesättigt wer-

**Abbildung 4.1:**

Unterschiedliche Dimeranordnungen und die dazugehörigen Strukturmodelle der Si(001)-Oberfläche [91]. Die Einheitszelle ist grau unterlegt.

den. Solche wasserstoffterminierten Si(001)-Oberflächen zeigen in der Elektronenbeugung (LEED) eine (1×1) -Anordnung [130].

**Abbildung 4.2:**

Oberflächenrekonstruktionen durch unterschiedliche Anordnungen der *gebuckelten* Dimere [91]. Die Einheitszelle ist grau unterlegt.

Die Energieminimierung des *truncated bulk* findet durch die Ausbildung von Doppelbindungen in der Oberfläche statt. Diese sog. Dimere setzen sich aus einer Kombination stark bindender σ - und schwach bindender π -Bindungen zusammen. Dies führt zu der bekannten Si(001) (2×1) -Rekonstruktion, wie sie in Abb. 4.1(b) dargestellt ist. Bedingt durch die Diamantstruktur ordnen sich die Dimere in langen Reihen an, was zu der starken Anisotropie der (2×1) -Rekonstruktion führt. Dies hat Folgen, z.B. für die Diffusionsgeschwindigkeit von Adatomen entlang der Dimerreihen [80].

Abweichend von der in Abb. 4.1(b) gezeigten Rekonstruktion können die beiden an der Dimerisierung beteiligten Atome unterschiedliche Abstände von der Oberfläche einnehmen. Es wird in diesem Fall von *buckled dimers* gesprochen. Diese Rekonstruktion besitzt ebenfalls eine (2×1) -Einheitszelle und ist in Abb. 4.1(c) zu sehen. Diese Anordnung führt zu einem zusätzlichen Energiegewinn. Für die Höhe des Energiegewinns gibt es in der Literatur stark voneinander abweichende Angaben, die von 0,12 eV [91] bis 0,02 eV [105] reichen. Der letzte Wert würde bedeuten, dass die symmetrische und die gebuckelte Form der (2×1) -Rekonstruktion bei Raumtemperatur koexistieren.

Ein Wechsel der *gebuckelten* Dimere in den Dimerreihen erzeugt die (2×2) - (Abb. 4.2(a)) und die $c(4 \times 2)$ -Symmetrie (Abb. 4.2(b)), je nachdem, ob der Wechsel in benachbarten Dimerreihen gleichphasig oder gegenphasig erfolgt. Da die Energiedifferenz zwischen diesen beiden *gebuckelten* Strukturen sehr gering ist, können die einzelnen Rekonstruktionen nur bei sehr niedrigen Temperaturen beobachtet werden. Bei Raumtemperatur ist ein schneller Wechsel zwischen der (2×2) und der $c(4 \times 2)$ zu erwarten, so dass im Mittel eine (2×1) -Rekonstruktion beobachtet wird [63]. Eine gute Übersicht über die unterschiedlichen Bedingungen, unter denen diese Rekonstruktionen zu beobachten sind, und Hinweise auf weiterführende Literatur sind in [63] zu finden. In Tabelle 4.1 können die berechneten Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Rekonstruktionen abgelesen werden [91].

Si(001)-Oberflächen mit einer (2×1) -Rekonstruktion sind für diese Arbeit von besonderem Interesse, da auf diesem Substrat das $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}$ epitaktisch und gitterangepasst gewachsen wird. Die (2×1) -Rekonstruktion ist von der Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt stabil. Experimentell, z.B. in der Elektronenbeugung, ist auf der Si(001)-Oberfläche jedoch keine reine (2×1) -Rekonstruktion zu beobachten. Es tritt immer gleichzeitig die um 90° gedrehte (1×2) -Rekonstruktionsdomäne auf. Dies liegt in der Symmetrie des Diamantgitters. Wird die erste Atomlage der *truncated bulk*-Struktur in Abb. 4.1(a) entfernt, so ist die Bindungsgeometrie der darunter liegenden Atome um 90° gedreht. Für die in parallelen Reihen angeordneten Dimere gibt es somit zwei mögliche Orientierungen, die $[110]$ - und die $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Wechselwirkung benachbarter Dimere führt in Richtung eines Dimers zu einer Zugspannung und parallel zu den Dimerreihen zu einer Druckspannung [16]. Da die Oberflächenenergie durch diesen Effekt erhöht wird, treten Defekte auf, welche zur Relaxation führen. Die auftretenden Defekte werden *miss-*

Rekonstruktion	ΔE [eV]
p(1×1)	—
	↑ 1,8 ± 0,1
p(2×1) sym	—
	↑ 0,12 ± 0,01
p(2×1) asym	—
	↑ 0,048 ± 0,018
p(2×2)	—
	↑ 0,003 ± 0,013
c(4×2)	—

Tabelle 4.1:

Energieunterschiede verschiedener Rekonstruktionen der Si(001)-Oberfläche [91]. Die p(2×2) und die c(4×2) werden nur bei tiefen Temperaturen beobachtet.

ing dimer defects genannt und bezeichnen das Auftreten von offenen Bindungen [67]. Die beiden Rekonstruktionsdomänen der Si(001)-Oberfläche sind durch Einfachstufen voneinander getrennt. Es werden zwei Typen von Einfachstufen unterschieden, deren Notation auf Chadi zurückgeht [11]: bei atomaren Einfachstufen des A-Typs (S_A) laufen die Dimere der oberen Terrasse senkrecht zu der Stufenkante. Bei der atomaren Einfachstufe des B-Typs (S_B) sind die Dimere der oberen Terrasse parallel zur Stufenkante orientiert. Oft wird hier die Orientierung der Dimerreihen mit der Orientierung der Dimere verwechselt. Auf die gleiche Weise werden auch die Doppelstufen D_A und D_B unterschieden. Abb. 4.3 fasst die beschriebenen Merkmale der (2×1) -rekonstruierten Si(001)-Oberfläche zusammen, und in Tabelle 4.2 sind alle wichtigen Größen aufgelistet.

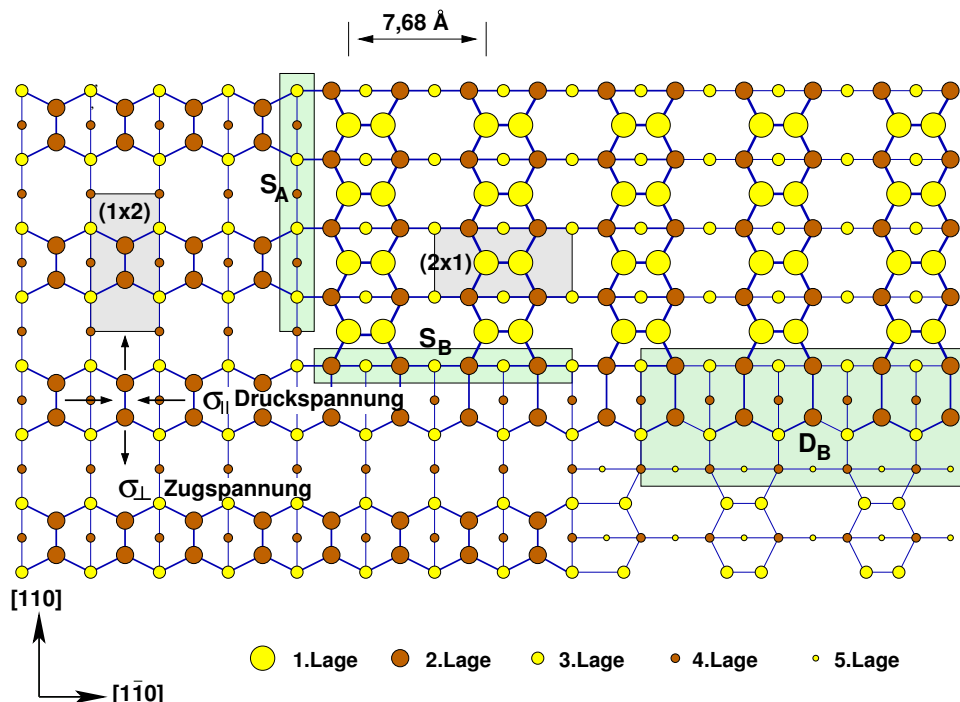


Abbildung 4.3:

Sicht auf die Si(001)-Oberfläche in $[00\bar{1}]$ -Richtung. Zu sehen sind die zwei um 90° gedrehten Domänen, mit (2×1) und (1×2) Rekonstruktion. Einfachstufen des Typs A und B trennen Terrassen mit unterschiedlichen Rekonstruktionen, Doppelstufen des Typs B trennen Terrassen gleicher Rekonstruktion. Aufgrund der Dimerisierung kommt es in Richtung der Dimere zu einer Zugspannung und parallel zu den Dimerreihen zu einer Druckspannung.

4.1.2 Fehlgeneigte Si(001)-Oberflächen

Fehlgeneigte oder auch vizinale Si(001)-Oberflächen entstehen, wenn der Siliziumkristall nicht entlang der Hauptsymmetrieachse geschnitten wurde, sondern verkippt um einen kleinen Winkel. Die so generierten Flächen setzen sich aus ebenen Terrassen mit der

Größe		Maß [Å]
Gitterkonstante	a	5.43
Atomabstand	$r_0 = \frac{a\sqrt{3}}{4}$	2.35
Reihenabstand	$d_{(001)} = \frac{a}{\sqrt{2}}$	3.84
Dimerabstand	$2d_{001} = \frac{2a}{\sqrt{2}}$	7.68
Stufenhöhe 1-fach (1 ML)	$h_{(001)} = \frac{a}{4}$	1.36
Stufenhöhe 2-fach (2 ML)	$2h_{(001)} = \frac{a}{2}$	2.72

Tabelle 4.2:

Wichtige Größen der Si(001)-Oberfläche [63].

ursprünglichen (001)-Flächennormalenorientierung zusammen, die durch Stufen voneinander getrennt sind. Wie aus Abb. 4.3 ersichtlich ist, fungieren die Stufen als Domänenwände, die ebene Bereiche ((2×1) oder (1×2) Domänen) voneinander separieren.

Für die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen unterschiedlichen Stufentypen der Si(001)-Oberfläche wurden die Bildungsenergien pro Gitterkonstante berechnet [11], sie sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Demzufolge ist die Energie, die zur Bildung einer D_B-Stufe aufgebracht werden muss, deutlich geringer als die für eine D_A-Stufe oder für zwei aufeinanderfolgende Einfachstufen S_A und S_B (0,16 eV/a).

Nach diesen Berechnungen sollte die Si(001)-Oberfläche ausschließlich Doppelstufen von Typ D_B aufweisen. Wie im rechten Teil von Abb. 4.3 zu sehen ist, haben die beiden Terrassen, die durch eine D_B-Stufe voneinander getrennt sind, parallel zueinander orientierte Dimerreihen. Die Oberfläche sollte deshalb nur eine der beiden Rekonstruktionsdomänen aufweisen, was in der Literatur häufig als *single domain* bezeichnet wird. Dass dies für die wohlorientierte Si(001)-Oberfläche nicht zutrifft, wurde bereits im vorherigen Abschnitt besprochen. Beugungsexperimente an linsenförmig geschliffenen Siliziumproben haben jedoch gezeigt, dass der kontinuierliche Übergang von zwei Rekonstruktionsdomänen zu einer Domäne (*single domain*) in einem Fehlneigungsbereich von 1,5° bis 5° stattfindet [110]. Dieser Übergang ist im Bereich von 500-800°C unabhängig von der Temperatur. Bei höheren Temperaturen ist der schrittweise Übergang von Doppelstufen zurück zu Einfachstufen zu beobachten und damit auch das Auftreten beider Rekonstruktionsdomänen [78]. Die Tatsache, dass ab einem Fehlneigungswinkel von etwa 1,5° vermehrt Doppelstufen die Morphologie der Oberfläche bestimmen und der Anteil an Einfachstufen abnimmt, wird in der Literatur auf rekonstruktionsbedingte Verspannungen zurückgeführt [2, 95]. Die dimerisierte (2×1)-Struktur steht, wie bereits erwähnt, unter einer Druckspannung senkrecht zur den Dimeren und unter einer Zugspannung parallel zu den Dimeren [16, 15]. Wird eine Si(001)-Probe von außen durch ein Biegebalkenexperiment einer zusätzlichen gleichmäßigen Verspannung ausgesetzt, kommt es zu einer ungleichen Verteilung der beiden Rekonstruktionsdomänen. Dabei ist die Domäne bevorzugt, die in Richtung der Dimere gestaucht wird. Der Zugspannung wird somit entgegengewirkt. Auf diese Weise

Stufentyp	Stufenenergie λ (eV/a)
S _A	0,01 ± 0,01
S _B	0,15 ± 0,03
D _A	0,54 ± 0,10
D _B	0,05 ± 0,02

Tabelle 4.3:

Berechnete Stufenenergien in eV pro Gitterkonstante a für die unterschiedlichen Stufentypen der Si(001) Oberfläche nach [11].

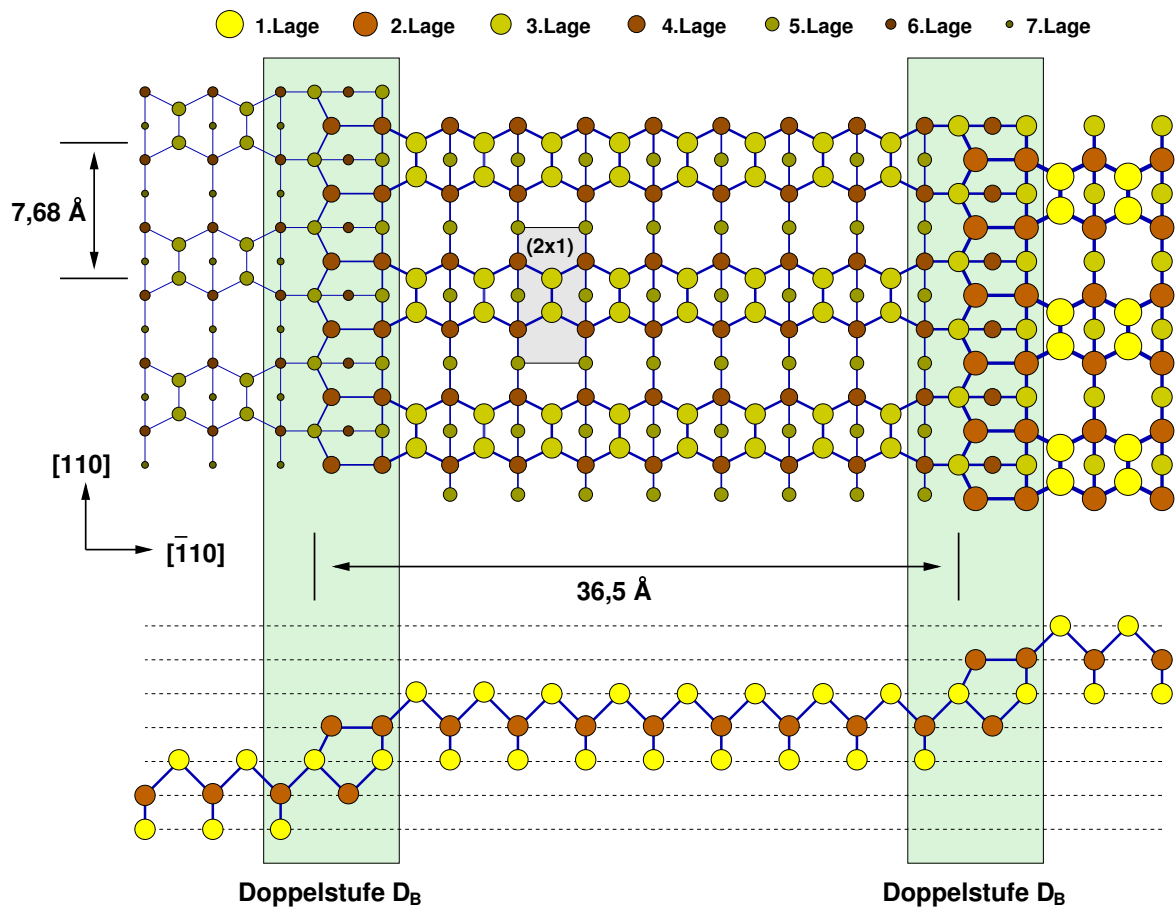


Abbildung 4.4:

Atomare Struktur einer vizinal Si(001)-Oberfläche in der Auf- und Seitenansicht. Die Terrassenbreite beträgt hier acht Gitterabstände und eine D_B -Stufe, d.h. $36,5 \text{ \AA}$ entsprechend $9 \frac{1}{2}$ Gitterabständen. Mit der Stufenhöhe einer D_B -Stufe von $2,72 \text{ \AA}$ ergibt sich ein Fehlneigung von $4,3^\circ$.

ist es möglich, dass 90% der Oberfläche mit der bevorzugten Rekonstruktionsdomäne bedeckt sind [74]. Diese durch die Dimerisierung hervorgerufene anisotrope Verspannung steigt logarithmisch mit der Terrassenlänge an [3] und wird durch Stufenkanten abgebaut. Dies funktioniert besonders effektiv mit Einfachstufen, da an diesen zwei um 90° gedrehte Dimerorientierungen aufeinandertreffen. So kann die Zugspannung der einen Terrasse durch die Druckspannung der anderen Terrasse abgebaut werden.

Der Energiegewinn durch die Bildung von Doppelstufen von Typ D_B stellt einen konkurrierenden Prozess zum Abbau der anisotropen Verspannung durch eine Folge zweier Einfachstufen S_A und S_B dar. Bei Fehlneigungswinkeln über 3° liegen kleine Terrassen vor, und der Term der anisotropen Verspannung ist sehr klein. Die Morphologie der Oberfläche wird von Doppelstufen bestimmt. Bei kleineren Fehlneigungswinkeln steigt die Verspannung logarithmisch mit der zunehmenden Terrassengröße an, und die Oberfläche wird von Einfachstufen dominiert.

In Kapitel 7 sind Experimente beschrieben, bei denen $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ auf vizinale $\text{Si}(001)$ -Proben gewachsen wurde. Die atomare Struktur dieser Proben ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die Terrassen haben eine Länge von acht Gitterabständen und einer D_B -Stufe. Dies entspricht einer Länge von $36,5 \text{ \AA}$. Rechnerisch ergibt sich mit der Höhe einer D_B -Stufe von $2,72 \text{ \AA}$ eine Fehlneigung von $4,3^\circ$. Die in Kapitel 7 verwendeten Proben zeigen eine Fehlneigung von $4,0^\circ$, d.h. die mittlere Terrassenlänge beträgt 10 Gitterabstände. In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen im Zusammenhang mit vizinalen $\text{Si}(001)$ -Proben, die einen Fehlneigungswinkel von etwa 4° aufweisen [37, 106, 42, 79].

4.2 Die Metalle Barium und Strontium

Barium und Strontium sind Elemente der zweiten Hauptgruppe und gehören zu den Erdalkalimetallen. Als Volumenmaterial weist Barium eine *bcc*-Struktur mit einer Gitterkonstante von $5,02 \text{ \AA}$ auf. Die Gitterkonstante ist damit um $7,6 \%$ kleiner als die des Siliziums mit $5,43 \text{ \AA}$. Strontium weist im Volumen eine *fcc*-Struktur auf, dabei ist die Gitterkonstante mit $6,08 \text{ \AA}$ um 12% größer als die von Silizium.

In dieser Arbeit kommt den beiden Erdalkalimetallen eine besondere Bedeutung zu, zum einen, da sich $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ aus den Oxiden der beiden Metalle zusammensetzt, und zum anderen, da das kristalline Wachstum von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ auf der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche nur möglich ist, wenn zuvor etwa 1 ML Ba oder Sr bei erhöhten Temperaturen adsorbiert wird.

Aus diesem Grund soll in den folgenden Abschnitten kurz auf die Eigenschaften der beiden Erdalkalimetalle als Adsorbate auf der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche eingegangen werden.

4.2.1 Adsorption von Ba und Sr auf $\text{Si}(001)$

Die erste systematische Untersuchung der Ba Adsorption auf $\text{Si}(001)$ mittels Elektronenbeugung und Augerelektronenspektroskopie wurde von W.C. Fan und A. Ignatiev [25] durchgeführt. Dabei wurden die folgenden Rekonstruktionen gefunden: (2×3) entsprechend $1/3$ ML Ba, (1×2) entsprechend $1/2$ ML Ba und (2×4) entsprechend 1 ML Ba. Dabei wurden die Ba-Schichten bei Raumtemperatur aufgedampft und die entsprechenden Rekonstruktionen durch nachträgliches Tempern erzeugt. Der Zusammenhang zwischen den Ba-Bedeckungen, der Temperatur der Tempersritte und den gefundenen Rekonstruktionen ist in dem Phasendiagramm Abb. 4.5 dargestellt. Zu den gefundenen Rekonstruktionen wurden Strukturmodelle vorgeschlagen.

Eine Reihe von Zwischenphasen wurde bei späteren Untersuchungen identifiziert [46]: $(2 \times 1) + 3 \times$ für $\geq 1175^\circ\text{C}$ und $\Theta \leq 0,15$ ML; $(3 \times 2) + c(6 \times 2)$ für $950 - 1000^\circ\text{C}$ und $\Theta \leq 0,33 - 0,5$ ML; $(2 \times 1) + 4 \times \text{streaks}$ für $870 - 915^\circ\text{C}$ und $\Theta \leq 0,5 - 0,7$ ML. Sowohl die Rekonstruktionen aus dem Phasendiagramm in Abb. 4.5 als auch die Zwischenphase konnten durch eigene Messungen bestätigt werden [130].

Ebenfalls von W.C. Fan und A. Ignatiev stammt die erste systematische Untersuchung der Sr Adsorption auf $\text{Si}(001)$. Dabei kam wieder die Elektronenbeugung und die Augerelektronenspektroskopie zum Einsatz. Die Untersuchung ergab die folgenden Überstrukturen: (3×2) entsprechend $1/3$ ML Sr, (1×2) entsprechend $1/2$ ML Sr, (1×2) entsprechend 1 ML Sr, (5×1) entsprechend $1,25$ ML Sr und (3×1) entsprechend $4/3$ ML Sr.

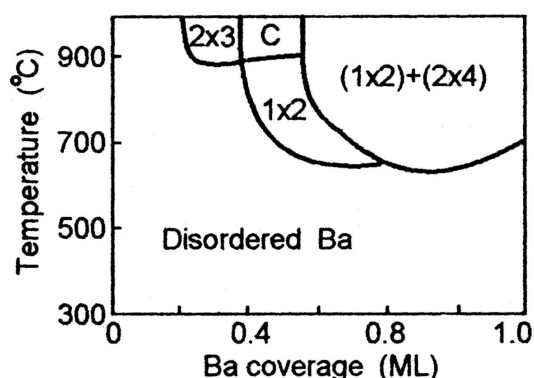


Abbildung 4.5:

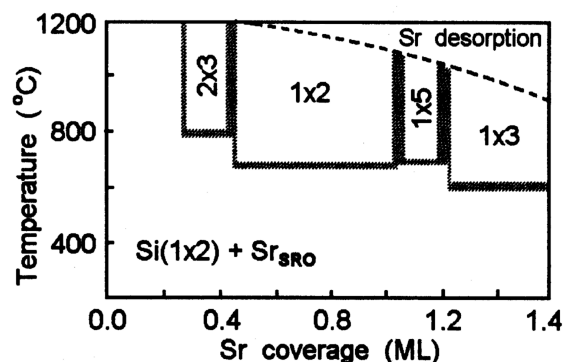
Ba-Phasen auf Si(001) als Funktion der Temperatur der Temperschritte und der Ba-Bedeckung [25].

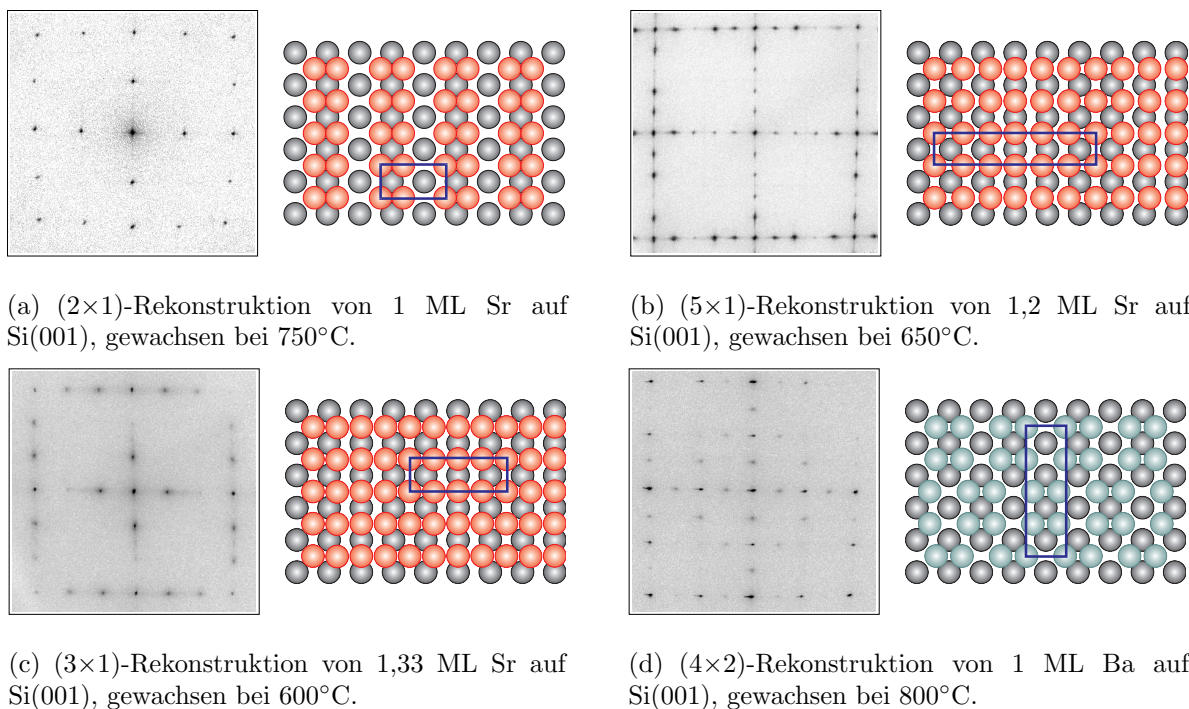
Dabei wurde Sr wieder bei Raumtemperatur aufgedampft, und die unterschiedlichen Rekonstruktionen wurden durch nachfolgende Temperschritte erzeugt. Der Zusammenhang zwischen den Sr-Bedeckungen, der Temperatur der Temperschritte und den gefundenen Strukturen ist in dem Phasendiagramm in Abb. 4.6 dargestellt. Zu den gefundenen Rekonstruktionen wurden entsprechende Strukturmodelle vorgeschlagen. Eigene Untersuchungen [130] und kombinierte Messungen mit LEED und STM haben diese Ergebnisse bestätigt [5]. Bei niedrigen Bedeckungen ist im STM zu erkennen, dass sich Ketten aus Strontiumatomen senkrecht zu den Dimerreihen der Si(001)(2×1)-Oberfläche anordnen. Eine erste systematische Berechnung basierend auf der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) der experimentell gefundenen Sr-Rekonstruktionen auf Si(001) bietet [4]. Die berechneten Strukturmodelle weichen teilweise von den bis dahin vorgeschlagenen Modellen ab. Ein wichtiges Ergebnis ist unter anderen, dass ab einer Bedeckung von 1 ML zwei Elektronen auf jedes Siliziumatom transferiert werden statt einem, wie es bei 1/2 ML der Fall ist. Diese Elektronen besetzen die antibindenden Zustände der Dimere, so dass diese teilweise aufbrechen. Zusätzlich bietet [4] einen guten Überblick über die zur Verfügung stehende Literatur zu diesem Thema.

Da alle beschriebenen Rekonstruktionen von Sr und Ba bei hohen Temperaturen erzeugt werden, soll im Folgenden kurz auf die auf Bildung von Siliziden eingegangen werden. Ba- und Sr-Silizide sind als Volumenmaterial typische Zintlverbindungen. Entsprechend dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept [94, 4] nimmt die elektronegativere Spezies Valenzelektronen von der elektropositiveren Spezies (Alkali, Erdalkali) auf. Diese Anionen bilden ein Gitter, dessen Aufbau dem eines Elements entspricht, das dieselbe Valenzelektronen-

Abbildung 4.6:

Sr-Phasen auf Si(001) als Funktion der Temperatur der Temperschritte und der Sr-Bedeckung [27].



**Abbildung 4.7:**

Ba- und Sr-Rekonstruktionen, auf denen das Wachstum kristalliner $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}$ -Schichten realisiert wurde. Strukturmodelle nach [25, 27].

-Konfiguration hat. Die Alkali- oder Erdalkali-Atomrümpfe füllen die Lücken in diesem Gitter. Der Ladungstransfer eines Elektrons zum Silizium (BaSi_2) resultiert in einem bevorzugten Bindungsverhalten, das dem von Phosphor ähnelt. Der Transfer von zwei Elektronen (BaSi) führt zu Kettenstrukturen, wie sie von Schwefel bekannt sind. Hieraus wird deutlich, dass sich die Volumenstrukturen von Ba- und Sr-Siliziden völlig von der Diamantstruktur des Siliziums unterscheiden.

Zu den Bedingungen, unter denen sich Bariumsilizid auf der Si(001)-Oberfläche bildet, gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben. Als Voraussetzung dafür werden mehrheitlich erhöhte Temperaturen und höhere Bariumbedeckungen genannt. Dies liegt nahe, da es bei der Silizidbildung, bedingt durch die abweichende Gitterstruktur, zu einer kompletten Umordnung der obersten Si-Schichten kommt. So wird in [119] die Bildung von BaSi durch kurzzeitiges Tempern von 5 ML Ba auf 280°C ($\sim 550\text{ K}$) beschrieben. Die Bildung von BaSi_2 erfolgt durch längeres Tempern oder Tempern bei höheren Temperaturen. In anderen Arbeiten werden Temperaturen von $600 - 700^\circ\text{C}$ zur BaSi_2 -Bildung angegeben [24, 104]. Auch hier lagen die Ba-Bedeckungen bei mindestens einer ML.

Abweichend zu den bisher zitierten Arbeiten wird in Veröffentlichungen von McKee et al. [72, 71] die Bildung eines Submonolagen-Bariumsilizids mit (2×1) -Rekonstruktion beschrieben. Diese kubische BaSi_2 -Phase soll sich durch Tempern von $1/4$ ML Barium bei über 840°C bilden. Sie stellt eine Vorstufe zum orthorhombischen BaSi_2 dar und stabilisiert die Si(001)-Oberfläche gegen Oxidation.

Der gleiche Argumentation folgend wird in weiteren Arbeiten von McKee et al. [68, 69] die

Bildung eines Submonolagen-Strontiumsilizides auf der Si(001)-Oberfläche durch Tempern von 1/4 ML Sr auf 850°C beschrieben. Dieses koinzident SrSi₂ zeigt eine $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion und soll die Oberfläche ebenfalls gegen Oxidation stabilisieren. Diese Stabilisierung wurde jedoch durch jüngere Untersuchungen in Frage gestellt [87]. DFT-Rechnungen zeigen zusätzlich, dass die beschriebene SrSi₂-Struktur im Vergleich zu anderen Sr-Strukturen energetisch sehr ungünstig ist und damit keine physikalische Relevanz hat [4].

Die Bezeichnung einer solchen Strontiumschicht als Silizid ist grundsätzlich fraglich [62]. Weitere Arbeiten [38] zeigen zwar, dass Si-Sr-Bindungen existieren, die Eigenschaften solcher Schichten aber wenig mit denen von Volumensilizid gemeinsam haben. Sie zeigen eher Eigenschaften von chemisorbiertem Strontium, da sich eine scharfe Grenzschicht zum Silizium bildet, ohne dass eine Umordnung der Si-Atome an der Oberfläche stattfindet. Ebenso fragwürdig ist die Bezeichnung der getemperten Ba-Schichten, mit Bedeckung unter 1 ML, als Silizid. Die Eigenschaften unterscheiden sich ebenfalls grundsätzlich von denen des Volumensilizids.

In Abb. 4.7 sind die Beugungsbilder und die Strukturmodelle der Barium- und Strontiumschichten abgebildet, auf denen das Wachstum kristalliner $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ -Schichten möglich war. Die Strukturmodelle stammen aus den Arbeiten von W.C. Fan und A. Ignatiev [25, 27].

