

Wachstum und Charakterisierung von epitaktischen Seltene-Erden-Oxiden für High-*K*-Anwendungen

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

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Nat. Malte Czernohorsky

geboren am 28.09.1977

in Freiberg/Sa.

2009

Referent: Prof. Dr. H. Jörg Osten
Korreferent: Prof. Dr. Herbert Pfnür

Tag der Promotion: 19.03.2009

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein Beitrag für die Weiterentwicklung von Oxidschichten mit hoher dielektrischer Konstante („High- K “) geleistet. Ziel ist die Entwicklung eines High- K -Dielektrikums, das auf eine äquivalente Oxiddicke unter 1 nm skaliert werden kann und somit die Anforderungen zukünftiger CMOS-Generationen erfüllt.

Entgegen dem üblichen Vorgehen, amorphe Metalloxide auf dem Substrat mittels CVD- oder ALD-Verfahren abzuscheiden, wird hier ein alternativer Ansatz verfolgt. Dabei wird ein kristallines Seltene-Erden-Oxid (SE-Oxid) auf Silizium mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) aufgewachsen. MBE ist bekannt als Methode zur atomlagengenauen Steuerung des Kristallwachstums. Außerdem hat MBE den Vorteil, dass im Ultrahochvakuum der Grad von Verunreinigung extrem gering ist. Der geringe Druck ermöglicht darüber hinaus die *in situ* Beobachtung des Wachstums mit RHEED. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf epitaktischem Gadoliniumoxid (Gd_2O_3), da hier die geringste Gitterfehlانpassung zum Substrat und somit die geringste Defektdichte an der Grenzfläche erwartet wird.

Für die Schichtherstellung wird ein modifizierter MBE-Prozess benutzt, der die genaue Kontrolle des Sauerstoffpartialdrucks während des Wachstumsprozesses ermöglicht. Der Sauerstoffpartialdruck während der Bildung der Grenzfläche ist von zentraler Bedeutung. Zu wenig Sauerstoff führt zur Bildung von Silizid-Einschlüssen und strukturellen Defekten. Dagegen wird bei zu hohem Partialdruck die Siliziumoberfläche oxidiert.

Die kristalline Struktur der Schichten wird mit Methoden der Elektronen- bzw. Röntgenbeugung bestimmt. Auf Si(001) bestehen die SE-Oxid-Schichten aus zwei orthogonal zueinander orientierten (110)-Domänen der kubischen Bixbyit-Phase. Detaillierte XPS-Untersuchungen zeigen, dass Gd_2O_3 über Sauerstoff an das Si-Substrat bindet. Somit tritt beim Wachstum in [110]-Orientierung in einer Richtung beinahe vollständige Gitteranpassung auf, während in der anderen Richtung etwa eine 3:2-Anpassung erfolgt. Die Konsequenz ist eine anisotrope Verzerrung des Oxid-Kristallgitters.

Die Prozesskompatibilität der Schichten mit Hochtemperaturprozessen wird untersucht. Im Gegensatz zu amorphen High- K -Dielektrika unterliegen epitaktische SE-Oxide nicht der Rekristallisation. Bei nicht abgedeckten Schichten führt die Diffusion von atmosphärischem Sauerstoff bereits bei geringen Prozesstemperaturen zur Oxidation der Grenzfläche. Dieser Effekt kann durch Aufbringen einer Versiegelungsschicht verhindert werden. Bei Temperaturen oberhalb von 800 °C setzt wiederum Si-Diffusion ein. Temperungen bei 1000 °C haben eine vollständige Umwandlung der Oxidschicht in ein Silikat zur Folge.

Im Hinblick auf eine spätere Anwendung in CMOS-Bauelementen werden mit Hilfe von MIS-Strukturen relevante elektrische Parameter extrahiert. Dazu zählen die intrinsische dielektrische Konstante, das Fermi-Level-Pinning an der Oxid/Metall-Grenzfläche und elektrisch aktive Defekte im Volumen und an der Grenzfläche Oxid/Si. Die SE-Oxid-Schichten zeigen exzellente Isolatoreigenschaften. Zwischen Dielektrikum und Substrat befindet sich keine parasitäre SiO_2 -Schicht, so dass damit Gate-Stapel mit EOT-Werten hergestellt werden können, welche die Vorgaben der ITRS-Roadmap für die nächsten Jahre erfüllen.

Abstract

This work contributes to the development of high dielectric constant (“high- K ”) materials in order to achieve equivalent oxide thicknesses below 1 nm to fulfill the requirements of future CMOS generations.

The common approach of high- K thin film fabrication is the deposition of amorphous metal oxides using CVD or ALD techniques. Here, molecular beam epitaxy (MBE), known for its superior capability in atomic level engineering and interface control, is used as an alternative approach for the epitaxial growth of high- K rare-earth oxides on silicon. MBE makes use of an extremely clean ultra-high vacuum environment which enables the *in situ* growth observation with RHEED. Since epitaxial growth requires matching in symmetry and lattice constant, this work mainly focuses on cubic gadolinium oxide (Gd_2O_3). This rare-earth oxide has a suitable crystal lattice with the least lattice misfit to silicon. Thus, a low interface defect density is expected.

A modified MBE process is used for precise control of oxygen supply during growth. The oxygen partial pressure during the interface formation turns out to be the most crucial growth parameter. Too low oxygen content can lead to the formation of silicide-like inclusions and structural defects. On the other hand, too high oxygen content might oxidize the Si surface, leading to a lower- K interfacial layer.

The crystalline structure of the layers are determined by means of electron and x-ray diffraction methods. On Si(001), rare-earth oxide layers grow in orthogonal oriented (110) domains of the cubic Bixbyite phase. Detailed XPS investigations reveal that Gd_2O_3 is bound to the Si substrate by oxygen. In this case, 1:1 matching occurs along one direction. In the other direction, there is roughly a 3:2 matching relation. As a consequence, the crystal lattice of the epitaxial layer experiences an anisotropic distortion.

The high-temperature compatibility of the layers is investigated. In contrast to amorphous high- K dielectrics, crystalline oxides are not a subject of re-crystallization. However, rapid diffusion of residual atmospheric oxygen leads to an oxidation of the Si/oxide interface even at low temperatures. This effect can be suppressed by sealing the oxide by a capping layer. Silicon diffusion increases significantly above 800 °C. The layer completely converts into a silicate after annealing at 1000 °C.

Several electrical parameters are extracted from MIS structures with respect to future CMOS applications, i.e. intrinsic dielectric constant, Fermi-level pinning factor and electrically active defects. Rare-earth oxide layers show excellent insulating properties. No interfacial SiO_2 layer between dielectric and substrate can be detected. Leakage currents and equivalent oxide thicknesses of rare-earth oxide gate stacks meet the International Technology Roadmap for Semiconductors targets for the near term schedule and beyond.

Schlagworte: Molekularstrahlepitaxie, Gadoliniumoxid, High- K -Dielektrikum

Keywords: molecular beam epitaxy, gadolinium oxide, high- K dielectric

Inhalt

1	Einführung	7
1.1	Alternative Gate-Dielektrika	8
1.2	Epitaktische High-K-Oxide	9
1.3	Seltene-Erden-Oxide	10
1.4	Inhalt dieser Arbeit	12
2	Apparative Grundlagen und Charakterisierungskonzept	13
2.1	Molekularstrahlexpitaxie	13
2.2	In situ Wachstumskontrolle mit RHEED	18
2.3	Oberflächenanalyse mit Photoelektronenspektroskopie	22
2.4	Strukturuntersuchung der Schichten mit Röntgenstrahlen	24
2.4.1	Kinematische Theorie der Röntgenbeugung	25
2.4.2	Röntgendiffraktometrie an epitaktischen Schichten	28
2.4.3	Röntgenreflektometrie	33
2.5	Methoden zur elektrischen Charakterisierung von MIS-Strukturen	38
2.5.1	Dynamische Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV)	45
2.5.2	Strom-Spannungs-Messungen (IV)	53
3	Experimentelles	55
3.1	Anlagenüberblick MBE	55
3.1.1	Elektronenstrahlverdampfen	57
3.1.2	Substratheizung	59
3.2	Präparation der Substratoberfläche	60
3.3	MIS-Struktur-Herstellung	62
4	MBE-Wachstum von Seltene-Erden-Oxid-Schichten	64
4.1	Bildung der Grenzfläche SE-Oxid/Si	64
4.1.1	Die erste Monolage	64
4.1.2	Atomare Bindungsverhältnisse	65
4.1.3	Untersuchungen an Gd_2O_3	68
4.2	Modifiziertes MBE-Wachstum von Gd_2O_3	70
4.2.1	Passivierung der Substratoberfläche	70
4.2.2	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks	71
4.2.3	Einfluss der Wachstumstemperatur	73
4.2.4	Optimale Wachstumsbedingungen	74
4.3	Zusammenfassung	74
5	Strukturbeschreibung von Gd_2O_3 auf Si(001)	76
5.1	Schichtstruktur nach optimiertem Wachstum	76
5.2	RHEED-Analyse	79

5.3	Domänen	81
5.4	Quantitative Bestimmung der Schichtverspannung	83
6	Technologisch relevante Schichteigenschaften	87
6.1	Thermische Stabilität	87
6.1.1	RTA-Temperung	87
6.1.2	Einfluss einer Si-Deckschicht	90
6.1.3	Elektrische Bewertung	91
6.2	Stabilität an Luft (Alterung)	94
6.2.1	Chemie des $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ -Systems	94
6.2.2	Alterung von Pr_2O_3 und Gd_2O_3	95
6.2.3	Regeneration gealterter Schichten	96
6.3	Thermische Ausdehnung	97
6.3.1	Hochtemperatur-Röntgenbeugung	98
6.3.2	Aufheiz-Abkühl-Zyklen	100
7	Elektrische Eigenschaften von MIS-Strukturen mit kristallinem Gd_2O_3 und Metallelektrode	102
7.1	Wahl der Metallelektrode	102
7.1.1	Stabilität im Kontakt mit Gd_2O_3	103
7.1.2	Effektive Austrittsarbeit	104
7.2	Dielektrische Eigenschaften	108
7.2.1	Bestimmung der dielektrischen Konstanten	108
7.2.2	Leckstrommechanismen und Bändermodell für Gd_2O_3	110
7.3	Elektrisch aktive Defekte	114
7.3.1	Grenzflächenzustände im System $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$	115
7.3.2	Haftstellen im Volumen von Gd_2O_3	117
7.3.3	Neutralisation von Defekten durch Temperung	120
7.3.4	Einfluss des MBE-Substratpotentials auf die Haftstellendichte	122
8	Zusammenfassung und Ausblick	125
	Abkürzungen und Symbole	128
A	Anhang	133
A.1	Aus der Elastizitätstheorie	133
A.2	Ersatzschaltbilder bei CV-Messungen	137
A.3	Umrechnung der Kipptischfreiheitsgrade	139
	Literaturverzeichnis	140
	Publikationen	155
	Konferenzbeiträge	157
	Danksagung	159

1 Einführung

Die Miniaturisierung von Bauelementen war in den letzten Jahrzehnten das Mittel der Halbleiterindustrie, um beispiellose Fortschritte in Produktivität und Leistung zu erreichen. Diese Entwicklung wird Skalierung genannt und vom „MOORE’schen Gesetz“ beschrieben. In den letzten Jahren wurden beträchtliche Ressourcen aufgewendet, um diese Entwicklung weiterzuführen. Die große Herausforderung ist der Austausch des traditionellen Gate-Dielektrikums Siliziumdioxid (SiO_2) durch ein alternatives Material mit höherer dielektrischer Konstante, einem so genannten High- K -Dielektrikum [1]. Im angloamerikanischen Raum wird die dielektrische Konstante ε mit κ oder K bezeichnet.

SiO_2 war in den letzten Jahrzehnten das traditionelle Gate-Dielektrikum für Feldeffekt-Bauelemente. Zuerst wurden einzelne Bauelemente hergestellt, später integrierte Schaltungen. Die Dicke der SiO_2 -Schicht hat sich dabei von Generation zu Generation verringert. Für 50-70 nm CMOS ist eine SiO_2 -Dicke von 0,8-1 nm vorhergesagt, was in etwa der Dicke der natürlichen Oxidschicht entspricht. Allerdings nehmen für Schichtdicken unter 1,5 nm Leckströme durch direktes Tunneln stark zu und übersteigen 1 A/cm^2 , so dass die Wärmeentwicklung Größenordnungen erreicht, die nicht mehr akzeptabel sind. Außerdem wird es zunehmend schwerer, solche dünnen Schichten herzustellen und zu messen. Auch die Zuverlässigkeit von solchen dünnen SiO_2 -Schichten verringert sich, so dass eine Lebensdauer von zehn Jahren nicht mehr sichergestellt werden kann. Diese Gründe führen zu dem Wunsch, SiO_2 als Dielektrikum zu ersetzen.

Für jede Technologiegeneration ist für CMOS-Bauelemente eine bestimmte Gate-Kapazität definiert, die proportional zur dielektrischen Konstante und umgekehrt proportional zur Dicke des Dielektrikums ist. Um den Leckstrom zu reduzieren und gleichzeitig die Kapazität beizubehalten, wird eine dickere Schicht mit größerer dielektrischer Konstante benötigt. Für ein beliebiges Dielektrikum wird eine „elektrische Dicke“, eine so genannte äquivalente Oxiddicke definiert, die auf SiO_2 bezogen wird und gegeben ist durch

$$t_{\text{eq}} = \frac{3,9}{\varepsilon_{\text{HiK}}} t_{\text{HiK}} \equiv \text{CET}. \quad (1.1)$$

Dabei steht 3,9 für die dielektrische Konstante von SiO_2 . CET entspricht der Dicke eines SiO_2 -Dielektrikums, die sich aus der Kapazität eines Kondensators ergibt. Die Abmessungen von Bauelementen kommen in einen Bereich, in dem quantenmechanische Effekte zunehmend spürbar sind [2]. Die endliche Dicke der Inversions- bzw. Akkumulationsschicht, die hauptsächlich quantenmechanischen Ursprungs ist, verursacht eine Abweichung zwischen Gate-Kapazität und gemessener Kapazität. Weiterhin führen Verarmungseffekte in der Poly-Silizium-Gate-Elektrode zu einer Verringerung der Gate-Kapazität. Die äquivalente Oxiddicke sollte diese quantenmechanischen Effekte berücksichtigen. Im Vergleich mit der kapazitätsäquivalenten Dicke (capacitance equivalent thickness, CET), die allein aus der Akkumulationskapazität gewonnen wird, ist EOT immer kleiner.

1.1 Alternative Gate-Dielektrika

Die einfachste Variante, Siliziumoxid zu ersetzen, ist die Verwendung von Siliziumnitrid oder -oxynitrid, was allerdings weniger als eine Verdopplung der dielektrischen Konstante liefert. Diese Möglichkeiten wurden bereits industriell umgesetzt. Ein alternatives Gate-Dielektrikum sollte eine dielektrische Konstante im Bereich 15-40 haben, um auf längere Sicht die Skalierung des EOT bei gleichzeitiger Reduktion des Tunnelleckstroms zu ermöglichen. Auf der Suche nach einem potentiellen Ersatz für SiO_2 werden viele Materialien betrachtet. Systematische Untersuchungen dieser Materialien zeigen eine Reihe von Auswahlkriterien:

- Permittivität, Größe der Bandlücke und Lage der Bänder relativ zu Silizium
- thermodynamische Stabilität
- Schichtmorphologie
- Qualität der Grenzfläche zu Silizium
- Kompatibilität mit aktuellen und zukünftigen Materialien in CMOS-Bauelementen
- Integrierbarkeit in CMOS-Prozessen
- Zuverlässigkeit.