4.2.2 Verstärkte Siliziumoxidation durch Ba und Sr

In der Literatur finden sich Untersuchungen, die eine verstärkte Oxidation der Si(001)-Oberfläche durch adsorbierte Ba- oder Sr-Schichten beschreiben [24, 26, 75]. Dieser Effekt wurde auch im Zusammenhang mit Alkalimetallen und Halbleiteroberflächen untersucht [33].

Es wurde beobachtet, dass die Sr-bedeckte Si(001)-Oberfläche bereits bei Raumtemperatur sehr viel reaktiver ist als die reine Si-Oberfläche. Dies gilt bereits für geringe Sr-Bedeckungen unter einer ML. Bei 700°C ergibt sich eine um den Faktor 10 verstärkte Oxidation der Si-Oberfläche, die zu qualitativ hochwertigen SiO₂-Schichten an der Grenzschicht führt [26].

Für Bariumschichten wurde bei Raumtemperatur eine direkte Abhängigkeit der verstärkten Siliziumoxidation von der Schichtdicke festgestellt. Bei 700°C bildet sich für Ba-Bedeckungen über 1 ML an der Grenzschicht ein Silizid und die Siliziumoxidation geht in die Sättigung. Dies hat zur Folge, dass für hohe Bedeckungen (~ 4 ML) die Siliziumoxidation bei Raumtemperatur stärker ausfällt als bei 700°C [24, 75].

Für das beschriebene Verhalten werden zwei mögliche Erklärungen gegeben. Das sehr reaktive Barium dissoziiert bei der Oxidation den Sauerstoff. Der freigesetzte atomare Sauerstoff diffundiert an die Grenzschicht und führt zu der verstärkten Oxidation des Siliziums [24]. Möglich ist auch ein Ladungstransfer von der Sr- oder Ba-Schicht in das Silizium nahe der Grenzschicht. Dieser Ladungstransfer schwächt die starken kovalenten Si-Si-Bindungen, was wiederum eine erhöhte Reaktivität gegenüber dem Sauerstoff verursacht [75, 26].

In eigenen Untersuchungen [130] konnte ebenfalls eine verstärkte Oxidation der Si(001)-Oberfläche durch Ba- und Sr-Adsorbatschichten beobachtet werden. Der Effekt fällt al-

lerdings nicht so dramatisch aus wie in den zitierten Untersuchungen. Eine signifikante Zunahme der Oxidation bei Raumtemperatur konnte erst bei sehr hohen Sauerstoffdosen nachgewiesen werden. Ab $500 - 700^\circ\text{C}$ zeigt sich sowohl für Ba als auch für Sr eine Verstärkung der Siliziumoxidation.

4.2.3 Die Grenzschicht zum Oxid

Die besondere Bedeutung der Grenzschicht, die sich während des $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Wachstums aus etwa einer Monolage Strontium oder Barium bildet, soll in diesem Abschnitt kurz beschrieben werden.

Zum einen stellen die bei hohen Temperaturen gewachsenen Zwischenschichten eine geeignete Vorlage für das nachfolgende Oxidwachstum dar. Die Zwischenschicht oxidiert in der anfänglichen Wachstumsphase des Oxids und bildet eine Grenzschicht bestehend aus Si-O und Si-O-Sr Bindungen (siehe Kapitel 6). Entsprechendes gilt auch für die Ba-Grenzschicht. Da das Oxidwachstum bei Raumtemperatur und einem minimal notwendigen Sauerstoffdruck stattfindet (siehe Kapitel 5), kann die Bildung von SiO_2 an der Grenzschicht verhindert werden. Diese Grenzschicht bildet somit ein ideales Raster für das epitaktische und gitterangepasste Wachstum von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$.

Zum anderen hat der Aufbau der Grenzschicht Einfluss auf die Höhe der Barrieren zwischen den Valenz- und Leitungsbändern des Siliziums und des Oxids. Eine Reihe von alternativen Gateoxiden, z.B. die Titanate SrTiO_3 und BaTiO_3 , weisen zwar die erwünschte hohe relative Dielektrizitätskonstante auf, zeigen aber ungeeignete Valenzbandabstände zum Silizium. Die Barrierenhöhe für den Ladungstransfer zwischen dem Titanat als Dielektrikum und dem Silizium sind entweder sehr klein oder existieren nicht. SrTiO_3 mit einer Bandlücke von 3,3 eV zeigt als typischer Vertreter der Perovskite in einem n-Kanal-Feldeffekttransistor (FET) auf Silizium einen Valenzbandabstand von $-2,12$ eV und einem Leitungsbandabstand von 0,1 eV. In einem p-Kanal FET auf Silizium ergibt sich zwar ein Valenzbandabstand von $-2,19$ eV, aber keinen Leitungsbandabstand [12]. Damit lässt sich der Transistor nicht schalten.

Diese Asymmetrie in der Bandstruktur ergibt sich, weil die Bandlücke der Titanate zwischen dem Valenzband aus besetzten Sauerstoff- $2p$ -Zuständen und dem Leitungsband aus unbesetzten d -Zuständen des Übergangsmetalls Titan liegt. Die starke Gewichtung der d -Zustände des Übergangsmetalls dominiert die Lage des Ladungsneutralitätsniveaus (*integrated charge neutrality level*) [93, 70] und führt zu der Asymmetrie. Erdalkalioxide wie BaO oder SrO sind stark ionische Verbindungen. Das Ladungsneutralitätsniveau liegt bei diesen Oxiden etwa in der Mitte der Bandlücke, so dass sich sowohl für den Valenzbandabstand als auch für den Leitungsbandabstand zum Silizium geeignete Werte ergeben [70].

Der Valenzbandabstand lässt sich folgendermaßen definieren: $\text{VB}_{\text{Offset}} = \Delta E_v + \Delta V$. ΔE_v ist der Unterschied zwischen den volumenbestimmten Energien der Valenzbandkanten des Oxids und des Halbleiters. ΔV beinhaltet die gesamte Grenzschichtphysik und beschreibt die Verschiebung des gemittelten elektrostatischen Potentials der beiden Seiten, wenn es zum Kontakt kommt. Werden die Unterschiede der Energien der Valenzbandkanten ΔE_v auf das *Schottky Limit* normiert, kann ΔV als einfacher Dipol interpretiert werden [73]. Als *Schottky Limit* wird die Differenz der Elektronenaffinitäten zwischen dem Halbleiter

und dem Oxid bezeichnet [111]. ΔV gibt jetzt ein direktes Maß für das makroskopische Dipolmoment, welches in der Grenzschicht entsteht. Dieses Dipolmoment skaliert im Wesentlichen mit dem Abstand der Erdalkalitionen in der Grenzschicht zu den Sauerstoffionen in der darüberliegenden Oxidschicht, d.h., das Dipolmoment hängt von den Bindungslängen ab. Der Abstand der Erdalkalitionen von den Sauerstoffionen erhöht sich systematisch, wenn die zweite Hauptgruppe im Periodensystem von oben nach unten, d.h. von Be bis Ba, durchlaufen wird. Der Abstand erhöht sich, da die Erdalkalitionen elektropositiver werden. Dies bedeutet, dass es möglich ist den Valenzbandabstand und auch den Leitungsbandabstand durch gezieltes Wachsen einer entsprechenden Zwischenschicht einzustellen [73]. Ein Beispiel dafür sind die unterschiedlichen Valenz- und Leitungsbandabstände, die sich durch die Sr(5×1)- und die Ba(4×2)-Zwischenschicht ergeben. Dies wird in Kapitel 6 gezeigt.

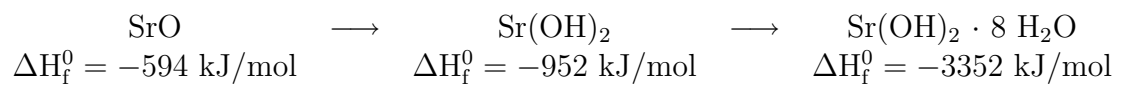
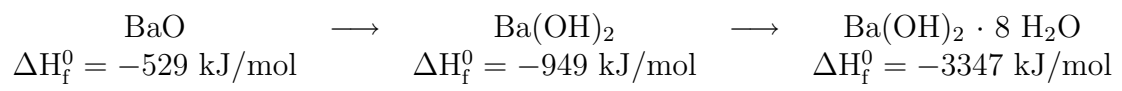
4.3 Die Oxide Strontium- und Bariumoxid

In der Einleitung und im weiteren Verlauf der Arbeit wurden bereits zahlreiche Eigenschaften der beiden Erdalkalioxide BaO und SrO beschrieben. In dem folgenden Abschnitt werden nochmal die wichtigsten Eigenschaften zusammengefasst.

Die Erdalkalioxide Barium- und Strontiumoxid sind beide kubisch flächenzentriert und bilden eine *NaCl*-Kristallstruktur. Die Gitterkonstante für Bariumoxid ist mit 5,54 Å größer als die von Strontiumoxid mit 5,16 Å [61]. Die Gitterkonstante von Silizium beträgt 5,43 Å und liegt somit zwischen denen der beiden Oxide. Die beiden Oxide lassen sich ohne Mischungslücke miteinander mischen. Mit dem Verhältnis von 70% BaO zu 30% SrO lässt sich im Mittel die Gitterkonstante von Silizium einstellen.

Die relative Dielektrizitätskonstante liegen für BaO bei $\epsilon_r = 34$ und für SrO bei $\epsilon_r = 13,3$ [102]. Beide Werte liegen damit über dem Wert von $\epsilon_r = 3,9$ für SiO₂. Die relative Dielektrizitätskonstante für Ba_{0.7}Sr_{0.3}O liegt im Bereich von $\epsilon_r = 25-30$ (siehe Kapitel 8) und damit in einem Bereich, der das Mischoxid als alternatives Gateoxid interessant macht.

Beide Oxide zeigen eine ausgeprägte Bandlücke, SrO von 6,4 eV und BaO von 4,2 eV. Für das Mischoxid Ba_{0.7}Sr_{0.3}O ergibt sich eine Bandlücke von 4,3 eV (siehe Kapitel 6). Die sehr viel günstigere Anordnung des Valenz- und des Leitungsbandes zum Silizium, vor allem im Vergleich zu den Titanaten, wurde bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben. Ein wesentlicher Nachteil der beiden Erdalkalioxide SrO und BaO ist ihre extreme Hygroskopie. Sie reagieren bereits bei normaler Luftfeuchtigkeit in einer exothermen Reaktion zu Hydroxid. In einer weiteren exothermen Reaktion wird Kristallwasser eingelagert und es entsteht ein Hydroxid-Oktahydrat. Dies bedingt zum einen eine sehr aufwendige Präparation der Verdampfer, wie es in Kapitel 5 beschrieben wird, und zum anderen eine zuverlässige Abdeckung der Ba_{0.7}Sr_{0.3}O -Schichten mit einer Deckschicht, damit bei Messungen an der Atmosphäre keine Feuchtigkeit an die Oxidschicht dringt (siehe Kapitel 8). Im Folgenden ist der Reaktionsweg vom Oxid über das Hydroxid bis zum Hydroxid-Oktahydrat dargestellt. Die entsprechenden Bildungsenthalpien aus den Elementen unter Standardbedingungen (101,3 kPa und 25 °C) sind mit aufgeführt [76, 77]:



5 Die Technik der BaO/SrO-Koepitaxie

Das Wachstum epitaktischer und gitterangepasster $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten erfordert einen erheblichen experimentellen Aufwand. Zum einen natürlich die Ultra-Hoch-Vakuum-Technik, die schon in Kapitel 2 kurz beschrieben wurde. Zum anderen sind es die Herausforderungen, die sich ergeben, wenn $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten mittels Molekularstrahl-epitaxie auf der Si(001)-Oberfläche gewachsen werden sollen. Da es sich bei $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ um ein Mischoxid handelt, werden zwei parallel arbeitende Verdampfer benötigt. Daher leitet sich auch der Begriff der Koepitaxie ab. Der Aufbau und die Präparation der Verdampfer wird in Abschnitt 5.1 genauer beschrieben. Beim Wachstum von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ auf Si(001) kommt es entscheidend auf das Verhältnis der beiden Oxide an, da durch das Mischungsverhältnis die mittlere Gitterkonstante an die des Siliziums angepasst wird. Zu diesem Zweck wurde eine elektronische Stabilisierung der Verdampfer aufgebaut, um auch über längere Zeiträume eine stabile Aufdampftrate zu erhalten. Dabei ist es wichtig, dass jeder Verdampfer für sich genommen eine stabile Rate aufweist, und ebenso, dass die Raten der beiden Verdampfer zueinander stabil sind. Auf die Regelung der Verdampfer wird in Abschnitt 5.2 genauer eingegangen. Eine zusätzliche Voraussetzung für das $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Wachstum ist die genaue Kenntnis über die Stoffmengen, die auf der Probe abgeschieden werden. Der zu diesem Zweck verwendete Schichtdickenmonitor auf Basis einer Quarzwaage ist in Abschnitt 5.3 beschrieben. In Abschnitt 5.4 wird eine kurze Beschreibung der Präparation der Si(001)-Probe gegeben.

5.1 Aufbau und Präparation des Sr- und Ba-Verdampfers

Um Molekularstrahl-epitaxie im Vakuum zu betreiben, ist es notwendig, das Verdampfergut so zu erhitzen, dass sich entsprechend des Dampfdruckes der gewünschte Fluß an Atomen oder Molekülen einstellt. Dazu gibt es zwei Methoden. Die erste ist das rein thermische Heizen des Verdampferguts z.B. durch Filamente, falls das Material in einem Tiegel befindet, oder mit Stromdurchgang durch das Verdampfergut selbst. Die zweite Methode ist das Heizen mittels Elektronenstoß. Dabei werden durch Glühemission erzeugte Elektronen durch ein elektrisches Feld direkt in das Verdampfergut oder auf den Tiegel beschleunigt. Abb. 5.1 zeigt das Prinzip eines Elektronenstrahlverdampfers. Die Elektronen werden mit bis zu 1kV und mehr auf den Tiegel beschleunigt. Mit einem solchen Elektronenstrahlverdampfer läßt sich das Verdampfergut gezielter und effektiver erhitzen.

Für das Wachstum von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ durch Molekularstrahl-epitaxie bieten sich drei Möglichkeiten an. Die einfachste Methode ist das direkte Verdampfen der beiden Oxide SrO und BaO als Molekül aus einem Tiegel. Dabei treten die zwei folgenden Probleme auf: Erstens verdampfen die Oxide SrO und BaO bei relativ hohen Temperaturen von 1000-1200°C [20], die einen Elektronenstrahlverdampfer notwendig machen. Bei diesen Temperaturen dissoziieren die Oxide teilweise [62] und das Resultat ist eine unterstöchiome-

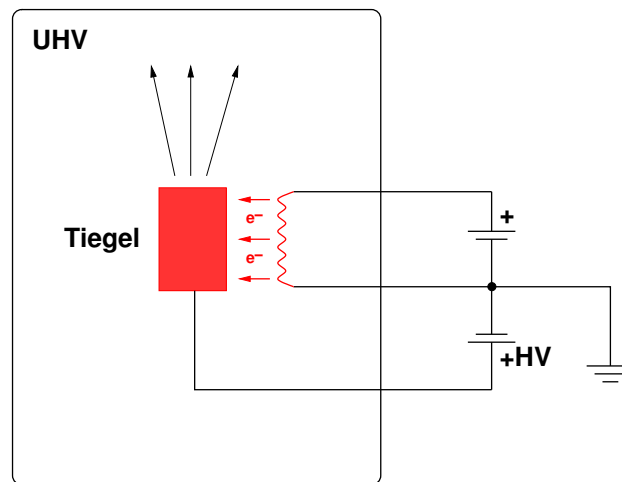


Abbildung 5.1: Prinzipieller Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers

trische Oxidschicht. Das zweite Problem ist die in Abschnitt 4.3 beschriebene extreme Hygroskopie der beiden Oxide. Schon bei der Befüllung der Verdampfertiegel wandelt sich ein Teil des Oxids in Hydroxid um. Aus diesem Grund ließen sich mit dieser Methode nur amorphe Mischschichten aus Oxid und Hydroxid wachsen. Diese Methode des Wachstums wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Die zweite Methode ist das Verdampfen der Metalle Ba und Sr aus sog. Reduktionsquellen. Bei diesem Verdampfertyp werden Knudsenzellen aus Tantal thermisch durch Filamente geheizt. Das Verdampfergut in den Knudsenzellen setzt sich aus Barium- oder Strontiumoxid und Aluminiumpulver zusammen. Wird die Knudsenzelle auf entsprechende Temperaturen erhitzt, setzt ein Reduktionprozess ein, und das reine Metall wird verdampft. Die Reduktion von Barium- und Strontiumoxid zu den entsprechenden Metallen lässt sich durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben [54].



Voraussetzung für diese Prozesse ist ein stöchiometrisches Verhältnis von drei Teilen Oxid und einem Teil Aluminium. Wegen des hohen Aluminiumoxidanteiles im Aluminiumpulver sollte ein überstöchiometrischer Anteil Aluminium verwendet werden. Vorhandene Anteile an Hydroxid im Oxid werden ebenfalls reduziert und stellen daher kein Problem dar. Um eine Oxidschicht zu erhalten, muß zusätzlich Sauerstoff in die UHV-Kammer eingelassen werden. Der Vorteil dieser Reduktionquellen liegen in der hohen Sauberkeit während des Betriebes, d.h., wenn die Quellen gut ausgegast wurden, steigt der Druck im Betrieb nicht über $p < 5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Der Nachteil dieser Quellen liegt in den geringen Aufdampraten, sie sind jedoch ideal geeignet, um Ba- und Sr-Schichten im Monolagen- oder Submonolagenbereich zu untersuchen [130].

Um $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten mit einer Schichtdicke von einigen Monolagen bis hin zu mehreren Nanometern wachsen zu können, wurde in dieser Arbeit ein Elektronenstrahlverdampfer verwendet, der die Metalle direkt verdampft. Ba und Sr haben sehr hohe

Dampfdrücke, so dass schon bei niedrigen Temperaturen hohe Raten erreicht werden. Ba weist bei 627°C einen Dampfdruck von $p = 1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar auf, und Sr erreicht diesen Dampfdruck bereits bei 309°C [20]. Im Vergleich dazu wird für Gold eine Temperatur von 947°C benötigt, um den gleichen Dampfdruck zu erreichen. Da Ba und Sr an Atmosphäre sehr schnell oxidieren und mit der Luftfeuchtigkeit reagieren, muß die Präparation der Verdampfertiegel möglichst unter völligem Luftabschluß stattfinden. Das genaue Vorgehen wird im Folgenden beschrieben. Ba und Sr sind im Chemieversand in einer Reinheit von 99,99% erhältlich, wobei der größte Teil der restlichen Verunreinigungen wieder aus Ba oder Sr besteht und daher kein Problem darstellt. Die Lieferung erfolgt in Glasampullen, die mit Argon gefüllt sind. Die Ampullen werden unter Schutzgasatmosphäre (N_2) geöffnet und die Metallstücke mit einem zuvor gereinigten Stempel in die Molybdäntiegel getrieben, wobei die Tiegel ein Fassungsvermögen von ca. $0,3 \text{ cm}^3$ haben. Das Öffnen der Ampullen und das Befüllen der Tiegel kann auch wahlweise in einem Bad aus Hexan durchgeführt werden, dabei muss auf Atemschutz und entsprechende Schutzbekleidung geachtet werden. Hexan d.h. C_6H_{14} ist besonders geeignet, um den Kontakt zu Feuchtigkeit zu vermeiden, da es als unpolares Lösungsmittel in Wasser unlöslich ist. Zu empfehlen ist trotzdem die Verwendung von getrocknetem Hexan mit sehr geringen Wassergehalt (max. 0,005% H_2O). Spätestens bei der weiteren Montage z.B. der Filamente und der anderen Komponenten des Verdampfers müssen die mit Ba oder Sr gefüllten Tiegel regelmäßig mit getrocknetem Hexan benetzt werden. Nachdem der Verdampfer vollständig zusammengesetzt ist, wird dieser unter ständigem Befeuchten der Tiegel mit Hexan in die UHV-Kammer eingesetzt. Die UHV-Kammer sollte danach sofort abgepumpt werden. Die nicht verwendeten Sr oder Ba Stücke werden in flüssigem Paraffin hoher Reinheit und unter Lichtabschluss gelagert. Bevor diese in Paraffin gelagerten Stücke für die Befüllung der Tiegel wiederverwendet werden können, müssen diese mehrere Male mit getrocknetem Hexan im Ultraschallbad gewaschen werden.

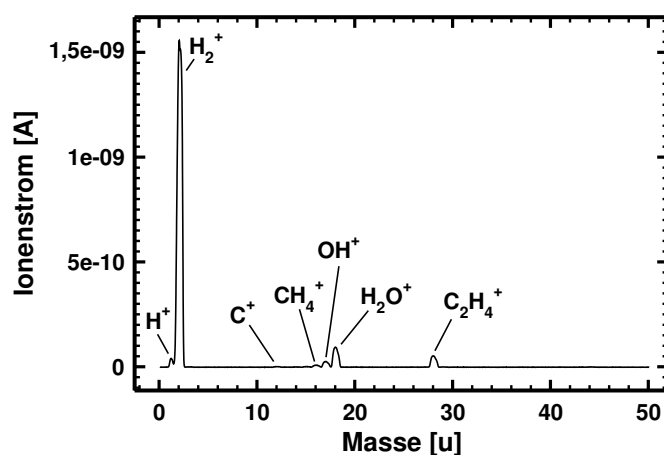


Abbildung 5.2: Massenspektrum während des Ausgasens des Verdampfers.

Weil die relativ weichen Metalle Sr und Ba mit einem Stempel in die Tiegel getrieben werden, kommt es zu Einschlüssen. Je nachdem, ob die Tiegel unter Schutzgas oder im Hexanbad präpariert wurden, sind die Einschlüsse mit Stickstoff oder Hexan gefüllt.

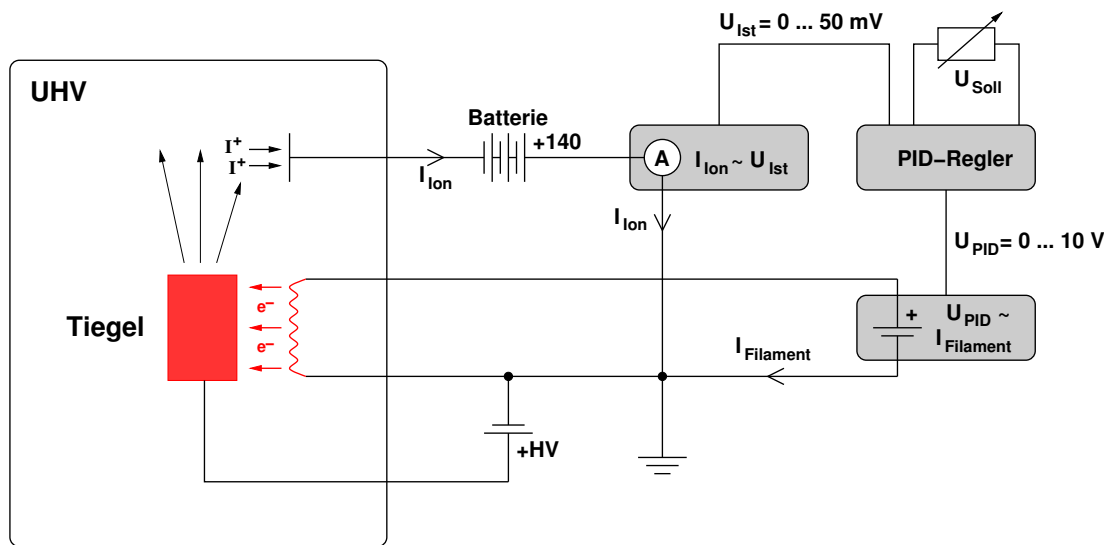


Abbildung 5.3: Aufbau der Regelung des Elektronenstrahlverdampfers.

Deshalb sollte der Verdampfer bereits vor dem Ausheizen der UHV-Kammer über einen längeren Zeitraum ausgegast werden. Zu Beginn des Ausgasens kommt es meist zu kleineren Druckstößen. Ein Problem dieser Verdampferpräparation ist in Abb. 5.2 zu sehen. Das Massenspektrum in Abb. 5.2 ist während des Ausgasens des Ba- und Sr-Verdampfers direkt nach dem Ausheizen der UHV-Kammer aufgenommen worden. Das Spektrum zeigt neben dem dominierenden Wasserstoffsignal noch Signale von Wasser und Bruchstücke von Kohlenstoffverbindungen, die auf Hexan- oder Paraffinreste zurückzuführen sind. Das ungewöhnlich hohe Wasserstoffsignal wird vermutlich durch die Dissoziation von Barium- oder Strontiumhydroxid hervorgerufen, die bei den Betriebstemperaturen der Verdampfer einsetzt. Nach längerem Ausgasen bei höheren Temperaturen zeigt das Massenspektrum nur noch sehr geringe Signale für Wasser und Kohlenstoffverbindungen. Das Wasserstoffsignal bleibt jedoch relativ intensiv, so dass der wasserstoffdominierte Druck während des Aufdampfens auf $p = 5 - 8 \cdot 10^{-9}$ mbar ansteigt. Das $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Wachstum wird dadurch allerdings nicht beeinträchtigt, da hierfür ein um mehr als eine Größenordnung höherer Sauerstoffdruck in die UHV-Kammer eingelassen wird.

5.2 Die Ionenstromregelung des Verdampfers

Wie bereits erwähnt, ist es besonders wichtig, dass die Raten der beiden Verdampfer für sich genommen, aber auch im Verhältnis zueinander, während des Aufdampfens stabil bleiben. Variiert das Verhältnis der beiden Raten, variiert die mittlere Gitterkonstante der $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schicht mit der Schichtdicke. Idealerweise sollte die mittlere Gitterkonstante auch bei Schichten von mehreren Nanometern über die gesamte Schichtdicke nicht von der des Siliziums abweichen. Die Einstellung der Raten wurde über eine Quarzwaage realisiert und ist im nächsten Abschnitt beschrieben. Die Stabilisierung der Raten auf den eingestellten Wert wurde mit einer Verdampferregelung verwirklicht, die den Ionenstrom im Verdampferfluss als Messgröße verwendet. Diese Verdampferregelung wurde

im Rahmen dieser Arbeit als Eigenbau entwickelt. Wird ein Material im Vakuum verdampft, so liegt immer ein gewisser Anteil der verdampften Atome oder Moleküle im ionisierten Zustand vor. Über einen weiten Temperaturbereich ist der Anteil an Ionen im Verdampferfluss proportional zur Rate. Werden die positiven Ionen durch ein negatives elektrisches Feld aus dem Verdampferfluss eingefangen, so lässt sich gegen Erde der Ionenstrom messen. Dieser Ionenstrom ist ebenfalls proportional zur Rate und dient als Messgröße. Der Aufbau der Regelung ist in Abb. 5.3 dargestellt. Eine Batterie erzeugt die Spannung von -140 V, mit der die positiven Ionen aus dem Verdampferfluss eingefangen werden. Der Ionenstrom, der im Bereich von Nanoampere liegt, wird mit einem analogen Nano-Amperemeter gemessen. An diesem Nano-Amperemeter lässt sich der gewünschte Meßbereich einstellen. Proportional zum Zeigerausschlag gibt das Gerät an einem Ausgang an der Rückseite die Spannung U_{Ist} von 0 bis 50 mV aus. Die Spannung wird in einer Vorstufe der Regelung auf $U_{\text{Ist}} = 0 \dots 10$ V verstärkt. Am PID-Regler lässt sich die Spannung U_{Soll} von 0 bis 10 V einstellen, entsprechend dem Ionenstrom auf dem Nano-Amperemeter, auf den der Verdampfer stabilisiert werden soll. Bei einem Messbereich auf dem Nano-Amperemeter von z.B. 0 bis 10 nA, entsprechen $U_{\text{Soll}} = 5$ V einem Ionenstrom von 5 nA. Entsprechend der Regelabweichung steuert der PID-Regler über die Spannung $U_{\text{PID}} = 0 \dots 10$ V die Strombegrenzung eines Labornetzteiles mit analogem Eingang an. Dieses Labornetzteil übernimmt die Filamentversorgung. Die Hochspannung am Tiegel wird fest eingestellt. Dies unterscheidet die hier verwendete Regelung von den meisten kommerziellen Systemen, bei denen die Hochspannung statt des Filamentstromes geregelt wird. Die Heizleistung hängt linear von der Hochspannung ab, aber nicht linear vom Filamentstrom, da die Elektronen aus dem Filament durch Glühemission ausgelöst werden. Der Aufbau und die genaue Funktionsweise eines solchen PID-Reglers kann in [109] nachgelesen werden. Die Schaltpläne des PID-Reglers sind in Anhang A abgebildet. Das $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Wachstum ist prinzipiell auch ohne Stabilisierung der Verdampfer möglich, jedoch zeigen die Schichten, die mit Stabilisierung gewachsen wurden, eine deutlich höhere Qualität. Die in Kapitel 7 gezeigten Rauigkeitsuntersuchungen an $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten und das Wachstum auf fehlgeeigneten Siliziumsubstraten waren allerdings erst mit der Verdampferstabilisierung möglich.

5.3 Verwendung des Schichtdickenmonitors

Neben einer stabilen Rate der Verdampfer ist das richtige Verhältnis von Ba, Sr und Sauerstoff auf der Probe für das $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Wachstum besonders wichtig. Das Verhältnis wird mit einer sog. Quarzwaage eingestellt, mit der sich Schichtdicken sehr präzise bestimmen lassen. Aus der Abnahme der Eigenfrequenz eines Schwingquarzes und aus der sog. Massenbelegung pro Fläche des aufgedampften Materials kann die Schichtdicke berechnet werden [96, 64]. Um dieses Verhältnis von Ba zu Sr genau bestimmen zu können, wurde ein kommerzieller Quarzsensorkopf mit einem 6 MHz Quarz mit einer Lineardurchführung und einem Gelenk an die UHV-Kammer montiert. Diese Konstruktion erlaubt es, den Sensorkopf so dicht wie möglich an die Probe im Manipulatorarm heranzufahren, wie es in Abb. 5.4 dargestellt ist. Das Gelenk ist nicht abgebildet. Wird der Sensorkopf mit dem Quarz so dicht wie möglich an die Probe herangefahren, befinden sich beide

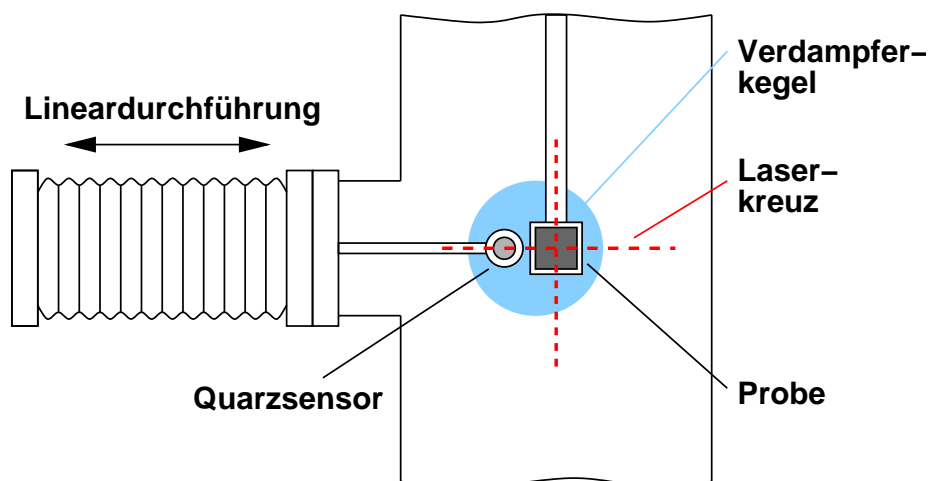


Abbildung 5.4: Position der Quarzwaage in der UHV-Kammer.

im Kegel des divergenten Atomstrahles und werden gleichzeitig mit Material bedampft. Dies ist durch den blauen Fleck in Abb. 5.4 angedeutet. So kann anhand der Abnahme der Eigenfrequenz die genaue Dicke der aufgedampften Schicht bestimmt werden. Der Quarzsensorkopf ist atmosphärenseitig mit dem Oszillator verbunden, der wiederum an einen Frequenzzähler angeschlossen ist. Der Frequenzzähler ist über GPIB-Bus mit dem Computer verbunden. Auf dem Computer läuft das in Abb. 5.5 gezeigte Programm, der eigentliche Schichtdickenmonitor. Das mit LabView erstellte Programm misst und protokolliert während des Aufdampfens die Frequenz, die Rate, die Schichtdicke und viele weitere Parameter. Unter anderem lassen sich auch der Druck in der UHV-Kammer und Partialdrücke, z.B. von Sauerstoff, mitprotokollieren, die über das Massenspektrometer gemessen werden.