Viele Kandidaten haben passende Eigenschaften in einigen der Bereiche, aber nur sehr wenige Materialien erfüllen alle Kriterien. Die gebräuchlichsten Vertreter sind binäre Metalloxide, wie HfO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Y_2O_3 , TiO_2 und CeO_2 [3, 4, 5, 6]. Ebenso wurden ferroelektrische Materialien wie Strontiumtitanat (SrTiO_3) als Gate-Dielektrikum vorgeschlagen [7]. Leider sind TiO_2 , SrTiO_3 und Ta_2O_5 nicht thermisch stabil im Kontakt mit Silizium [8]. Die Bildung von SiO_2 und/oder Silikaten an der Grenzfläche findet häufig statt, wenn diese High- K -Materialien auf Silizium abgeschieden werden. Bei nachfolgenden Hochtemperaturschritten wächst diese Zwischenschicht weiter. Dieser Effekt ist mitunter sogar erwünscht, weil dadurch die Leckströme weiter reduziert werden. Allerdings verringert jede Zwischenschicht aus SiO_2 oder einem anderen Material mit geringer dielektrischer Konstante die maximal erreichbare Gate-Kapazität bzw. die minimal erreichbare äquivalente Oxiddicke. Wenn eine Struktur mehrere Dielektrika in Serie enthält, dominiert die kleinste Kapazität die Gesamtkapazität $1/C_{\text{ges}} = 1/C_1 + 1/C_2$. Somit geht viel von der durch das High- K -Dielektrikum erwünschten Erhöhung der Gate-Kapazität verloren.

Alle High- K -Materialien haben Bindungen, die stärker ionisch sind als in SiO_2 . Das ist zum einen der Grund für die hohe dielektrische Konstante. Zum anderen führt der stärker ionische Charakter zu einer Verringerung der Kristallisationstemperatur sowie zu einer Erhöhung der intrinsischen Defektkonzentration, sowohl im Volumen als auch an der Grenzfläche zum Silizium. Da die amorph abgeschiedenen Materialien bereits bei geringen Temperaturen rekristallisieren, sind viele High- K -Dielektrika nicht mit CMOS-Prozessen kompatibel. Durch Beimengen von Si oder Al kann der ionische Charakter verringert und damit die Kristallisationstemperatur erhöht werden, allerdings auf Kosten der Gate-Kapazität.

Für die meisten High- K -Materialien verhält sich die Bandlücke umgekehrt proportional zur dielektrischen Konstante [3]. Mit steigendem K -Wert verringert sich die Bandlücke,

so dass die Reduktion des Leckstroms, die man durch eine höhere Schichtdicke mit höherem K gewinnt, durch die geringe Barriere wieder aufgehoben wird. Für CMOS-Anwendungen sind High- K -Materialien mit möglichst gleichen Barrierenhöhen für Elektronen und Löcher wünschenswert.

Eine große Herausforderung stellt die Integration von High- K -Dielektrika in CMOS-Prozessen dar. Viele Materialien sind thermisch nicht ausreichend stabil. So treten Phasenumwandlungen bei wesentlich geringeren Temperaturen auf als sie für die CMOS-Prozessierung benötigt werden. Außerdem finden chemische Reaktionen mit den traditionell verwendeten Poly-Silizium-Gate-Elektroden statt, obwohl das High- K -Material im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat stabil ist. Inzwischen ist klar, dass High- K -Materialien zusammen mit Metall-Gate-Elektroden eingeführt werden müssen [9]. Auch die meisten Metall-Elektroden sind nicht mit Hochtemperaturprozessen kompatibel. Neben den thermischen Prozessen müssen bei der CMOS-Herstellung für High- K -Dielektrika mit Metall-Gate auch Abscheideprozesse oder reaktives Ionenätzen entwickelt werden. Das zeigt, dass die Einführung von High- K -Materialien sich nicht nur auf die Auswahl und Entwicklung eines geeigneten Materials beschränkt, sondern die Neuentwicklung eines CMOS-Prozesses nach sich zieht.

1.2 Epitaktische High- K -Oxide

Bei der Arbeit mit High- K -Dielektrika ist der übliche Ansatz, amorphe Materialien wie Metalloxide oder deren Silikate zu verwenden. Dabei wird versucht auch nach Hochtemperaturprozessen den amorphen Zustand beizubehalten, um eine erhöhte Oberflächenrauigkeit oder Leckströme durch Bildung von Korngrenzen zu vermeiden. Eine qualitativ gute Grenzfläche erfordert entweder ein amorphes oder ein epitaktisches, gitterangepasstes Material. Amorphe Oxide sind eine kostengünstige Möglichkeit, wo man erwartet, dass durch lokale Anpassung der Bindungen die Defekte an der Grenzfläche zu Silizium minimiert werden. Die Alternative sind epitaktische High- K -Oxide. Zu deren Herstellung wird Molekularstrahlepitaxie (MBE) verwendet, ein Verfahren, das vor allem wegen seiner Möglichkeiten für atomlagengenaues Wachstum bekannt ist. Zwei Gruppen von Materialien eignen sich für epitaktisches Wachstum auf Silizium, Oxide mit Perovskit-Struktur und binäre Metalloxide.

Epitaktisches Wachstum auf Oberflächen erfordert zwischen dem Gitter des Substrats und der Schicht eine gewisse Übereinstimmung in Symmetrie und Atomabstand. Prinzipiell sind binäre Metalloxide (MO) mit kubischer Fluorit-Struktur (MO_2) oder der kubischen Bixbyit-Struktur (M_2O_3) passende Kandidaten für das epitaktische Wachstum auf Silizium. Einige Metalloxide kristallisieren in der hexagonalen Lanthanoxid-Struktur, die sich allerdings nur für das Wachstum auf Si(111) eignet. Fluorit- und Bixbyit-Struktur besitzen eine geeignete Symmetrie für das Wachstum auf Si(100) und Si(111). Üblicherweise wird die Gitterfehlانpassung aus der normierten Differenz der Gitterkonstanten berechnet $(a_L - a_S)/a_S$, wobei a_L und a_S die Gitterkonstanten der Schicht bzw. des Substrats bezeichnen. Die Einheitszellen von Fluorit bestehen aus zwei Untergittern, einem kubisch flächenzentrierten Metalluntergitter mit a_L und einem einfach kubischen Sauerstoffuntergitter mit $a_L/2$. Betrachtet man nur das Metalluntergitter, so ist die Gitterfehlانpassung für alle drei epitaktischen Beziehungen gleich, d.h. für (100)|| (100), (110)|| (110) und (111)|| (111). Alle anderen Kombinationen verletzen das Symmetrieprinzip. Allerdings

verläuft das Wachstum von Metalloxiden über Metalloxid-Moleküle. Durch die stark ionischen M–O-Bindungen und die stabilen kovalenten Si–O-Bindungen ist wahrscheinlich, dass die Grenzfläche hauptsächlich aus M–O–Si-Bindungen gebildet wird. Deswegen ist die Gitterfehlpassung des Sauerstoffs der wichtige Parameter. Die Gitterkonstante des Sauerstoffgitters ist lediglich $a_L/2$ und passt somit in der Beziehung (100)|| (100) nicht auf das Si-Gitter. Eine weitere interessante epitaktische Beziehung ist (110)|| (100). In diesem Fall beträgt die Gitteranpassung des Sauerstoffgitters zum Si-Substrat in eine Richtung 1:1, in die andere etwa 3:2. Für Fluorit führt die Anpassung 3:2 zu vielen ungesättigten Bindungen. Metalloxide mit der Stöchiometrie M_2O_3 , so genannte Sesquioxide, haben einen geringeren Sauerstoffgehalt und scheinen somit besser geeignet. Passende Kandidaten für das epitaktische Wachstum auf Silizium sind die Sesquioxide der Seltenerdmetalle (Lanthanoide).

1.3 Seltene-Erden-Oxide

Anders als der Name erwarten lässt, ist die Häufigkeit, mit der Seltene Erden in der Erdkruste vorkommen, nicht besonders gering. Beispielsweise steht Cerium (Ce) an 25. Stelle aller natürlich auftretenden Elemente, ähnlich wie Ni oder Cu. Die binären Oxide der Seltenen Erden finden in sehr unterschiedlichen Bereichen Anwendung, u.a. in Drei-Wege-Katalysatoren von Kraftfahrzeugen, bei der Wasserstoffproduktion in Brennstoffzellen, als Antireflexionsbeschichtungen für Gläser oder als Moderatormaterial in Kernreaktoren. Ein mögliches neues Feld ist der Einsatz als High- K -Dielektrikum in der Elektronik. Dafür besitzen Seltene-Erden-Oxide (SE-Oxide) eine ausreichend hohe dielektrische Konstante und sind thermodynamisch stabil im Kontakt im Silizium [8].

Für SE-Oxide der Stöchiometrie Ln_2O_3 sind unterschiedliche Modifikationen bekannt, der hexagonale Typ A, der monokline Typ B und der kubische Typ C, abhängig vom Ionenradius des Metallatoms [11]. Ein Überblick über die Phasen der SE-Oxide ist in Abbildung 1.1 gegeben. Für die leichten Ionen La^{3+} bis Nd^{3+} ist der Typ A die am häufigsten auftretende Modifikation, alle anderen besitzen die kubische Struktur des Typs C. Für das epitaktische Wachstum auf Si(100) ist lediglich Typ C passend. Die Typ-C-Sesquioxide (Raumgruppe $Ia\bar{3}$) kristallisieren mit der gleichen Struktur wie das Mineral Bixbyit und werden am besten von einer Fluorit-Einheitszelle beschrieben, wo im Anionengitter paarweise zwei Fehlstellen entlang der Raumdiagonale angeordnet sind. Die Einheitszelle von Bixbyit besitzt die doppelte Fluorit-Kantenlänge und enthält acht Fluorit-Zellen. Die Vakanzen-Paare sind entlang der vier möglichen Richtungen der Raumdiagonalen in einem Würfel orientiert. Die Kristallstrukturen von Fluorit und Bixbyit sind in Abbildung 1.2 gezeigt. Obwohl die Struktur der Lanthanoid-Sesquioxide leicht mit einer Fluorit-Unterstruktur anschaulich gemacht werden kann, sollte hier dennoch darauf hingewiesen werden, dass im topologischen Sinne die Struktur nicht mit Fluorit verwandt ist. Alle Metallatome werden von stark verzerrten Sauerstoff-Oktaedern koordiniert, d.h. die Koordinationszahl der Metall-Kationen ist 6. Die Koordinationszahl der Anionen bleibt 4, genauso wie bei Fluorit.

Kürzlich wurde Praseodymoxid (Pr_2O_3) mittels MBE auf Silizium mit unterschiedlichen Orientierungen gewachsen [14]. Problematisch bei diesem Material ist, dass Praseodymoxid sehr leicht Sauerstoff aufnehmen und abgeben kann, wodurch sich das Verhältnis Pr:O zwischen 1:2 und 1:1,5 ändern kann. Sieben stabile, stöchiometrisch unterschiedliche

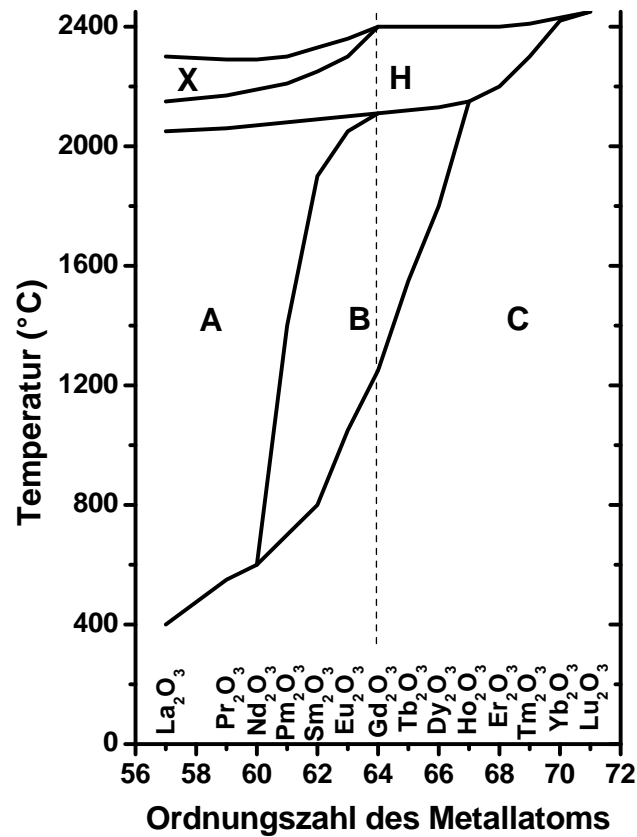


Abb. 1.1: Mögliche Phasen für Seltene-Erden-Oxide der Stöchiometrie Ln_2O_3 in Abhängigkeit von der Temperatur: A-hexagonal ($P6_3/m$), B-monoklin ($C2/m$), C-kubisch ($Ia\bar{3}$), H,X-Hochtemperaturphasen (nach [10]).

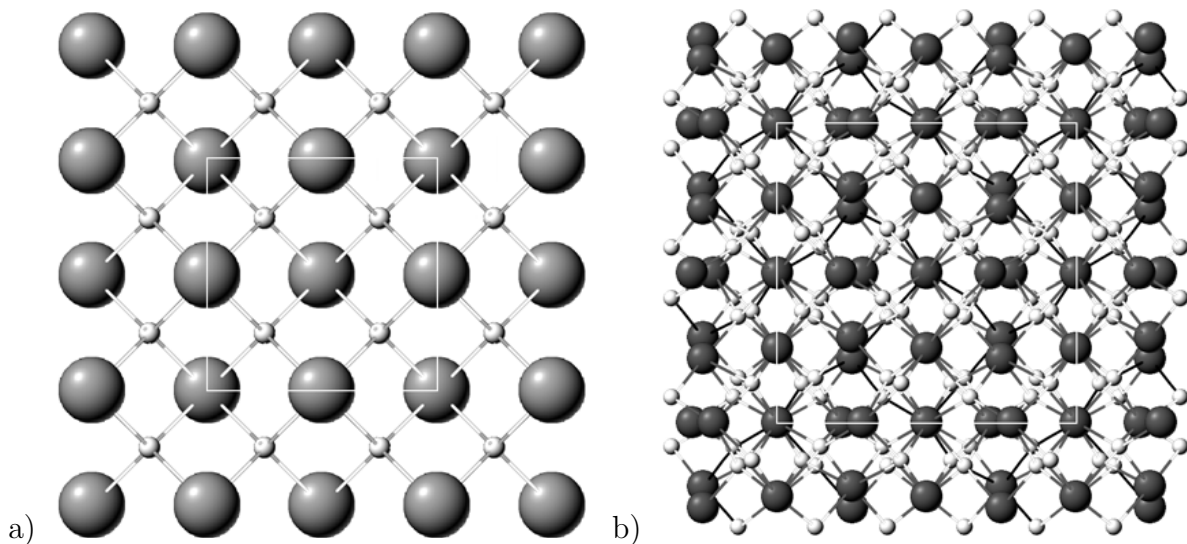


Abb. 1.2: Kristallstruktur von Fluorit (CaF_2) in Blickrichtung $\langle 100 \rangle$ mit eingezeichneter Einheitszelle. Die Metallatome sind dunkel dargestellt (a). Die Einheitszelle von Bixbyit hat die doppelte Kantenlänge und enthält 32 Metall- und 48 Sauerstoffatome (b) [12, 13].

Phasen sind bekannt [15]. Die Anreicherung von Sauerstoff bestimmt die Eigenschaften der Grenzfläche $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ und letztendlich die elektrischen Eigenschaften der gesamten Heterostruktur. Phasenumwandlungen treten nicht nur in Abhängigkeit von der Temperatur, sondern auch in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf. Bereits das Oxid des direkten Nachbarn Neodym zeigt keine solch ausgeprägte stöchiometrische Phasenvielfalt.

1.4 Inhalt dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Seltene-Erden-Oxide mit MBE epitaktisch auf $\text{Si}(100)$ gewachsen werden. Besonderer Schwerpunkt liegt auf Gadoliniumoxid (Gd_2O_3). Dieses Oxid hat von allen binären Metalloxiden die geringste Gitterfehlpassung zu Silizium ($\approx 0,4\%$). Gd_2O_3 kommt im für CMOS-Prozesse relevanten Temperaturbereich (bis 1000°C) nur in einer stabilen Modifikation vor, so dass keine Phasenumwandlungen zu erwarten sind.