Mit Hilfe dieses Programmes lässt sich nun die für das $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Wachstum erforderliche Stöchiometrie auf der Probe einstellen. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen atomaren Massen werden die Atomflüsse der beiden Verdampfer so eingestellt, dass auf drei Sr-Atome sieben Ba-Atome pro Fläche und Zeit kommen. Um dies zu erreichen wurde die folgenden Prozedur entwickelt:

Mit zwei Linienlasermodulen wird ein Kreuz in die Kammer projiziert, wie es in Abb. 5.4 zu sehen ist. Die beiden Laserlinien schneiden sich in der Mitte der Probe. Dies ist die Probenposition während des Aufdampfvorganges. Zum Einstellen der Raten wird zunächst jedoch der Sensorkopf in das Laserkreuz gebracht, und die Probe wird vollständig aus dem Bereich der Verdampfer herausgefahren. Jetzt werden die Verdampfer in Betrieb genommen. Durch wechselseitiges Schließen des sog. *Shutters* und unter Berücksichtigung der atomaren Massen werden die Sr- und Ba-Raten aufeinander abgestimmt. Sind die Raten einmal eingestellt, werden sie von der Regelung stabil gehalten, und beide Verdampfer werden gleichzeitig geöffnet, so dass sich die Raten addieren. Nun wird die gesamte Rate im Laserkreuz gemessen, also in Probenposition und an der Position, an der während des Aufdampfens der Sensorkopf stehen soll. Aus dem Verhältnis der beiden Raten wird der sog. Geometriefaktor berechnet und in das Programm in Abb. 5.5

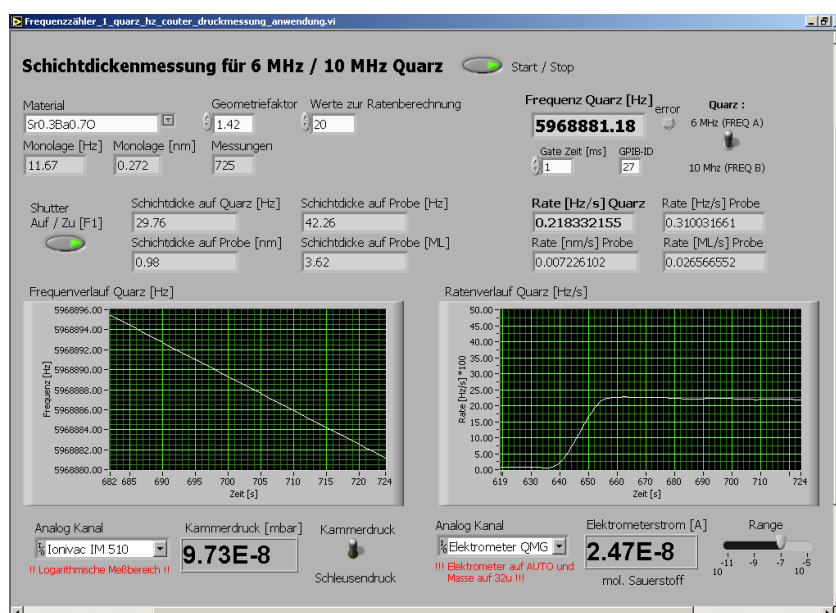
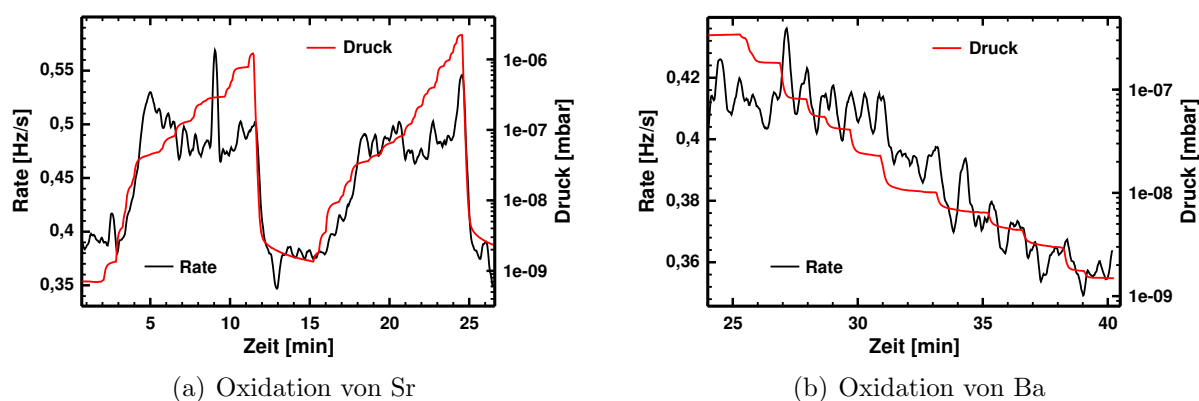


Abbildung 5.5: Software des Schichtdickenmonitors.

eingetragen. Er gibt an, wie weit die Rate an der Position des Sensorkopfes von der Rate an der Position der Probe abweicht. Jetzt werden mit dem *Shutter* beide Verdampfer geschlossen und die Probe wieder in das Laserkreuz gefahren. Der Sensorkopf steht jetzt in der Position, für die der Geometriefaktor bestimmt wurde. Nun wird Sauerstoff bis zum benötigten Druck in die Kammer eingelassen und beide Verdampfer geöffnet. Das Programm zeigt nun während des Aufdampfens die genaue Schichtdicke auf der Probe an. Nur durch dieses relativ aufwendige Verfahren kann sichergestellt werden, dass zum einen die Stöchiometrie und zum anderen die ermittelte Dicke der $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schicht korrekt sind.

Das Verhältnis von Ba zu Sr ist mit dem oben beschriebenen Verfahren genau bestimmt. Jedoch ist damit noch nicht geklärt, wieviel Sauerstoff, d.h. welcher Sauerstoffdruck benötigt wird, um das vorhandene Ba und Sr vollständig zu oxidieren. Zu diesem Zweck wurden Oxidationsexperimente mit dem Quarzsensorkopf durchgeführt [62]. Dabei wird eine feste Rate mit einem der beiden Verdampfer eingestellt, z.B. Sr. Mit dem Programm in Abb. 5.5 werden Rate und Druck mitprotokolliert. Jetzt wird in kleinen Schritten über ein Feindosierventil Sauerstoff in die Kammer eingelassen. Ist der Sauerstoffdruck erreicht, an dem das Sr zu oxidieren beginnt, steigt die Rate an. Durch die Oxidation ist eine Zunahme der Rate durch den Massenzuwachs von Sr zu SrO zu beobachten. Für die Oxidation von Ba fällt der Massenzuwachs deutlich kleiner aus, dem entsprechend weniger ausgeprägt sind die Ratenänderungen. Der ermittelte minimal notwendige Oxidationsdruck ist von der Geometrie des Gaseinlasses zum Quarz und zum Verdampfer abhängig. In Abb. 5.6 sind zwei solcher Oxidationsexperimente zu sehen. Die Rate wird in Frequenzminderung pro Zeit angegeben (Hz/s). In Abb. 5.6(a) ist gut zu sehen wie ab einem Druck von $p = 3 - 4 \cdot 10^{-8}$ mbar die Oxidation einsetzt und die Rate ansteigt. Ab $p = 8 \cdot 10^{-8}$ mbar bleibt die Rate trotz weiterer Erhöhung des Drucks etwa auf einem

**Abbildung 5.6:**

Oxidationsexperimente zu Bestimmung des minimal notwendigen Oxidationsdrucks.

Niveau, bis sie bei Verringerung des Druck wieder abfällt. Aus dieser Messung lässt sich ein minimal notwendiger Oxidationsdruck von etwa $p = 6 - 7 \cdot 10^{-8}$ mbar ablesen. Für die Oxidation von Ba ist die Schwelle nicht so deutlich. Dennoch ist in Abb. 5.6(b) zu sehen, dass ab einem Druck von etwa $p = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar die Rate einbricht. Dieser Druck entspricht dem minimal notwendigen Oxidationsdruck für Barium.

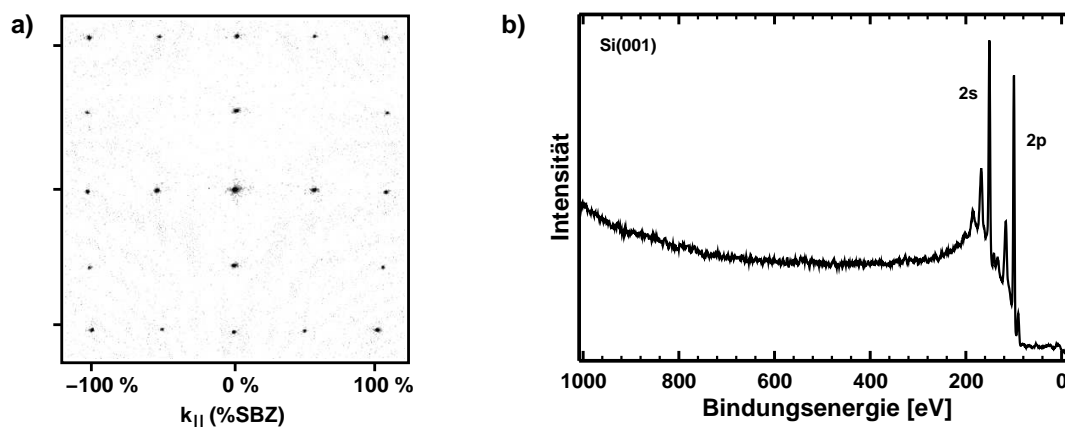
Für das Wachstum der $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}$ wurde in der Regel der für Sr ermittelte Druck verwendet, obwohl bei hier nicht gezeigten Experimenten zu beobachten ist, dass bei der Koepitaxie durch die katalytische Wirkung des Ba die Sr-Oxidation ebenfalls bei niedrigeren Drücken einsetzt. Eine Oxidation des Siliziums an der Grenzschicht während des $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}$ -Wachstums bei Raumtemperatur konnte auch bei Drücken von bis zu $p = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar nicht beobachtet werden.

5.4 Präparation der Si(001)-Probe

Die Siliziumproben müssen eine aufwendige Reinigungsprozedur durchlaufen, bevor darauf $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}$ -Schichten gewachsen werden können. Diese teilt sich auf in die chemische Reinigung an Atmosphäre und die Reinigung im Ultra-Hoch-Vakuum. Silizium bildet an Atmosphäre eine natürliche Oxidschicht von einigen Nanometern. Zusätzlich sind die Wafer durch längere Lagerung stark mit organischen Rückständen verunreinigt.

Für die chemische Reinigung kommen folgende Chemikalien zum Einsatz: sog. *Piranha Clean*, das sich aus H_2SO_4 (95-98%) und H_2O_2 (30%) in einem Verhältnis von 6:5 zusammensetzt; Flusssäure (1%) und sog. *Standard Clean 2*, das sich aus HCl (37%), H_2O_2 (30%) und deionisiertem Reinstwasser in einem Verhältnis von 1:1:6 zusammensetzt. Die Reinigung der Siliziumproben wird in den folgenden Schritten durchgeführt:

- 10 min *Piranha Clean* zum Entfernen organischer Verunreinigungen. *Piranha Clean* oxidiert die Siliziumoberfläche.
- 2 min mit deionisiertem Reinstwasser im Ultraschallbad spülen.
- 3-4 mal in Flusssäure tauchen (sog. *HF-Dip*) zum Entfernen des Siliziumdioxids.

**Abbildung 5.7:**

Beugungsbild und XPS-Spektrum einer gereinigten Si(001)-Probe nach dem *Flashen*.

- in deionisiertes Reinstwasser tauchen und unter 45° herausziehen. Das SiO_2 ist entfernt, wenn das Wasser die Probe nicht mehr benetzt.

Die Schritte können mehrfach durchlaufen werden, um die Reinigungswirkung zu erhöhen. Die Oxidschicht wird durch den *HF-Dip* entfernt, und durch die Reinigung mit *Piranha Clean* wird die Probe erneut oxidiert, so werden die obersten Schichten der Oberfläche abgetragen. Sind diese Reinigungsschritte abgeschlossen, folgt der letzte Schritt der chemischen Reinigung:

- 10 min *Standard Clean 2* bei 60°C in einem beheizbaren Ultraschallbad zur Erzeugung eines sog. chemischen Oxids von einigen Nanometern.
- kurzes Spülen in deionisiertem Reinstwasser.

Jetzt sollten die Proben direkt in das Ultra-Hoch-Vakuum eingeschleust werden. Ist dies nicht möglich, bietet sich eine Lagerung in reinem Ethanol an. Im Ultra-Hoch-Vakuum folgt der zweite Teil der Reinigung:

- Ausgasen der Probe incl. des Probenhalters für mindesten 12 Stunden bei $600\text{--}700^\circ\text{C}$.
- von etwa 800°C wird die Probe mehrfach kurzzeitig auf max. 1150°C getempert (sog. *Flashen*), dabei wird der Probenhalter durch flüssigen Stickstoff gekühlt. Hierbei desorbiert das Oxid von der Oberfläche.
- die Probe wird weitere 5-10 min bei 800°C halten, um Defekte in der Oberfläche auszuheilen.
- die Probe wird sehr langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Proben die mit dieser Methode präpariert wurden, zeigen in der Elektronenbeugung die (2×1) -Rekonstruktion einer wohlgeordneten Si(001)-Oberfläche wie es in Abb. 5.7 a) zu

sehen ist. Das XPS-Spektrum einer solchen Probe, wie es in Abb. 5.7 b) dargestellt ist, zeigt keine Verunreinigungen. Eine alternative Methode zur Entfernung der Oxidschicht im Vakuum wird in Abschnitt 8.1 beschrieben.

6 Wachstum von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ auf $\text{Si}(001)$

Dieses Kapitel zeigt eine systematische Untersuchung des schrittweisen Wachstums von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ auf $\text{Si}(001)$ von wenigen Monolagen bis zu Schichtdicken von 16 nm. Die Stöchiometrie der Grenzschicht, die sich während des anfänglichen Wachstums bildet, ist dabei von zentralem Interesse. Die Untersuchung und ihre Ergebnisse wurde in der folgenden Veröffentlichung publiziert und können hier in allen Details nachgelesen werden: *Growth conditions, stoichiometry and electronic structure of lattice matched SrO/BaO mixtures on Si(100)*, Physical Review B **72** (2005) 075410 [131]. Der Inhalt wird im Folgenden kurz zusammengefasst:

Das Wachstum kristalliner und gitterangepasster $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten auf der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche wurde mit einer Kombination aus Elektronenbeugung (SPA-LEED), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Elektronenverlustspektroskopie (EELS) untersucht (siehe Kapitel 3). Mit diesen Methoden konnten sowohl die Kristallinität und die Stöchiometrie als auch die elektronische Struktur besetzter und unbesetzter Zustände als Funktion der Schichtdicke untersucht werden. Die Oxidschichten wurden bei Raumtemperatur durch Verdampfen der Metalle in einer Sauerstoffatmosphäre gewachsen. Wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, wurde der dafür minimal notwendige Sauerstoffdruck von $6 \cdot 10^{-8}$ mbar zuvor durch Oxidationsexperimente auf einer Quarzwaage ermittelt. Eine Voraussetzung für das Wachstum kristalliner $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten ist die vorherige Adsorption von etwa 1 ML Barium oder Strontium auf der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche bei erhöhten Temperaturen. Von den in Abschnitt 4.2 gezeigten Schichten wurde bei diesen Untersuchungen eine Zwischenschicht aus 1,2 ML Strontium verwendet. Diese wird bei 650°C gewachsen und bildet auf $\text{Si}(001)$ eine (5×1) -Rekonstruktion. Die XPS-Untersuchungen zeigen, dass sich eine scharfe Grenzschicht während des anfänglichen $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Wachstums ausbildet. In der Grenzschicht zwischen Silizium und Oxid sind maximal 2 Monolagen Sauerstoff lokalisiert. Sauerstoff, von einer Menge bis zu einer Monolage, bildet einfache Bindungen zum Silizium. Eine weitere Monolage Sauerstoff ist in Sr-O-Si-Bindungen koordiniert. Eine Grenzschicht mit einem reduzierten Sauerstoffanteil von insgesamt 1,5 bis 1,7 ML statt 2 ML führt zu einer höheren kristallinen Qualität der $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten. Entgegen einer in der Literatur häufig zu findenden Darstellung konnte weder Silizid noch Silikat im eigentlichen Sinne nachgewiesen werden. Auch die SiO_2 -Bildung an der Grenzschicht kann bei den hier verwendeten Wachstumsbedingungen ausgeschlossen werden. Sowohl die gewachsenen $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten als auch die Grenzschicht sind bis zu Temperaturen von 600°C stabil. Die EELS-Messungen ergeben für die $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten eine Bandlücke von $E_G = 4,3$ eV. Diese Bandlücke ergibt sich bereits für 1 ML $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ und ist unabhängig von der Schichtdicke. Ein weiteres Ergebnis der XPS-Messungen ist ein Valenzbandabstand zum n-Silizium von $\Delta E_v = -2,2$ eV. Mit Hilfe der zuvor bestimmten Bandlücke lässt sich daraus der Leitungsbandabstand von $\Delta E_c = 1,0$ eV berechnen. Diese Ergebnisse zeigen, dass $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ eine vielversprechende Alternative zum SiO_2 als Gateisolator darstellt.

6.1 Ergänzungen

Ergänzend zu den Ergebnissen, die in der Veröffentlichung [131] gezeigt wurden, soll hier noch ein Strukturmodell für die Grenzschicht zwischen $Si(001)$ und $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ vorgestellt werden. Zusätzlich wird gezeigt, dass sich durch einen Wechsel der Zwischenschicht von der $Sr(5 \times 1)$ - zu der $Ba(4 \times 2)$ -Rekonstruktion tatsächlich der Abstand der Valenz- und Leitungsbänder zwischen Silizium und Oxid ändert. Der dafür verantwortliche Mechanismus wurde in Abschnitt 4.2.3 erläutert.

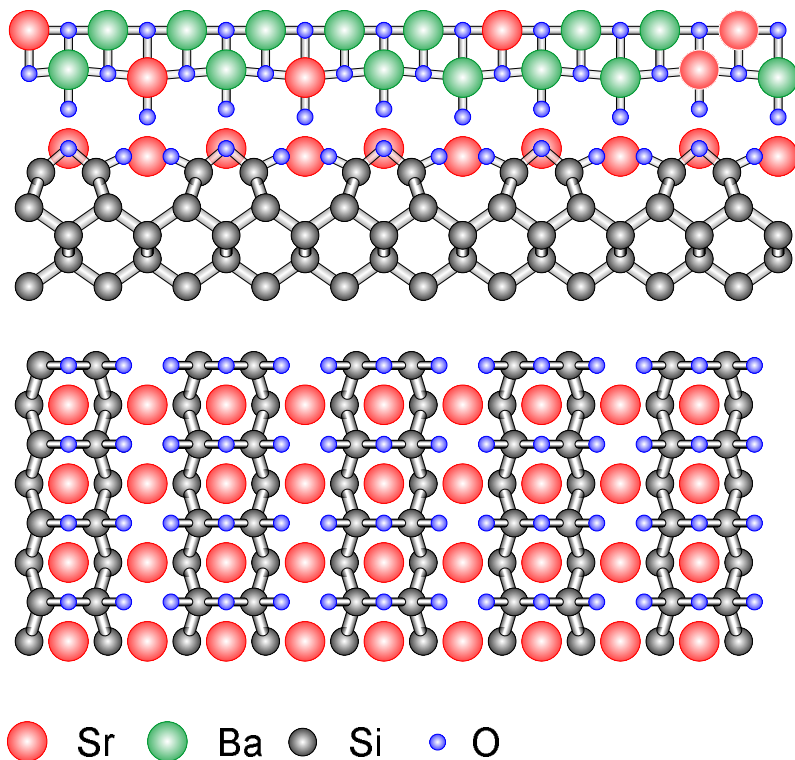


Abbildung 6.1:

Strukturmodell der Grenzschicht zwischen $Si(001)$ und $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ in der Auf- und Seitenansicht.

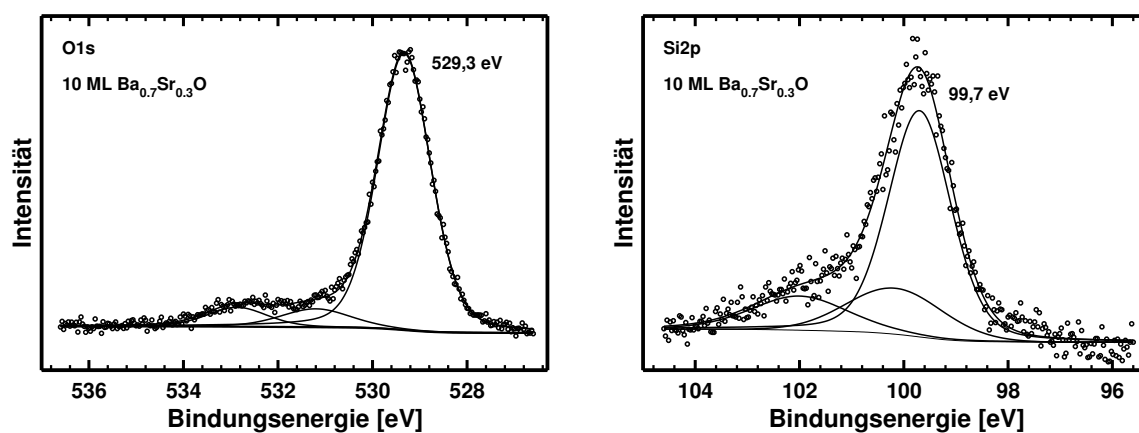
Das in Abb. 6.1 dargestellte Strukturmodell der Grenzschicht basiert auf den berechneten Modellen in [28] und ist aus den Ergebnissen der XPS- und LEED-Untersuchungen abgeleitet. Die Grenzschicht setzt sich aus 1 ML Sr-Atomen zusammen, die zur einen Hälfte in die Gräben zwischen den Dimerreihen und zur anderen Hälfte zwischen jeweils zwei Dimeren sitzen. Die XPS-Spektren der Grenzschicht zeigen Sauerstoff in zwei verschiedenen Bindungsumgebungen. Insgesamt befinden sich in der Grenzschicht 1,5 ML Sauerstoff. Eine halbe ML bildet Si-O-Bindungen, z.B. indem sich die Sauerstoffatome zwischen die Dimerbindungen setzen. Eine ML Sauerstoff bildet Si-O-Sr-Bindungen und ist in den Gräben zwischen den Dimeren lokalisiert. Da die Positionen der Sr-Atome zwischen zwei Dimeren und in den Gräben zwischen zwei Dimerreihen nicht äquivalent sind, zeigt sich im anfänglichen Oxidwachstum eine (2×1) -Rekonstruktion. Diese Modulation wird während des weiteren Oxidwachstums ausgeglichen.

In Abb. 6.2 sind die XPS-Spektren der $Si2p$ - und $O1s$ -Emission einer 10 ML dicken $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ -Schicht abgebildet. Die Oxidschicht wurde nicht auf einer Sr-Zwischenschicht, sondern auf der in Abb. 4.7(d) gezeigten $Ba(4 \times 2)$ -Zwischenschicht gewachsen. Wie für die Sr-Zwischenschicht wird der Valenzbandabstand nach dem in [115] beschriebenen

Verfahren berechnet. Der energetische Abstand zwischen der Si2p-Emission und der Valenzbandkante für die reine Si(001)-Oberfläche beträgt $\Delta E_{Si(001)} = (E_{Si2p}^{Si(001)} - E_v^{Si(001)}) = 99.1 \pm 0.1$ eV. Der energetische Abstand zwischen der O1s-Emission und der Valenzbandkante für eine $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ -Schicht von über 15 nm Dicke (quasi Volumenmaterial) beträgt $E_{BaSrO} = (E_{O1s}^{62 ML BaSrO} - E_v^{62 ML BaSrO}) = 526.9 \pm 0.1$ eV. Der energetische Abstand zwischen der O1s-Emission und der Si2p-Emission für die 10 ML dicke $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ -Schicht lässt sich an den Spektren in Abb. 6.2 ablesen. Er beträgt $\Delta E_B = (E_{O1s}^{10 ML BaSrO} - E_{Si2p}^{10 ML BaSrO}) = 429.6 \pm 0.05$ eV. Damit ergibt sich für den Valenzbandabstand zwischen n-Silizium und $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$:

$$\Delta E_B + \Delta E_{Si(001)} - \Delta E_{BaSrO} = 1,8 \pm 0.1 \text{ eV}$$

Im Rahmen der Messgenauigkeit und unter Berücksichtigung der Bandlücke von Si (1.12 eV) und von $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ (4.3 eV) folgt ein Leitungsbandabstand von 1.4 ± 0.1 eV. Dies führt zu einer symmetrischeren Anordnung der Valenz- und Leitungsbänder als für die Sr-Zwischenschicht. Die Abnahme des Valenzbandabstandes entspricht dem Trend der in [73] vorhergesagt wurde. Die auf Ba-Zwischenschichten gewachsenen $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ -Schichten zeigen jedoch nicht die hohe Qualität in Bezug auf die Kristallinität, wie sie in Kapitel 7 für die Sr-Zwischenschichten erreicht wurde. In den Spektren in Abb. 6.2 sind, wie für die Sr-Zwischenschichten in [131], die unterschiedlichen Koordinationen des Sauerstoffs (Abb. 6.2(a)) und die Satelliten der Ba4d-Emission zu sehen (Abb. 6.2(b)).



(a) O1s-Emission bei 529,3 eV. Die Emissionen der Grenzschicht sind ebenfalls zu erkennen.

(b) Si2p-Emission bei 99,7 eV. Die beiden zusätzlichen Emissionen sind die bekannten Satellitenpeaks der Ba4d-Emission.

Abbildung 6.2:

XPS-Spektren ($MgK\alpha$) einer 10 ML dicken $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ -Schicht, gewachsen auf einer $Ba(4 \times 2)$ -Zwischenschicht.

7 Morphologie der Ba_{0.7}Sr_{0.3}O Oberfläche

Im vorherigen Kapitel standen das Wachstum und die Grenzschicht zum Silizium im Mittelpunkt. Es wurde gezeigt, dass sich Ba_{0.7}Sr_{0.3}O von wenigen Monolagen bis zu Schichtdicken von einigen Nanometern kristallin auf Si(001) wachsen lässt. Dieses Kapitel beschreibt nun die Untersuchungen der Oberflächenmorphologie von Ba_{0.7}Sr_{0.3}O. Die Untersuchungen und ihre Ergebnisse wurden in der folgenden Veröffentlichung publiziert und können hier in allen Details nachgelesen werden: *Surface morphology of epitaxial lattice-matched Ba_{0.7}Sr_{0.3}O on Si(001) and vicinal Si(001)-4° [110] substrates*, Surface Science **600** 13 (2006) 2785-2794 [132]. Der Inhalt wird im Folgenden kurz zusammengefasst:

Alle wichtigen Messungen in diesem Kapitel basieren auf der Analyse von Beugungsprofilen, die durch hochauflösende Elektronenbeugung mit niederenergetischen Elektronen gemessen wurden (SPA-LEED). Zur Bestimmung der Rauigkeit der Ba_{0.7}Sr_{0.3}O-Oberfläche wurden G(S)-Analysen an dünnen Schichten von 10 ML und an Schichten von mehreren Nanometern durchgeführt. Die Schichten wurden entsprechend der in Kapitel 6 beschriebenen Methode auf dem Si(001)-Substrat gewachsen. Als Zwischenschicht wurde hier 1 ML Strontium verwendet, die bei 750°C gewachsen wird und eine (2 × 1)-Rekonstruktion bildet. Die gemessenen G(S)-Kurven lassen sich gut mit einer erweiterten G(S)-Funktion beschreiben, die eine zusätzliche Phasenverschiebung berücksichtigt. Ursprünglich wurde die zusätzliche Phasenverschiebung eingeführt, um kleine Variationen in der Schichtdicke der Oberflächenschichten zu beschreiben. Bei Ba_{0.7}Sr_{0.3}O-Schichten entsteht die zusätzliche Phasenverschiebung in der G(S)-Funktion durch lokale Variationen des Atomformfaktors. Die Ursache dafür ist die Variation der lokalen Zusammensetzung in der Einheitszelle, die bei der Mischung von BaO und SrO entsteht. Die Rauigkeitsanalysen ergeben eine RMS-Rauigkeit von $\Delta = 1$ ML für 10 ML (2,7 nm) dicke Schichten und eine geringfügig höhere Rauigkeit von $\Delta = 1,2$ ML für 15 nm dicke Schichten.

Mit dem Ziel eine selbstorganisierte Strukturierung von dünnen isolierenden Schichten zu erreichen, wurde die Möglichkeit untersucht, die regelmäßige Stufenstruktur eines fehlgeneigten Si(001)-[011]4°-Substrats auf die kristalline und gitterangepasste Ba_{0.7}Sr_{0.3}O-Schicht zu übertragen. Die für das kristalline Wachstum notwendige Zwischenschicht aus Sr führt bei der fehlgeneigten Si(001)-[011]4° Oberfläche zu einer Bündelung von Stufen in (113)-Facetten. Die Ausprägung der Facetten ist bei einer Zwischenschicht aus 1 ML Sr, gewachsen bei 750°C, deutlich stärker als bei einer Zwischenschicht aus 1,2 ML Sr die bei 650°C gewachsen wird. Die nachfolgend gewachsene Ba_{0.7}Sr_{0.3}O-Schicht gleicht die (113)-Facetten durch Bildung von hohen Stufen aus, deshalb ist das Wachstum auf der Zwischenschicht aus 1,2 ML Sr begünstigt. Es bildet sich eine regelmäßig gestufte Isolatoroberfläche aus kristallinem und gitterangepasstem Ba_{0.7}Sr_{0.3}O. Diese Oberfläche stellt ein ideales Substrat für das Wachstum von eindimensionalen Quantendrähten, z.B. aus Palladium, auf einer isolierenden Unterlage dar.

8 Elektrische Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Kooperation mit dem *Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik* der Universität Hannover vorgestellt. Das Ziel der Zusammenarbeit war der Aufbau von elementaren Halbleiterbauelementen wie der MOS-Diode und dem MOS-FET mit kristallinem $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ als alternativem Gateoxid. Die Ergebnisse der Untersuchungen aus den Kapiteln 6 und 7 über das Wachstum, die elektronische Struktur und die Morphologie zeigen, dass $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ alle wichtigen Eigenschaften eines geeigneten alternativen Gateoxids mitbringt. Allein der für ein alternatives Gateoxid wichtige Wert der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r ließ sich nicht mit Messungen im UHV bestimmen. Die Herausforderung bestand darin, $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ in geeigneten Teststrukturen so zu wachsen, dass außerhalb des Ultra-Hoch-Vakuums Messungen an den Proben durchgeführt werden konnten. Als außerordentliches Problem hat sich dabei die extreme Hygroskopie der Erdalkalioxide BaO und SrO erwiesen (siehe Abschnitt 4.3). So mussten zunächst in zeitaufwendigen Versuchen geeignete Materialien zur Abdeckung der Oxide gefunden werden, die sich gleichzeitig als Gatekontakt eignen. Letztendlich hat sich Gold mit Barium oder Strontium als Haftvermittler zum Oxid als geeignet herausgestellt, so dass es möglich war, einfache MOS-Dioden herzustellen. Auf Grund des sehr viel geringeren Arbeitsaufwandes wurden anfänglich nur amorphe SrO, BaO und $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten untersucht, d.h., die Oxide wurden ohne die für das kristalline Wachstum unbedingt notwendige Zwischenschicht aus 1 ML Sr oder Ba direkt auf das Si(001)-Substrat gewachsen (siehe Kapitel 6). Nach ersten erfolgreichen C-V-/I-V-Messungen an den amorphen Schichten folgten Messungen an kristallinen $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten.