Zunächst werden in Kapitel 2 das Prinzip der Molekularstrahlepitaxie und die verwendeten Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Die Struktur des Oxids wird sowohl *in situ* als auch *ex situ* mit Röntgen- und Elektronenbeugungsverfahren untersucht, chemische Bindungszustände mit Photoelektronenspektroskopie. Die elektrische Bewertung der Schichten erfolgt anhand von MIS-Kondensator-Strukturen. Das experimentelle Vorgehen beim Herstellen der Proben und der MIS-Kondensatoren wird in Kapitel 3 beschrieben. Die Entwicklung eines geeigneten MBE-Prozesses wird in Kapitel 4 vorgestellt. Darin wird der Einfluss verschiedener Wachstumsparameter auf die Eigenschaften der Heterostrukturen untersucht. Kapitel 5 umfasst die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen. Im darauf folgenden Kapitel 6 werden Experimente zur Hochtemperaturstabilität von Gd_2O_3 -Schichten durchgeführt. Im Hinblick auf eine zukünftige Anwendung als High- K -Dielektrikum in MIS-Bauelementen werden abschließend in Kapitel 7 elektrisch relevante Parameter bestimmt.

2 Apparative Grundlagen und Charakterisierungskonzept

2.1 Molekularstrahlexpitaxie

Epitaxie (von griechisch $\epsilon\pi\iota$ -„auf, über“ und $\tau\alpha\xi\iota\zeta$ -„anordnen, ausrichten“) beschreibt allgemein das geordnete Aufwachsen einer kristallinen Schicht auf einen Substratkristall. Die Struktur und Orientierung der kristallinen Schicht wird vom Substrat vorgegeben. Dafür ist vor allem eine gewisse Übereinstimmung der Gitterkonstanten und Kristallsymmetrie notwendig. Die Schichten können Halbleiter, Metalle oder Isolatoren sein. Bestehen Schicht und Substrat aus dem gleichen Material, spricht man von Homoepitaxie, andernfalls von Heteroepitaxie.

Molekularstrahlexpitaxie¹ (molecular beam epitaxy, MBE) ist eine vielseitige Methode um epitaktische Strukturen herzustellen. Die kristallinen Schichten werden gebildet, indem Teilchenströme aus Atomen oder Molekülen der zu wachsenden Schichten mit der Substratoberfläche reagieren. Durch die Ultrahochvakuum-Umgebung² findet MBE unter Bedingungen statt, die weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht liegen und hauptsächlich durch die Kinetik der Prozesse bestimmt sind, die bei der Reaktion der auftreffenden Teilchen mit den obersten Atomlagen auftreten. Im Gegensatz zu anderen epitaktischen Wachstumsverfahren hat MBE den Vorteil, dass im Ultrahochvakuum der Grad von Verunreinigung extrem gering ist. Außerdem wird durch den geringen Druck der Einsatz bestimmter, sehr empfindlicher Analysemethoden wie z.B. RHEED (reflection high energy electron diffraction) ermöglicht. RHEED bietet durch seine streifende Geometrie die Möglichkeit, die Probenoberfläche durch Elektronenbeugung während des Wachstums direkt zu beobachten. Prinzipiell können mit MBE eine Vielzahl epitaktischer Materialien hergestellt werden. Durch die extrem gute Kontrolle der Schichtdicke und die geringen Wachstumstemperaturen ist es möglich, künstliche Kristalle mit maßgeschneiderten elektronischen Eigenschaften herzustellen, die in der Natur nicht vorkommen.

Traditionell finden binäre und ternäre Verbindungshalbleiter der dritten und fünften Hauptgruppe, so genannte III-V-Halbleiter wie z.B. GaAs, die größte Aufmerksamkeit, nicht nur wegen ihrer gegenüber Silizium außerordentlich guten optischen und Hochfrequenzeigenschaften, sondern weil viele grundlegende Untersuchungen an diesem Materialsystem durchgeführt wurden. Die Entwicklung von MBE als Technik für epitaktisches Wachstum wurde in den 1950er Jahren durch die Arbeiten von K.G. GÜNTHER zur Wechselwirkung von Ga und As₂ mit GaAs-Substraten in Gang gesetzt [16]. Wenige Jahre später führte A.Y. CHO ein Verfahren ein, das heute immer noch einen der größten Vorteile von MBE darstellt, die direkte Beobachtung des Wachstums durch Beugung hochenergetischer Elektronen an der Oberfläche [17]. Umfangreiche Untersuchungen von

¹Der Name leitet sich aus der molekularen Strömung der Teilchen ab, nicht aus der Art der Teilchen.

²Als Ultrahochvakuum (UHV) wird der Druckbereich $10^{-7} - 10^{-11}$ mbar definiert.

J.R. ARTHUR und C.T. FOXON lieferten detaillierte Modelle zum Wachstum von III-V-Verbindungen unter Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbedingungen [18, 19]. Übergitterstrukturen, die aus der alternierenden Abfolge von Schichten mit unterschiedlicher Bandlücke erhalten werden, besitzen durch das Einsperren der Ladungsträger in einer Dimension quantisierte Energie-Niveaus. MBE ermöglichte dadurch erstmals die Herstellung von GaAs-Al_xGa_{1-x}As-Laser-Strukturen [20] und von Strukturen, die resonantes Tunneln zeigen [21]. Diese Entwicklungen bildeten die Grundlage für heutige Laserdioden und LEDs.

In den letzten 30 Jahren ist auch das Interesse an Si-Homoepitaxie, sowie IV-IV- und II-VI-Verbindungen gestiegen, vor allem in Verbindung mit Si-basierten Bauelementen. Mit Si-MBE konnten epitaktische Schichten bei deutlich geringeren Temperaturen und mit schärferen Dotierprofilen hergestellt werden, als mit dem sonst üblichen CVD-Verfahren. Um Materialien mit geringem Dampfdruck wie Si mit hoher Rate zu verdampfen, mussten Quellen mit Elektronenstrahlverdampfer entwickelt werden [22]. Si-MBE war Voraussetzung für das Wachstum von SiGe-Mischkristallen für heteroepitaktische Bauelemente wie Hetero-Bipolar-Transistoren (SiGe-HBT) [23]. Zu den Vertretern der II-VI-Verbindungen werden heute vor allem Zn-haltige Materialien wie ZnSe und ZnO gezählt, die im optoelektronischen Bereich Anwendung finden. Neuere Entwicklungen nutzen MBE für das epitaktische Wachstum von Oxiden. Eine wichtige Gruppe sind hier die Oxide mit Perovskit-Struktur, z.B. SrTiO₃, BaTiO₃ mit ferroelektrischen und dielektrischen Eigenschaften [24]. Seltene-Erden-Oxide wurden zunächst nur als Dotierstoff benutzt oder als Passivierungsschicht für GaAs eingesetzt [25]. Vor einigen Jahren wurde deren Potential als High-*K*-Dielektrikum erkannt [26, 27].

Trotz der Vielfältigkeit epitaktischer Materialsysteme und Anwendungen wird Si-MBE heute hauptsächlich in Forschungsinstituten zur Untersuchung grundlegender Eigenschaften von Materialsystemen eingesetzt. Nur für bestimmte, auf Verbindungshalbleitern basierende Anwendungen hat MBE den Sprung in die industrielle Fertigung geschafft, z.B. HBTs und LEDs.

Vakuumsystem

Im Ultrahochvakuum der MBE-Wachstumschamber werden die festen Ausgangsmaterialien durch Elektronenstrahlverdampfer verdampft. Die Atome oder Moleküle bewegen sich unter molekularen Stömungsbedingungen auf das Substrat zu, wo sie zunächst physikalisch adsorbiert werden. Damit ein Materiestrahl entsteht, dürfen die Teilchen auf dem Weg zum Substrat (0,75 m) keine Streuung erfahren. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für die mittlere freie Weglänge L_b [28]

$$L_b = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} \quad \text{mit} \quad n = \frac{p}{k_B T}, \quad (2.1)$$

wo n die Konzentration der Gasteilchen, d der Teilchendurchmesser, p der Druck, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur ist. Hier wird ein ideales Gas angenommen, das bedeutet (1) die Gasmoleküle sind ideale Punktmassen, (2) Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen werden vernachlässigt, (3) die Moleküle besitzen eine MAXWELL'sche Geschwindigkeitsverteilung, und (4) das Gas ist isotrop. Die größten Teilchen, die beim Wachstum von Gd₂O₃ an einem Stoßprozess teilnehmen, sind

GdO-Moleküle [29]. Deren Moleküldurchmesser³ beträgt etwa 4,78 Å [30]. Mit Gleichung (2.1) erhält man für den maximalen Druck, für den noch molekulare Strömung vorliegt $p_{\max} = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Das ist weit entfernt von dem während des Wachstums eingestellten Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr ($6,7 \cdot 10^{-7}$ mbar).

Die Anzahl der Teilchen Φ_B , die auf der Substratoberfläche pro Sekunde pro Flächeneinheit eintreffen, kann man aus der aus XRR-Messungen abgeschätzten mittleren Wachstumsrate $R = 20\text{nm/h}$ und folgender Formel bestimmen:

$$\Phi_B = R \frac{\varrho N_{\text{av}}}{M_{\text{Gd}_2\text{O}_3}}. \quad (2.2)$$

Gadoliniumoxid besitzt eine molare Masse von $M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 362,47$ g/mol und eine Dichte von $\varrho = 7,62$ g/cm³. Mit der Avogadrokonstante $N_{\text{av}} = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ erhält man für $\Phi_B = 2,1 \cdot 10^{17} \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, unter der Annahme, dass jedes Molekül Gd₂O₃ entsprechend Gleichung (3.3) in zwei Moleküle GdO und ein Sauerstoffatom zerfällt. Die Zahl der Restgasmoleküle, die auf der Substratoberfläche eintreffen, sollte deutlich geringer sein. Nach der kinetischen Gastheorie ergibt sich

$$\Phi_G = p_i \sqrt{\frac{N_{\text{av}}}{2\pi k_B M_i T}}, \quad (2.3)$$

wobei p_i dem Partialdruck der einzelnen Restgas-Komponenten und M_i deren molaren Massen entspricht. Nimmt man an, dass sich das Restgas hauptsächlich aus Stickstoffmolekülen zusammensetzt, so erhält man mit $p_i = 5 \cdot 10^{-10}$ Torr = $6,6 \cdot 10^{-8}$ Pa, $T = 300$ K und $M_i = 0,028$ kg/mol für die Restgasrate $\Phi_G = 3,8 \cdot 10^{15} \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, was etwa um den Faktor 55 kleiner als die Rate der Strahlmoleküle ist.

Dieses Resultat zeigt, dass ein Wachstum unter möglichst geringem Restgasdruck und bei hohen Wachstumsraten angestrebt werden sollte, um eine hohe Reinheit der Kristalle zu erreichen. Viel wichtiger als ein geringer Restgasdruck ist jedoch ein geringer Haftungskoeffizient (sticking coefficient) der Restgasmoleküle auf dem heißen Substrat. Der Haftungskoeffizient s beschreibt das Verhältnis aus eingebauten Teilchen zur Gesamtzahl der ankommenden Teilchen. Im Idealfall ist $s \approx 0$ für die Restgasmoleküle und $s \approx 1$ für die Spezies der zu wachsenden Schicht, so dass die Anzahl der eingebauten Restgasmoleküle sehr klein wird.

Oberflächenprozesse

Beim epitaktischen Wachstum finden auf der Substratoberfläche mehrere konkurrierende Prozesse statt. Dazu zählen

- Adsorption der Schichtmoleküle oder -atome, die auf die Substratoberfläche treffen
- Migration oder Dissoziation an der Oberfläche
- Einbau der Atome oder Moleküle in das Gitter des Substrats oder der Schicht
- Desorption von Atomen oder Molekülen, die nicht eingebaut werden.

³Abgeschätzt aus den Bindungslängen für Gd-Gd und O-O

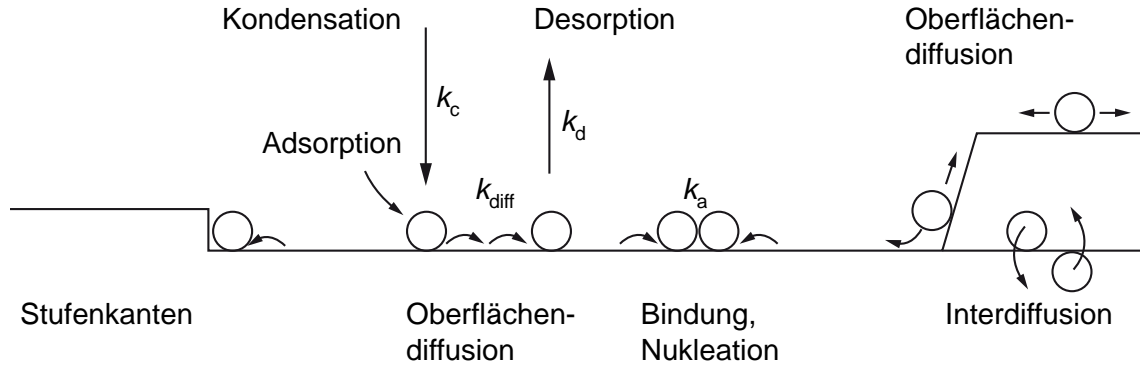


Abb. 2.1: Prozesse an der Oberfläche von Kristallen. Die einzelnen Gitterpositionen, z.B. Stufenkanten oder Fehlstellen, zeigen unterschiedliche chemische Aktivität (nach [31]).

Die Oberflächenprozesse sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Verschiedene kinetische Parameter beschreiben diese Prozesse. Die Rate, mit der Atome auf der Oberfläche auftreffen, liegt beim MBE-Wachstum von Verbindungshalbleitern im Bereich $10^{18} - 10^{20} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Teilchen besitzen eine Energieverteilung entsprechend der Temperatur der Quelle, in den meisten Fällen die Temperatur der Effusionszelle T_i . Beim Kontakt mit dem Substrat, das im allgemeinen eine Temperatur $T_s < T_i$ besitzt, kann das Teilchen sofort wieder mit einer Temperatur T_e verdampfen oder mit den Atomen des Substrats Energie austauschen, bis es sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Der Akkomodationskoeffizient

$$a = \frac{T_i - T_e}{T_i - T_s} \quad (2.4)$$

ist somit ein Maß dafür, zu welchem Anteil die auf dem Substrat ankommenden Teilchen das thermodynamische Gleichgewicht erreichen. Im besten Fall, wenn $T_e = T_s$ ist, wird der Akkomodationskoeffizient gleich eins. Der Akkomodationskoeffizient ist nicht mit dem Haftungskoeffizienten s zu verwechseln. Obwohl $a = 1$ ist, wird in vielen Fällen $s < 1$, besonders wenn die Adsorptionsenergie klein und die Substrattemperatur groß ist.

Man unterscheidet zwei Arten von Adsorption, zum einen die Physisorption, wo zwischen den adsorbierten Teilchen und dem Substrat kein Elektronentransfer stattfindet und die Bindung als van-der-Waals-artig angesehen werden kann und zum anderen die Chemisorption, wo eine chemische Reaktion mit Elektronentransfer beim Knüpfen chemischer Bindungen erfolgt. Für die unterschiedlichen Arten der Adsorption lassen sich entsprechende Haftungskoeffizienten definieren. Der Haftungskoeffizient der chemisorbierten Phase s_c ist abhängig von der kristallographischen Orientierung des Substrats und der Verteilung der bereits adsorbierten Teilchen. Dagegen ist Physisorption und der entsprechende Haftungskoeffizient s_p kaum von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig.

Der MBE-Wachstumsprozess findet in den meisten Fällen in einem Zwei-Schritt-Mechanismus statt. Das Erreichen des chemisorbierten Zustands verläuft über einen physisorbierten Übergangszustand [32].



A_g , A_p und A_c sind die Adsorbate im gasförmigen, Übergangs- und chemisorbierten Zustand, k_c , k_d und k_a die Reaktionskonstanten für die Kondensation, die Desorption und die

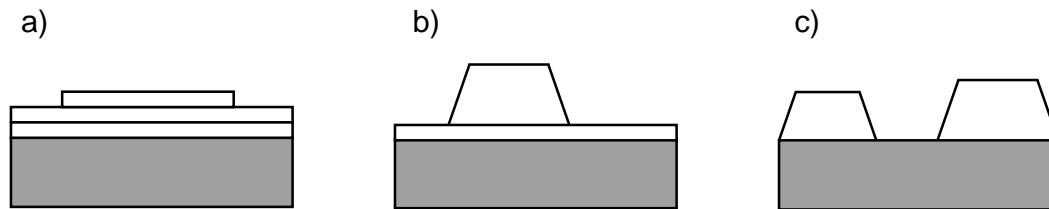


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Wachstumsmodi auf ebenen Oberflächen: Frank-van der Merwe (a), Stranski-Krastanov (b) und Volmer-Weber (c).