Am *Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik* wurden die strukturierten Siliziumproben hergestellt. Das Wachstum der Oxide in den Teststrukturen und die Entwicklung von geeigneten Abdeckmaterialien fand im UHV am *Institut für Festkörperphysik* im Rahmen dieser Arbeit statt. Das genaue Präparationsverfahren ist in Abschnitt 8.1 beschrieben. Das Freilegen der Gatekontakte und die C-V- und I-V-Messungen wurden wieder am *Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik* durchgeführt. Die Auswertung der Messung fand wiederum am *Institut für Festkörperphysik* im Rahmen dieser Arbeit statt und ist in Abschnitt 8.2 und 8.3 ausführlich beschrieben. Bei den hier gezeigten Messungen handelt es sich um die allerersten Untersuchungen, die im Rahmen der Kooperation an MOS-Dioden mit SrO, BaO und $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ als Gateisolator durchgeführt wurden.

Zusätzlich muss an dieser Stelle leider klargestellt werden, dass diese C-V- und I-V-Messungen unter nicht klar definierten Umständen entstanden sind, die aus personellen Gründen im nachhinein auch nicht mehr nachvollzogen werden können. Da jedoch über 1 1/2 Jahre dieser Promotion ausschließlich für dieses Projekt aufgewendet wurden, sind die Messungen unter den gegebenen Umständen dennoch ausgewertet worden. Die teilweise fragwürdigen Ergebnisse sind offensichtlich auf die beschriebene Situation zurück-

zuführen. Die Auswertung erbrachte dennoch wichtige Informationen für die Fortführung dieses Projekts.

8.1 Präparation der strukturierten Proben

In Abb. 8.1 ist der prinzipielle Aufbau einer MOS-Diode (metal-oxide-silicon) oder allgemeiner einer MIS-Diode (metal-insulator-semiconductor) dargestellt. Die Fläche der MOS-Diode, die wie ein Plattenkondensator aufgebaut ist, wird durch die Fläche des Metallkontaktes bestimmt. Der Isolator ist bei der klassischen MOS-Diode SiO_2 . An der Gateelektrode liegt die Spannung U an, und der ohmsche Rückseitenkontakt ist geerdet. Die Bedeutung eines guten Rückseitenkontaktes wird in Abschnitt 8.2.5 deutlich. Bei der Überlegung, eine MOS-Diode in dieser Form mit BaO , SrO oder $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ als Gateoxid aufzubauen, wird sehr schnell klar, dass dies zu Problemen führen wird. Bedingt durch die extreme Hygroskopie der Oxide wird sich erst das Oxid auf der Halbleiteroberfläche bis zum Rand des Gatekontaktes in Hydroxid umwandeln, und schließlich wird sich die Reaktion auch auf das Oxid unter dem Metallkontakt ausbreiten. Deshalb ist es notwendig, SrO , BaO oder $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ sowohl von oben als auch von den Seiten vollständig abzuschließen.

Das zu diesem Zweck entwickelte Präparationsverfahren ist in Abb. 8.2 in den Schritten a) bis i) schematisch dargestellt. Die Prozedur startet in Abb. 8.2 a) mit der chemisch gereinigten $Si(001)$ -Probe. Durch Feuchtoxidation wird in Abb. 8.2 b) eine 100 nm dicke SiO_2 -Schicht erzeugt. Diese wird mit PMMA-Photolack (Polymethylmethacrylat) beschichtet. In diesen Lack werden die Testfelder belichtet. Nach Entfernen des Lacks in den belichteten Bereichen wird in den entstandenen Fenstern das SiO_2 mit Ammoniumfluorid bis auf das Siliziumsubstrat heruntergeätzt (Abb. 8.2 c). Jetzt können die Proben gelagert werden. Innerhalb von einigen Tagen bildet sich in den Fenstern, wie in Abb. 8.2 d) dargestellt, eine natürliche Oxidschicht von etwa 3 nm Dicke. Bevor im UHV das Oxid aufgedampft werden kann, muss die dünne Schicht aus natürlichem Oxid wieder aus den Fenstern entfernt werden. Dies kann durch zwei unterschiedliche Maßnahmen erfolgen.

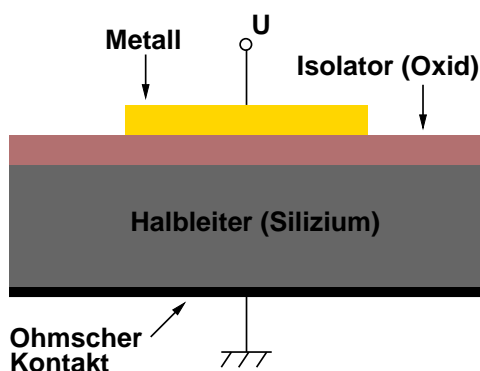
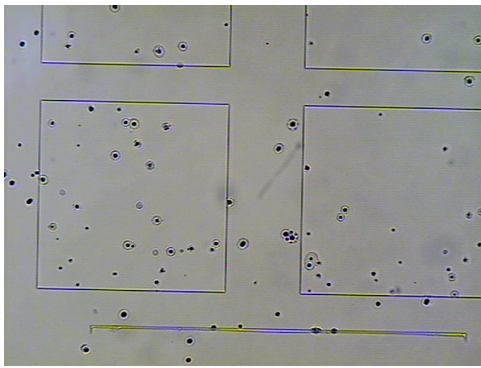
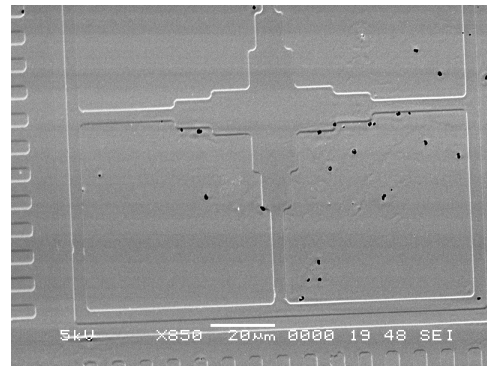


Abbildung 8.1:

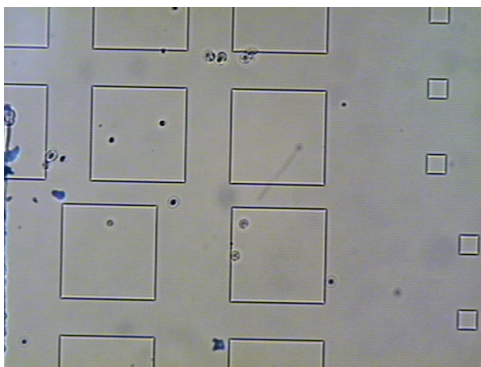
Aufbau einer MOS-Diode (metal-oxide-silicon) oder allgemeiner einer MIS-Diode (metal-insulator-semiconductor).



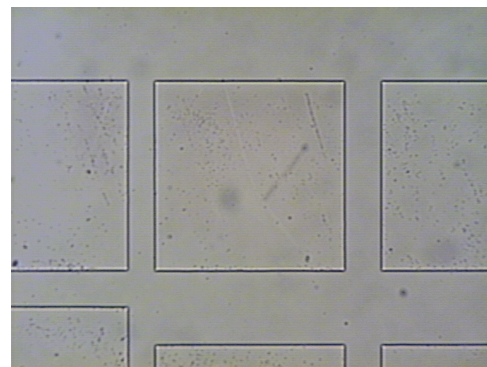
(a) $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Probe mit 50 nm Au-Deckschicht. Deutlich zu sehen sind die Höfe um Defekte.



(b) REM-Aufnahme einer BaO -Probe mit 50 nm Au-Deckschicht. Die Defekte zeigen einen deutlichen Kontrast.



(c) $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Probe mit 150 nm Au-Deckschicht mit teilweise defektfreien Messfeldern.

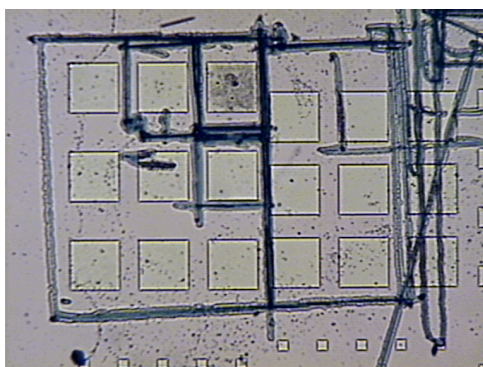


(d) Annähernd defektfreie Messfelder einer SrO -Probe mit 150 nm Au-Deckschicht.

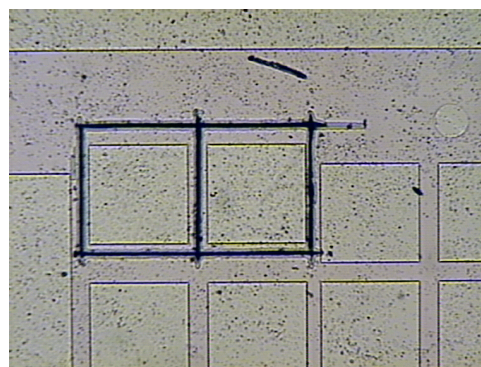
Abbildung 8.3:

Mikroskopische und elektronenmikroskopische Aufnahmen vollständig präparierter Proben mit unterschiedlichen Defektdichten.

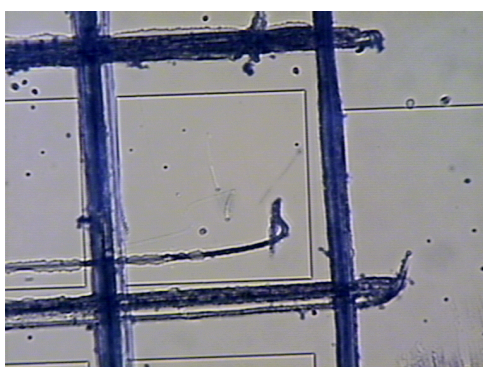
Die erste Methode ist in Abb. 8.2 e.1) zu sehen. Die Probe wird mehrmals für kurze Zeit in 1% Flußsäure getaucht, ein sog. HF-Dip. Die Flußsäure entfernt sowohl die 3 nm natürliches Oxid in den Fenstern als auch 3 nm von der dicken Oxidschicht neben den Fenstern. Dies stellt jedoch kein Problem dar. In den Fenstern bleibt die wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche zurück. Der Wasserstoff auf der Oberfläche ist an Atmosphäre für einige Stunden stabil. Die Probe wird in die UHV-Kammer eingeschleust, und der Wasserstoff wird durch Tempern auf über 500°C wieder von der Oberfläche entfernt. Da die Qualität der auf diese Weise behandelten Siliziumoberfläche bzgl. Rauigkeit und Sauberkeit nicht besonders hoch ist, wurde dieses Verfahren nur für amorphe Oxidschichten verwendet. Ein anderes sehr viel aufwendigeres Verfahren zur Entfernung der natürlichen Oxidschicht ist das Siliziumätzen in Abb. 8.2 e.2), das im UHV stattfindet. Die Probe wird dafür bei einer Temperatur von 750°C gehalten und bei einer niedrigen Rate von etwa $0,15 \text{ ML/min}$ mit Silizium bedampft [14]. Dabei ist darauf zu achten, dass der Druck unter $5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ bleibt. Es findet die folgende Reaktion statt: $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2 \text{SiO}$.



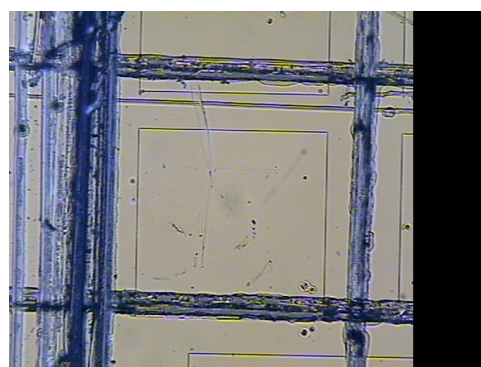
(a) Mehrere freigelegte Goldkontakte auf einer BaO-Probe mit 50 nm Au-Deckschicht.



(b) Freigelegte Goldkontakte einer BaO-Probe mit 50 nm Au-Deckschicht. Die Messfelder zeigen hohe Defektdichten.



(c) Freigelegte Goldkontakte mit geringer Defektdichte einer BaO-Probe mit 150 nm Au-Deckschicht.



(d) Beschädigtes Messfeld einer $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Probe mit 150 nm Au-Deckschicht.

Abbildung 8.4:

Mikroskopische Aufnahmen unterschiedlicher Proben nach Versuchen, den Goldkontakt um das Messfeld durch Kratzen mit einer Wolframcarbidnadel freizulegen.

Das SiO ist bei 750°C nicht mehr stabil und dampft ab. Die mit diesem Verfahren präparierten $\text{Si}(001)$ -Oberflächen zeigen in LEED-Messungen wohl geordnete Oberflächen, und in XPS-Untersuchungen lassen sich keine Verunreinigungen nachweisen. An strukturierten Proben sind LEED- und XPS-Messungen allerdings nicht möglich, da die Oberfläche zum größten Teil mit 100 nm dickem SiO_2 bedeckt ist. Deshalb müssen alle Präparationsschritte, die LEED- oder XPS-Untersuchungen benötigen, zuvor an unstrukturierten Proben mit natürlichem Oxid gleicher Dicke getestet werden. Dies betrifft vor allem das Wachstum des kristallinen $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ in Abb. 8.2 f). Auch bei diesem Schritt müssen erst alle Wachstumsparameter an unstrukturierten Proben ermittelt werden. Dies entfällt für das Wachstum amorpher Oxide. Die Dicke des gewachsenen Oxids wurde mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Schichtdickenmonitor bestimmt. Der Wert geht in Abschnitt 8.2.5 u.a. in die Berechnung der relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r ein.

Das Aufbringen der Haftschrift in Abb. 8.2 g) stellt den ersten Teil der Metallisierung dar. Dieser Schritt ist zwingend notwendig, da Gold ohne Haftvermittler auf Grund

mangelnder Adhäsion und hoher Diffusion sofort Inseln bildet, wenn es direkt auf einen Isolator aufgedampft wird. Das Ergebnis ist eine nicht vollständig geschlossene Schicht. Die klassischen Haftvermittler Chrom und Titan sind sehr reaktiv. Es hat sich gezeigt, dass sie das Oxid reduzieren und ihre Haftwirkung verlieren. Barium und Strontium als Haftvermittler zu verwenden, hat sich als funktionierende und einfache Lösung erwiesen. Die höchste Stabilität an Atmosphäre ist bei der Kombination von BaO mit Ba als Haftvermittler zu beobachten.

Der zweite Teil der Metallisierung durch Gold ist in Abb. 8.2 h) dargestellt. Bei guter Haftung des Goldes sollte eine Deckschicht von einigen nm geschlossen sein und das Eindringen von Feuchtigkeit verhindern. Abb. 8.3(a) zeigt die mikroskopische Aufnahme einer BaO-Probe, die mit 50 nm Gold abgedeckt wurde. Es sind zahlreiche Defekte zu beobachten, um die sich deutliche Höfe gebildet haben. In extremen Fällen konnte während der Untersuchung mit dem Mikroskop beobachtet werden, wie sich die Reaktionsfronten in Form der kreisförmigen Höfe über das gesamte Sichtfeld ausbreiteten. Makroskopisch ist dies in Form einer deutlichen Eintrübung der Probenoberfläche zu erkennen. Die Defekte zeigen in der Aufnahme einer identisch präparierten Probe mit dem Rasterelektronenmikroskop in Abb. 8.3(b) ebenfalls einen deutlichen Kontrast. Die Ursache für die Defekte sind Staubkörner, die z.B. während des Einsetzens der Probe in den Probenhalter auf die Oberfläche gelangen. Die Deckschicht aus Gold schließt im Bereich der Staubkörner nicht vollständig, so dass Feuchtigkeit über diese Defekte an die Oxidschicht gelangt. Die Erwärmung durch die Mikroskopbeleuchtung und feuchte Atemluft erklären die beschleunigte Reaktion unter dem Mikroskop. Ab einer Dicke der Deckschicht von 150 nm nehmen die Defekte deutlich ab. Die Staubkörner werden von der Goldschicht überwachsen und eingeschlossen. Abb. 8.3(c) und Abb. 8.3(d) zeigen Testfelder einer $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ und einer SrO-Probe, die mit 150 nm Gold abgedeckt wurden. Beide Proben zeigen eine hohe Anzahl defektfreier Testfelder, an denen nach dem nächsten Arbeitsschritt C-V bzw. I-V-Messungen durchgeführt werden können.

Der letzte Arbeitsschritt vor den elektrischen Messungen besteht aus der Freilegung bzw. Isolierung des Goldkontaktes über dem Testfeld. Die Vorgehensweise ist in Abb. 8.2 i) dargestellt. Mit einer Nadel aus Wolframcarbid wird das Gold um das Testfeld herum bis auf die Oxidschicht herunter weggekratzt. Abb. 8.4(a) zeigt den Versuch, auf einer BaO-Probe mit 50 nm Deckschicht mehrere Testfelder gleichzeitig freizulegen. Abgesehen von der hohen Defektdichte dokumentiert Abb. 8.4(b) den Idealfall zweier freigelegter Testfelder. Die Probleme bei diesem zerstörerischen Verfahren sind offensichtlich. Bei zu wenig Druck der Nadel bleibt ein Kontakt mit der restlichen Deckschicht. Bei zu hohem Druck besteht die Gefahr, das Gold bis auf das Substrat durchzudrücken, was einen Kurzschluss zwischen Gateelektrode und Silizium bedeuten würde. Im schlimmsten Fall kommt es zur Zerstörung des Testfeldes, wie es in Abb. 8.4(d) der Fall ist. Die Ausbeute an funktionierenden MOS-Dioden, wie sie Abb. 8.4(c) zeigt, ist sehr gering. Ein Vergleich zwischen Abb. 8.1 und Abb. 8.2 i) zeigt noch weitere Nachteile. Da der Goldkontakt immer etwas größer als das Testfeld ist, setzt sich der Isolator in den Randbereichen aus SiO_2 und z.B. $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ zusammen. Dies führt immer zu einem Fehler in der gemessenen Kapazität. Der Fehler ist klein, solange der Randbereich deutlich kleiner ist als das eigentliche Testfeld.

Trotz aller Probleme ist es gelungen, erste C-V- und I-V-Kurven von SrO, BaO- und

Ba_{0,7}Sr_{0,3}O -Proben zu messen. Dies wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

8.2 C-V Messungen

In den folgenden Abschnitten werden kurz die Grundlagen von Kapazität-Spannungsmessungen an idealen und realen MOS-Dioden besprochen. Kenntnisse über die grundlegenden Funktionen, wie z.B. die drei Zustände einer MOS-Diode, Anreicherung (accumulation), Verarmung (depletion) und Inversion (inversion), werden hier vorausgesetzt. Sie können in der entsprechenden Literatur nachgelesen werden [86, 103]. Die Messung der Kapazität und des Leitwertes als Funktion der an einer MOS-Diode angelegten Spannung kann Informationen über wichtige Eigenschaften liefern, wie z.B. die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r des Isolators, die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} , die Existenz von Oxidladungen Q_g und die Flachbandspannung U_{FB} . Wichtige Vorgehensweisen bei der Bestimmung der Flachbandspannung U_{FB} und bei der Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte D_{it} werden erklärt. Die Kapazitäts-Spannungskurven werden im Weiteren mit dem in der Literatur gebräuchlichen Begriff C-V-Kurve bezeichnet.

8.2.1 Die ideale C-V-Kurve

Die Kapazität einer idealen MOS-Struktur kann als Reihenschaltung der Isolatorkapazität C_{ox} und der Kapazität der Raumladungszone im Substrat C_s beschrieben werden. Für die Gesamtkapazität gilt dann:

$$C = \left(\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s} \right)^{-1} = \frac{C_{ox}C_s}{C_{ox} + C_s} = C_{ox} \frac{1}{1 + \frac{C_{ox}}{C_s}} \quad (8.1)$$

Für die Kapazitäten des Isolators und der Raumladungszone gilt:

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox} A}{d_{ox}} \quad \text{und} \quad C_s = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{Si} A}{x_D} \quad (8.2)$$

Dabei sind ϵ_{ox} und ϵ_{Si} die relativen Dielektrizitätskonstanten des Dielektrikums und des Siliziums, A die Fläche der MOS-Kapazität und d_{ox} die Dicke des Isolators. Da die Weite der Raumladungszone x_D von der angelegten Spannung abhängt, sind C_s und damit auch C spannungsabhängig. Abb. 8.5 zeigt schematisch den Verlauf einer typischen Hochfrequenz-C-V-Kurve einer idealen MOS-Kapazität, bei der das Si-Substrat n-dotiert ist.

In Akkumulation, d. h. für positive Spannungen bei n-dotiertem Si-Substrat, existiert keine Raumladungszone ($x_D \rightarrow 0 \Rightarrow C_s \rightarrow \infty$), und die MOS-Kapazität entspricht in guter Näherung der Kapazität des Dielektrikums C_{ox} . In der Verarmung und in schwacher Inversion liegt eine mit sinkender Spannung abnehmende Kapazität der Raumladungszone vor, die Gesamtkapazität sinkt. Mit dem Einsetzen der starken Inversion ist die maximale Weite der Raumladungszone und damit deren minimale Kapazität erreicht. Die Gesamtkapazität erreicht ihren minimalen Wert C_{min} .

Zum Aufnehmen einer CV -Kurve wird eine Gleichspannungsrampe durchfahren, der eine Wechselfspannung kleiner Amplitude überlagert ist ($U_{AC} < 20mV$). Diese Wechselfspannung führt zu einer periodischen Modulation der Bandverbiegung und damit zu einem

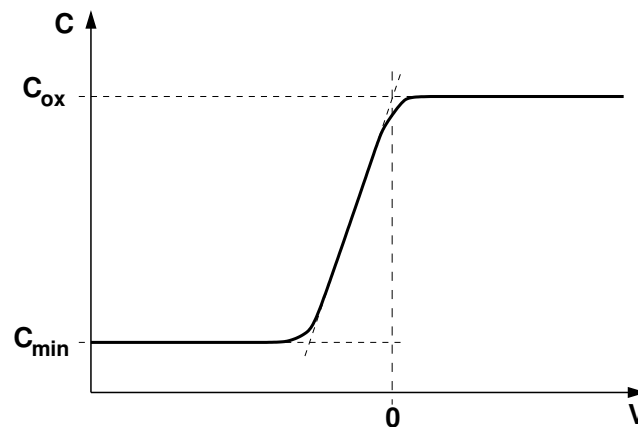


Abbildung 8.5: Hochfrequenz-C-V-Kurve einer idealen MOS-Kapazität

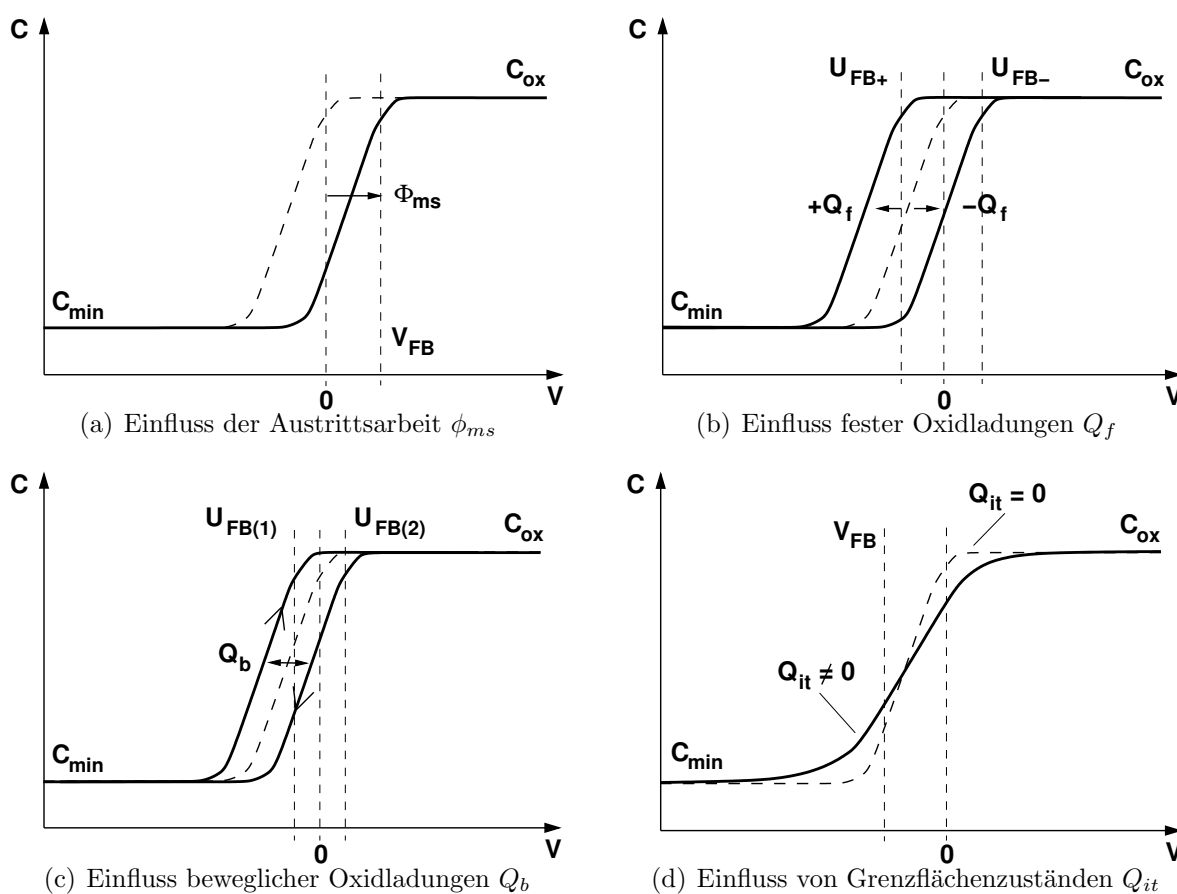
periodischen Umbesetzen der Zustände nahe des Fermi-niveaus. Der dadurch entstehende kapazitive Anteil der Impedanz des MOS-Kondensators kann mit einem C-V Analysator, wie dem hier verwendeten Keithley 590, gemessen werden. Je nach Frequenz des Kleinsignals wird zwischen Hochfrequenz HF-C-V-Kurven und Niederfrequenz NF-C-V-Kurven unterschieden. Abb. 8.5 zeigt eine HF-C-V-Kurve, wie sie sich für Messfrequenzen über 100 Hz ergibt. Bei niedrigeren Frequenzen steigt die Kapazität in Inversion wieder auf den Wert der Kapazität des Dielektrikums an, da die Frequenz so gering ist, dass die Zeitkonstanten von Generation und Rekombination innerhalb der Raumladungszone kleiner sind als die Änderung des Spannungssignals. Die Minoritätsladungsträger können somit dem Spannungssignal folgen und bewirken einen Ladungsaustausch mit der Inversionsschicht, was in einem Anstieg der Kapazität resultiert. Zu dem Zeitpunkt, als diese Arbeit verfasst wurde, lagen nur HF-C-V-Kurven der MOS-Strukturen mit SrO-, BaO-, und $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ als Isolator vor. Wie im Folgenden gezeigt wird, lässt dies nur eine eingeschränkte Auswertung zu. Der für die nachfolgend gezeigten Messungen verwendete C-V Analysator legt den Messungen entweder eine einfache Reihen- oder Parallelschaltung einer Kapazität und eines Widerstandes zugrunde. Die Messungen lassen sich nachträglich in das jeweils andere Ersatzschaltbild umrechnen.

8.2.2 Die reale C-V-Kurve

Die in realen MOS-Kapazitäten auftretenden Oxidladungen, Grenzflächenzustände und die Austrittsarbeitdifferenz beeinflussen den Verlauf der C-V-Kurve. Dies ist in Abb. 8.6 schematisch für HF-C-V-Kurven dargestellt.

Die **Austrittsarbeitdifferenz** Φ_{ms} führt zu einer Verschiebung der C-V-Kurve auf der Spannungsschse um $\Delta U = \Phi_{ms}$ (siehe Abb. 8.6(a)). Für das System Aluminium/Dielektrikum/n-Silizium ($N_B = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) beträgt die Differenz in den Austrittsarbeiten $-0,35 \text{ V}$. Für die in dieser Arbeit verwendete Konfiguration Gold/Dielektrikum/n-Silizium ($N_B = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) liegt der Wert bei ca. $+0,55 \text{ V}$ [18, 120]. Zu beachten ist, dass Φ_{ms} je nach Abscheidungsart des Metalls leicht variieren kann.

Feste Oxidladungen verursachen auch eine Verschiebung der C-V-Kurve entlang der

**Abbildung 8.6:**

Verlauf der C-V-Kurven realer MOS-Kapazitäten. Der ideale Verlauf der C-V-Kurve ist jeweils gestrichelt dargestellt.

Spannungsachse um $\Delta U = \frac{-Q_f}{C_{ox}}$. Sind die Ladungen positiv, ist die C-V-Kurve in Richtung negativer Spannungen verschoben. Sind die Ladungen negativ, so ist sie in Richtung positiver Spannungen verschoben (siehe Abb. 8.6(b)). Da bei festen Oxidladungen keine Umladungsprozesse stattfinden, bleibt die Form der C-V-Kurve ansonsten unverändert.

Bewegliche Oxidladungen dagegen verursachen eine Hysterese in der C-V-Kurve, wie sie in Abb. 8.6(c) dargestellt ist, da sie je nach angelegter Spannung und Polarität der Ladungen ihre Position im Dielektrikum verändern. Zur Messung der mobilen Oxidladungen wird die Spannungsrampe schleifenförmig durchfahren. Die Messung beginnt in der Inversion, bis durch schrittweise Änderung der Spannung die Anreicherung erreicht wird. Dabei ist darauf zu achten, dass die mobilen Ladungen den Spannungsänderungen nicht folgen können. In Akkumulation wandern die Ladungen im Dielektrikum je nach ihrer Polarität in Richtung Gate oder Halbleiter und verursachen eine Verschiebung der Flachbandspannung. Anschließend wird die Spannungsrampe in umgekehrter Richtung durchfahren. Die beiden daraus resultierenden C-V-Kurven sind um $\Delta U = \frac{-Q_b}{C_{ox}}$ gegeneinander verschoben. Q_b beinhaltet dabei sowohl die positiven als auch die negativen Oxidladungen. Wenn sowohl positive als auch negative Ladungen vorhanden sind, ist

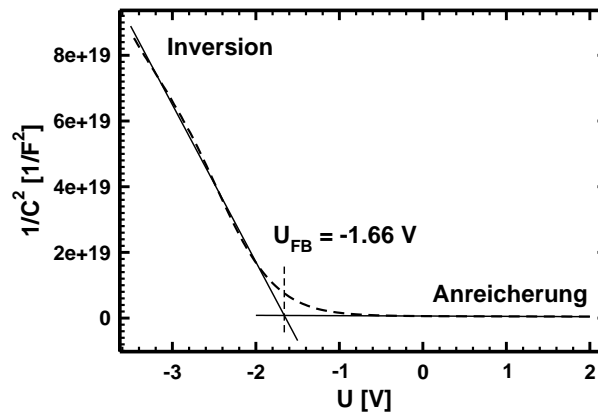


Abbildung 8.7: Bestimmung der Flachbandspannung aus der $1/C^2$ -Kurve

eine separate Bestimmung nicht möglich.

Grenzflächenzustände sind Defekte an der Grenzfläche Dielektrikum/Silizium mit Energiezuständen innerhalb der Bandlücke. Sie werden u.a. verursacht durch ungesättigte Bindungen am Interface, den Dangling Bonds. Die Energiezustände dieser Grenzflächen- oder Oberflächenzustände können mit Ladungsträgern besetzt oder entvölkert werden. Diese Wechselwirkung führt zu einer zusätzlichen Kapazität C_{it} , parallel zur Kapazität der Raumladungszone C_s , die dazu führt, dass die Steigung der C-V-Kurve in der Verarmung flacher wird, wie es in Abb. 8.6(d) dargestellt ist. Praktisch bedeutet dies, dass beim Vorliegen von Grenzflächenzuständen eine größere Spannungsdifferenz benötigt wird, um von der Inversion in die Anreicherung zu gelangen.