Umwandlung in den chemisorbierten Zustand. k_a ist abhängig von der Wahrscheinlichkeit eine freie Bindungsstelle zu haben.

Wachstumsmodi der Epitaxie

Der Wachstumsprozess von epitaktischen Schichten unterscheidet sich nicht grundsätzlich von Volumenkristallen, außer durch den Einfluss des Substrates in der Anfangsphase. Dieser Einfluss wird bedingt durch Fehlanpassung (misfit) und thermischen Stress, Defekte an der Grenzfläche zwischen Kristall und Schicht, sowie chemische Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht, was auch die Segregation von Elementen des Substrats beinhaltet. In der Epitaxie sind drei Wachstumsmodi allgemein akzeptiert:

- Volmer-Weber-Wachstumsmodus [33]
- Frank-van der Merwe-Wachstumsmodus [34]
- Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus [35].

In welchem Modus die epitaktische Schicht wächst, hängt ab von der Fehlanpassung zwischen Substrat und Schicht, der Übersättigung der kristallisierenden Phase, der Wachstumstemperatur und der Differenz der Oberflächenenergien.

Die drei grundlegenden Wachstumsmodi sind in Abbildung 2.2 dargestellt [36, 31]. Im Volmer-Weber-Modus, auch Inselwachstum oder 3D-Wachstum genannt, nukleieren die Atome direkt auf der Substratoberfläche und bilden Inseln. Das passiert, wenn die Atome oder Moleküle der kondensierenden Phase stärker aneinander gebunden sind als zum Substrat. Dieser Modus zeigt sich häufig beim Wachstum von Metallen oder Halbleitern auf Isolatoren. Beispielsweise führt das Wachstum von Si auf Gd_2O_3 zur Bildung von Inseln (Abbildung 2.3).

Der Frank-van der Merwe-Modus zeigt völlig gegensätzliches Verhalten. Die Atome der kondensierenden Phase sind stärker zum Substrat als untereinander gebunden. Dabei bilden die ersten kondensierenden Atome zuerst eine vollständige Monolage, bevor sich die zweite etwas weniger gebundene Lage bildet. Die Bindungsenergie der einzelnen Lagen nimmt ab, bis die Energie des Volumenkristalls der kondensierten Phase erreicht ist. Dieser Wachstumsmodus, häufig auch als Lage-für-Lage- oder 2D-Wachstum bezeichnet, wird vor allem bei adsorbierten Gasen und beim Wachstum von Metall auf Metall und Halbleiter auf Halbleiter beobachtet.

Der Stranski-Krastanov-Modus ist eine Mischung aus den beiden zuvor beschriebenen Wachstumsmodi. Nachdem sich die erste oder einige wenige Monolagen gebildet haben,

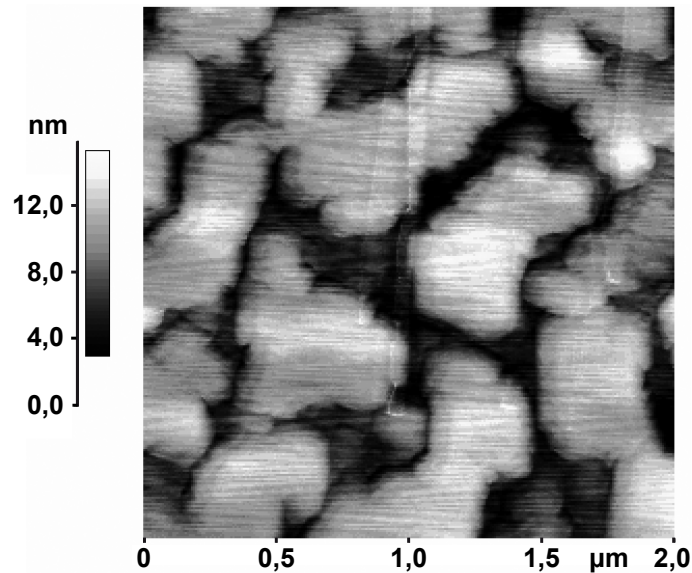


Abb. 2.3: AFM-Aufnahme nach dem Wachstum von Si auf Gd_2O_3 . Die Oberflächenenergie von Si ist geringer als die Oberflächenenergie von Gd_2O_3 , was zur Inselbildung führt.

ist ein weiteres Lage-für-Lage-Wachstum ungünstig und auf der Oberfläche der Zwischenschicht bilden sich Inseln. Der Grund für dieses Verhalten ist, dass die Oberflächenenergie der wachsenden Schicht nicht mehr gleichförmig abnimmt [31]. Das passiert, wenn die Grenzflächenenergie hoch und dadurch anfänglich Lage-für-Lage-Wachstum erlaubt ist, aber die Verspannungsenergie ebenfalls hoch ist, was wiederum die Bildung von Inseln begünstigt.

2.2 In situ Wachstumskontrolle mit RHEED

Der niedrige Prozessdruck bei der MBE ermöglicht die *in situ* Charakterisierung des wachsenden Kristalls mit Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED). Das erste Experiment mit dieser Methode wurde von S. NISHIKAWA und S. KIKUCHI 1928 durchgeführt [37]. Beim RHEED macht man sich die Welleneigenschaften der Elektronen zu Nutze. Ähnlich der Röntgenbeugung (X-ray Diffraction, XRD) muss für konstruktive Interferenz die Von-Laue-Bedingung

$$(\vec{k}' - \vec{k}_0) \cdot \vec{r} = 2\pi m \quad (2.6)$$

erfüllt sein (vgl. Abschnitt 2.4.1). Dabei ist die Richtung des einfallenden Elektronenstrahls mit $\vec{k}_0 = \vec{p}/\hbar$ durch den Impuls der Elektronen gegeben. \vec{k}' ist der Wellenvektor der reflektierten Welle und \vec{r} ein beliebiger Gitterplatz auf der Oberfläche des realen Gitters. Im Unterschied zu XRD wird bei RHEED keine Tiefeninformation gewonnen. Wegen des kleinen Einfallswinkels von 1° ist die Eindringtiefe sehr gering und reicht nur in die ersten beiden Monolagen des Kristalls. Im Idealfall sieht der Elektronenstrahl demnach die lateralen Gitterplätze der Oberfläche des Volumengitters, also ein zweidimensionales Gitter, und eine eventuelle Oberflächenrekonstruktion.

Das reflektierte Beugungsbild rührt dann von Kristallgitterlinien und nicht Kristallgitterebenen her. Daher ist das reziproke Gitter nicht die dreidimensionale, entsprechend

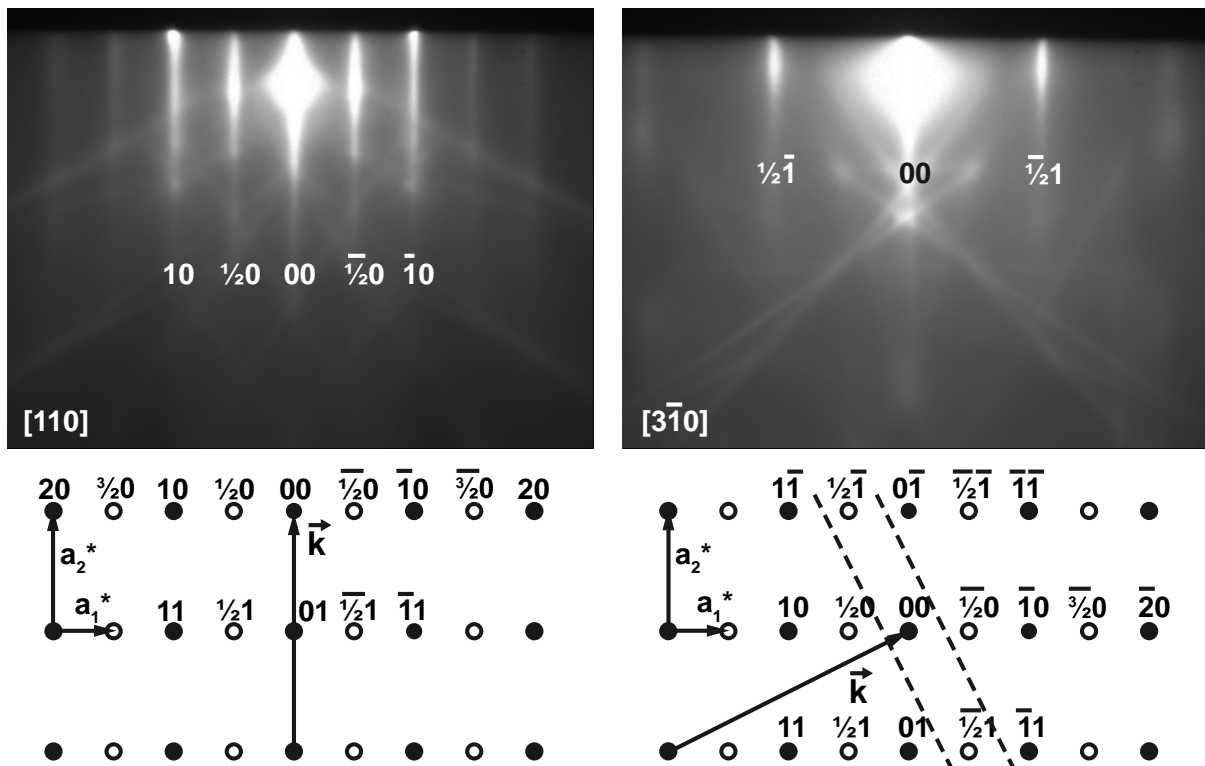


Abb. 2.5: RHEED-Beugungsbild der (2×1) -rekonstruierten Si-Oberfläche und die dazugehörige Situation im reziproken Raum. Der RHEED-Schirm zeigt den Schnitt mit dem reziproken Raum senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl \vec{k} am Ursprung, der durch dessen Spitze definiert ist. Die Zahlen geben die hk -Miller-Indizes der reziproken Gitterstangen wieder.

Damit ist der Radius der Ewald-Kugel $|\vec{k}_0| = 6,87 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ etwa um den Faktor 60 größer als der Abstand der Stangen $|\vec{b}| = 2\pi/a = 1,16 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Im Winkelausschnitt des RHEED-Schirms ist deshalb eine Reihe nebeneinander befindlicher Stangen zu sehen. Die Schnittpunkte der Kugel mit den Stangen des reziproken Gitters erfüllen die Interferenzbedingung. Der RHEED-Schirm zeigt die Intensität der Stangen mit Miller-Indizes hk in der Richtung der erlaubten Reflexionen \vec{k}_{hk} (Abbildung 2.5). Für den idealen Fall sollten lediglich die Schnittpunkte der Stangen des reziproken Raumes mit der Ewald-Kugel zu sehen sein. Durch mangelnde Periodizität der betrachteten Kristalloberfläche verbreitern sich jedoch die Stangen. Durch die Energieverteilung innerhalb des Elektronenstrahls, durch die endliche Dicke des Elektronenstrahls und durch den Einfluss elektrischer Wechselfelder wird die Kugelwand der Ewald-Kugel verbreitert. Dazu kommen die thermische Aufweitung der reziproken Stangen und die prinzipielle quantenmechanische Unschärfe der Elektronen. Die Beugungsbedingung muss nicht genau erfüllt werden, um ein Signal zu erzeugen. Zusammen ergibt das anstelle von Durchstoßpunkten Durchstoßlinien, wie in Abbildung 2.5 anhand der Si (2×1) -Rekonstruktion gezeigt wird⁵.

Um aus dem Abstand der Leuchtstreifen auf dem RHEED-Schirm die laterale Gitter-

⁵Die Oberfläche der Substrate ist nicht ideal eben, sondern gestuft. Ist der Unterschied zwischen zwei Bereichen auf der Oberfläche gerade eine Monolage, so sind die Dimer-Reihen, die sich bei der Rekonstruktion bilden, orthogonal zueinander orientiert. Da der Elektronenstrahl des RHEED immer mehrere solcher Bereiche beleuchtet, erscheint die Si (2×1) -Rekonstruktion alle 90° .

konstante a zu bestimmen, kommt man auf die Von-Laue-Bedingung zurück. Nach Gleichung (2.6) und Abbildung 2.4b gilt im reziproken Raum beispielsweise für die Stange (10) die Beziehung $|\vec{k}'_{01} - \vec{k}_0| = |\vec{b}|$. Entsprechend des Strahlensatzes gilt

$$\frac{|\vec{k}_0|}{|\vec{b}|} \approx \frac{L}{D}. \quad (2.9)$$

Mit Gleichung (2.7) und Gleichung (2.8), dem Abstand der Streifen $D = 1,4$ cm und der Entfernung zwischen Substratmitte und RHEED-Schirm $L = 56$ cm ergibt sich für die Gitterkonstante des Siliziums

$$a_{\text{Si}} = \frac{\lambda \cdot L}{D} \sqrt{2} = 5,171 \text{ \AA}. \quad (2.10)$$

Dies weicht angesichts der Messmethode und dem unbekanntem Einfluss vorhandener Wechselfelder auf den Elektronenstrahl wenig vom erwarteten Wert $a_{\text{Si}} = 5,431 \text{ \AA}$ ab. Der Weg des Elektronenstrahls über den Durchmesser der Wachstumskammer (≈ 100 cm) bedeutet eine Ablenkung des Strahls von etwa 15 mm durch das Erdmagnetfeld bei der gewählten Beschleunigungsspannung von 18 kV [39]. Das Beugungsbild wird dadurch im Ganzen verschoben, was durch einstellbare Ablenkkfelder wieder ausgeglichen werden kann. An dieser Empfindlichkeit gegen das relativ kleine Erdfeld erkennt man aber, dass der Einfluss der Magnetfelder von Wechselströmen, wie sie beispielsweise bei Elektronenstrahlverdampfern auftreten, das Messergebnis verfälschen kann. Wichtig ist auch das unvermeidliche Magnetfeld des Heizfilaments des Probenmanipulators. Das Filament ist so geformt, dass der Magnetfeldeinfluss minimiert wird. Die Bestimmung der Gitterkonstanten a während des Wachstums durch Messung des Abstandes der Beugungsmaxima auf dem RHEED-Schirm ist daher mit einem nicht ohne weiteres kalkulierbaren Fehler behaftet. Eigene Versuche ergaben zwar die korrekte Größenordnung für a (s. o.), Aussagen über z.B. laterale Verzerrung an der Wachstumsoberfläche konnten jedoch nicht gewonnen werden.

Manche Arbeitsgruppen nutzen RHEED-Intensitätsoszillationen zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls. Während des idealen 2D-Wachstums geht bei einer Teilbedeckung der Oberfläche mit einer neuen Monolage die Intensität des abgelenkten Elektronenstrahls interferenzbedingt zurück. Ist die neue Monolage vollendet, ist die volle Intensität wieder erreicht. Derartige Beobachtungen waren an der vorhandenen MBE nicht zu machen. Hauptursache waren Störsignale durch das elektrische Wechselfeld in den Ablenkungseinheiten der Elektronenstrahlverdampfer. Zusätzlich wurden durch den Sauerstoffhintergrunddruck von etwa 10^{-7} mbar während des Prozesses Intensitätsoszillationen im RHEED-Signal durch Streuung gedämpft.