8.2.3 Bestimmung und Bedeutung der Flachbandspannung

Um im realen MOS-Kondensator den Flachbandzustand zu erreichen, muss die sog. Flachbandspannung U_{FB} angelegt werden, welche die Austrittsarbeitdifferenz und den elektrischen Einfluss der Oxidladungen ausgleicht:

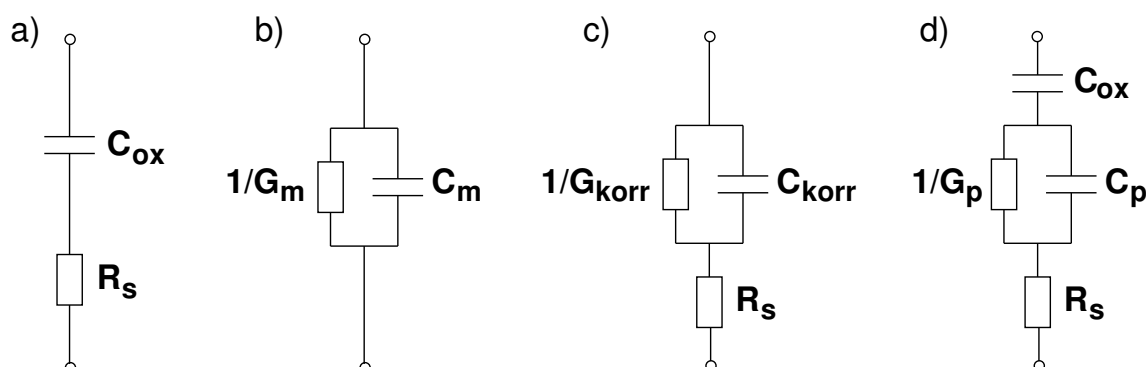
$$U_{FB} = \Phi_{ms} - \frac{Q_{ox} + Q_{it}}{C_{ox}} = \Phi_{ms} - \frac{(Q_f + Q_b) + Q_{it}}{C_{ox}} \quad (8.3)$$

Dabei steht Q_f für die festen Ladungen im Isolator, Q_{it} für die Grenzflächenladungen, Q_b für die beweglichen Ladungen und C_{ox} für die Kapazität des Isolators. Aus dieser Spannung lässt sich dann unter der Annahme, dass Φ_{ms} dem Literaturwert entspricht, nach Gleichung 8.3 die Anzahl N_{Q_g} der gesamten Oxidladungen $Q_g = Q_f + Q_b + Q_{it}$ pro Flächeneinheit bestimmen:

$$N_{Q_g} = \frac{C_{ox}(\Phi_{ms} - U_{FB})}{qA} \quad (8.4)$$

Zusätzlich kann aus der Hysterese durch die Verschiebung der Flachbandspannung (siehe Abb. 8.6(c)) die Anzahl N_{Q_b} der beweglichen Ladungen Q_b pro Flächeneinheit berechnet werden.

$$N_{Q_b} = \frac{C_{ox} \Delta U_{FB}}{qA} \quad (8.5)$$

**Abbildung 8.8:**

Unterschiedliche Ersatzschaltbilder einer MOS-Kapazität: (a) vereinfachte Darstellung für den Fall starker Anreicherung, (b) während der Messung, (c) nach Berücksichtigung des seriellen Widerstandes und (d) nach zusätzlicher Berücksichtigung der Isolatorkapazität. G_p in Ersatzschaltbild (c) ist der Leitwertbeitrag der Grenzflächenzustände zur Impedanz.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung der Flachbandspannung basiert auf dem in [39] vorgestellten Verfahren. Die Flachbandspannung U_{FB} ergibt sich als die Spannung, bei der die $\frac{1}{C^2}$ -Kurve ihre stärkste Krümmung aufweist. Die ansteigende Flanke im Bereich der Inversion und der konstante Teil der $\frac{1}{C^2}$ -Kurve im Bereich der Anreicherung wird jeweils mit einer linearen Funktion angepasst. Der Schnittpunkt der beiden Achsen ergibt dann die Flachbandspannung. Abb. 8.7 illustriert dieses Verfahren.

8.2.4 Bestimmung von D_{it} nach der Leitwertmethode

Die Dichte der Grenzflächenzustände pro Fläche und Energieintervall D_{it} kann aus einer kombinierten Messung von Kapazität C und Leitwert G als Funktion der Spannung U gewonnen werden. Dieses Verfahren wurde ursprünglich für klassische MOS-Dioden mit SiO_2 als Gateoxide entwickelt [8]. In jüngeren Untersuchungen wurde es auch erfolgreich bei MOS-Dioden mit alternativen Gateoxiden wie z.B. HfO_2 eingesetzt [10, 128]. Der Einfluss der Grenzflächenzustände auf den Verlauf der C-V-Kurve wurde bereits beschrieben. Im Verlauf der G-V-Kurve bildet sich durch vorhandene Grenzflächenzustände ein Peak in der Verarmungs-Zone aus, aus dessen Höhe die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} abgeschätzt werden kann. Der Peak beschreibt den Verlust, der auftritt, wenn durch die Abnahme der Majoritätsladungsträgerdichte in der Verarmung die Einfangrate der Grenzflächenzustände vergleichbar wird mit der Frequenz der auf die Gleichspannung aufmodulierten Wechselspannung.

Abb. 8.8 zeigt die unterschiedlichen Ersatzschaltbilder einer MOS-Kapazität. Im Fall starker Anreicherung ist der Beitrag des Substrats und der Grenzflächenzustände vernachlässigbar, so dass sich das Ersatzschaltbild a) aus der Kapazität des Isolators C_{ox} und des Widerstandes R_s in Reihenschaltung zusammensetzt. R_s wird durch Widerstände der Zuleitungskabel, den Leitungswiderstand des Substrats und den Rückseitenkontakt verursacht. Das einfache Ersatzschaltbild (b) einer Parallelschaltung liegt der Messung

zugrunde. Nach einer ersten Korrektur der einfachen Parallelschaltung wird in (c) zusätzlich der serielle Widerstand berücksichtigt. Nach einer weiteren Korrektur wird in (d) zudem die Kapazität des Isolators herausgerechnet. C_p ist die Summe der Kapazität des Substrats C_s und der kapazitiven Beiträge der Grenzflächenzustände C_{it} . G_p ist der Leitwertbeitrag der Grenzflächenzustände zur Impedanz. C_m und G_m sind die gemessene Kapazität und der gemessene Leitwert, C_{korr} und G_{korr} die entsprechenden Werte nach der Korrektur des seriellen Widerstandes.

Zum Bestimmen der Grenzflächenzustandsdichte aus den beiden Messgrößen C_m und G_m wird nach [86, 128, 8] folgendermaßen vorgegangen: Nach der Korrektur des seriellen Widerstandes R_s wird die Oxidkapazität C_{ox} aus der Gesamtimpedanz herausgerechnet und die Höhe des Leitwertpeaks G_p/ω bestimmt. Der nächste Schritt ist die Bestimmung der sog. Interface-Verbreiterung, die durch die Grenzflächenzustände hervorgerufen wird. Sie wird aus der Breite des Leitwertpeaks als Funktion der dimensionslosen Bandverbiegung v_s bestimmt. Die Berechnung der Grenzflächenzustandsdichte D_{it} erfolgt letztendlich aus der Höhe des Leitwertpeaks und der Interfaceverbreiterung.

Die R_s -Korrektur erfolgt in starker Akkumulation, in der der Beitrag des Substrats sowie der Grenzflächenzustände zur Gesamtimpedanz vernachlässigt werden kann. R_s entspricht dem Realteil der Impedanz oder des Scheinwiderstands Z_a von Abb. 8.8 a).

$$Z_a = R_s + \frac{1}{i\omega C_{ox}} \quad (8.6)$$

Durch Gleichsetzen mit dem Kehrwert des Scheinleitwerts oder der Admittanz Y_b von Abb. 8.8 b) in Anreicherung

$$Y_b = G_{ma} + i\omega C_{ma} \quad \Rightarrow \quad Z_b = \frac{1}{Y_b} = \frac{G_{ma} - i\omega C_{ma}}{G_{ma}^2 + \omega^2 C_{ma}^2} \quad (8.7)$$

ergibt sich dann für den Realteil:

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + \omega^2 C_{ma}^2}, \quad (8.8)$$

wobei C_{ma} und G_{ma} die gemessenen C- und G-Werte in Anreicherung sind.

Mit diesem Wert lassen sich nun die gemessene Kapazität und der gemessene Leitwert um R_s korrigieren. Dazu werden die Impedanzen Z_b und Z_c von Abb. 8.8 b) und Abb. 8.8 d) gleichgesetzt:

$$Z_b = \frac{1}{Y_b} = \frac{1}{G_m + i\omega C_m} = \frac{G_m - i\omega C_m}{G_m^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (8.9)$$

$$Z_c = \frac{1}{G_{korr} + i\omega C_{korr}} + R_s = \frac{G_{korr} - i\omega C_{korr}}{G_{korr}^2 + \omega^2 C_{korr}^2} + R_s \quad (8.10)$$

Durch Gleichsetzen von Realteil und Imaginärteil ergibt sich ein lineares Gleichungssystem. Die Lösung für die korrigierten Werte C_{korr} und G_{korr} lautet:

$$C_{korr} = \frac{(G_m^2 + \omega^2 C_m^2) C_m}{a^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (8.11)$$

$$G_{korr} = \frac{(G_m^2 + \omega^2 C_m^2)a}{a^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (8.12)$$

mit

$$a = G_m - (G_m^2 + \omega^2 C_m^2)R_s \quad (8.13)$$

Der Unterschied zwischen den gemessenen und den korrigierten Werten ist gut in Abb. 8.13 zu erkennen. Der Einfluss des seriellen Widerstandes auf den Leitwert ist deutlich zu erkennen (Abb. 8.13(c)), die Kapazitäten vor der Korrektur in Abb. 8.13(a) und nach der Korrektur in Abb. 8.13(b) unterscheiden sich jedoch kaum. Bei hohen seriellen Widerständen ist die korrigierte Kapazität in Akkumulation höher als die gemessene. Ein extremes Beispiel dafür ist in Abb. 8.10(a) und Abb. 8.10(b) zu sehen.

Im nächsten Schritt wird der Einfluss der Oxidkapazität aus dem Leitwert herausgerechnet und dieser auf die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ normiert. Die Vorgehensweise hierbei entspricht der beim letzten Schritt. Diesmal werden die Real- und Imaginärteile der Impedanzen Z_c und Z_d von Abb. 8.8 c) (Gleichung 8.10) und Abb. 8.8 d) gleichgesetzt.

$$Z_d = -\frac{1}{\omega C_{ox}} + \frac{1}{G_p + i\omega C_p} + R_s = -\frac{1}{\omega C_{ox}} + \frac{G_p - i\omega C_p}{G_p^2 + \omega^2 C_p^2} + R_s \quad (8.14)$$

Durch Lösen des daraus entstehenden linearen Gleichungssystems erhält man:

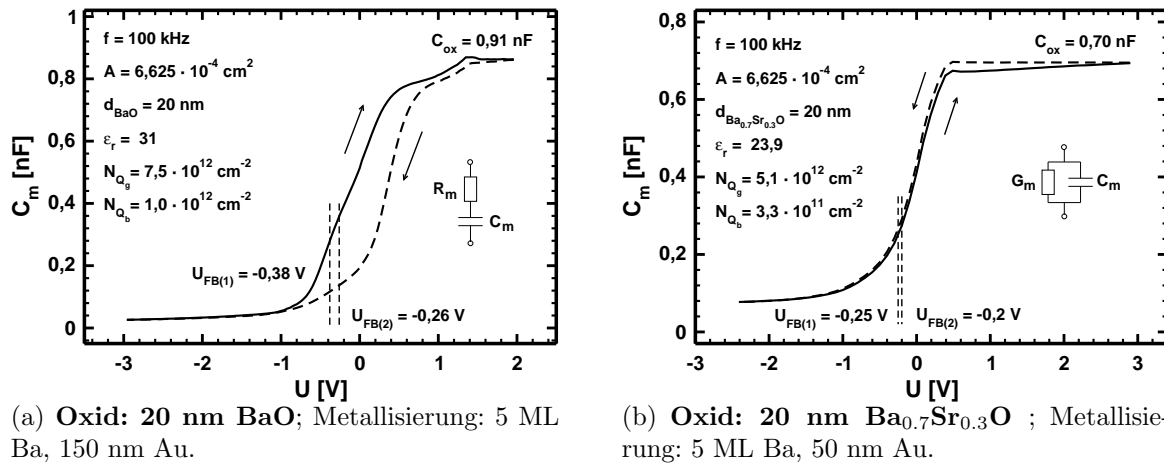
$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega C_{ox}^2 G_{korr}}{G_{korr}^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_{korr})^2} \quad (8.15)$$

Die Verwendung von $\frac{G_p}{\omega}$ anstelle von $\frac{G_{korr}}{\omega}$ zur Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte ist entscheidend, da $\frac{G_p}{\omega}$ in Abhängigkeit von der Gatespannung einen deutlich ausgeprägteren Peak zeigt. Wird G_{korr} zur Bestimmung von D_{it} verwendet, so ergeben sich in der Regel zu kleine Werte [86].

Die Grenzflächenzustandsdichte ist folgendermaßen mit dem Leitwert verknüpft [8]:

$$D_{it} = \frac{(Gp/\omega)_p}{qA f_D} \quad (8.16)$$

Dabei ist $(\frac{G_p}{\omega})_p$ die Peakhöhe von Gleichung 8.15, q die Elementarladung, A Fläche der MOS-Kapazität und $f_D \in [0, 1; 0, 4]$ ein Parameter, der von der Interfaceverbreiterung abhängt [30]. Zur Bestimmung der Interfaceverbreiterung wird $(\frac{G_p}{\omega})_p$ als Funktion der Frequenz abgetragen. Hierfür sind C-V-Messungen von wenigen Hz bis in den MHz-Bereich notwendig. Aus der Weite der erhaltenen Verteilung lässt sich die Standardabweichung der Bandverbiegung σ_s bestimmen. σ_s lässt sich ebenfalls aus der Weite der Verteilung bestimmen, die sich ergibt, wenn $\frac{G_p}{\omega}$ als Funktion der dimensionslosen Bandverbiegung $v_s = \frac{q\psi_s}{kT}$ dargestellt wird. Die dimensionslose Bandverbiegung v_s , oder genauer das Oberflächenpotential ψ_s , lässt sich aus quasistatischen oder NF-C-V-Kurven mit einer Frequenz unter 1 Hz bestimmen [103]. Aus σ_s lässt sich wiederum der Parameter f_D ableiten. Die genaue Vorgehensweise bei dieser Prozedur kann in [8] nachgelesen werden. Bei Verfassen dieser Arbeit lagen für die SrO-, BaO- und Ba_{0.7}Sr_{0.3}O -Proben jedoch weder Messungen über einen breiten Frequenzbereich noch quasistatische Messungen vor. Da aus den einzelnen vorliegenden HF-C-V-Kurven, die entweder bei 100kHz oder 1 MHz

**Abbildung 8.9:**

Gemessene Kapazitäten G_m (a) der **Probe 1** und (b) der **Probe 2** aus den C-V-Messungen als Funktion der Gatespannung.

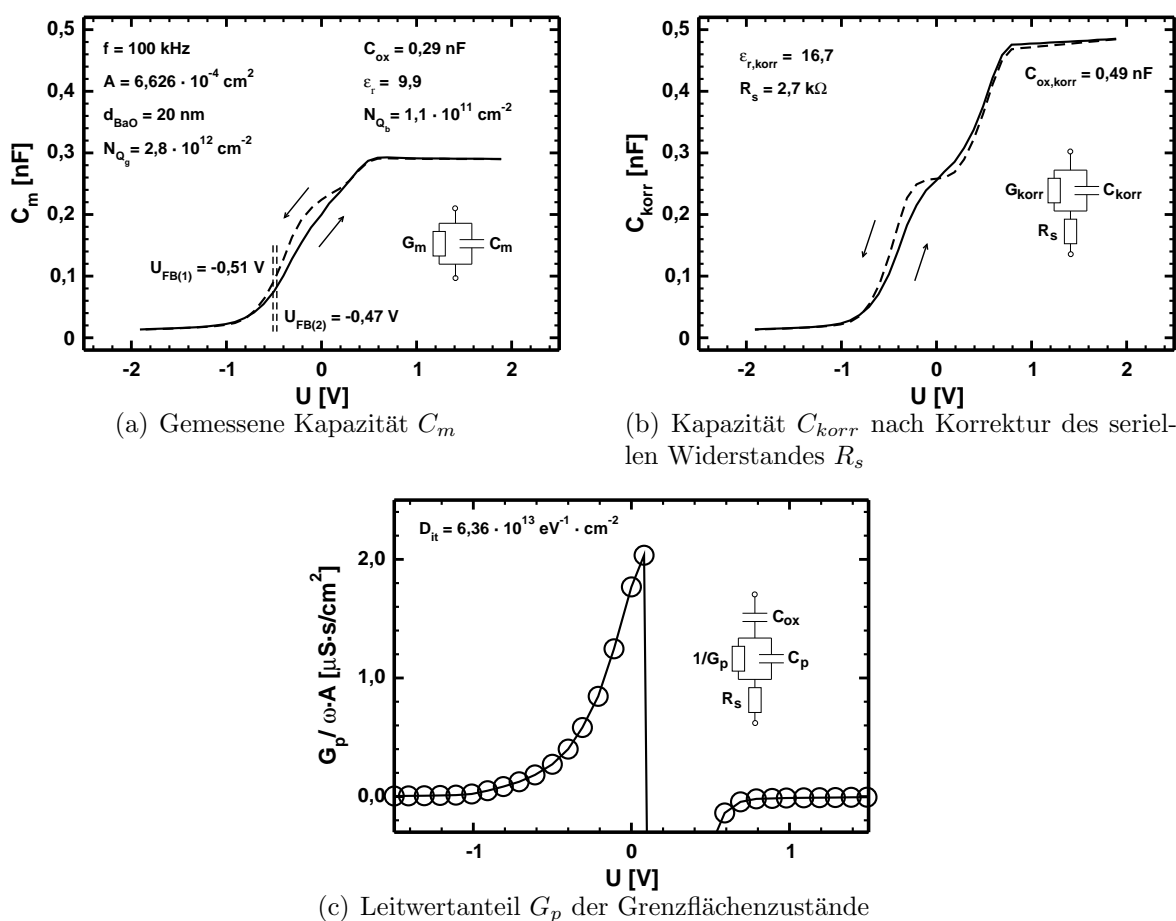
gemessen wurden, der Parameter f_D nicht bestimmt werden kann, wird ein Wert von $f_D = 0,2$ angenommen. Die berechneten Werte der Grenzflächenzustandsdichte D_{it} , die im folgenden Abschnitt gezeigt werden, sollten ohnehin angesichts der vielen Probleme bei der Präparation und der Messung als Abschätzung angesehen werden.

8.2.5 Ergebnisse der C-V-Messungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse erster C-V-Messungen an amorphen SrO-, BaO- und Ba_{0,7}Sr_{0,3}O -Schichten und an kristallinen Ba_{0,7}Sr_{0,3}O Schichten präsentiert. Auf die Unterschiede in der Präparation wurde bereits in Abschnitt 8.1 eingegangen. Die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r wurde über die Gleichung 8.2 bestimmt, wobei die Isolatorkapazität C_{ox} in der Anreicherung ermittelt wurde. Die Anzahl der gesamten Oxidladungen pro Fläche N_{Q_g} wurde mit Hilfe von Gl. 8.4 errechnet. Bei auftretender Hysterese wird das Mittel von $U_{FB(1)}$ und $U_{FB(2)}$ zugrunde gelegt. Der Anteil der beweglichen Oxidladungen wird über die Differenz von $U_{FB(1)}$ und $U_{FB(2)}$ mit Gl. 8.5 bestimmt. Auf eine Unterscheidung zwischen positiven und negativen Oxidladungen wird verzichtet. Die Korrekturen zum Herausrechnen des seriellen Widerstandes R_s und der Isolatorkapazität C_{ox} , sowie die Berechnung der Grenzflächenzustandsdichte D_{it} wurde im letzten Abschnitt 8.2.4 ausführlich beschrieben. Alle wichtigen Messwerte und Ergebnisse sind in den gezeigten Graphen notiert. Zusätzlich sind die jeweiligen Ersatzschaltbilder abgebildet, die dem gezeigten Graphen zugrunde liegen. Um den Überblick nicht zu verlieren, werden die Messungen entsprechend der untersuchten Probe durchnummeriert.

Probe 1: 20 nm amorphes BaO

Die in Abb. 8.9(a) dargestellte Hochfrequenzkurve der Probe 1 von 20 nm BaO bei 100kHz führt zu einem Wert für die relative Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 31$. Dies stimmt annähernd mit dem Literaturwert von $\epsilon_r = 34$ [102] überein. Die Flachband-

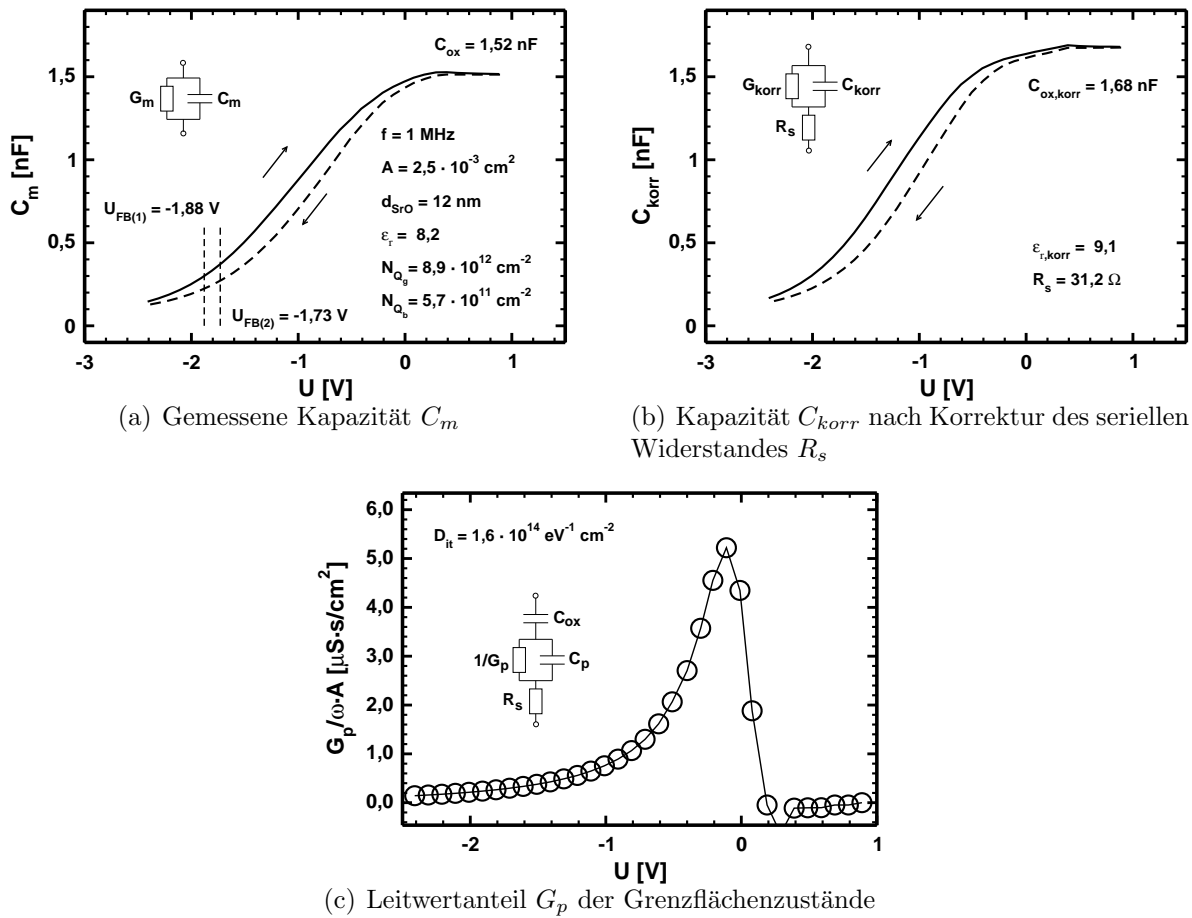
**Abbildung 8.10:**

Probe 3: Kapazitäten und Leitwerte aus der C-V-Messung als Funktion der Gate-Spannung. **Oxid:** 20 nm BaO; Metallisierung: 5 ML Ba, 50 nm Au.

spannungen sind leicht zu negativen Werten verschoben, obwohl aus der Konfiguration Gold/Dielektrikum/n-Silizium eine Verschiebung zu positiven Werten zu erwarten wäre, wie in Abschnitt 8.2.2 erläutert wurde. Die Ursache dafür sind Oxidladungen in der BaO-Schicht mit einer Dichte von $N_{Q_g} = 7,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Der große Anteil von beweglichen Oxidladungen von $N_{Q_b} = 1,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ führt zu der ausgeprägten Hysterese in der C-V-Kurve (siehe Abschnitt 8.2.2).

Probe 2: 20 nm amorphes $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$

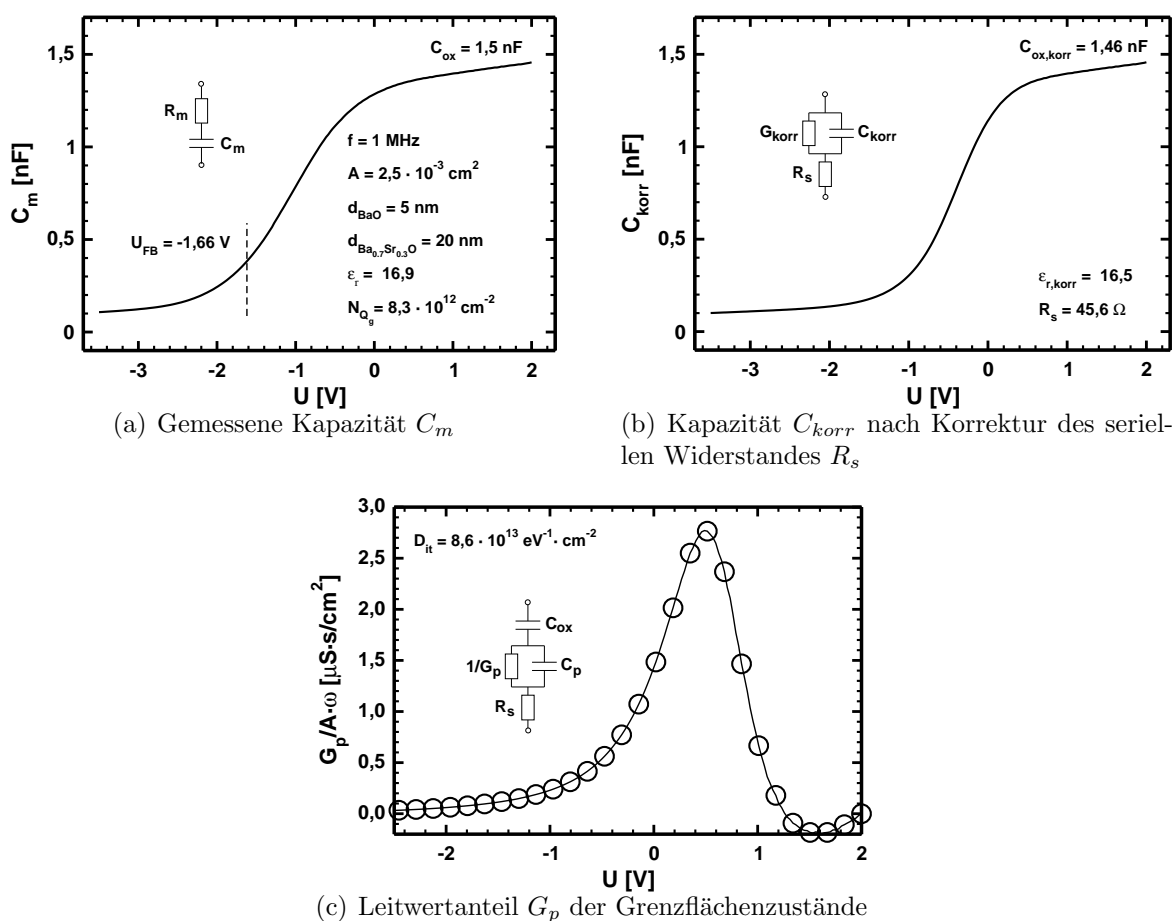
In Abb. 8.9(b) ist die an Probe 2 gemessene HF-C-V-Kurve bei 100kHz dargestellt. Die ermittelte relative Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 23,9$ liegt annähernd bei dem zu erwartenden Wert, wenn ϵ_r aus den Literaturwerten von SrO ($\epsilon_r = 13,3$) und BaO ($\epsilon_r = 34$) [102] entsprechend den Verhältnissen berechnet wird. Die Flachbandspannungen sind wieder leicht zu negativen Werten verschoben. Die Kurve zeigt nahezu keine Hysterese, da von den gesamten Oxidladungen $N_{Q_g} = 5,1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ nur ein geringer Teil beweglich ist.

**Abbildung 8.11:**

Probe 4: Kapazitäten und Leitwerte aus der C-V-Messung als Funktion der Gatespannung. **Oxid:** 12 nm SrO; Metallisierung: 5 ML Sr, 75 nm Au.

Probe 3: 20 nm amorphes BaO

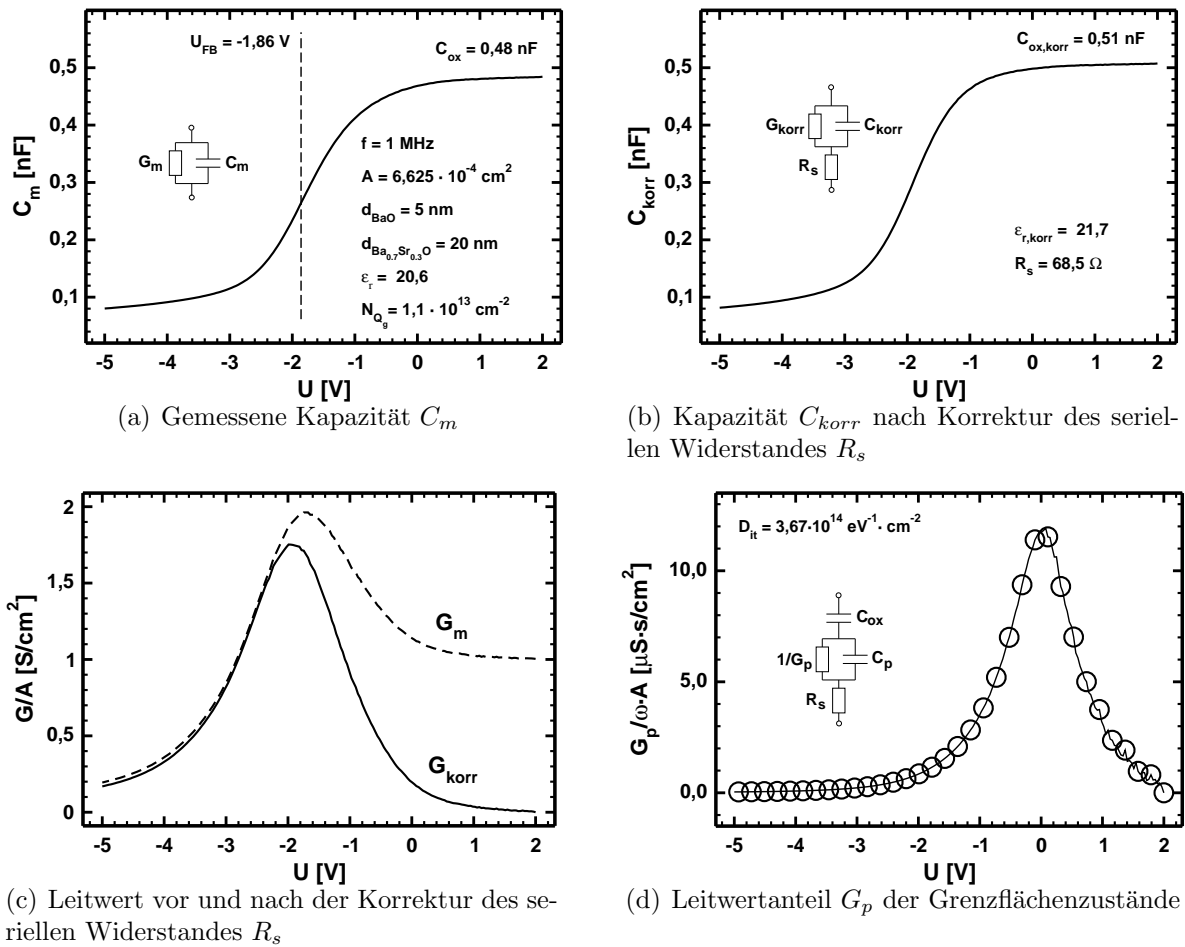
In Abb. 8.10 sind die Kapazitäten und Leitwerte, die aus den C-V-Messungen an Probe 3 ermittelt wurden, als Funktion der Gatespannung abgetragen. An dieser Messung wird die Bedeutung der Korrektur des seriellen Widerstandes R_s deutlich. In Abb. 8.10(a) ist die gemessene C-V-Kurve abgebildet. Die ermittelte relative Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 9,9$ liegt deutlich unter dem zu erwartenden Wert. Die Korrektur ergibt einen hohen seriellen Widerstand von $R_s = 2,7 \text{ k}\Omega$. Dies ist im Wesentlichen auf einen schlechten Rückseitenkontakt zurückzuführen. Nach der Korrektur (Abb. 8.10(b)) ergibt sich für die relative Dielektrizitätskonstante der deutlich höhere Wert von $\epsilon_{r,korr} = 16,7$. Die Flachbandspannungen sind wieder leicht zu negativen Werten verschoben, und die Kurve zeigt eine Hysterese. Dies ist auf die bekannten Ursachen zurückzuführen. Abb. 8.10(c) zeigt den Leitwertanteil der Grenzflächenzustände G_p als Funktion der Gatespannung. Als Abschätzung für die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} ergibt sich ein Wert in der Größenordnung von $10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

**Abbildung 8.12:**

Probe 5: Kapazitäten und Leitwerte aus der C-V-Messung als Funktion der Gate-Spannung. **Oxid:** 20 nm $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ + 5 nm BaO ; Metallisierung: 5 ML Ba, 200 nm Au; Kondensatorfläche: $2.5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2$.

Probe 4: 12 nm amorphes SrO

Abb. 8.11 stellt die Ergebnisse der C-V-Messung an Probe 4 dar. In diesem Fall handelt es sich um eine 12 nm dicke SrO-Schicht. Die ermittelte relative Dielektrizitätskonstante liegt mit $\epsilon_r = 8,2$ (Abb. 8.11(a)) unter dem Literaturwert von $\epsilon_r = 13,3$ [102]. Nach Korrektur des seriellen Widerstandes in Abb. 8.11(b) von $R_s = 31,2 \Omega$ steigt die relative Dielektrizitätskonstante auf $\epsilon_{r,korr} = 9,1$. Sie liegt damit aber immer noch unter dem Literaturwert. Die C-V-Kurve zeigt eine deutliche Hysterese und eine starke negative Verschiebung der Flachbandspannungen. Dies ist mit der hohen Dichte an Oxidladungen von $N_{Q_g} = 8,9 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ in der SrO-Schicht zu erklären. Der Anteil an beweglichen Oxidladungen von $N_{Q_b} = 5,7 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$ führt zu der ausgeprägten Hysterese. Die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} , die aus dem Leitwert G_p in Abb. 8.12(c) bestimmt wird, liegt bei $D_{it} = 8,6 \cdot 10^{13} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Der hohe Wert verursacht den flachen Anstieg der C-V-Kurve. Der Zusammenhang wurde in Abschnitt 8.2.2 und in Abb. 8.6(d) erklärt.

**Abbildung 8.13:**

Probe 5: Kapazitäten und Leitwerte aus der C-V-Messung als Funktion der Gate-Spannung. **Oxid:** 20 nm $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ + 5 nm BaO ; Metallisierung: 5 ML Ba, 200 nm Au; Kondensatorfläche: $6,625 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2$.

Probe 5: 20 nm kristallines $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ + 5 nm amorphes BaO

In Abb. 8.12 und Abb. 8.13 sind Ergebnisse von C-V-Messungen an einer kristallinen $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schicht zu sehen. Wie bereits in Abschnitt 8.1 beschrieben wurde, haben sich BaO -Schichten in Verbindung mit der Barium/Gold-Metallisierung als deutlich stabiler erwiesen als SrO - oder $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten mit der entsprechenden Metallisierung. Aus diesem Grund wurden hier auf die kristalline $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schicht weitere 5 nm BaO gewachsen, bevor die Probe mit Barium und Gold abgedeckt wurde. Genau genommen handelt es sich hier also um zwei in Reihe geschaltete Isolatorkapazitäten mit den entsprechenden Konsequenzen für die gesamte Kapazität und die relative Dielektrizitätskonstante, da sich die Kehrwerte der Kapazitäten addieren. Zusätzlich entsteht bei diesem Schichtaufbau eine weitere Grenzfläche. Bei diesen Messungen wurde die C-V-Kurve nur in einer Richtung durchlaufen, so dass keine Aussagen über bewegliche Oxidladungen gemacht werden können. Es ist aber anzunehmen, dass wie bei den bereits

gezeigten Kurven bewegliche Oxidladungen vorliegen.

In Abb. 8.12 sind die Kapazitäten und Leitwerte als Funktion der Gatespannung abgetragen, die an einer MOS-Diode mit einer Fläche von $2,5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2$ gemessen wurden. Der Messung lag hier eine einfache Reihenschaltung zugrunde, wie in Abb. 8.12(a) zu sehen ist. Nach Umrechnung in die äquivalente Parallelschaltung und Korrektur des seriellen Widerstandes von $R_s = 45,6 \, \Omega$ in Abb. 8.12(b), ergibt sich eine relative Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon_{r,korr} = 16,5$, die geringfügig kleiner ist als bei der Messung von $\varepsilon_r = 16,9$. Der Wert liegt deutlich unter dem der amorphen $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}$ -Schicht in Abb. 8.9(b), was auf Grund der zusätzlichen BaO-Schicht zu erwarten war. Die Oxidladungen liegen bei $N_{Q_g} = 8,3 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$. In Abb. 8.12(c) ist der Leitwertanteil der Grenzflächenzustände als Funktion der Gatespannung abgetragen. Der daraus bestimmte Wert für die Grenzflächenzustandsdichte von $D_{it} = 8,6 \cdot 10^{13} \text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ erklärt den flachen Anstieg der gemessenen C-V-Kurve.

Die Kapazitäten und Leitwerte der C-V-Messung an einer MOS-Diode mit einer Fläche von $6,625 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2$ sind in Abb. 8.13 als Funktion der Gatespannung abgetragen. Die relative Dielektrizitätskonstante, die aus der gemessenen C-V-Kurve (Abb. 8.13(a)) ermittelt wurde, steigt nach Korrektur des seriellen Widerstandes $R_s = 68,5 \, \Omega$ in Abb. 8.13(b) von $\varepsilon_r = 20,6$ auf $\varepsilon_{r,korr} = 21,7$ an. Dies liegt nur wenig unter dem Wert, der für die amorphe $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}$ -Schicht in Abb. 8.9(b) gemessen wurde und entspricht den Erwartungen. Die C-V-Kurve ist stark zu negativen Spannungen verschoben ($U_{FB} = -1,86 \text{V}$) und zeigt einen sehr flachen Anstieg, so dass die Inversion erst bei einer Gatespannung von etwa -3V einsetzt. Die Verschiebung ist auf die hohe Dichte von Oxidladungen von $N_{Q_g} = 1,1 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$ zurückzuführen, wogegen der flache Anstieg der C-V-Kurve wiederum durch die hohe Grenzflächenzustandsdichte von $D_{it} = 3,67 \cdot 10^{14} \text{eV}^{-1}\text{cm}^{-1}$ verursacht wird. Abb. 8.13(d) zeigt den Leitwertanteil der Grenzflächenzustände als Funktion der Gatespannung. Abb. 8.13(c) stellt den Unterschied zwischen dem gemessenen Leitwert G_m und dem Leitwert G_{korr} nach der Korrektur des seriellen Widerstandes dar.

8.3 I-V Messungen

Aus der Gleichstromcharakteristik einer MOS-Diode lassen sich weitere wichtige Informationen über den verwendeten Isolator gewinnen. Zu diesem Zweck wird der Gatekontakt der MOS-Diode in Abb. 8.1 bzw. Abb. 8.2 i) kontaktiert und eine Gleichspannungsrampe durchfahren. Dabei wird der Strom durch den Isolator als Funktion der Spannung aufgezeichnet. Die dabei entstehenden Strom-Spannungskennlinien werden im Weiteren mit dem in der Literatur gebräuchlichen Begriff I-V-Kurve bezeichnet. Das Ziel der hier gezeigten ersten I-V-Messungen an SrO-, BaO- und $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}$ -Schichten ist es, Informationen über die Art der Stromtransportmechanismen in diesen Oxiden zu erhalten. Deshalb werden im folgenden Abschnitt die Grundlagen der Stromtransportmechanismen in Isolatoren und die Methoden zur Identifizierung der Mechanismen anhand der I-V-Kurven kurz besprochen. In Abschnitt. 8.3.2 sind die eigentlichen I-V-Messungen und ihre Ergebnisse zu sehen.

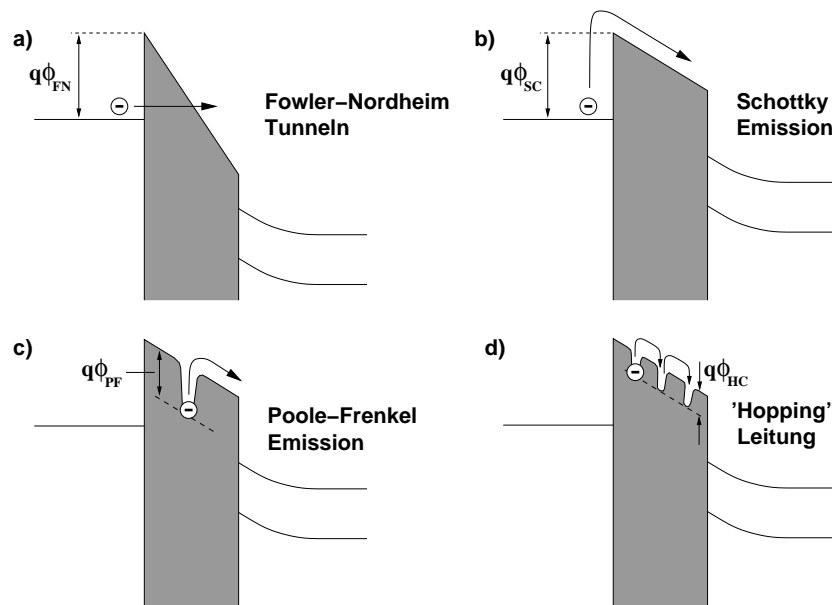


Abbildung 8.14:

Typische Stromtransportmechanismen in Isolatoren mit Schichtdicken über 5 nm.

8.3.1 Stromtransportmechanismen in Isolatoren

Für Elektronen und Löcher sind eine Reihe von Transportmechanismen durch einen Isolator identifiziert worden. Handelt es sich um Isolatoren von mindesten 5 nm Schichtdicke und mehr, kann ein direktes Tunneln ausgeschlossen werden. Die verbleibenden möglichen Stromtransportmechanismen sind in Abb. 8.14 dargestellt. Es handelt sich um das Fowler-Nordheim-Tunneln, die Schottky- oder feldunterstützte thermische Emission, die Poole-Frenkel Emission und die sog. *Hopping*- oder Ohmsche-Leitung. Die einzelnen Mechanismen werden im Folgenden genauer erklärt.

Fowler-Nordheim-Tunneln [44]:

$$J = \frac{A}{4\phi_{FN}} E^2 \cdot \exp\left(-\frac{2B\phi_{FN}^{3/2}}{3E}\right) \quad (8.17)$$

$$A = \frac{q^2}{2\pi h} \quad , \quad B = \frac{4\pi\sqrt{2m^*q}}{h}$$

Das Fowler-Nordheim-Tunneln in Abb. 8.14 a), auch Feldemission genannt, beschreibt den Effekt, dass Elektronen unter Einfluss eines starken elektrischen Feldes die Potentialbarriere durchtunneln. Das starke elektrische Feld führt zu einer Verminderung der effektiven Barrierebreite [44]. Das Verhalten der Stromdichte als Funktion der Feldstärke wird durch Gl. 8.17 beschrieben. h ist die Planck-Konstante, q die Elementarladung und ϕ_{FN} die Barrierehöhe. m^* ist die effektive Elektronenmasse, wobei im Folgenden $m^* = 0,3 \cdot m_e$ angenommen wird [45]. Wird Gl. 8.17 etwas umgestellt und der natürliche Logarithmus gebildet, so ergibt sich die folgende Geradengleichung für $\ln(J/E^2)$ als

Funktion von $1/E$:

$$\underbrace{\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)}_y = \underbrace{\ln\left(\frac{A}{4\phi_{FN}}\right)}_a - \underbrace{\frac{2B\phi_{FN}^{3/2}}{3}}_m \cdot \frac{1}{E} \quad (8.18)$$

Um die Bereiche der I-V-Kurve zu identifizieren, in denen das Fowler-Nordheim-Tunneln der dominierende Transportmechanismus ist, wird erst aus der I-V-Kurve mit Hilfe der Fläche der MOS-Diode und der Dicke der Isolatorschicht die Stromdichte J als Funktion der Feldstärke E berechnet. Im zweiten Schritt wird $\ln(J/E^2)$ als Funktion von $1/E$ abgetragen, der sog. Fowler-Nordheim-Plot. Die Bereiche, in denen das Fowler-Nordheim-Tunneln dominiert, erscheinen als gerade Linie. Aus der Steigung der Geraden kann die Barrierenhöhe errechnet werden. Dabei ist darauf zu achten, dass alle Größen in SI-Einheiten angegeben sind. Die Abbildung der Kurven im folgenden Abschnitt erfolgt aus Gründen der besseren Darstellbarkeit im dekadischen Logarithmus.

Schottky- oder feldunterstützte thermische Emission [103, 13]:

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\left(\phi_{SC} - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_{r,opt}\epsilon_0}\right)}{kT}\right) \quad (8.19)$$

Der Schottky Effekt ist die durch Bildladungen hervorgerufene Verringerung der Potentialbarriere für die Emission von Ladungsträgern bei einem angelegten elektrischem Feld [103]. Die Ladungsträger können, wie in Abb. 8.14 b) gezeigt, durch thermische Anregung die Barriere überwinden. Das Verhalten der Stromdichte als Funktion der Feldstärke wird durch Gl. 8.19 beschrieben. A^* ist die Richardson Konstante, T die Temperatur, ϕ_{SC} ist die Barrierenhöhe und ϵ_0 die absolute Dielektrizitätskonstante. $\epsilon_{r,opt}$ ist die optische oder dynamische relative Dielektrizitätskonstante für sehr hohe Frequenzen $\omega \rightarrow \infty$. Sie ist im Gegensatz zu der statischen relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r für $\omega = 0$ aus Abschnitt 8.2 deutlich kleiner (SrO $\epsilon_{r,opt} = 3.31$, BaO $\epsilon_{r,opt} = 3.83$ [102]). Analog zum Vorgehen beim Fowler-Nordheim-Plot wird jetzt $\ln(J)$ als Funktion von \sqrt{E} abgetragen. Die entstehende Kurve wird als Schottky-Plot bezeichnet. Hier erscheinen die Bereiche, in denen die Schottky-Emission der dominierende Transportmechanismus ist, als gerade Linie. Aus der Steigung der Geraden kann die optische relative Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{r,opt}$ errechnet werden und aus dem Y-Achsenabschnitt die Barrierenhöhe ϕ_{SC} .

Poole-Frenkel Emission [129, 101]:

$$J = qN_c\mu E \exp\left(\frac{-q\left(\phi_{PF} - \sqrt{qE/\pi\epsilon_{r,opt}\epsilon_0}\right)}{kT}\right) \quad (8.20)$$

Die Poole-Frenkel Emission in Abb. 8.14 c) beschreibt die thermische Anregung von Elektronen aus sog. *Trap*-Niveaus bei einem angelegten elektrischen Feld. Das Verhalten

der Stromdichte als Funktion der Feldstärke wird durch Gl. 8.20 beschrieben. μ ist die Ladungsträgerbeweglichkeit und N_c beschreibt die effektive Zustandsdichte im Leitungsband:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8.21)$$

J/E , abgetragen als Funktion von \sqrt{E} , wird als Poole-Frenkel-Plot bezeichnet. Hier erscheinen die Bereiche, in denen die Poole-Frenkel-Emission der dominierende Transportmechanismus ist, als gerade Linie. Aus der Steigung der Geraden kann wieder die optische relative Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{r,opt}$ berechnet werden. Liegen Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit μ vor, lässt sich aus dem Y-Achsenabschnitt ebenfalls die Barrierenhöhe ϕ_{PF} bestimmen.

Hopping (Ohmsche) Leitung [103, 116]:

$$J = qN_C\mu E \exp\left(\frac{-\phi_{HC}}{kT}\right) \quad (8.22)$$

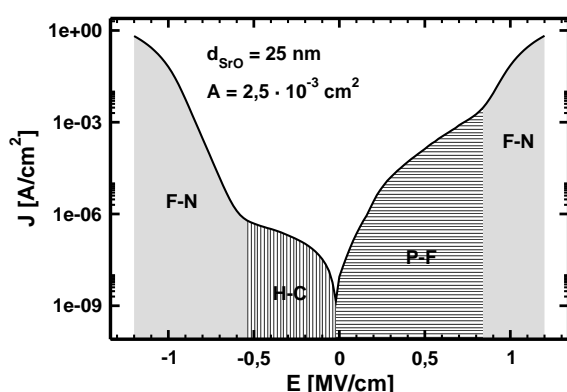
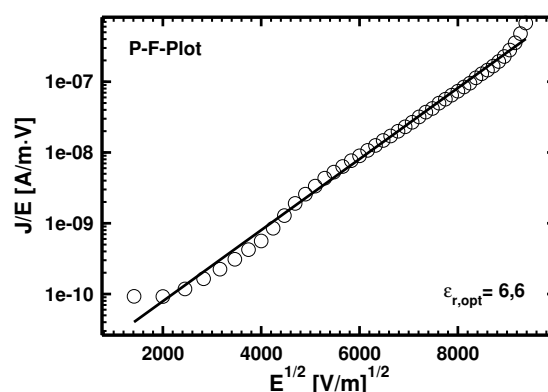
Bei einer niedrigen Feldstärke wird die Anzahl der generierten Ladungsträger durch die Temperatur bestimmt. Diese thermisch angeregten Ladungsträger hüpfen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit von einem lokalisierten Zustand zum nächsten und führen zu der sog. *Hopping*- oder auch Ohmschen-Leitung. Abb. 8.14 d) stellt schematisch den Transportmechanismus dar. Das Verhalten der Stromdichte als Funktion der Feldstärke wird durch Gl. 8.22 beschrieben. ϕ_{HC} beschreibt die Aktivierungsenergie. Wird der Ladungsträgertransport durch *Hopping*-Leitung dominiert, zeigt $\ln(J)$ als Funktion von $\ln(E)$ eine gerade Linie mit einer Steigung, die etwa bei 1 liegt. Bei höheren Feldstärken durchqueren die Elektronen den Isolator, ohne erneut eingefangen zu werden. Oberhalb dieser Feldstärken zeigt die *Hopping*-Leitung ein typisches Sättigungsverhalten. Im Folgenden wird die doppelt logarithmische Darstellung der Stromdichte J als Funktion der Feldstärke E als *Hopping-Conduction*-Plot bezeichnet. Nach einer Anpassung kann aus dem Argument der Exponentialfunktion die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

8.3.2 Ergebnisse der I-V-Messungen

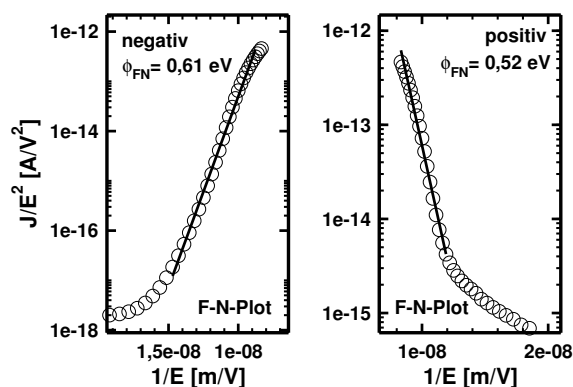
In der Praxis treten meist mehrere Transportmechanismen gleichzeitig auf, so dass eine eindeutige Identifizierung problematisch ist. Jede I-V-Kurve wird, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, in die entsprechenden Darstellungen umgewandelt, z.B. in einen Fowler-Nordheim-Plot. Aus den Anpassungen der geraden Bereiche werden z.B. die Barrieren oder die relativen Dielektrizitätskonstanten berechnet. Danach wird überprüft, ob die resultierenden Werte in physikalisch sinnvollen Bereichen liegen, z.B. ob $\varepsilon_{r,opt}$ im Bereich der Literaturwerte für SrO und BaO liegt oder deutlich davon abweicht. Auf diese Weise lässt sich der dominierende Transportmechanismus identifizieren.

Probe 6: 25 nm amorphes SrO

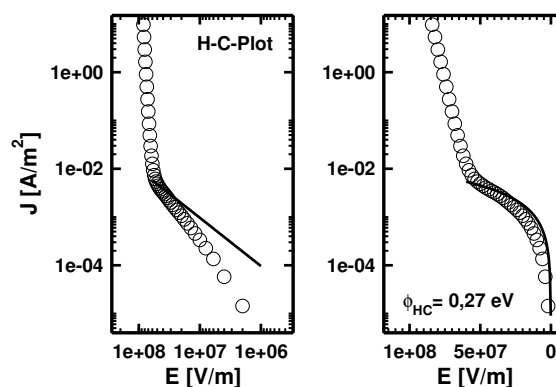
In Abb. 8.15 sind die Ergebnisse der Strom-Spannungs-Messungen an einer MOS-Diode mit einer 25 nm dicken SrO-Schicht als Isolator dargestellt. Für höhere Feldstärken ab -0,6

(a) Stromdichte J als Funktion der Feldstärke E 

(b) Poole-Frenkel-Plot (0 - 0,81 MV/cm)

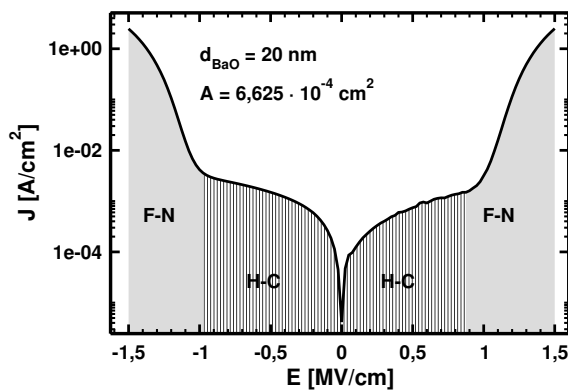
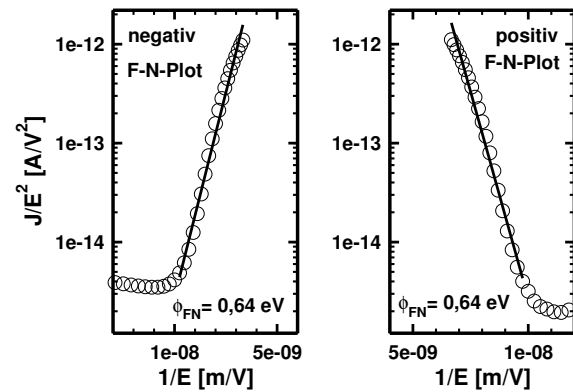


(c) Fowler-Nordheim-Plot (links: -0,62 - 1,25 MV/cm) (rechts: 0,81 - 1,25 MV/cm)

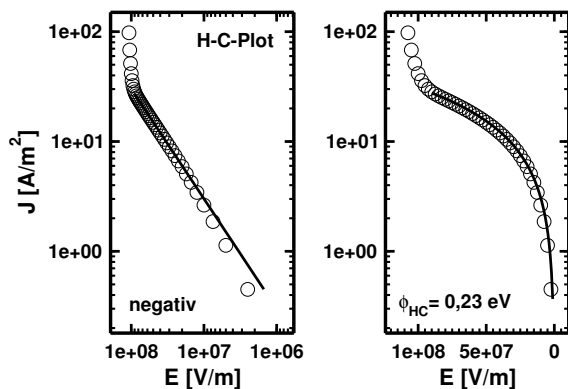
(d) *Hopping-Conduction*-Plot (0 - 0,62 MV/cm)**Abbildung 8.15:**

Probe 6: Ergebnisse der I-V-Messung. **Oxid:** 25 nm SrO; Metallisierung: 5 ML Ba, 150 nm Au.

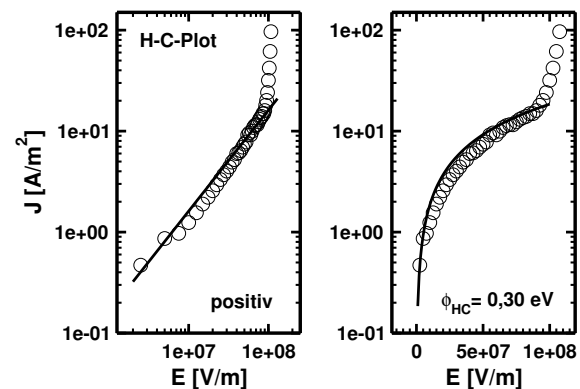
MV/cm und ab 0,8 MV/cm lässt sich eindeutig das Fowler-Nordheim-Tunneln identifizieren. Abb. 8.15(c) zeigt die Fowler-Nordheim-Plots für negative und positive Feldstärken mit den physikalisch sinnvollen Barrierehöhen von $\phi_{FN} = 0,61 \text{ eV}$ und $\phi_{FN} = 0,52 \text{ eV}$. Für den Bereich von 0 bis 0,8 MV/cm ergibt die Auswertung des Poole-Frenkel-Plots in Abb. 8.15(b) einen Wert für die optische relative Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_{r,opt} = 6,6$. Die Abweichung um den Faktor zwei vom Literaturwert (3,31 [102]) fällt jedoch deutlich geringer aus als für den Schottky-Plot. Dieser zeigt ebenfalls gerade Bereiche, ist hier aber nicht dargestellt. Die Abweichung im unteren Bereich von Abb. 8.15(b) sind vermutlich auf zusätzliche *Hopping*-Leitung zurückzuführen, insgesamt dominiert jedoch der Poole-Frenkel-Effekt. Für negative Feldstärken bis -0,6 MV/cm dominiert die *Hopping*-Leitung mit einer Aktivierungsenergie von $\phi_{HC} = 0,27 \text{ eV}$. Der *Hopping-Conduction*-Plot in Abb. 8.15(d) weist zwar einen linearen Anstieg auf, die Anpassung zeigt aber eine Abweichung in der Steigung. Diese ergibt sich durch zusätzliche Transportmechanismen im unteren Feldstärkebereich. Jedoch ergeben hier weder der Poole-Frenkel-Plot noch der Schottky-Plot sinnvolle Werte. Der rechte Graph in Abb. 8.15(d) mit einfacher logarithmischer Darstellung zeigt, dass das Verhalten incl. Sättigung gut durch *Hopping*-Leitung

(a) Stromdichte J als Funktion der Feldstärke E 

(b) Fowler-Nordheim-Plot (links: -1,0 - 1,5 MV/cm) (rechts: 0,9 - 1,5 MV/cm)



(c) Hopping-Conduction-Plot für negative Spannung (0 - -1,0 MV/cm)



(d) Hopping-Conduction-Plot für positive Spannung (0 - 0,9 MV/cm)

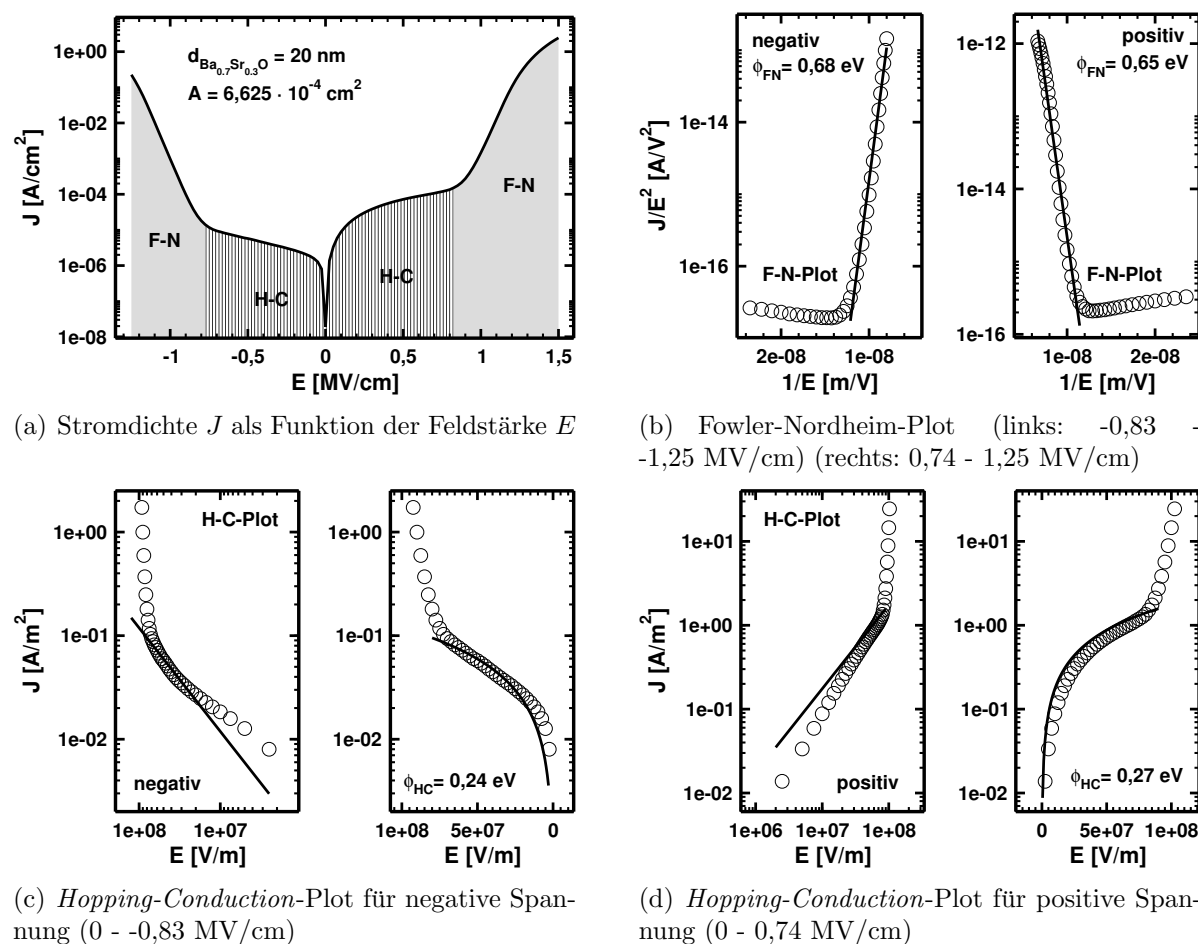
Abbildung 8.16:

Probe 3: Ergebnisse der I-V-Messung. **Oxid:** 20 nm BaO; Metallisierung: 5 ML Ba, 50 nm Au.

beschrieben wird.