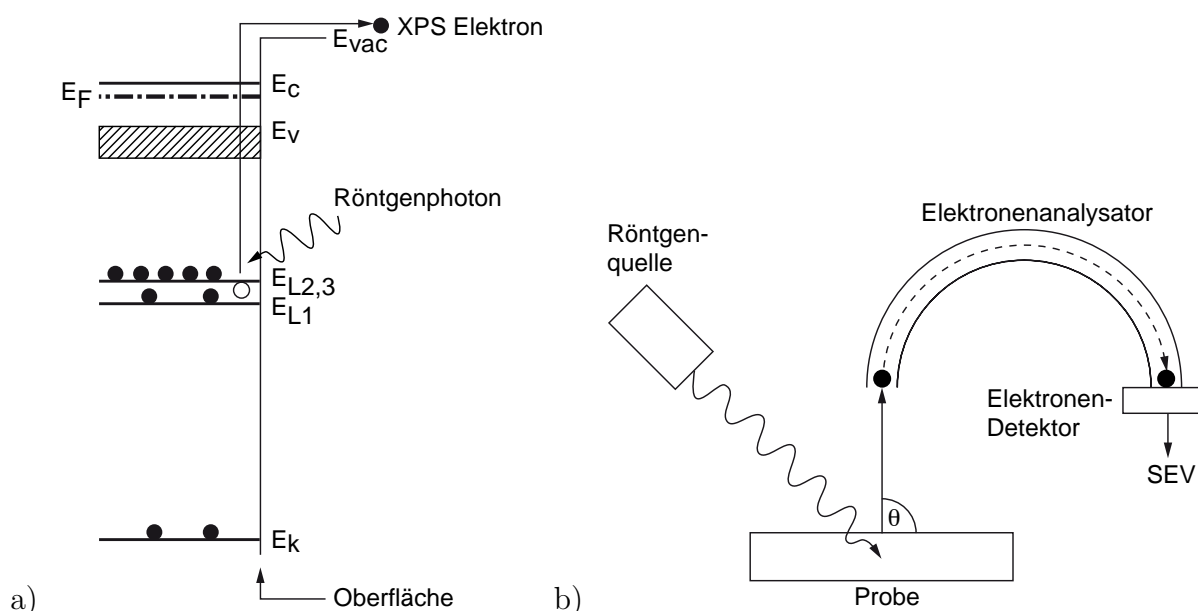


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der elektronischen Prozesse bei Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) (a). Aufbau eines XPS-Spektrometers (b).

2.3 Oberflächenanalyse mit Photoelektronenspektroskopie

Photoelektronenspektroskopie ist eine Analysemethode, mit der die chemische Zusammensetzung an der Probenoberfläche bestimmt werden kann. Prinzipiell können alle Elemente des Periodensystems identifiziert werden, obwohl Wasserstoff und Helium besondere Anforderungen an die Messapparatur stellen. Das Messprinzip basiert auf dem 1887 von H. HERTZ entdeckten photoelektrischen Effekt [40]. Bei Photonen mit Anregungsenergien unter 50 eV spricht man von Ultravioletphotoelektronenspektroskopie (Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy, UPS). Bei Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) dient als Anregungsquelle monochromatische Röntgenstrahlung.

Bei XPS wechselwirken die Röntgenphotonen mit den inneren Elektronen der Atome eines Festkörpers und können diese aus dem Atomverband entfernen. Prinzipiell können Elektronen aus jedem Orbital freigesetzt werden, solange die Anregungsenergie der Röntgenphotonen die Bindungsenergie der Elektronen übersteigt. Obwohl das Prinzip von XPS schon sehr lange bekannt ist, erfolgte die Umsetzung erst in den 1960er Jahren durch die Gruppe um K. SIEGBAHN, nachdem hochauflösende Spektrometer für die Detektion von niederenergetischen Elektronen verfügbar waren [41, 42]. Damals wurde die Methode noch ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) genannt. Eine umfangreiche Darstellung der Geschichte und Entwicklung von XPS wird von J.G. JENKIN gegeben [43].

Das Energiebanddiagramm in Abbildung 2.6a stellt das Messprinzip von XPS schematisch dar. Röntgenphotonen mit der Energie $h\nu = 1 \dots 2$ keV treffen auf die Probe und setzen Photoelektronen frei. Die Bindungsenergie der Elektronen E_b wird auf die Fermi-Energie E_F bezogen und ist mit der Energie der im Spektrometer detektierten Elektronen E_{sp} verknüpft über

$$E_b = h\nu - E_{sp} - q\phi_{sp}. \quad (2.11)$$

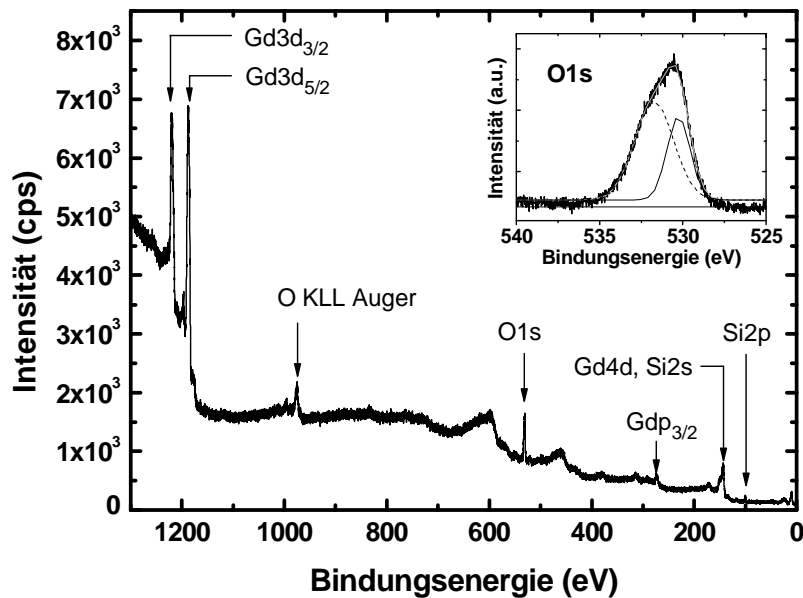


Abb. 2.7: XPS-Übersichtsspektrum einer Probe mit 3,1 nm Gd_2O_3 auf Si. Spektrendekonvolution ergibt unterschiedliche Bindungszustände für Sauerstoff O1s.

Dabei beschreibt $q\phi_{\text{sp}}$ die Austrittsarbeit des Spektrometers, welche typischerweise 3-4 eV beträgt. Spektrometer und Probe sind verbunden, so dass sich die Fermi-Niveaus angleichen. Die Fermi-Energie von Metallen ist exakt definiert. Bei der Arbeit mit Halbleitern ist besondere Sorgfalt geboten, da dort die Fermi-Energie von Probe zu Probe variieren kann.

Die Bindungsenergie der Elektronen ist abhängig von der chemischen Umgebung der einzelnen Spezies. Beispielsweise ist die Bindungsenergie der 2p-Elektronen von Silizium im Bindungszustand Si^{4+} um 3,8 eV größer als der Bindungszustand Si^0 [44]. Qualitativ kann das mit der Abschirmung der p-Elektronen erklärt werden. Im Zustand Si^{4+} sind vier der äußeren Elektronen weiter vom Kern entfernt, so dass die Abschirmung der inneren Elektronen reduziert ist. Das hat eine höhere Bindungsenergie für die inneren Elektronen zur Folge. XPS erlaubt somit sowohl die Identifikation des Elements als auch dessen chemischen Bindungszustand. Die Bindungsenergien und deren chemische Verschiebungen sind in Spektren-Atlanten tabelliert [44]. In Abbildung 2.7 ist ein Übersichtsspektrum für eine 3,1 nm dicke Gd_2O_3 -Schicht auf Si gezeigt. Die scharfen Peaks entsprechen bestimmten Bindungsenergien für bestimmte Bindungszustände der Elemente Gd, O, und Si. Die eingesetzte Grafik ist eine Vergrößerung des O1s-Peak. Mittels Spektrendekonvolution können mehrere Bindungszustände identifiziert werden, die von Sauerstoffatomen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung stammen.

XPS ist eine oberflächensensitive Methode, da die emittierten Photoelektronen aus den oberen 0,5-5 nm der Probe stammen. Die Austrittstiefe der Elektronen wird durch die mittlere freie Weglänge bestimmt. Elektronen, die in größerer Tiefe angeregt werden, können die Oberfläche der Probe nicht verlassen. Durch Sputtern oder Verkippen der Probe lässt sich ein Tiefenprofil aufnehmen. Allerdings kann Sputtern Einfluss auf die Bindungszustände haben. Verkippen der Probe ist die Grundlage für winkelaufgelöstes XPS. Die Analysetiefe ist $\lambda \sin \theta$, wobei θ den Winkel zwischen Probenoberfläche und der Trajektorie der emittierten Photoelektronen bezeichnet.

Während der Röntgenanregung können auch Elektronen durch den Auger-Effekt freigesetzt werden. Mitunter kommt es in den Spektren dann zur Überlagerung von XPS- und Auger-Signalen. Die XPS-Peaks sind von der Energie der Röntgenphotonen abhängig, die Auger-Elektronen dagegen nicht. Durch Ändern der Anregungsenergie können die XPS-Peaks von den Auger-Peaks getrennt werden. Dies ist ein Grund, weshalb moderne XPS-Systeme mit mehreren Röntgen-Anoden ausgestattet werden.

Ein XPS-System besteht aus drei Hauptkomponenten: der Röntgenquelle, einem Spektrometer, bestehend aus Elektronenanalysator und -detektor, und einer Vakuumumgebung (Abbildung 2.6b). Die Linienbreite der Röntgenstrahlung ist von der Ordnungszahl des Anoden-Materials abhängig und bei leichten Elementen besonders schmal. Deswegen werden Elemente wie Al ($E_{K\alpha} = 1,4866$ keV) oder Mg ($E_{K\alpha} = 1,2566$ keV) als Anoden-Materialien benutzt. Das hier verwendete XPS-Modul von ThermoFisher besitzt beide Anoden in der Röntgenquelle und ist idealerweise direkt an das MBE-System gekoppelt, so dass die Ultrahochvakuum-Umgebung nicht verlassen werden muss und Kontamination der Probenoberfläche vermieden wird. Die von der Probe emittierten Elektronen werden von einem Halbkugelanalysator detektiert. Dieser Detektortyp besteht aus zwei konzentrischen Halbkugeln, an die eine Spannung angelegt wird. Das Spektrum wird erzeugt, indem durch Ändern der Spannung die Elektronentrajektorien auf den Austrittsspalt gelenkt und anschließend das Signal mit einem Elektronenvervielfacher verstärkt wird. Der typische Beleuchtungsfleck beträgt etwa 1 cm^2 . Die Empfindlichkeit von XPS beträgt $\approx 0,1\%$.

2.4 Strukturuntersuchung der Schichten mit Röntgenstrahlen

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie, so treten in Abhängigkeit von der Photonenenergie und vom elektronischen Zustand des Materials mehrere konkurrierende Effekte auf. Ein monochromatischer Röntgenstrahl wird gleichzeitig transmittiert, gestreut und absorbiert. In einem Kristall, wo die Atome regelmäßig angeordnet sind, können durch elastische bzw. kohärente Streuung charakteristische Beugungsbilder beobachtet werden. Inkohärente (diffuse) Streuung wird im Beugungsbild als Rauschen registriert.

Der Effekt der Röntgenbeugung an Kristallen wurde 1912 von M. VON LAUE postuliert und wenig später von W. FRIEDRICH und P. KNIPPING erstmals detektiert [45]. W.H. und W.L. BRAGG (Vater und Sohn) entdeckten 1913 durch erste Röntgenbeugungsexperimente charakteristische Beugungsmuster.

Die BRAGG'sche Reflektionsbedingung wurde aus der Annahme abgeleitet, dass ein Kristall aus äquidistanten Netzebenen aufgebaut ist. Jede Netzebene reflektiert einen Teil der einfallenden Röntgenstrahlung. Ein Signal wird nur detektiert, wenn die reflektierten elektromagnetischen Wellen sich konstruktiv überlagern. Für eine große Anzahl Netzebenen führt bereits eine kleine Abweichung von der Beugungsbedingung zu destruktiver Interferenz.

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (2.12)$$

Die Bragg-Bedingung in Gleichung (2.12) beschreibt die Gleichheit von ganzzahligen Vielfachen der Wellenlängen $n\lambda$ und dem Gangunterschied zwischen jeder Netzebene $2d \sin \theta_B$ für den Bragg-Winkel bei konstruktiver Interferenz θ_B und der Ebene des Abstandes d .

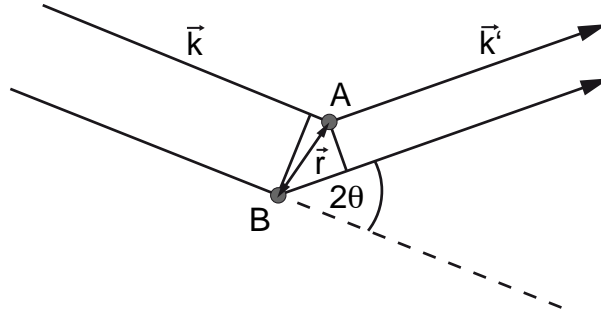


Abb. 2.8: Interferenzbedingung für zwei Strahlen, die von zwei Volumenelementen gestreut werden.

2.4.1 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung in Kristallen lässt sich durch die kinematische (geometrische) Theorie und die dynamische Theorie beschreiben. Beide Theorien sind verschiedene Näherungen der Lösung der MAXWELL'schen Wellengleichung, [46]

$$\Delta \vec{D}(\vec{r}) + k_0^2 \vec{D}(\vec{r}) = -\nabla \times \left(\nabla \times \left(\chi(\vec{r}) \vec{D}(\vec{r}) \right) \right), \quad (2.13)$$

wo $k_0 = \omega/c$, $\chi = 4\pi e^2 \rho(\vec{r})/mc^2 k_0^2$ und $\rho(\vec{r})$ die Elektronendichte ist.

Die kinematische Theorie gilt exakt für ideale Mosaikkristalle, die aus einer Vielzahl kleiner, kohärent streuender Bereiche bestehen (z.B. Pulver). Der kinematische Ansatz kann allerdings auch zur Beschreibung von epitaktischen Schichten verwendet werden, solange das System aus wenigen Schichten besteht, die Schichtdicke weniger als die Hälfte der Absorptionstiefe (einige Hundert Nanometer) beträgt und die Peak-Intensität 10 % der Primärstrahlintensität nicht übersteigt. Diese Bedingungen sind bei den hier gewachsenen Einzelschichten erfüllt.

Alle anderen Schichtsysteme lassen sich korrekt nur mit der dynamischen Beugungstheorie beschreiben, die vor allem von C.G. DARWIN, P.P. EWALD und M. VON LAUE entwickelt wurde. Die Simulation von Beugungsmustern erfolgt häufig mit der dynamischen Beugungstheorie in der Formulierung von S. TAKAGI und D. TAUPIN [47, 48]. Für die Beschreibung der dynamischen Theorie sei auf umfangreiche Literatur verwiesen [49, 50].

Die kinematische Beugungstheorie geht von folgenden Vereinfachungen aus:

- Der Primärstrahl erleidet keinen Intensitätsverlust (keine Absorption).
- Die Sekundärstrahlen werden nicht gebeugt.
- Mögliche Interferenzen zwischen Primärstrahl und gebeugten Strahlen bleiben unberücksichtigt.