Probe 3: 20 nm amorphes BaO

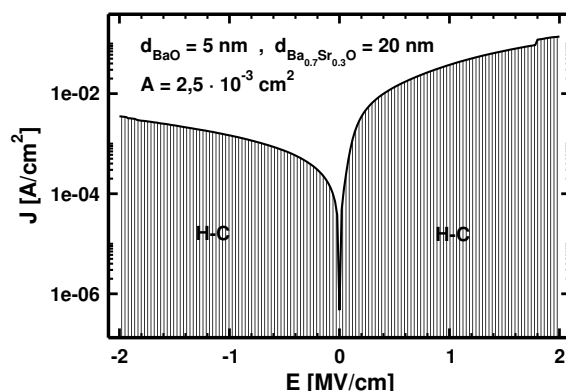
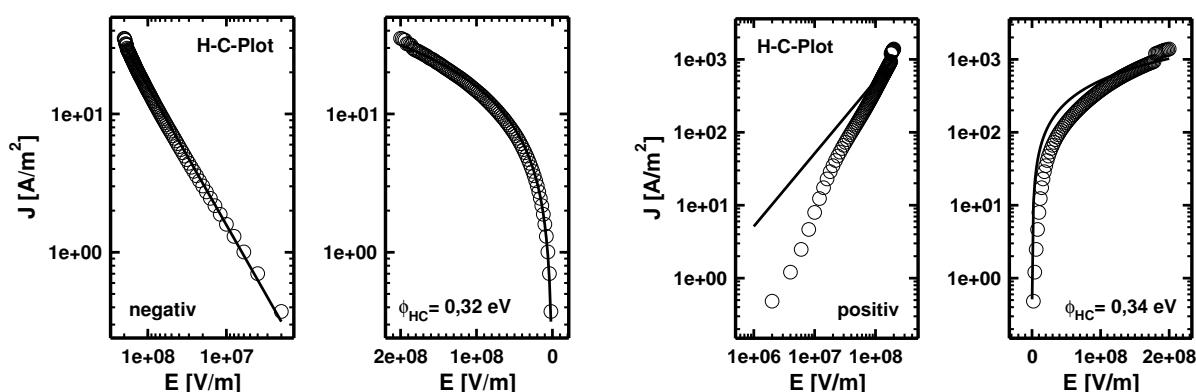
Die Strom-Spannungs-Messungen an Probe 3 mit 20 nm amorphem BaO als Isolator in Abb. 8.16 lassen eine eindeutige Identifizierung der Stromtransportmechanismen zu. Das Fowler-Nordheim-Tunneln setzt bei -1,0 MV/cm und bei 0,9 MV/cm ein. Die Fowler-Nordheim-Plots in Abb. 8.16(b) ergeben identische Barrieren für negative und positive Spannungen von $\phi_{FN} = 0,64 \text{ eV}$. Die Hopping-Conduction-Plots in Abb. 8.16(c) für negative Spannungen und in Abb. 8.16(d) für positive Spannungen zeigen eine gute Übereinstimmung der Anpassung mit den Messwerten. Für negative Feldstärken ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $\phi_{HC} = 0,23 \text{ eV}$ und für positive Feldstärken von $\phi_{HC} = 0,30 \text{ eV}$.

**Abbildung 8.17:**

Probe 2: Ergebnisse der I-V-Messung. Oxid: 20 nm $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$; Metallisierung: 5 ML Ba, 50 nm Au.

Probe 2: 20 nm amorphes $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$

Probe 2 mit 20 nm amorphem $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ als Isolator zeigt in Abb. 8.17 nicht das eindeutige Verhalten wie Probe 3 mit reinem BaO. Zwar dominiert im Bereich niedriger Feldstärke bis $-0,83$ MV/cm und bis $0,74$ MV/cm die Hopping-Leitung mit Aktivierungsenergien von $\phi_{HC} = 0,24$ eV und $\phi_{HC} = 0,27$ eV, doch zeigen die Anpassungen in den entsprechenden Hopping-Conduction-Plots in Abb. 8.17(c) und Abb. 8.17(d) Abweichungen. Durch die Beimischung von 30% SrO kommt es zu einer Überlagerung mit weiteren Transportmechanismen. Jedoch ergeben in diesem Feldstärkebereich weder der Poole-Frenkel-Plot noch der Schottky-Plot sinnvolle Werte. Im jeweils rechten Graphen in einfacher logarithmischer Darstellung in Abb. 8.17(c) und Abb. 8.17(d) ist wieder zu sehen, dass das prinzipielle Verhalten incl. Sättigung gut durch Hopping-Leitung beschrieben wird. Im Bereich höherer Feldstärken ab $-0,83$ MV/cm und $0,74$ MV/cm dominiert wieder eindeutig das Fowler-Nordheim-Tunneln, wie Abb. 8.17(b) zeigt. Es ergeben sich die Barrierhöhen von $\phi_{FN} = 0,68$ eV und $\phi_{FN} = 0,65$ eV.

(a) Stromdichte J als Funktion der Feldstärke E (b) *Hopping-Conduction*-Plot für negative Spannung (0 - -2,0 MV/cm)(c) *Hopping-Conduction*-Plot für positive Spannung (0 - 2,0 MV/cm)**Abbildung 8.18:**

Probe 5: Ergebnisse der I-V-Messung. **Oxid:** 20 nm $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ + 5 nm BaO ; Metallisierung: 5 ML Ba, 200 nm Au.

Probe 5: 20 nm kristallines $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ + 5 nm amorphes BaO

Die I-V-Messung an Probe 5 mit 20 nm kristallinem $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ und zusätzlichen 5 nm amorphem BaO zeigen in Abb. 8.18 eine deutlich abweichende Charakteristik gegenüber den bisher gezeigten Messungen an rein amorphen Schichten. Bis zu einer Feldstärke von ± 2 MV/cm stellt sich kein Fowler-Nordheim-Tunneln ein. Dadurch bedingt zeigt diese Probe bei vergleichbaren Feldstärken eine deutlich niedrigere Stromdichte. Bei negativen Feldstärken ist ausschließlich *Hopping*-Leitung für den Stromtransport verantwortlich. Im *Hopping-Conduction*-Plot in Abb. 8.18(b) stimmt die Anpassung sehr gut mit den Messwerten überein. Für positive Feldstärken zeigt sich in Abb. 8.18(c) eine gewisse Abweichung, doch weder der Poole-Frenkel-Plot noch der Schottky-Plot ergeben in diesem Bereich sinnvolle Werte. Die Aktivierungsenergien sind $\phi_{HC} = 0,32$ eV und $\phi_{HC} = 0,34$ eV.

8.4 Diskussion der elektrischen Messungen

Die Ergebnisse der elektrischen Messungen in den vorangegangenen Abschnitten geben viele wichtige Informationen für Änderungen und Verbesserungen in zukünftigen Experimenten. Da es sich größtenteils um Einzelmessungen handelt, sollten die teilweise sehr schlechten Ergebnisse nicht überbewertet werden, vor allem unter Berücksichtigung der Verhältnisse, unter denen die Messungen entstanden sind. Das Problem wurde am Anfang des Kapitels erläutert. Die hier gezeigten Untersuchungen sollten als *Machbarkeitsstudie* angesehen werden und sind der Ausgangspunkt für systematische und grundlegende Untersuchungen an $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -basierenden MOS-Bauelementen, die sich an diese Arbeit anschließen sollen.

Als erste Konsequenz aus der in Abschnitt 8.1 beschriebenen Kratztechnik zur Freilegung der Gatekontakte und die damit verbundene geringe Ausbeute wurde die Probenpräparation der MOS-Dioden auf eine Maskentechnik umgestellt. Eine mit dem Laser geschnittene Maske aus dünnem Wolframblech wird auf die strukturierte Probe gelegt. Die Fenster in der Wolframmaske sind nur wenig größer als die Teststrukturen in der 100 nm dicken SiO_2 -Schicht. Nach beendeter Präparation im Vakuum muss die Maske nur entfernt werden, und die über 40 MOS-Dioden pro Probe können direkt vermessen werden.

Die in Abschnitt 8.1 ebenfalls beschriebenen Probleme mit Staubkörnern und die dadurch verursachten Defekte in der Goldschicht führten zum Einsatz eines sog. *CO₂-SnowJets* [40]. Dabei wird die Probenoberfläche direkt vor dem Einschleusen mit mikroskopischen CO_2 -Eispartikeln besprüht. Diese entfernen Staubkörner durch Impulsübertrag und durch Adhäsion. Bei erhöhten Temperaturen kommt es sogar zu Reaktionen des CO_2 mit organischen Rückständen, was die Reinigungswirkung verstärkt. Zu diesem Zweck wird die Probe während der Reinigungsprozedur mit einem Infrarotstrahler auf 300-400°C erwärmt. Lichtmikroskopische Untersuchungen haben einen deutlichen Reinigungseffekt bei Staubpartikeln gezeigt.

Die Bedeutung eines guten Rückseitenkontaktes wird bei der Korrektur des seriellen Widerstandes R_s in Abschnitt 8.2.5 deutlich. Eine schlechte oder sogar fehlende Rückseitenkontaktierung ist wahrscheinlich auch der Hauptgrund für die Artefakte, die in vielen C-V-Kurven zu sehen sind. Bei den jüngsten Proben wurde deshalb das SiO_2 auf der Rückseite entfernt und eine 50 nm dicke TaN-Schicht als Rückseitenkontakt aufgebracht. Beim Verfassen dieser Arbeit lagen leider noch keine Messungen an Proben vor, die mit den oben beschriebenen Verbesserungen präpariert wurden. Es bleibt abzuwarten, ob Maskentechnik, *SnowJet*-Reinigung und TaN-Rückseitenkontakt die gewünschten Verbesserungen bringen.

Das wichtigste Ergebnis der C-V-Messungen sind die ermittelten relativen Dielektrizitätskonstanten für die Oxidschichten. Zwar liegen die Werte für die BaO- und SrO-Schichten unter den Literaturwerten von $\epsilon_r = 34$ und $\epsilon_r = 13$ [102], aber sie zeigen die richtige Tendenz. Die Vorhersagen für die relative Dielektrizitätskonstante der $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten von $\epsilon_r \approx 25$ aus dem Verhältnis von BaO und SrO ist offensichtlich richtig. Für die Abweichungen von den Literaturwerten gibt es folgende Möglichkeiten der Erklärung, wenn Fehler bei der C-V-Messung ausgeschlossen werden: Fehler in der Schichtdickenbestimmung, Flächenfehler durch Goldkontakte, die sehr viel größer sind als das Messfeld,

und die teilweise Degradation des Oxid zu Hydroxid. Der letzte Grund ist der wahrscheinlichste.

Die teilweise Degradation zu Hydroxid ist vermutlich auch der Hauptgrund für die hohe Dichte an Oxidladungen im Bereich von $N_{Q_g} = 10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und den entsprechenden Anteilen an beweglichen Oxidladungen im Bereich von $N_{Q_b} \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Die teilweise Bildung von Hydroxid führt z.B. zu offenen Sauerstoffbindungen oder unterstöchiometrischem Oxid. ZrO_2 zeigt ähnlich hohe Dichten an beweglichen Oxidladungen, die aber auf das Wachstum durch Sputtern zurückgeführt werden [116].

Die hohe Dichte an Oxidladungen erklärt auch das Auftreten der *Hopping*-Leitung bei niedrigen Feldstärken in den I-V-Messungen in Abschnitt 8.3.2. Trotz der Abweichungen der Messwerte von den jeweiligen Anpassungen in den *Hopping-Conduction*-Plots, kann die *Hopping*-Leitung in diesen Bereichen als der dominierende Stromtransportmechanismus identifiziert werden. ZrO_2 zeigt bei ähnlich hohen Dichten an beweglichen Oxidladungen ebenfalls *Hopping*-Leitung [116], jedoch mit einer etwas höheren Aktivierungsenergie von etwa 0,4 eV.

Dieser Stromtransportmechanismus tritt vor allem bei Siliziumnitrid [7], aber auch bei Oxiden wie Ta_2O_3 auf [90]. Das Auftreten des Fowler-Nordheim-Tunnelns bei relativ niedrigen Feldstärken lässt auf einen geringen Bandabstand schließen. Um so bemerkenswerter ist es, dass für die kristalline Schicht kein Fowler-Nordheim-Tunneln bis zu Feldstärken von $\pm 2 \text{ MV/cm}$ zu beobachten ist. Das bestätigt das Konzept des einstellbaren Bandabstandes durch die Bildung einer entsprechenden Grenzschicht, wie es in Kapitel 6 oder in [73] beschrieben wird.

Bleiben die überdurchschnittlich hohen Grenzflächenzustandsdichten D_{it} , die bei allen vier Proben im Bereich von $10^{13} - 10^{14} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ liegen. HfO z.B. zeigt Grenzflächenzustandsdichten von bis zu $10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ [10] und SiO_2 nur von $10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Ein Grund könnte wieder die teilweise Degradation des Oxids zu Hydroxid an der Grenzfläche sein. Die entscheidende Frage ist, warum gerade die MOS-Dioden mit kristallinem $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ so hohe Grenzflächenzustandsdichten zeigen. Dies widerspricht den XPS-Untersuchungen in Kapitel 6, die eine scharfe Grenzschicht zeigen und eine niedrige Grenzflächenzustandsdichte vermuten lassen. Die hier verwendete Leitwertmethode wird in der Regel für Systeme mit sehr geringer Grenzflächenzustandsdichte eingesetzt, da sie hier korrekte Werte wiedergibt [128]. Bei Systemen mit hoher Grenzflächenzustandsdichte, wie es hier der Fall ist, werden die Werte daher eher überschätzt. Ein Einfluss der schlechten Rückseitenkontaktierung auf die hohen Grenzflächenzustandsdichten kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Letztendlich kann das Problem hier nicht geklärt werden, eine Antwort kann nur durch weiterführende Experimente gefunden werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse wurden bereits in den einzelnen Kapitel ausführlich diskutiert. Zum Ende dieser Arbeit werden die Ergebnisse noch einmal kurz im Zusammenhang dargestellt und abschließend beurteilt. Im Anschluss daran folgt eine Überblick darüber, welche weiteren interessanten Forschungsmöglichkeiten das System $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}/\text{Si}(001)$ bietet.

Durch die Mischung der beiden Oxide BaO und SrO in einem Verhältnis von 70% zu 30% ergibt sich ein Mischoxid mit der mittleren Gitterkonstante von Silizium. Das Mischoxid $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ lässt sich gitterangepasst und kristallin auf der Si(001)-Oberfläche wachsen. Für das epitaktische Wachstum ist die vorherige Adsorption von etwa einer Monolage Sr oder Ba bei erhöhten Temperaturen notwendig. In der Grenzschicht zwischen Silizium und Oxid sind maximal 2 Monolagen Sauerstoff lokalisiert. Sauerstoff, von einer Menge bis zu einer Monolage, bildet einfache Bindungen zum Silizium. Eine weitere Monolage Sauerstoff ist in Sr-O-Si-Bindungen koordiniert. Eine Grenzschicht mit einem reduzierten Sauerstoffanteil von insgesamt 1,5 bis 1,7 ML ist für das $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Wachstum günstiger. Silizid oder Silikat können als Grenzschichtspezies ausgeschlossen werden, ebenso die Bildung von SiO_2 . $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ zeigt unabhängig von der Schichtdicke eine Bandlücke von $E_G = 4,3$ eV. Für die Zwischenschicht bestehend aus 1,2 ML Sr, die bei 650°C gewachsen wird und eine (5×1) -Rekonstruktion bildet, ergibt sich ein Valenzbandabstand zum n-Silizium von $\Delta E_v = -2,2$ eV und ein Leitungsbandabstand von $\Delta E_c = 1,0$ eV. Für die Zwischenschicht bestehend aus 1 ML Ba, die bei 800°C gewachsen wird und eine (4×2) -Rekonstruktion bildet, ergeben sich die Werte $E_v = -1,8 \pm 0,1$ eV und $\Delta E_c = 1,4$ eV. Die C-V-Messungen an MOS-Dioden mit SrO oder BaO als Gateoxid ergeben relative Dielektrizitätskonstanten, die unterhalb der Literaturwerte liegen und für verschiedenen Proben stark variieren: SrO $\varepsilon_r = 8,2$ und BaO $\varepsilon_r = 16,7 - 31$. Für die MOS-Dioden mit $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ als Gateoxide variieren die Werte ebenfalls für verschiedene Proben und liegen im Bereich von $\varepsilon_r = 16,5 - 23,9$. Eine ungenügende Rückseitenkontaktierung führt bei einigen Proben zu sehr hohen Reihenwiderständen im k Ω -Bereich. Der Anteil der festen Oxidladungen liegt im Bereich von $N_{Q_g} = 10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und der Anteil an beweglichen Oxidladungen bei $N_{Q_b} \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Für die Grenzflächenzustandsdichten D_{it} ergeben sich sehr hohe Werte von $10^{13} - 10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, die wahrscheinlich überwiegend ein Artefakt der schlechten Rückseitenkontaktierung sind. Die I-V-Messungen zeigen, dass für alle amorphen Schichten das Fowler-Norheim-Tunneln bei unter 1 MV/cm einsetzt. Für kleinere Feldstärken dominiert die Hopping-Leitung. Lediglich für SrO dominiert für positive Feldstärken bis 0,81 MV/cm der Poole-Frenkel-Effekt. Für die Proben mit kristallinem $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ als Isolator ist bis zu Feldstärken von 2 MV/cm kein Fowler-Norheim-Tunneln zu beobachten. Im unteren Feldstärkenbereich dominiert ebenfalls die Hopping-Leitung.

Die G(S)-Analyse der Mischoxidschichten ergibt einen starken Einfluss der lokal variierenden Zusammensetzung der Sr- und Ba-Ionen in der $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Einheitszelle und ihrer entsprechenden Streuphasen. Diese lokale Variation des Atomformfaktors muß durch

eine zusätzliche Phasenverschiebung in der G(S)-Funktion berücksichtigt werden und erscheint als unphysikalisch große Variation der Lagenabstände. Die Rauigkeitsanalysen der $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten ergeben eine RMS-Rauigkeit von $\Delta = 1$ ML für 10 ML (2,7 nm) dicke Schichten und von $\Delta = 1,2$ ML für 15 nm dicke Schichten. Durch das Wachstum von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten auf fehlgeneigten Si(001)-[011] 4° -Substraten ergibt sich eine regelmäßig gestufte Isolatoroberfläche. Die vorherige Adsorption von Sr führt bei der fehlgeneigten Si(001)-[011] 4° Oberfläche zu einer Bündelung der Stufen in (113)-Facetten. Die Ausprägung der Facetten ist bei einer Zwischenschicht aus 1 ML Sr, gewachsen bei 750°C , deutlich stärker als bei der Zwischenschicht aus 1,2 ML Sr, die bei 650°C gewachsen wird. Die $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schicht gleicht die (113)-Facetten durch Bildung von hohen Stufen aus, deshalb ist das Wachstum auf der Zwischenschicht aus 1,2 ML Sr begünstigt. Die Ergebnisse zeigen, dass kristalline und gitterangepasste $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten auf der Si(001)-Oberfläche für unterschiedliche Bereiche in Forschung und Technik interessant sind. Die Untersuchungen des Wachstums und der Grenzschicht im Ultra-Hoch-Vakuum zeigen die sehr guten Voraussetzungen, die $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ als alternatives Gateoxid mitbringt. Die C-V- und I-V-Messungen an den MOS-Dioden, die sich noch in einem sehr frühen Stadium befinden, zeigen ein weniger positives Bild. Zwar ergeben sie, dass es im Prinzip möglich ist, MOS-Dioden mit $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ aufzubauen, doch die Ergebnisse im Einzelnen sind eher unbefriedigend. Obwohl die Hauptursache dafür wahrscheinlich bei den Problemen liegt, die am Anfang von Kapitel 8 beschrieben wurden, zeigen diese Untersuchungen deutlich, wo die Mess- und Präparationstechnik verbessert werden muss. Diese Informationen sind unter anderem die wichtigsten Ergebnisse dieser Messungen. Die Möglichkeit, eine gestuften Isolatoroberfläche von hoher Regelmäßigkeit auf einer Halbleiteroberfläche zu wachsen, ist neben den anwendungsbezogenen Aspekten das herausragende Ergebnis dieser Arbeit. In Kombination mit der geringen Rauigkeit der Schichten stellt $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ auf der Si(001)-Oberfläche sicherlich ein System dar, zu dem es nur wenige vergleichbare gibt.

Das Wachstum von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ auf Si(001) wurde im Rahmen dieser Promotion unter vielen Aspekten über Jahre intensiv erforscht. Dennoch bleiben Fragen offen (oder es haben sich neue Fragen ergeben), die in zukünftigen Untersuchungen geklärt werden müssen. Die Zusammenfassung und die Beurteilung der Ergebnisse geben bereits einige Hinweise darauf, auf welchen Gebieten noch Forschungsbedarf besteht.

Eine der dringlichsten Aufgaben der nächsten Zeit wird es sein, reproduzierbare C-V- und I-V-Messungen an MOS-Dioden mit $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ als Isolator durchzuführen, weil von diesen Messungen im wesentlichen die Akzeptanz von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ als echte Alternative zum SiO_2 als Gateisolator abhängt. Erste Messungen an den strukturierten Proben, die mit Wolframmasken präpariert und zuvor mit dem CO_2 -*SnowJet* gereinigt wurden, geben Hoffnung, dass auch dieser Teil des Projektes Erfolg haben wird.

Die systematische Verschiebung der Leitungs- und Valenzbandabstände zwischen dem Oxid und dem Silizium durch unterschiedliche Zwischenschichten wurde von McKee et al. [73] auf die Bindungslängenänderung von Dipolen in der Grenzschicht zurückgeführt (siehe Abschnitt 4.2.3). Die eigenen Untersuchungen in Kapitel 6 zeigen für Ba- und Sr-Zwischenschichten die entsprechende Tendenz in der Verschiebung der Bandabstände. Eine systematische Untersuchung unterschiedlicher Zwischenschichten aus Erdalkalimetallen oder evtl. sogar anderen Materialien wäre sicher interessant.

Neben der Verschiebung der Leitungs- und Valenzbandabstände lässt sich auch eine Abhängigkeit der kristallinen Qualität von den Zwischenschichten feststellen. Eine Systematik in dieser Abhängigkeit ließe sich evtl. durch G(S)-Analysen von $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten auf unterschiedlichen Zwischenschichten feststellen. Zusätzlich wäre es interessant zu sehen, wie sich die Rauigkeit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis ändert.

Für das Erdalkalioxid MgO existieren umfangreiche Studien im Zusammenhang mit Oberflächenfarbzentren, sog. F_S -Zentren [58, 57]. Deren Erzeugung durch elektronenstimulierte Desorption lässt sich durch den *Knotek-Feibelman*-Prozess beschreiben [55, 56], der auf einem interatomaren Auger-Übergang beruht. Knotek und Feibelman konnten für eine große Zahl von Oxiden (TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 und Al_2O_3) nachweisen, dass F-Zentren durch diesen Prozess erzeugt werden. In allen Fällen war die Differenz der Elektronegativitäten, die ein Maß für die Ionizität der Verbindung darstellt, größer als 1,7. BaO und SrO sind ebenfalls sehr ionische Verbindungen. Für SrO ergibt sich eine Differenz in den Elektronegativitäten von 2,5 und für BaO von 2,6. In den wenigen Untersuchungen von Defektzentren auf BaO- und SrO-Oberflächen [89, 34] durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wurden Verluste für BaO bei 0,6 eV und für SrO bei 0,9 eV beobachtet. Die Verluste wurden allerdings als V^- -Zentren identifiziert, das heißt als Kationfehlstellen. Auf Grund der Ähnlichkeit zum MgO ist jedoch anzunehmen, dass es ebenfalls zur Erzeugung von F_S -Zentren durch elektronenstimulierte Desorption kommt. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die regelmäßig gestuften $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Schichten, da an MgO auf vizinalem Ag(1,1,19) gezeigt wurde, dass sich F_S -Zentren an Stufen und auf Oberflächen durch unterschiedliche Energieverluste identifizieren lassen [60]. Durch die Variation der Zusammensetzung in den Einheitszellen sollte es ebenfalls zur Variation in den Anregungsenergien der F_S -Zentren kommen, mit dem Schwerpunkt auf den Koordinationen, die sich durch das Mischungsverhältnis von 70% BaO und 30% SrO ergeben. Ebenso sollten sich unterschiedliche Querschnitte für die Erzeugung von F_S -Zentren in den unterschiedlichen Koordinationen zeigen. Dadurch wäre es z.B. möglich, durch elektronenstimulierte Desorption mit bestimmten Elektronenenergien nur F_S -Zentren in einer reinen Sr- oder Ba-Umgebung zu erzeugen. F_S -Zentren sind bevorzugte Adsorptionsplätze für Metalle, wie z.B. für Palladium an Farbzentren auf MgO-(001). An diesen Komplexen aus Metallatom und Farbzentrum kann z.B. die Katalyse von CO zu CO_2 studiert werden [1].

Im Hinblick auf die regelmäßig gestuften $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ -Oberflächen ist die Dekoration der Stufenkanten mit einem Metall besonders interessant. Die Dekoration von Stufenkanten und die sich dadurch ergebenden anisotropen Strukturen wurden bereits für eine Vielzahl von Systemen untersucht. Dabei handelt es sich mehrheitlich um die Dekoration von Stufen metallischer [51, 88] und halbleitender Substrate [108, 31]. Bei metallischen Substraten lassen sich z.B. Stufen-Stufen-Korrelationen, der Abbau von Verspannungen an Stufenkanten und die Quanteneffekte in den quasi eindimensionalen Strukturen studieren. Bei den vizinalen Halbleitersubstraten steht häufig das anisotrope Transportverhalten und die Leitfähigkeit in niedrigdimensionalen Systemen im Vordergrund. In einigen wenigen Arbeiten kommen regelmäßig gestufte vizinale Isolatoroberflächen zum Einsatz, wie z.B. bei Untersuchungen zum Transportverhalten durch dünne Eisenschichten auf vizinalen Mg(001) [50].

Auf leitenden oder halbleitenden Substraten lassen sich dünne Isolatorschichten auch mit

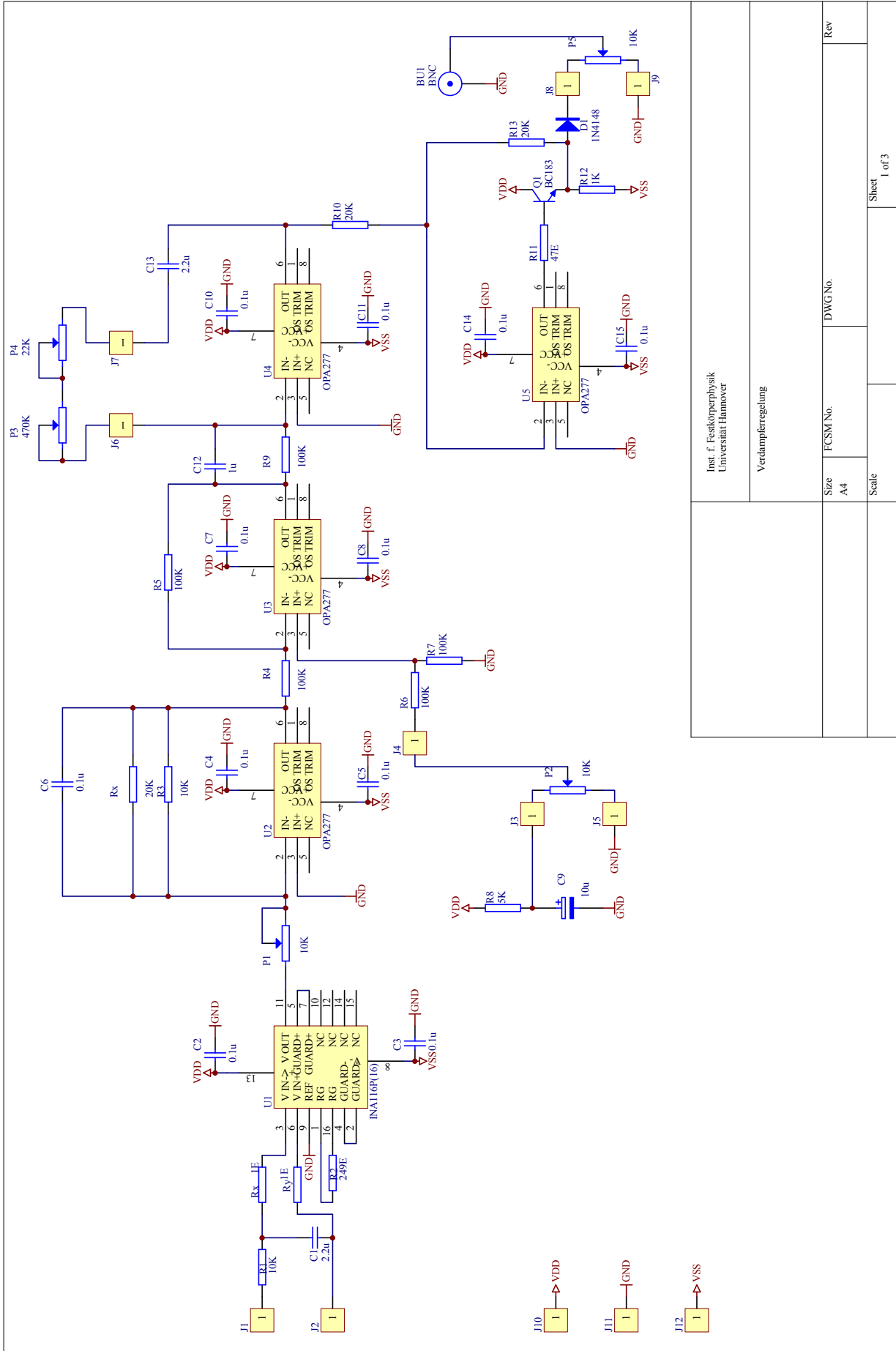
dem Rastertunnelmikroskop untersuchen. Ein interessantes Beispiel dafür ist die Änderung des Ladungszustands einzelner Goldatome auf der Oberfläche einer sehr dünnen NaCl-Schicht [92]. Durch einen Spannungsimpuls lässt sich ein Goldatom in ein negativ geladenes Ion verwandeln. Durch einen umgekehrten Spannungsimpuls kann das Ion wieder in den neutralen Zustand überführt werden. Durch eine Verformung des NaCl-Substrates um das geladene Goldatom entsteht ein attraktives Potential für die zusätzliche Ladung, und der ionische Zustand des Goldatoms wird stabilisiert. Dies führt in den STM-Bildern zu einer sog. *Sombrero*-Struktur der Ladungsverteilung um das ionische Goldatom.

Die Beispiele zeigen deutlich, dass es viele Möglichkeiten gibt, sich weiterhin mit dem interessanten System $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ auf Si(001) zu beschäftigen.

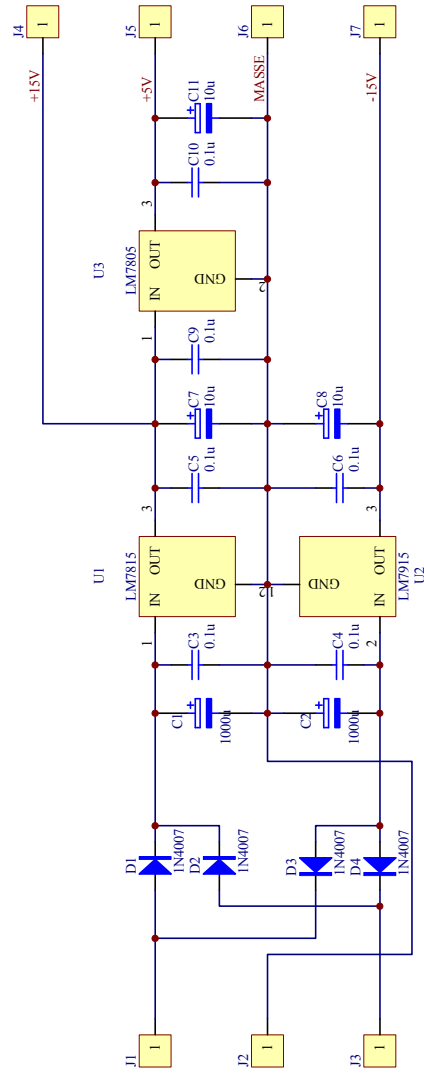
A Schaltpläne der Verdampferregelung

Auf den folgenden Seiten sind die Schaltpläne für den PID-Regler der Verdampferregelung aus Kapitel 5 abgebildet.