Ein einfallender Röntgenstrahl $E_e = \exp(\vec{k} \cdot \vec{r})$ wird von zwei Volumenelementen A und B im Abstand \vec{r} gestreut (Abbildung 2.8). \vec{k} ist der Wellenvektor der einfallenden Welle und \vec{k}' der Wellenvektor der gestreuten Welle. Der Gangunterschied für die einfallende Welle ist gleich $2\pi/\lambda |\vec{r}| \cos \theta$. Das entspricht gerade der Definition für das Skalarprodukt $|\vec{k}| |\vec{r}| \cos \theta = \vec{k} \cdot \vec{r}$ mit $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$. Für die gestreute Welle $E_s = \exp(\vec{k}' \cdot \vec{r})$ ergibt sich

analog für den Gangunterschied $-\vec{k}' \cdot \vec{r}$. Daraus erhält man für die Gesamtphasendifferenz $(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}$. Nach der von-Laue-Beugungsbedingung ist

$$(\vec{k} - \vec{k}') = \vec{G}. \quad (2.14)$$

Das Röntgenbeugungsbild zeigt die Fourier-Transformierte der Elektronendichteverteilung innerhalb einer Probe. Die auf den Realraum bezogene Dichte der Elektronenanzahl $n(\vec{r})$ ist entlang der Kristallachsen periodisch

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}). \quad (2.15)$$

Dabei ist $T = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$ mit den Achsenvektoren \vec{a}_i und den ganzzahligen Vielfachen u, v, w eine Translation von einem Gitterpunkt zum anderen. Mit gegebener Periodizität lässt sich die Fourier-Transformierte so ausdrücken:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}). \quad (2.16)$$

Die $n_{\vec{G}}$ bezeichnen die Fourier-Reihenkoeffizienten. Die Elektronenanzahldichte ist nur an den Gitterplätzen nichtverschwindend. Die Vektoren

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.17)$$

definieren die Gitterpunkte des reziproken Raumes. Die ganzzahligen Faktoren h, k, l sind die Miller-Indizes der reziproken Gitterpunkte. Die Vektoren $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ sind die Basisvektoren des reziproken Gitters. Jeder dieser Vektoren steht orthogonal auf zwei Basisvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ des realen Gitters

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_j \times \vec{a}_k) \epsilon_{ijk}. \quad (2.18)$$

Hier ist $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ das Volumen der realen Einheitszelle des Gitters. Das reziproke Gitter eines kubischen Kristalls ist wieder ein kubisches Gitter, wobei die Basisvektoren mit $2\pi/V$ skaliert werden. Aus Gleichung (2.18) erhält man für die reziproken Gittervektoren

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (2.19)$$

wobei gilt

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_k = 2\pi \delta_{ik} \quad \text{bzw.} \quad \vec{r} \cdot \vec{G} = 2\pi m. \quad (2.20)$$

Wird \vec{G} als Normalenvektor einer Ebenenschar aufgefasst, übernimmt die Ebene die Miller-Indizes. Der Abstand der einzelnen Ebenen ist

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}. \quad (2.21)$$

Die Translationssymmetrie gilt auch im reziproken Raum. Mit Gleichungen (2.15) und (2.16) folgt

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) \quad (2.22)$$

Unter Berücksichtigung der Definitionen von $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ und $\vec{T} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$ gilt für das Produkt $\vec{G} \cdot \vec{T} = 2\pi m$ mit ganzzahligen m unter Verwendung der Definition der reziproken Basisvektoren in Gleichung (2.18). Damit wird aber $\exp i\vec{G} \cdot \vec{T} = 1$. Das ist die von Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz, die genau dann erfüllt ist, wenn der Differenzvektor von einfallender (\vec{k}) und reflektierter (\vec{k}') Röntgenwelle $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$ einem reziproken Gittervektor $\vec{K} = \vec{G}$ entspricht. Die Definition des reziproken Gitters über die Fourier-Analyse der Elektronendichteverteilung im Kristall steht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem durch Röntgenstrahlung erhältlichen Beugungsbild.

Mit der Energieerhaltung der elastischen Streuung, $|\vec{k}_0| = |\vec{k}'|$, und der Definition des Differenzvektors $\vec{K} = \vec{G} = \vec{k} - \vec{k}'$ folgt $|\vec{G} - \vec{k}| = |\vec{k}'|$. Wird der letzte Ausdruck quadriert erhält man $2\vec{k} \cdot \vec{G} + |\vec{G}|^2 = 0$. In einem unendlichen Kristall ist neben \vec{G} auch $-\vec{G}$ ein reziproker Gittervektor. Die von Laue-Bedingung kann also auch so ausgedrückt werden [51],

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = -|\vec{G}|^2. \quad (2.23)$$

Auf diese Gleichung kann man die Definition des Röntgenwellenvektors $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ und die Gleichung (2.21) für den Ebenenabstand d anwenden. Mit $\vec{K} = \vec{G}$ gilt die Beziehung $\vec{G} \cdot \vec{k} = |\vec{G}||\vec{k}| \sin \theta$. Gleichung (2.23) transformiert sich in $2(2\pi/\lambda) \sin \theta = 2\pi/d_{hkl}$, oder vereinfacht in die eingangs gezeigte Bragg-Gleichung (2.12), $2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda$. Der ganzzahlige Faktor m ist ein möglicher gemeinsamer Teiler der Miller-Indizes h, k, l der Bragg-Ebenen. Ist der Gangunterschied der Röntgenwellen mehrere (eben m) Wellenlängen groß, ist das äquivalent dem Einschub von m virtuellen Bragg-Ebenen zwischen die wirklichen Ebenen (h, k, l). Mit $d = 2\pi/|\vec{G}_{hkl}|$, $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ und der Definition der reziproken Gittervektoren nach Gleichung (2.18) lässt sich der Gitterabstand zwischen Ebenen eines kubischen Kristalls mit einer lateralen Gitterkonstante a feststellen [52],

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (2.24)$$

Zur Beschreibung der Röntgenbeugung an realen Kristallen ist die BRAGG'sche Gleichung ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium, da zwar Gitterpunkte, aber nicht die Art und Verteilung der Atome berücksichtigt werden. Die Streuung der Röntgenstrahlen im Kristall erfolgt durch seine Elektronen. Die entscheidende Größe zur Beschreibung der Intensität der gebeugten Strahlung ist der Strukturfaktor. Er enthält die Atompunktlagen in der Elementarzelle und stellt damit die Beziehung zur Kristallstruktur her. Die Strukturamplitude $F(hkl)$ der gestreuten Welle ist proportional zum Phasenfaktor $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$ und zur Elektronendichte $n(\vec{r})$

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_j), \quad (2.25)$$

wobei die Atomformamplitude $f_j(\vec{G})$ gegeben ist durch

$$f_j(\vec{G}) = \int dV n_j(\vec{R}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}). \quad (2.26)$$

Das Quadrat der komplexen Strukturamplitude $F(hkl)^2$ aus Gleichung (2.25) beschreibt die gestreute Intensität und wird als Strukturfaktor bezeichnet. $F(hkl)^2$ ist eine mit dem

Streuwinkel kontinuierlich veränderliche Größe, die für bestimmte, von der Kristallstruktur abhängende Streuwinkel auch null sein kann.

Die allgemeine Auslöschung wird auf zentrierte Elementarzellen zurückgeführt, wo mehr als ein Gitterpunkt und damit mehrere Baueinheiten enthalten sind, die durch den Translationsvektor \vec{t}_z zur Deckung gebracht werden. Beschreibt Z die Anzahl der Baueinheiten pro Elementarzelle, kann die Strukturamplitude aus Gleichung (2.25) geschrieben werden als

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \left(1 + \sum_{z=1}^{Z-1} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{t}_z) \right). \quad (2.27)$$

Der Klammerausdruck wird maximal, wenn $\vec{G} \cdot \vec{t}_z = m$ erfüllt ist, ansonsten wird der Reflex ausgelöscht. Für die kubisch flächenzentrierte Elementarzelle gilt [53],

$$\vec{t}_1 = \frac{1}{2}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2), \quad \vec{t}_2 = \frac{1}{2}(\vec{a}_2 + \vec{a}_3), \quad \vec{t}_3 = \frac{1}{2}(\vec{a}_1 + \vec{a}_3) \quad (2.28)$$

$$\vec{G} \cdot \vec{t}_1 = (h + k) \quad \vec{G} \cdot \vec{t}_2 = (k + l) \quad \vec{G} \cdot \vec{t}_3 = (h + l) \quad (2.29)$$

Die Bedingungen für die Nichtauslöschung der Reflexion (hkl) lauten $h + k = 2n$, $k + l = 2n$ und $h + l = 2n$, d.h. die Miller-Indizes müssen alle gerade oder alle ungerade sein. Für das Diamanttypgitter des Siliziums kommt eine zusätzliche Bedingung dazu, $\vec{t}_4 = \frac{1}{4}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$, was zur Folge hat, dass die Quersumme der geraden Miller-Indizes durch vier teilbar sein muss.

2.4.2 Röntgendiffraktometrie an epitaktischen Schichten

Bei der Untersuchung von Schichten übersteigt die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung die Dicke der Schicht häufig um mehrere Größenordnungen, weswegen der Beitrag der Schicht zur gebeugten Gesamtintensität gering ist. Dieser Umstand stellt bei der Röntgenbeugung (X-ray Diffraction, XRD) an dünnen Schichten besondere Anforderungen an Apparatur und Versuchsplanung. Um genügend Intensität von der Schicht zu detektieren, bieten sich, neben längeren Integrationszeiten, Methoden unter streifendem Einfall (Grazing Incidence Diffraction, GID) und die Verwendung intensiverer Röntgenquellen (Synchrotron) an [53].

Für die meisten dünnen Schichten im Nanometerbereich lassen sich auch mit konventioneller XRD wichtige Parameter zur Schichtstruktur gewinnen. Dazu zählen die Bestimmung der kristallinen Phase, Fehlordnungen bzw. Mosaikstruktur, Schichtdicke, Textur, Verspannung und Relaxation, chemische Zusammensetzung oder die Orientierung der Schicht relativ zum Substrat.

Die Eigenschaften epitaktischer Schichten werden wesentlich von der Verspannung beeinflusst und unterscheiden sich dadurch häufig von den Eigenschaften des Volumenkristalls. Bei der Heteroepitaxie stimmen die Gitterkonstanten von Substrat (a_S) und epitaktischer Schicht (a_L) in der Regel nicht exakt überein. Man unterscheidet pseudomorphe und (teil-) relaxierte Schichten, die im Weiteren am Beispiel kubischer Materialien erläutert werden.

Pseudomorphe Schichten Beim pseudomorphen Wachstum heteroepitaktischer Strukturen wird die wachsende Schicht lateral auf die Gitterpositionen des Substrats gezwängt. Unter dem Einfluss der dabei auftretenden elastischen Spannungen wird eine kubische

Einheitszelle in Wachstumsrichtung tetragonal verzerrt, wenn das Wachstum auf einem (001)-orientierten kubischen Substrat erfolgt. Für die Gitterparameter gilt

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{c_L - a_S}{a_S} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\Delta a}{a} \quad (2.30)$$

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_L - a_S}{a_S} = 0 \quad (2.31)$$

wobei a_S die Gitterkonstante des Substrats und a_L bzw. c_L die in-plane- und out-of-plane-Gitterkonstanten der Schicht sind. Im Faktor P sind die elastischen Konstanten enthalten, welche die Verformung des Kristalls beschreiben (s. Anhang A.1).

Relaxierte Schichten Eine steigende Schichtdicke führt zu zunehmenden Spannungen in der epitaktischen Schicht, bis die Schicht unter Bildung von Fehlanpassungsversetzungen relaxiert. Ist die Versetzungsdichte in der Ebene in Richtung $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ gleich groß, bleibt die tetragonale Verzerrung im Mittel erhalten. Der Relaxationsgrad R ergibt sich aus

$$R = \frac{a_L - a_S}{a_L^R - a_S} \quad (2.32)$$

wobei a_L^R der vollständig relaxierten in-plane-Gitterkonstanten der Schicht entspricht. Bei vollständiger Relaxation ist $R = 1$, bei pseudomorphen Schichten ist $R = 0$.

Ewald-Konstruktion

Zur Veranschaulichung, welche Eigenschaften eines Kristalls mit welchem XRD-Scan untersucht werden, wird der reziproke Raum benötigt. Zur Beschreibung eines Röntgenbeugungsexperiments verwendet man die Ewald-Kugel-Konstruktion, die im folgenden beschrieben wird.

Jeder Gitterpunkt im reziproken Raum entspricht einer Netzebenenschar im realen Raum, wobei deren Normalenvektor dem reziproken Gittervektor aus Gleichung (2.18) entspricht. Der reziproke Raum ist demzufolge ein dreidimensionaler Raum, der genauso viele Gitterpunkte enthält wie das reale Gitter Netzebenenscharen besitzt.

In Abbildung 2.9 ist das reziproke Gitter des Si(001)-Substrats dargestellt. Das Koordinatensystem des reziproken Raumes ist so festgelegt, dass sich der Koordinatenursprung direkt auf der Probenoberfläche befindet. G_\perp entspricht der reziproken Achse senkrecht zur Probenoberfläche entlang der kristallographischen $[001]$ -Achse. G_\parallel ist die Achse parallel zur Oberfläche in Richtung $[110]$. Jeder reziproke Gitterpunkt (hkl) erfüllt die Beugungsbedingung in Gleichung (2.23) für eine bestimmte Netzebenenschar (hkl) . Alle reziproken Gitterpunkte, die auf der Achse G_\perp liegen, sind mit symmetrischen Scans zugänglich. Hier ist der Einfallswinkel gleich dem Beugungswinkel relativ zu Probenoberfläche. Alle anderen \vec{G}_{hkl} sind asymmetrisch. Die Ewald-Kugel hat den Radius $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Die Spitze von \vec{k} wird am Ursprung festgehalten. Jeder Punkt der Kugeloberfläche entspricht einem möglichen Streuvektor $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$. Während eines Scans „rollt“ die Ewald-Kugel um den Ursprung. Jedes mal, wenn die Kugeloberfläche einen reziproken Gitterpunkt trifft, ist die Beugungsbedingung $\vec{K} = \vec{G}_{hkl}$ erfüllt und ein Signal wird detektiert.

Der Winkel zwischen \vec{k} und \vec{k}' ist laut der Beugungsbedingung 2θ . Der Winkel zwischen \vec{k} und der reziproken Achse G_\parallel parallel zur Oberfläche entspricht dem Einfallswinkel ω .

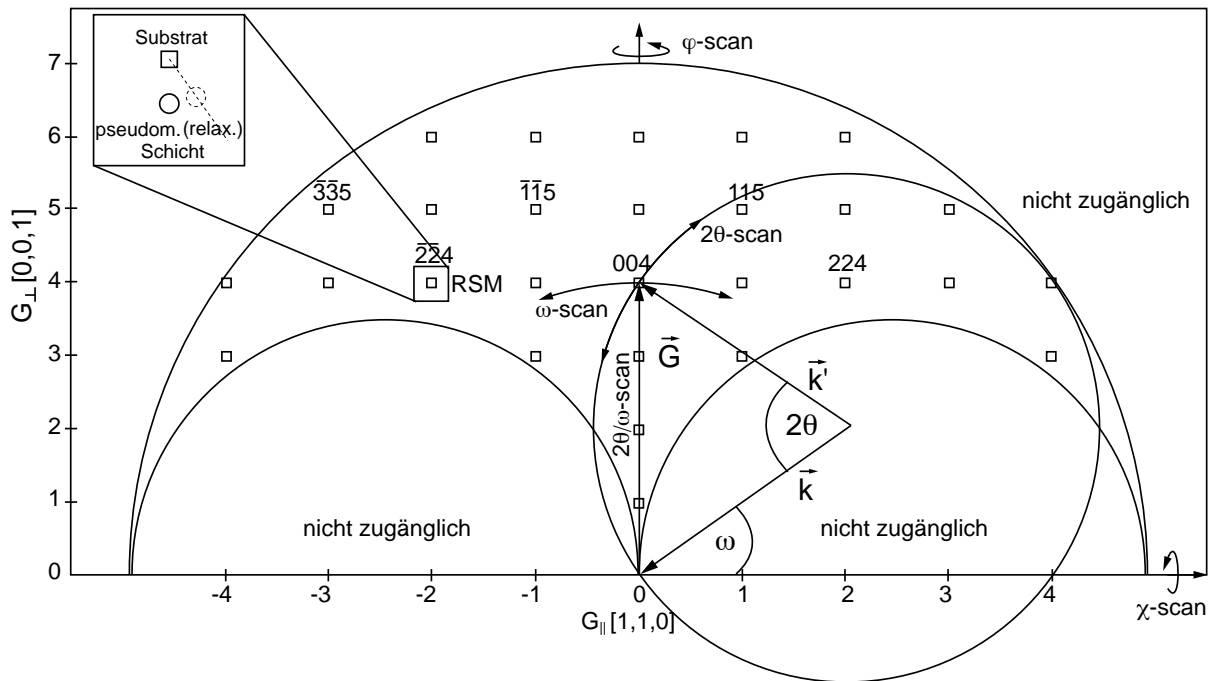


Abb. 2.9: Reziproker Raum und Ewald-Konstruktion. Eingezeichnet sind außerdem gebräuchliche Scan-Typen. Die Reciprocal Space Map umfasst Beugungsreflexe des Substrats und der heteroepitaktischen Schicht, wenn die Schicht den gleichen Gittertyp und die gleiche Orientierung wie das Substrat besitzt. Die out-of-plane-Gitterkonstante ist hier etwas größer, wie z.B. SiGe.

Eine Veränderung von χ ergibt eine Verkippung der Ebene, welche die reziproken Gitterpunkte enthält, gegenüber G_{\perp} , gleichbedeutend mit einer Rotation um G_{\parallel} . Eine Rotation des Probestisches um die z -Achse führt zu einer Änderung von ϕ . Die beschriebenen Drehbewegungen beeinflussen nicht die Ewald-Kugel, da deren Bewegung im reziproken Raum nur vom Röntgenstrahl abhängt.

Drei Bereiche des reziproken Raumes sind nicht zugänglich. Der äußere Kreis gibt den minimalen Netzebenenabstand $2d/\lambda$ wieder, der für eine bestimmte Röntgenwellenlänge erreicht werden kann, wenn in der Bragg-Bedingung $\sin \theta = 1$ ist. Die inneren Bereiche sind unzugänglich, da apparativ der Einfallswinkel ω nicht kleiner als 0° werden kann.

Aufbau des Diffraktometers

Ein Diffraktometer besteht aus einem Goniometer, in dessen Zentrum sich die Probe befindet, einer Röntgenquelle und einem Detektor, die sich beide auf dem Goniometerkreis befinden (Abbildung 2.10). Die Röntgenröhre steht fest, die Probe dreht sich um eine Achse mit der Winkelgeschwindigkeit ω und der Detektor auf einem zweiten Kreis mit der Geschwindigkeit 2ω (ω - 2θ -Goniometer). Die Verkippung der Probe (χ) und die Drehung um die eigene Achse (ϕ) wird mit einer Viertelkreis-Euler-Wiege realisiert. Zusammen mit den drei linearen Bewegungen, mit denen die Probe auf dem Probestisch in x - und y -Richtung bewegt wird und verschiedene Höhen in z -Richtung ausgeglichen werden, ergeben sich sieben Freiheitsgrade.

Zwischen Röntgenröhre und Probe befindet sich ein Multilayer-Spiegel zur Parallel-

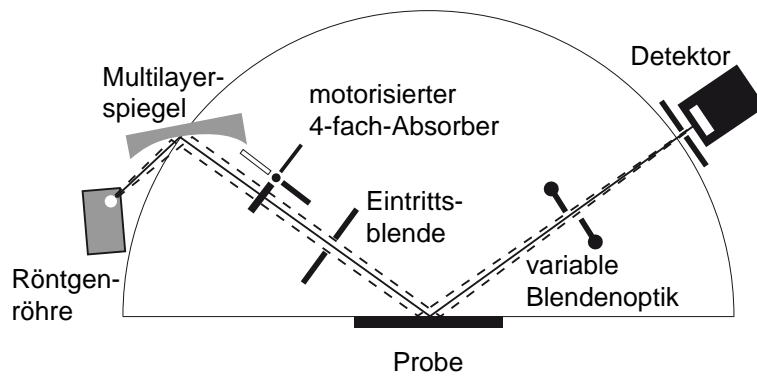


Abb. 2.10: Konfiguration eines Difraktometer-Systems für Röntgendifraktometrie. Für maximale Auflösung wird die röhrenseitige Eintrittsblende gegen einen Ge(022)-Vierfach-Monochromator und die detektorseitige Blendenoptik gegen einen Dreifach-Monochromator getauscht.

sierung und Monochromatisierung des Strahls und verschiedene Blenden zur Begrenzung der Strahlbreite. Ein automatischer Absorber schwächt, wenn nötig, die Primärstrahlintensität, so dass der Detektor im linearen Bereich arbeitet. Für Difraktometrie in Hochauflösung kann die Strahlbreite mit röhren- und detektorseitigen Monochromatoren weiter verringert werden.

Scan-Typen

Ein Difraktogramm wird aufgenommen, indem eine kristalline Probe im Zentrum eines Goniometerkreises im Röntgenstrahl um eine bestimmte Achse gedreht wird. Die gebeugte Röntgenintensität wird in Abhängigkeit vom Winkel detektiert. Obwohl sieben Freiheitsgrade zur Verfügung stehen, werden meistens nur zwei davon benutzt. Während x , y , z , ϕ und χ konstant gehalten werden, wird ein Scan entlang der 2θ und/oder ω -Achse durchgeführt. Alle anderen Achsen, werden für die Ausrichtung der Probe verwendet, die immer nach dem Einbau der Probe vorgenommen wird. Mit x und y wird eine Position auf der Probe definiert. Die Bewegung der einzelnen Scan-Typen ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Die gebräuchlichsten Scan-Typen sind im folgenden beschrieben.

$2\theta/\omega$ -Scan Der wichtigste XRD-Scan ist der $2\theta/\omega$ -Scan bzw. im symmetrischen Fall $2\theta/\theta$ -Scan. Wenn die zu untersuchenden Netzebenen parallel zur Oberfläche sind, müssen θ und ω identisch sein, um die Beugungsbedingung zu erfüllen. Für diesen Scan-Typ bewegen sich der 2θ -Arm des Detektors und die Probe gleichzeitig um die gleiche Achse. Allerdings ist die Winkelgeschwindigkeit des Detektor doppelt so hoch wie die der Probe. Wenn sich im reziproken Raum 2θ doppelt so schnell ändert wie ω , bewegt sich \vec{G} auf einer geraden Linie vom Ursprung weg (vgl. Abbildung 2.9). Durch diese Bewegung ändert sich der Beugungswinkel in der Gleichung (2.12) kontinuierlich, wodurch die Netzebenenabstände variiert werden. Somit eignet sich dieser Scan für die Phasenanalyse. Die Peak-Breite (Full Width at Half Maximum, FWHM) ist ein Maß für die Variation der Netzebenenabstände. Bei sehr geringen Schichtdicken tritt zusätzlich eine Verbreiterung von FWHM durch das limitierte Volumen im realen Raum auf (Scherrer-Verbreiterung [54]).

ω -Scan Der ω -Scan, auch „rocking curve“ genannt, eignet sich, um die Mosaikstruktur einer Probe zu untersuchen. Der Detektor steht bei dem Doppelten des Bragg-Winkels bei 2θ . Der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung ω auf der Probe wird linear um den Bragg-Winkel variiert. Sobald die Beugungsbedingung erfüllt ist, wird ein Signal detektiert. Die Mosaikstruktur ist ein Maß für die kristalline Qualität von epitaktischen Schichten. In einem idealen Kristall hängt die Peak-Breite nur von der Schichtdicke ab. In realen Kristallen, selbst in epitaktischen Schichten, führen eine Reihe von Defekten dazu, dass sich die Peak-Form verändert. Das aufgenommene Signal des ω -Scan zeigt Variationen in der Orientierung der Netzebenen parallel zur Oberfläche.

ϕ -Scan Bei diesem Scan wird mit ω , 2θ und eventuell χ eine asymmetrische Reflexion fest eingestellt und die Probe anschließend entlang der z -Achse um den Winkel ϕ rotiert. Je nach Zählichkeit Z der Drehachse werden alle $\phi = 2\pi/Z$ Signale von äquivalenten Reflexen detektiert. Beispielsweise ist für Si(111) die Reflexion (100) asymmetrisch. Beim ϕ -Scan werden im Abstand von 120° die äquivalenten Reflexe (100), (010) und (001) detektiert. Der Scan wird benutzt, um die in-plane-Orientierung einer epitaktischen Schicht relativ zum Substrat zu bestimmen. Dazu wird der ϕ -Scan einmal für einen Substratreflex und einmal für einen Schichtreflex durchgeführt. Hierbei ist wichtig, dass die Oberflächennormale der zu untersuchenden Netzebenen exakt entlang der ϕ -Rotationsachse verläuft, um die Beugungsbedingung nicht zu verlassen. Diese Bedingung ist im Allgemeinen nicht erfüllt, da der Wafer immer einen Fehlschnitt besitzt und die Oberflächennormale des Probenstückes nicht notwendigerweise mit der z -Achse zusammenfällt. Durch die Verwendung eines kippbaren Probenstückes werden zwei zusätzlichen Freiheitsgrade ζ und ξ gewonnen mit deren Hilfe sich die Probenverkipfung ausgleichen lässt. Außerdem lässt sich der Fehlschnitt des Substrats quantifizieren, wie in Anhang A.3 gezeigt.

Reciprocal Space Map (RSM) Eine Reciprocal Space Map ist die zweidimensionale Aufnahme eines Teils des reziproken Raumes. Die Aufnahme einer RSM erfolgt in der Regel in der Nähe eines bekannten reziproken Gitterpunktes des Substrats. In dieser Umgebung werden eine Vielzahl von $2\theta/\omega$ -Scans aufgenommen, wobei der Einfallswinkel ω , bei dem diese Diffraktogramme begonnen werden, schrittweise erhöht wird. Durch Kombination von Scans parallel zu den reziproken Achsen G_{\parallel} und G_{\perp} erhält man rechteckige RSMs. Aus der Lage der Schichtreflexe relativ zum Substrat lassen sich in-plane- und out-of-plane-Gitterkonstanten und daraus der Verspannungszustand der Schicht bestimmen. Die Ausdehnung der reziproken Gitterpunkte wird beeinflusst von Zusammensetzung, Mosaikstruktur, Korngrenzen und endlicher Dicke der Schicht [55]. Wenn Schicht und Substrat unterschiedlich zueinander orientiert sind oder unterschiedliche Gittertypen besitzen, liegen die intensiven Bragg-Peaks von Schicht und Substrat nicht unmittelbar nebeneinander und häufig nicht in der gleichen Beugungsebene. In diesem Fall kann man nicht mit dem Substrat als interne Referenz arbeiten, so dass man Verfahren zur Ermittlung der absoluten Gitterparameter anwenden muss [56].

2.4.3 Röntgenreflektometrie

Mit Hilfe der Röntgenreflektometrie (X-ray Reflectometry, XRR) lassen sich bei dünnen Schichten Informationen über die Schichtdicke, die Elektronendichte und die Oberflächen- bzw. Grenzflächenrauigkeiten zerstörungsfrei gewinnen. Dabei ist es unerheblich, ob die Schichten aus kristallinem oder amorphem Material bestehen. Das Verfahren ist sowohl auf Einzelschichten als auch auf Mehrschichtsysteme mit einer Gesamtschichtdicke von etwa 1-200 nm anwendbar. Dabei wird das Eindringvermögen von energiereicher Röntgenstrahlung und deren Totalreflexion an ebenen Oberflächen ausgenutzt.

Trifft Röntgenstrahlung unter sehr flachem Winkel auf Materie, so tritt Totalreflexion auf. Dieses Phänomen wurde 1923 von A.H. COMPTON erstmals beschrieben [57]. Im Jahre 1931 veröffentlichte H. KIESSIG eine Arbeit, in der er zeigte, dass im Fall von dünnen Schichten auf Substraten die reflektierte Röntgenstrahlung Oszillationen in der Intensität aufweist und die Abstände dieser Oszillationen von der Schichtdicke der verwendeten Filme abhängen [58]. Die Reflexion der Röntgenstrahlung beschrieb er mit den aus der Optik bekannten FRESNEL'schen Gleichungen. In den 1950er Jahren entwickelte L.G. PARRATT eine detaillierte Methode für die Analyse von Mehrschichtsystemen mit Röntgenstrahlung [59]. Obwohl Röntgenreflektometrie ein lange bekanntes Verfahren ist, wurde es bis zu den 1980er Jahren nur wenig genutzt. Heute zählt es zu den Standardverfahren der Dünnschichtanalyse.

Formal lässt sich die Röntgenreflektometrie als Spezialfall der Röntgenbeugung im (000)-Ursprung ansehen. In der Literatur wird XRR allerdings traditionell in der Sprache der Optik beschrieben [59]. Dazu wird ein Brechungsindex definiert,

$$n(\lambda) = 1 - \delta - i\beta. \quad (2.33)$$

Der Brechungsindex für monochromatische Röntgenstrahlung ist für alle Materialien wenig kleiner als eins. Die Dispersion δ und die Absorption β liegen in der Größenordnung 10^{-5} bzw. 10^{-6} . Für monoatomare Materialien berechnen sich die Größen entsprechend

$$\delta(\lambda) = \frac{N_{\text{av}} r_0}{2\pi} \lambda^2 \frac{\rho}{M} (Z + f') \quad (2.34)$$

$$\beta(\lambda) = \frac{N_{\text{av}} r_0}{2\pi} \lambda^2 \frac{\rho}{M} (Z + f'') = \frac{\mu(\lambda)}{4\pi} \lambda. \quad (2.35)$$

Darin sind N_{av} die Avogadrozahl, r_0 der Bohrsche Radius, ρ die Massendichte, M die molare Masse, Z die Ordnungszahl, μ der lineare Photoabsorptionskoeffizient und f' und f'' Dispersions- bzw. Absorptionskorrekturen des Real- und Imaginärteils des Atomstreu-faktors.

Für den reflektierten spekularen Strahl ist der Einfallswinkel gleich dem Reflexionswinkel ($\theta_e = \theta_r$). Der Strahl, der ins Material eindringt, wird, da $n < 1$ ist, wie beim Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium vom Lot weggebrochen und es gilt nach dem SNELL'schen Gesetz (Abbildung 2.11a)

$$\frac{\cos \theta_e}{\cos \theta_t} = \frac{|\vec{k}_t|}{|\vec{k}_e|} = \frac{n}{n_0}. \quad (2.36)$$

Für einen bestimmten Einfallswinkel wird θ_t gleich null. Unterhalb dieses Winkels findet Totalreflexion statt. Mit dem Brechungsindex des Vakuums $n_0 = 1$, bekanntem δ ($\beta = 0$)

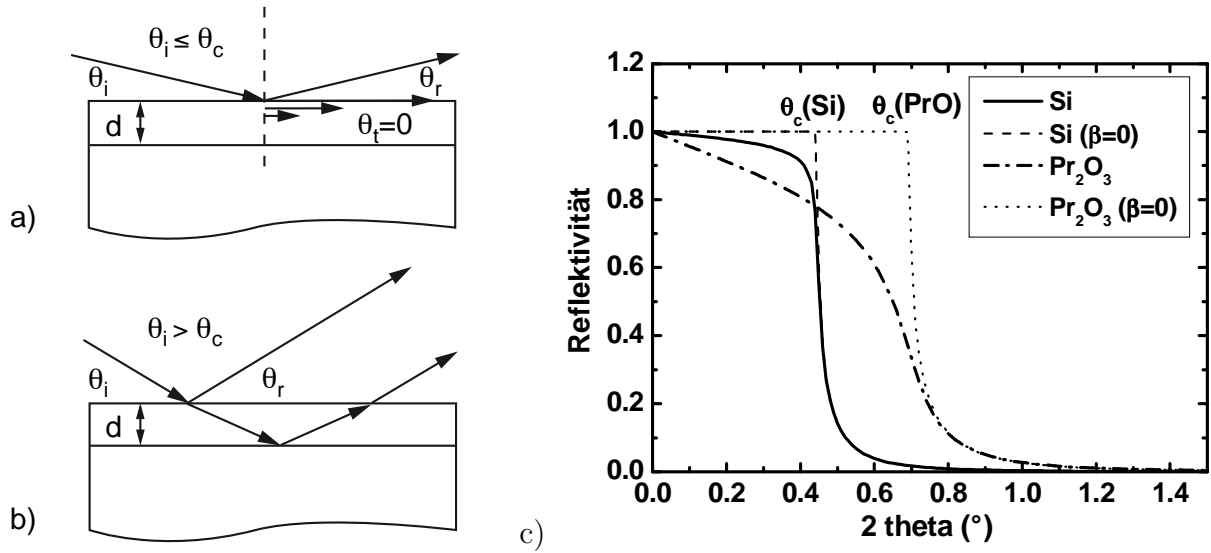


Abb. 2.11: Strahlenverlauf für Totalreflexion (a) und Röntgeninterferenz an dünnen Schichten (b). Reflektivität in Abhängigkeit des Einfallswinkels ($2\theta_e = 2\text{theta}$). Die Dispersionen für Silizium und Pr_2O_3 sind $\delta_{\text{Si}} = 7,58 \cdot 10^{-6}$ bzw. $\delta_{\text{PrO}} = 1,84 \cdot 10^{-5}$ (c).

und der Näherung in 2.37 erhält man aus Gleichung (2.36) den kritischen Winkel äußerer Totalreflexion θ_c

$$1 - \delta = \cos \theta_c \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2} \quad (2.37)$$

$$\theta_c = \sqrt{2\delta}. \quad (2.38)$$

Die Reflexion der Röntgenstrahlung wird mit den FRESNEL'schen Gleichungen beschrieben. Für Polarisation senkrecht zur Oberfläche und $\theta_e \gg 1$ erhält man für die Fresnel-Koeffizienten

$$r_s = \frac{E_r}{E} \cong \frac{\theta_e - \sqrt{\theta_e^2 - 2\delta - 2i\beta}}{\theta_e + \sqrt{\theta_e^2 - 2\delta - 2i\beta}} \quad (2.39)$$

$$t_s = \frac{E_t}{E} \cong \frac{2\theta_e}{\theta_e + \sqrt{\theta_e^2 - 2\delta - 2i\beta}}. \quad (2.40)$$

Transmission T und Reflektivität R sind definiert als

$$T = \frac{|E_t|^2}{|E|^2} \quad \text{und} \quad R = \frac{|E_r|^2}{|E|^2}. \quad (2.41)$$

In Abbildung 2.11b ist die Reflektivität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ_e aufgetragen. Bei Vernachlässigung der Absorption ($\beta = 0$) ist die Oberfläche für $\theta_e < \theta_c$ ein idealer Spiegel. Mit zunehmender Absorption verringert sich die Reflektivität und der kritische Winkel kann schwerer abgelesen werden. Materialien mit hoher Elektronendichte besitzen eine größere Dispersion und weisen entsprechend Gleichung (2.38) einen größeren Winkel der Totalreflexion auf.