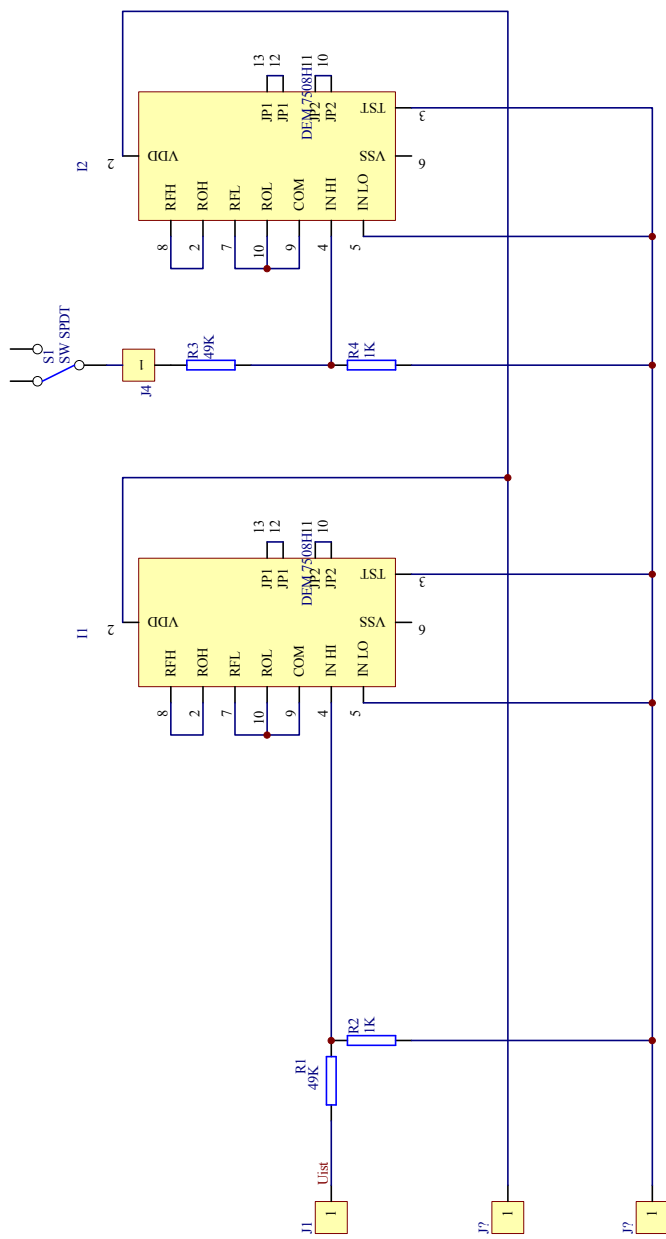
Zur Messung des Ionenstromes wurde ein *Kick Nano-Amperemeter* mit einem Meßbereich von $\pm 10^{-5} - 10^{-11}$ A verwendet. Die Filamente des Elektronenstrahlverdampfers wurde über zwei analog ansteuerbare Labornetzteile *ES-030-5* der Firma *Delta-Electronika* versorgt. Die Hochspannungversorgung der Verdampfertiegel erfolgte über zwei Hochspannungsnetzteile *MCN 350-2000* der Firma *Fug*. Die verwendeten Voltmeter *DEM 7508 H* der Firma *Distrelec* sind bei *Conrad Electronic* erhältlich.



Inst. f. Festkörperphysik Universität Hannover		Verdampferregelung	
Size A4	FCSM No.	DWG No.	Rev
Scale	Sheet 1 of 3		



Inst. f. Festkörperphysik Universität Hannover		Netzeil f. Verdampferregelung	
Size A4	FCSM No.	DWG No.	Rev
Scale	Sheet 2 of 3		



Inst. f. Festkörperphysik Universität Hannover		DWM No.		Rev
DVM I. Verdampferregelung		FCSM No.	DWG No.	
Size	A4	Scale	3 of 3	Sheet

Literaturverzeichnis

- [1] ABBET, S. ; HEIZ, U. ; HÄKKINEN, H. ; LANDMAN, U. : CO Oxidation on a Single Pd Atom Supported on Magnesia. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), June, Nr. 26–25, S. 5950–5953
- [2] ALERHAND, O. L. ; BERKER, A. N. ; JOANNOPOULOS, J. D. ; VANDERBILT, D. ; HAMERS, R. J. ; DEMUTH, J. E.: Finite-temperature phase diagram of vicinal Si(100) surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), May, Nr. 20, S. 2406–2409
- [3] ALERHAND, O. L. ; VANDERBILT, D. ; MEADE, R. D. ; JOANNOPOULOS, J. D.: Spontaneous Formation of Stress Domains on Crystal Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), October, Nr. 17, S. 1973–1976
- [4] ASHMAN, C. R. ; FÖRST, C. J. ; SCHWARZ, K. ; BLÖCHL, P. E.: First-principles calculations of strontium on Si(001). In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), February, S. 075309
- [5] BAKHTIZIN, R. Z. ; KISHIMOTO, J. ; HASHIZUME, T. ; SAKURAI, T. : STM study of Sr adsorption on Si(100) surface. In: *Appl. Surf. Sci.* 94-95 (1996), March, S. 478–484
- [6] BAUER, E. : Zum gegenwärtigen Stand der Augerelektronenspektroskopie (AES) und Beugung langsamer Elektronen (LEED). In: *Z. Metallkunde* 63 (1972), S. 437–447
- [7] BOSE, M. ; BASA, D. K. ; BOSE, D. N.: Electrical conduction studies of plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride films. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001), January, Nr. 1, S. 41–44
- [8] BREWS, J. R.: Rapid interface parameterization using a single MOS conductance curve. In: *Solid-State Electron.* 26 (1983), August, Nr. 8, S. 711–716
- [9] BRIGGS, D. ; SEAH, M. P.: *Practical surface analysis, volume 1. Auger and x-ray photoelectron spectroscopy.* John Wiley and Sons Ltd., New York, 1997
- [10] CARTER, R. J. ; CARTIER, E. ; KERBER, A. ; PANTISANO, L. ; SCHRAM, T. ; GENDT, S. D. ; HEYNS, M. : Passivation and interface state density of SiO₂/HfO₂-based/polycrystalline-Si gate stacks. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), July, Nr. 3, S. 533–535
- [11] CHADI, D. J.: Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), October, S. 1691 – 1694

- [12] CHAMBERS, S. ; LIANG, Y. ; YU, Z. ; DROOPAD, R. ; RAMDANI, J. ; EISENBEISER, K. : Band discontinuities at epitaxial SrTiO₃/Si(001) heterojunctions. In: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), Nr. 11, S. 1662–4
- [13] CROWELL, C. R. ; SZE, S. M.: Current transport in metal-semiconductor barriers. In: *Solid-State Electron.* 9 (1966), November-December, Nr. 11-12, S. 1035–1048
- [14] CZUBANOWSKI, M. ; TEGENKAMP, C. ; ERNST, W. ; PFNÜR, H. : Roughness and stability of silicon on insulator surfaces. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), January, Nr. 3, S. 350–352
- [15] DABROWSKI, J. ; PEHLKE, E. ; SCHEFFLER, M. : Calculation of the surface stress anisotropy for the buckled Si(001)(1×2) and p(2×2) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), February, Nr. 7, S. 4790–4793
- [16] DABROWSKI, J. ; PEHLKE, E. ; SCHEFFLER, M. : Relation between atomic structure and surface-stress anisotropy: Calculations for the clean Si(001) surface. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 12 (1994), July, Nr. 4, S. 2675–2677
- [17] DAVISSON, C. ; GERMER, L. H.: Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. In: *Phys. Rev.* 30 (1927), December, Nr. 6, S. 705–740
- [18] DEAL, B. E. ; SNOW, E. H. ; MEAD, C. A.: Barrier energies in metal-silicon dioxide-silicon structures. In: *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966), November-December, Nr. 11-12, S. 1873–1879
- [19] DUKE, C. B.: Surface structures of tetrahedrally coordinated semiconductors: principles, practice, and universality. In: *Appl. Surf. Sci.* 65-66 (1993), March, S. 543–552
- [20] DUSHMAN, S. : *Scientific Foundations of Vacuum Technique*. John Wiley & Sons, Inc., 1949
- [21] ERNST, W. : *Modifikation von Halbleiter- und Isolatoroberflächen durch Adsorbate und Defekte*, Universität Hannover, Diss., 2002
- [22] ERNST, W. ; EICHMANN, M. ; PFNÜR, H. ; OEYNHAUSEN, K.-L. J. V. ; MEIWESBROER, K. H.: Adsorbate-induced one-dimensional long-range modulation of an epitaxial insulator film. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), April, Nr. 14, S. 2595–2597
- [23] ERTL, G. ; KÜPPERS, J. : *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim, 1985
- [24] FAN, W. C. ; IGNATIEV, A. : Effect of Ba on the oxidation of the Si(100) surface. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), August, Nr. 7, S. 3110–3114
- [25] FAN, W. C. ; IGNATIEV, A. : Identification of ordered atomic structures of Ba on the Si(100) surface. In: *Surf. Sci.* 253 (1991), August, Nr. 1-3, S. 297–302

- [26] FAN, W. C. ; MESARWI, A. ; IGNATIEV, A. : The effect of Sr and Bi on the Si(100) surface oxidation: Auger electron spectroscopy, low energy electron diffraction, and x-ray photoelectron spectroscopy study. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990), November, Nr. 6, S. 4017–4020
- [27] FAN, W. C. ; WU, N. J. ; IGNATIEV, A. : Observation of ordered structures of Sr on the Si(100) surface. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), February, S. 1254–1257
- [28] FÖRST, C. ; ASHMAN, C. ; SCHWARZ, K. ; BLÖCHL, P. : The interface between silicon and a high-k oxide. In: *Nature (London)* 427 (2003), S. 53
- [29] GLÖCKLER, K. ; SOKOLOWSKI, M. ; SOUKOPP, A. ; UMBACH, E. : Initial growth of insulating overlayers of NaCl on Ge(100) observed by scanning tunneling microscopy with atomic resolution. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), September, Nr. 11–15, S. 7705–7708
- [30] GOETZBERGER, A. ; KLAUSMANN, E. ; SCHULZ, M. J.: Interface states on semiconductor/insulator surfaces. In: *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.* 6 (1976), Nr. 1, S. 1–43
- [31] GONZALEZ, C. ; SNIJDERS, P. C. ; ORTEGA, J. ; PEREZ, R. ; FLORES, F. ; ROGGE, S. ; WEITERING, H. H.: Formation of Atom Wires on Vicinal Silicon. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), September, S. 126106
- [32] GRONWALD, K. D. ; HENZLER, M. : Epitaxy of Si(111) as studied with a new high resolving LEED system. In: *Surf. Sci.* 117 (1982), May, Nr. 1-3, S. 180–187
- [33] HELLSING, B. : Electronic mechanism for alkali-metal-promoted oxidation of semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), August, Nr. 6, S. 3855–3861
- [34] HENRICH, V. E. ; COX, P. A.: *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 1994
- [35] HENZLER, M. : Atomic steps on single crystals: Experimental methods and properties. In: *Appl. Phys. A* 9 (1976), January, Nr. 1, S. 11–17
- [36] HENZLER, M. ; GÖPEL, W. : *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart, 1994
- [37] HERINGDORF, F.-J. M.: *Goldinduzierte Nanostrukturierung vicinaler Si(001) Oberflächen*, Universität Hannover, Diss., 1999
- [38] HERRERA-GÓMEZ, A. ; AGUIRRE-TOSTADO, F. S. ; SUN, Y. ; PIANETTA, P. ; Z. YU, D. M. ; DROOPAD, R. ; SPICER, W. E.: Photoemission from the Sr/Si(001) interface. In: *J. Appl. Phys.* 90 (2001), December, Nr. 12, S. 6070–6072
- [39] HILLARD, R. J. ; HEDDLESON, J. M. ; ZIER, D. A. ; RAI-CHOUDHURY, P. ; SCHRODER, D. K.: Direct and rapid method for determining flatband voltage from non-equilibrium capacitance voltage data. In: *Electrochemical Society Proceedings* Bd. 92-2, 1992, S. 261–274

- [40] HILLS, M. M.: Carbon dioxide jet spray cleaning of molecular contaminants. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995), January, Nr. 1, S. 30–34
- [41] HOEGEN, M. H.: Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction. In: *Z. Krist.* 214 (1999), S. 591–665
- [42] HOEGEN, M. H. ; HERINGDORF, F. J. M. ; HILD, R. ; ZAHL, P. ; SCHMIDT, T. ; BAUER, E. : Au-induced giant faceting of vicinal Si(001). In: *Surf. Sci.* 433-435 (1999), August, S. 475–480
- [43] HOEGEN, M. H. ; MÜLLER, B. H. ; AL-FALOU, A. : Strain relief by microroughness in surfactant-mediated growth of Ge on Si(001). In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), October, Nr. 16, S. 11640–11652
- [44] HORI, T. : *Gate Dielectrics and MOS ULSIs*. Springer, Berlin, 1997
- [45] HOUSSA, M. ; TUOMINEN, M. ; NAILI, M. ; AFANAS'EV, V. ; STESMANS, A. ; HAUKKA, S. ; HEYNS, M. M.: Trap-assisted tunneling in high permittivity gate dielectric stacks. In: *J. Appl. Phys.* 87 (2000), June, Nr. 12, S. 8615–8620
- [46] HU, X. ; PETERSON, C. A. ; SARID, D. ; YU, Z. ; WANG, J. ; MARSHALL, D. S. ; DROOPAD, R. ; HALLMARK, J. A. ; J., W. : Phases of Ba adsorption on Si(100)-(2×1) studied by LEED and AES. In: *Surf. Sci.* 426 (1999), May, Nr. 1, S. 69–74
- [47] HUBBARD, K. ; SCHLOM, D. : Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. In: *J. Mater. Res.* 11 (1996), November, Nr. 11, S. 2757–2776
- [48] IBACH, H. ; MILLS, D. : *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Academic Press, New York, 1982
- [49] JAEGER, R. M. ; KUHLENBECK, H. ; FREUND, H.-J. ; WUTTIG, M. ; HOFFMANN, W. ; FRANCHY, R. ; IBACH, H. : Formation of a well-ordered aluminium oxide overlayer by oxidation of NiAl(110). In: *Surf. Sci.* 259 (1991), December, Nr. 3, S. 235–252
- [50] JIN, X. ; MCEVOY, C. ; SHVETS, I. V.: Anisotropic transport behavior in ultrathin epitaxial Fe films on vicinal oxide substrates. In: *J. Appl. Phys.* 97 (2005), May, S. 10M103
- [51] JUNG, T. ; SCHLITTLER, R. ; GIMZEWSKI, J. K. ; HIMPSEL, F. J.: One-dimensional metal structures at decorated steps. In: *Appl. Phys. A* 61 (1995), October, Nr. 5, S. 467–474
- [52] KEATING, P. N.: Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure. In: *Phys. Rev.* 145 (1966), May, Nr. 2, S. 637–645
- [53] KITTEL, C. : *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 2005

- [54] KNOLL, M. ; KAZAN, B. : *Materials and Processes of Electron Devices*. Springer, Heidelberg, 1959
- [55] KNOTEK, M. L. ; FEIBELMAN, P. J.: Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay. In: *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978), April, Nr. 14, S. 964–967
- [56] KNOTEK, M. L. ; FEIBELMAN, P. J.: Stability of ionically bonded surfaces in ionizing environments. In: *Surf. Sci.* 90 (1979), December, Nr. 1, S. 78–90
- [57] KRAMER, J. : *Defektstrukturen auf dünnen isolierenden Filmen*, Universität Hannover, Diss., 2003. – zuzüglich der enthaltenen Zitate
- [58] KRAMER, J. ; ERNST, W. ; TEGENKAMP, C. ; PFNÜR, H. : Mechanism and kinetics of color center formation on epitaxial thin films of MgO. In: *Surf. Sci.* 517 (2002), October, Nr. 1-3, S. 87–97
- [59] KRAMER, J. ; TEGENKAMP, C. ; ERNST, W. ; PFNÜR, H. : Growth and surface morphology: epitaxial MgO films and the Ag(1,1,19) substrate. In: *Surf. Sci.* 537 (2003), July, Nr. 1-3, S. 265–275
- [60] KRAMER, J. ; TEGENKAMP, C. ; PFNÜR, H. : Formation of surface color centers at differently coordinated sites: MgO/Ag(1,1,19). In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), June, S. 235401
- [61] LANDOLT, H. ; BÖRNSTEIN, R. : *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*. Springer Berlin / Heidelberg, 1975
- [62] LETTIERI, J. ; HAENI, J. H. ; SCHLOM, D. G.: Critical issues in the heteroepitaxial growth of alkaline-earth oxides on silicon. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (2002), July, Nr. 4, S. 1332–1340
- [63] LIFSHITS, V. G. ; SARANIN, A. A. ; ZOTOV, A. V.: *Surface Phases on Silicon. Preparation, Structure and Properties*. John Wiley and Sons Ltd., New York, 1994
- [64] LU, C.-S. ; LEWIS, O. : Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load. In: *J. Appl. Phys.* 43 (1972), November, Nr. 11, S. 4385–4390
- [65] LUCAS, C. A. ; WONG, G. C. L. ; DOWER, C. S. ; LAMELAS, F. J. ; FUOSS, P. H.: Initial stages in the epitaxial growth of NaCl on Ge(001). In: *Surf. Sci.* 286 (1993), April, Nr. 1-2, S. 46–55
- [66] MALASKE, U. : *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Salicylsäure und Wasser an epitaktischen Alkalihalogenidoberflächen*, Universität Hannover, Diss., 1997
- [67] MARTIN, J. A. ; SAVAGE, D. E. ; MORITZ, W. ; LAGALLY, M. G.: Structure, Stability, and Origin of (2×n) Phases on Si(100). In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), May, Nr. 18, S. 1936–1939

- [68] MCKEE, R. A. ; WALKER, F. J. ; CHISHOLM, M. F.: Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), October, Nr. 14, S. 3014–3017
- [69] MCKEE, R. A. ; WALKER, F. J. ; CHISHOLM, M. F.: Physical Structure and Inversion Charge at a Semiconductor Interface with a Crystalline Oxide. In: *Science Magazine* 293 (2001), July, S. 468–471
- [70] MCKEE, R. A. ; WALKER, F. J. ; CHISHOLM, M. F.: Physical Structure and Inversion Charge at a Semiconductor Interface with a Crystalline Oxide. In: *Science* 293 (2001), July, Nr. 5529, S. 468–471
- [71] MCKEE, R. A. ; WALKER, F. J. ; CONNER, J. R. ; RAJ, R. : BaSi₂ and thin film alkaline earth silicides on silicon. In: *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), November, Nr. 20, S. 2818–2820
- [72] MCKEE, R. A. ; WALKER, F. J. ; CONNER, J. R. ; SPECHT, E. D. ; ZELMON, D. E.: Molecular beam epitaxy growth of epitaxial barium silicide, barium oxide, and barium titanate on silicon. In: *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991), August, Nr. 7, S. 782–784
- [73] MCKEE, R. A. ; WALKER, F. J. ; NARDELLI, M. B. ; SHELTON, W. A. ; STOCKS, G. M.: The Interface Phase and the Schottky Barrier for a Crystalline Dielectric on Silicon. In: *Science Magazine* 300 (2003), June, S. 1726–1730
- [74] MEN, F. K. ; PACKARD, W. E. ; ; WEBB, M. B.: Si(100) Surface under an Externally Applied Stress. In: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), November, Nr. 21, S. 2469–2471
- [75] MESARWI, A. ; IGNATIEV, A. : X-ray photoemission study of the Ba/Si(100) interface and the oxidation of Si promoted by Ba overlayers. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991), July, Nr. 4, S. 2264–2268
- [76] MEYER, R. J. ; PIETSCH, E. : *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Strontium*. Bd. 29. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1931
- [77] MEYER, R. J. ; PIETSCH, E. ; KOTOWSKI, A. : *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Barium*. Bd. 30. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1960
- [78] MIGUEL, J. J. ; AUMANN, C. E. ; KARIOTIS, R. ; LAGALLY, M. G.: Evolution of vicinal Si(001) from double- to single-atomic-height steps with temperature. In: *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991), November, Nr. 20, S. 2830–2833
- [79] MINODA, H. ; YAGI, K. ; HERINGDORF, F.-J. M. ; MEIER, A. ; KÄHLER, D. ; HOEGEN, M. H.: Gold induced faceting on a Si(001) vicinal surface: Spot-profile-analyzing LEED and reflection-electron-microscopy study. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), January, S. 2363 – 2375
- [80] MO, Y.-W. ; KLEINER, J. ; WEBB, M. B. ; LAGALLY, M. G.: Surface self-diffusion of Si on Si(001). In: *Surf. Sci.* 268 (1992), Nr. 1-3, S. 275–295

- [81] MOON, B. K. ; ISHIWARA, H. : Roles of Buffer Layers in Epitaxial Growth of SrTiO₃ Films on Silicon Substrates. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994), March, Nr. 3A, S. 1472–1477
- [82] MORI, H. ; ISHIWARA, H. : Epitaxial Growth of SrTiO₃ Films on Si(100) Substrates Using a Focused Electron Beam Evaporation Method. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991), August, Nr. 8A, S. 1415–1417
- [83] MOULDER, J. F. ; STICKLE, W. F. ; SOBOL, P. E. ; BOMBEN, K. D. ; CHASTAIN, J. (Hrsg.): *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Xps Data*. Perkin-Elmer Corporation, 1992
- [84] NAKAGAWARA, O. ; KOBAYASHI, M. ; YOSHINO, Y. ; KATAYAMA, Y. ; TABATA, H. ; KAWAI, T. : Effects of buffer layers in epitaxial growth of SrTiO₃ thin film on Si(100). In: *J. Appl. Phys.* 78 (1995), December, Nr. 12, S. 7226–7230
- [85] NARDELLI, M. B. ; WALKER, F. J. ; MCKEE, R. A.: Crystalline oxides on semiconductors: a future for the nanotransistor. In: *Phys. Stat. Sol. B* 241 (2004), August, Nr. 10, S. 2279–2286
- [86] NICOLLIAN, E. H. ; BREWS, J. R.: *MOS (Metal Oxid Semiconductor) Physics and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 1982
- [87] NORTON, D. P. ; PARK, C. ; LEE, Y. E. ; BUDAI, J. D.: Strontium silicide termination and silicate epitaxy on (001) Si. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002), January, Nr. 1, S. 257–262
- [88] PETROVYKH, D. Y. ; HIMPSEL, F. J. ; JUNG, T. : Width distribution of nanowires grown by step decoration. In: *Surf. Sci.* 407 (1998), June, Nr. 1-3, S. 189–199
- [89] PROTHEROE, A. R. ; STEINBRUNN, A. ; GALLON, T. E.: The electron energy loss spectra of some alkaline earth oxides. In: *Surf. Sci.* 126 (1983), March, Nr. 1-3, S. 534–542
- [90] PÉREZ-TOMÁS, A. ; GODIGNON, P. ; MONTSERRAT, J. ; MILLÁN, J. ; MESTRES, N. ; VENNEGUES, P. ; STOEMENOS, J. : Characterization of High-*k* Ta₂Si Oxidized Films on 4H-SiC and Si Substrates as Gate Insulator. In: *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), Nr. 4, S. G259–G265
- [91] RAMSTAD, A. ; BROCKS, G. ; KELLY, P. J.: Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), May, Nr. 20, S. 14504–14523
- [92] REPP, J. ; MEYER, G. ; OLSSON, F. E. ; PERSSON, M. : Controlling the Charge State of Individual Gold Adatoms. In: *Science* 305 (2004), July, Nr. 5683, S. 493–495
- [93] RHODERICK, E. H. ; WILLIAMS, R. H.: *Metal-Semiconductor Contacts*. Clarendon Press (Oxford), 1988

- [94] RIEDEL, E. : *Anorganische Chemie*. De Gruyter, 2004
- [95] SALANON, B. ; BARBIER, L. ; LAPUJOLADE, J. : Wetting transition on vicinal surfaces of Si(100). In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992), July, Nr. 4, S. 2066–2070
- [96] SAUERBREY, G. : Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. In: *Z. Phys. A* 155 (1959), April, Nr. 2, S. 206–222
- [97] SCHWENNICKE, C. ; SCHIMMELPFENNIG, J. ; PFNÜR, H. : Morphology of thin NaCl films grown epitaxially on Ge(100). In: *Surf. Sci.* 293 (1993), August, Nr. 1-2, S. 57–66
- [98] SEAH, M. P.: The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review. In: *Surface and Interface Analysis* 2 (1980), December, Nr. 6, S. 222 – 239
- [99] SEAH, M. P. ; DENCH, W. A.: Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. In: *Surface and Interface Analysis* 1 (1979), February, Nr. 1, S. 2–11
- [100] SIEGBAHN, K. : *ESCA applied to free molecules*. North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1969
- [101] SIMMONS, J. G.: Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems. In: *Phys. Rev.* 155 (1967), March, Nr. 3, S. 657–660
- [102] STONEHAM, A. M. ; DHOTE, J. : *A compilation of crystal data for halides and oxides*. 2002. – available online from www.cmmp.ucl.ac.uk/~ahh/research/crystal/homepage.htm, and references contained therein
- [103] SZE, S. M.: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., 1981
- [104] TAKEDA, Y. ; URANO, T. ; OHTANI, T. ; TAMIYA, K. ; HONGO, S. : Adsorption structure and silicide formation of Ba on the Si(001) surface. In: *Surf. Sci.* 402-404 (1998), 402-404, S. 692–696
- [105] TANG, S. ; FREEMAN, A. J. ; DELLEY, B. : Structure of the Si(100)2×1 surface: Total-energy and force analysis of the dimer models. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), January, Nr. 4, S. 1776–1783
- [106] TEGENKAMP, C. : *Niedrigdimensionale Defektstrukturen in der Isolatorepitaxie*, Universität Hannover, Diss., 2000
- [107] TEGENKAMP, C. ; ERNST, W. ; EICHMANN, M. ; PFNÜR, H. : Stepped NaCl films grown epitaxially on Si-precovered vicinal Ge(100). In: *Surf. Sci.* 466 (2000), November, Nr. 1-3, S. 41–53

- [108] TEGENKAMP, C. ; KALLASSY, Z. ; PFNÜR, H. ; GÜNTER, H.-L. ; ZIELASEK, V. ; HENZLER, M. : Switching Between One and Two Dimensions: Conductivity of Pb-Induced Chain Structures on Si(557). In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), October, S. 176804
- [109] TIETZE, U. ; SCHENK, C. : *Halbleiter - Schaltungstechnik*. Springer, Heidelberg, 1993
- [110] TONG, X. ; BENNETT, P. A.: Terrace-width-induced domain transition on vicinal Si(100) studied with microprobe diffraction. In: *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991), July, Nr. 1, S. 101–104
- [111] TUNG, R. T.: Recent advances in Schottky barrier concepts. In: *Mater. Sci. Eng. Reports* 35 (2001), Nr. 1-3, S. 1–138
- [112] WACHTER, A. ; HOEBER, H. : *Repetitorium Theoretische Physik*. Springer, Berlin, 2005
- [113] WAGNER, C. D.: Sensitivity factors for XPS analysis of surface atoms. In: *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* 32 (1983), Nr. 2, S. 99–102
- [114] WAGNER, C. D. ; DAVIS, L. E. ; ZELLER, M. V. ; TAYLOR, J. A. ; RAYMOND, R. H. ; GALE, L. H.: Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. In: *Surf. Interface Anal.* 3 (1981), October, Nr. 5, S. 211–225
- [115] WALDROP, J. ; GRANT, R. ; KOWALCZYK, S. ; KRAUT, E. : Measurement of semiconductor heterojunction band discontinuities by X-ray photoemission spectroscopy. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985), May-June, Nr. 3, S. 835–41
- [116] WANG, M.-T. ; DENG, S.-Y. ; WANG, T.-H. ; CHENG, B. Y. ; LEE, J. Y.: The Ohmic Conduction Mechanism in High-Dielectric-Constant ZrO₂ Thin Films. In: *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), Nr. 7, S. G542–G544
- [117] WANG, M.-T. ; WANG, T.-H. ; LEE, J. Y.: Electrical Conduction Mechanism in Metal-ZrO₂-Silicon Capacitor Structures. In: *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), January, Nr. 3, S. G182–G185
- [118] WASSERFALL, J. ; RANKE, W. : Azimuthal variation of the step distribution on vicinal Si(001) surfaces. In: *Surf. Sci.* 315 (1994), August, Nr. 3, S. 227–236
- [119] WEIJS, P. J. W. ; FUGGLE, J. C. ; HEIDE, P. A. M. d.: The Ba/Si(100)-2×1 interface: I. XPS and XAES studies of silicide formation. In: *Surf. Sci.* 260 (1992), January, Nr. 1-3, S. 97–101
- [120] WERNER, W. M.: The work function difference of the MOS-system with aluminium field plates and polycrystalline silicon field plates. In: *Solid-State Electron.* 17 (1974), August, Nr. 8, S. 769–775

- [121] WOLLSCHLÄGER, J. ; LUO, E. Z. ; HENZLER, M. : Thermal roughness of the homogeneous and inhomogeneous Cu(311) surface studied by high-resolution low-energy electron diffraction. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), December, S. 13031
- [122] WOLLSCHLÄGER, J. ; PIETSCH, H. ; KLUST, A. : Competition between terrace and step nucleation: epitaxy of CaF₂ on vicinal Si(111) studied by atomic force microscopy. In: *Appl. Surf. Sci.* 130-132 (1998), June, S. 29–35
- [123] WOLLSCHLÄGER, J. ; SCHÄFER, F. ; SCHRÖDER, K. M.: Diffraction spot profile analysis for vicinal surfaces with long-range order. In: *Surf. Sci.* 396 (1998), January, Nr. 1-3, S. 94–106
- [124] WOLLSCHLÄGER, J. ; TEGENKAMP, C. : *Diffraction at Disordered Vicinal Semiconductor Surfaces*. 2006. – to be published
- [125] WOLLSCHLÄGER, J. ; LARSSON, M. : Diffraction from two-dimensional vicinal surfaces with noncolliding meandering steps. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), June, Nr. 23–15, S. 14937–14949
- [126] WOODRUFF, D. P. ; DELCHAR, T. A.: *Modern Techniques in Surface Science*. Cambridge University Press, 1986
- [127] WU, M.-C. ; TRUONG, C. M. ; GOODMAN, D. W.: Electron-energy-loss-spectroscopy studies of thermally generated defects in pure and lithium-doped MgO(100) films on Mo(100). In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), November, Nr. 19 – 15, S. 12688–12694
- [128] YANG, H. ; SON, Y. ; CHOI, S. ; HWANG, H. : Improved Conductance Method for Determining Interface Trap Density of Metal-Oxide-Semiconductor Device with High Series Resistance. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005), November, Nr. 48, S. L1460–L1462
- [129] YEARGAN, J. R. ; TAYLOR, H. L.: The Poole-Frenkel Effect with Compensation Present. In: *J. Appl. Phys.* 39 (1968), November, Nr. 12, S. 5600–5604
- [130] ZACHARIAE, J. : *Untersuchung zur Bildung von epitaktischen SrO- und BaO-Schichten auf Si(001)*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 2001
- [131] ZACHARIAE, J. ; PFNÜR, H. : Growth conditions, stoichiometry, and electronic structure of lattice-matched SrO/BaO mixtures on Si(100). In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), August, S. 075410
- [132] ZACHARIAE, J. ; PFNÜR, H. : Surface morphology of epitaxial lattice-matched Ba_{0.7}Sr_{0.3}O on Si(001) and vicinal Si(001)-4°[110] substrates. In: *Surf. Sci.* 600 (2006), July, Nr. 13, S. 2785–2794

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Jan Andreas Virata Zachariae
Geburtsdatum: 25.06.1974
Geburtsort: Bremen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet
Kinder: zwei Mädchen

Schule:

1980-1984 Grundschule Hoyerhagen
1984-1986 Orientierungsstufe Hoya
1986-1990 Realschule Hoya
1990-1993 Fachgymnasium Technik (Elektrotechnik)
Nienburg/Weser
Mai 1993 Abitur (Allgemeine Hochschulreife)

Zivildienst:

1993-1994 Krankenhaus Verden

Studium:

1994-2001 Physik Studium an der Universität Hannover
Oktober 1997 Vordiplom
Mai 2000 – Mai 2001 Diplomarbeit 'Untersuchung zur Bildung von
epitaktischen SrO- und BaO-Schichten auf Si(001)'
Juli 2001 Diplom

Promotion:

Seit Oktober 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Institut für Festkörperphysik, Abteilung Oberflächen
Universität Hannover
Appelstr. 2, 30167 Hannover
Anfertigung der Dissertation unter der Betreuung von
Prof. Dr. H. Pfnür