Der Transmissionsanteil des Strahls läuft für $\theta_e < \theta_c$ als abklingende Welle tangential zur Oberfläche (Abbildung 2.11a). Das elektrische Feld nimmt zum Inneren der Schicht hin exponentiell ab, selbst wenn man annimmt, dass keine Absorption auftreten würde.

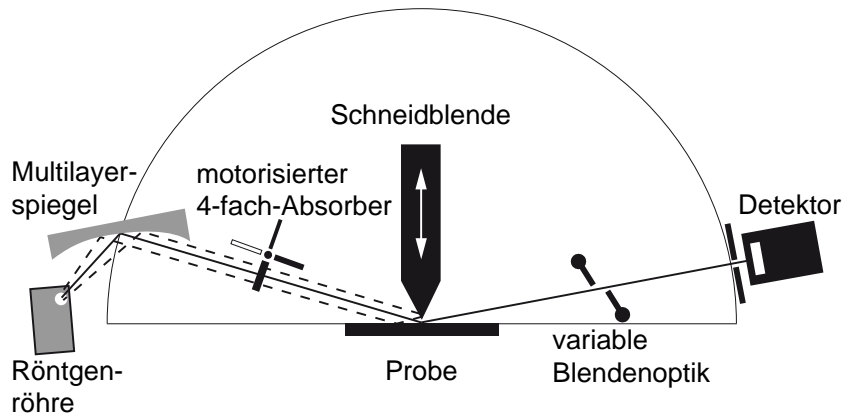


Abb. 2.12: Konfiguration eines Röntgendiffraktometers für Röntgenreflektometrie.

Die Eindringtiefe ist eine Funktion der Elektronendichte und liegt in der Größenordnung von einigen nm. Somit ist XRR per se eine oberflächensensitive Methode. Wird $\theta_e \gg \theta_c$, ist die Eindringtiefe z_0 durch die Photoabsorption μ des Materials bestimmt

$$z_0 = \left(\frac{2}{\mu} \right) \sin \theta_e. \quad (2.42)$$

Für die Aufnahme eines Reflexionsdiagramms wird der reflektierte spekulare Röntgenstrahl als Funktion des Einfallswinkels θ_e aufgenommen. Der für XRR interessante Winkelbereich ist $\theta_e = 0 \dots 5^\circ$.

Die Messung erfolgt an einem Röntgendiffraktometer mit einer Konfiguration, wie in Abbildung 2.12 dargestellt. Wesentlicher Unterschied zu XRD (vgl. Abbildung 2.10) ist die Verwendung einer Schneidblende mit Mikrometerschraube und Messuhr, mit der sich über dem Goniometerursprung ein definierter Spalt einstellen lässt. Dadurch wird zum einen die Intensität des beim Nulldurchgang auf den Detektor fallenden Direktstrahls verringert. Zum anderen kann die dem XRR-Verfahren inhärente, starke Variation der analysierten Probenoberfläche bei sehr kleinen Einfallswinkeln verringert werden, wodurch lokalisierte Messungen z.B. für die Aufnahme von Wafer-Maps erst möglich werden. In Tabelle 2.1 ist die analysierte Fläche A_s für eine Röntgenquelle mit Strichfokus und einer Strahlausdehnung von $0,8 \times 20 \text{ mm}^2$ für verschiedene Spaltbreiten entsprechend

$$A_s = \frac{2d_y d_z}{\tan \theta_e} \quad (2.43)$$

berechnet. Dabei steht d_y für die Strahlausdehnung in y-Richtung (20 mm), d_z für die Spaltbreite und θ_e für den Einfalls- bzw. Reflexionswinkel. Ohne Schneidblende würde

Tabelle 2.1: Mit XRR analysierte Probenoberfläche für verschiedene Schneidblendenspalte.

Winkel $2\theta_e$ ($^\circ$)	Fläche A_s bei Schneidblende (cm^2)			
	ohne ($800 \mu\text{m}$)	$50 \mu\text{m}$	$20 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$
0,5	73,3	4,6	1,8	0,9
1	36,7	2,3	0,9	0,5
2	18,3	1,1	0,5	0,2
5	7,3	0,5	0,2	0,1

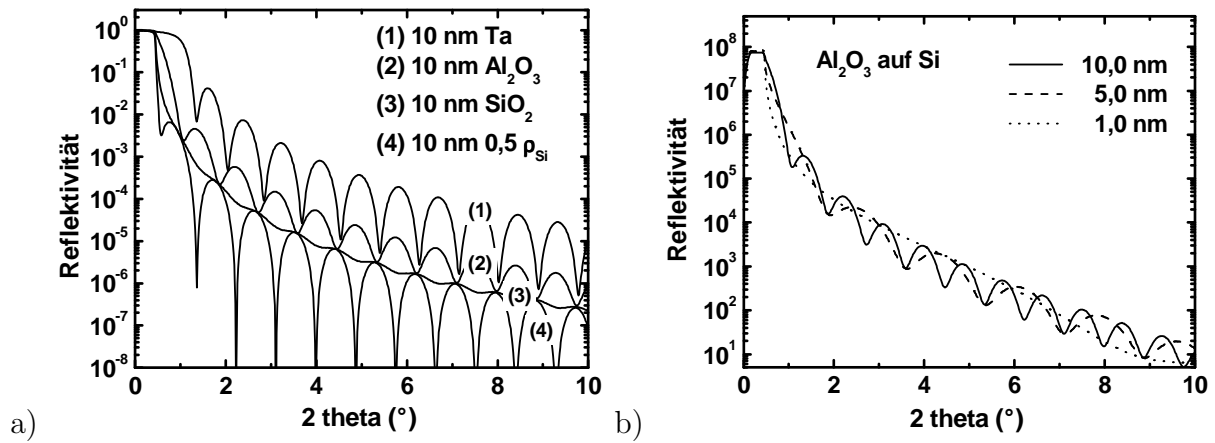


Abb. 2.13: Simulierte Reflexionsdiagramme für verschiedene Materialien mit gleicher Schichtdicke (a) und ein Material mit verschiedenen Schichtdicken (b).

für $2\theta_e < 2^\circ$ ein 100 mm-Wafer auf der gesamten Länge bestrahlt, was mehreren cm^2 entspricht und bei lateral inhomogenen Probenoberflächen (z.B. aufgedampfte Metall-elektroden für elektrische Messungen) zu Messartefakten im Bereich der Totalreflexion und den ersten Oszillationen führt. Bei einer typischen Spaltbreite von $20\text{-}50 \mu\text{m}$ beträgt die analysierte Fläche nur $0,1 \text{ cm}^2$ und ändert sich in Abhängigkeit von θ kaum.

Die Parameter Schichtdicke, Dichte und Rauigkeit erhält man für alle Schichten eines Einzel- oder Mehrschichtsystems aus der Anpassung einer Simulation an das gemessene Reflexionsdiagramm mit geeigneter Software [60]. Der Simulation liegt das erwartete Schichtmodell zugrunde, das üblicherweise aus Substrat und einer oder mehreren Schichten besteht. Bei Röntgenreflektometrie handelt es sich somit, ähnlich der Ellipsometrie, um ein indirektes Verfahren zur Schichtdickenbestimmung.

In Abbildung 2.13a sind die Simulationen der Reflexionsdiagramme von unterschiedlichen Materialien auf Silizium dargestellt. Die Schichtdicke ist für alle Materialien 10 nm, die Rauigkeit an der Oberfläche jeweils 0,5 nm und zum Substrat 0,2 nm. Im Diagramm lassen sich unterschiedliche Bereiche unterscheiden. Das Plateau bei kleinen Winkeln ($2\theta < 1^\circ$) ist der Bereich der Totalreflexion. Der kritische Winkel der Totalreflexion θ_c verschiebt sich mit zunehmender Dispersion des Schichtmaterials zu größeren Winkeln. Oberhalb von θ_c nimmt die Intensität des reflektierten Röntgenstrahls stark ab. Ein Teil des Röntgenstrahls dringt in die Schicht ein und kann nun an der Grenzfläche Schicht/Substrat ebenfalls reflektiert werden und mit dem Teilstrahl von der Grenzfläche Schicht/Luft interferieren. Je nach Phasenunterschied treten Minima und Maxima auf, so genannte Oszillationen („Kiessig fringes“). Die Amplitude der Oszillationen ist vom *Unterschied* im Brechungsindex zwischen Schicht und Substrat abhängig. Der Brechungsindex von SiO_2 unterscheidet sich nur wenig vom dem des Si-Substrats, was zu sehr schwachen Oszillationen führt. Die Schichtdicke d lässt sich aus dem Abstand der Oszillationsmaxima bestimmen [61]

$$d = \frac{\lambda(m - n)}{2(\sin(\theta_m) - \sin(\theta_n))}, \quad (2.44)$$

wo θ_m und θ_n die Positionen des m-ten und n-ten Maximum (in rad) beschreiben. Für kleine Winkel ist $\sin(\theta_e) \approx \theta_e$, somit kann für zwei benachbarte Maxima mit folgender

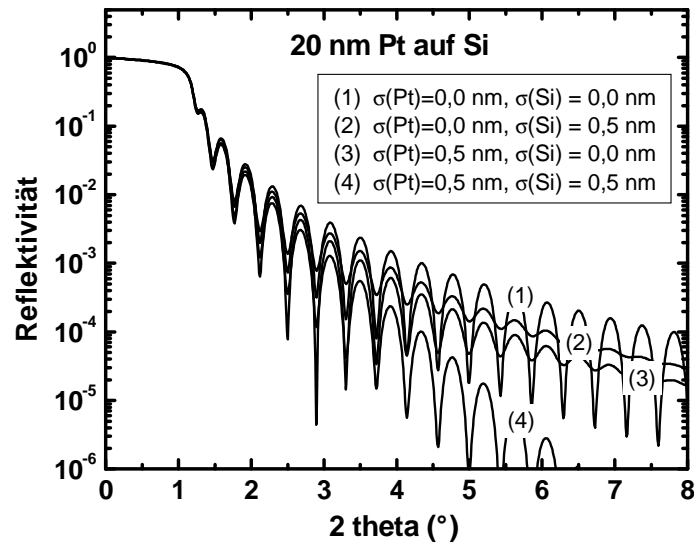


Abb. 2.14: Simulierte Reflexionsdiagramme für 20 nm Pt auf Si mit unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten ($\sigma(\text{Pt})$) und Grenzflächenrauigkeiten ($\sigma(\text{Si})$).

Näherung gearbeitet werden:

$$d = \frac{\lambda}{(2\theta_m - 2\theta_n)}. \quad (2.45)$$

Die Röntgenreflektometrie kann auch Aussagen über die Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeit liefern. Die mikroskopische Rauigkeit führt zu einer diffusen Streuung, die die Intensität des reflektierten Strahl verringert. Das gebräuchlichste Modell zur Beschreibung der mikroskopischen Oberflächenrauigkeit stammt von L. NÉVOT und P. CROCE [62]. Darin wird die Rauigkeit mit einer Gauss-förmigen Verteilung von Schichtdickenschwankungen modelliert. Simulationsprogramme korrigieren die Fresnel-Koeffizienten in Gleichung (2.39) mit einem Faktor

$$r_s^{\text{rau}} = r_s F_s(\theta). \quad (2.46)$$

Der Faktor F berücksichtigt die ungleichmäßige Verteilung der Massedichte im Bereich der Grenzfläche und die damit verbundene Ortsabhängigkeit des Brechungsindex [63].

Abbildung 2.14 zeigt die Simulation einer 20 nm dicken Pt-Schicht auf Si. Die Rauigkeiten der Pt-Oberfläche und der Pt/Si-Grenzfläche werden variiert. Mit zunehmender Rauigkeit von Oberfläche und Grenzfläche nimmt die Intensität der Oszillationen ab. XRR kann bis zu einer Rauigkeit von maximal 2-3 nm sinnvoll durchgeführt werden.

Die Grenzfläche kann auch einen Dichtegradienten aufweisen, der z.B durch Interdiffusion entsteht. Dabei ändert sich der Brechungsindex senkrecht zur Oberfläche gleichmäßig. Im allgemeinen führen sowohl raue als auch gradierte Grenzflächen dazu, dass sich der Reflexionskoeffizient mit zunehmendem Einfallswinkel verringert. Nur die mikroskopische Rauigkeit führt zu diffuser Streuung, so dass sich über die Messung der Intensität der diffusen Streuung zwischen rauer und gradierter Grenzfläche unterscheiden lässt.

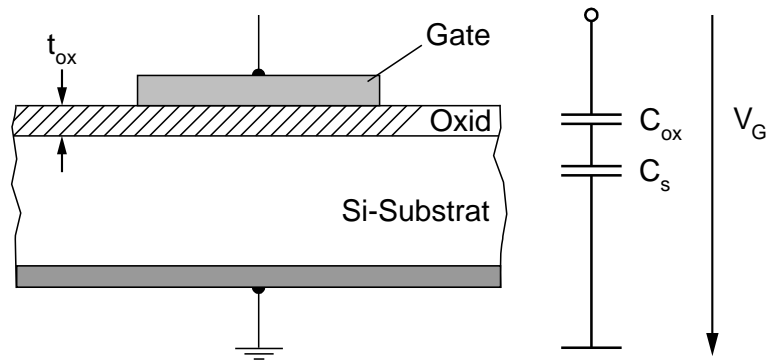


Abb. 2.15: MIS-Struktur bestehend aus folgender Schichtfolge: Metall-Gate-Elektrode, Isolator (High- K -Oxid), Si-Substrat (p- oder n-Si). Eine zweite Metallschicht bildet den Rückseitenkontakt.

2.5 Methoden zur elektrischen Charakterisierung von MIS-Strukturen

Kapazität-Spannungs-Messungen (CV) und Strom-Spannungs-Messungen (IV) gehören seit vielen Jahren zu den Standardmethoden bei der Charakterisierung von MIS-Kondensatoren und -transistoren. Aus CV-Kurven lässt sich zerstörungsfrei und mit vergleichsweise geringem experimentellen Aufwand sehr genau die Dielektrikumstärke bestimmen. Verschiedene elektrische Parameter wie Flachbandspannung, Grenzflächenzustandsdichte und Oxidladungen lassen sich ebenfalls aus den CV-Messungen extrahieren und erlauben eine schnelle Rückmeldung zur Fertigung. IV-Messungen ermöglichen unter anderem die Bestimmung der Art des Leckstrommechanismus im Isolator und das Durchbruchverhalten, was Rückschlüsse auf die Lebensdauer des Bauelements zulässt.

Grundlagen von MIS-Kondensatoren

Der MIS-Kondensator ist eine Teilstruktur des Schichtstapels, der zur Realisierung von Feldeffekttransistoren (MISFET) verwendet wird. Er besteht aus einer metallischen Elektrode, einem Isolator und dem Halbleitersubstrat (Abbildung 2.15). Handelt es sich beim Isolator um SiO_2 , spricht man auch von MOS-Kondensatoren oder MOS-Strukturen. MIS-Strukturen eignen sich als Teststrukturen zur Oxidcharakterisierung, da sie mit vergleichsweise wenigen Prozessschritten hergestellt werden können und mittels Kapazität-Spannungs-Messungen (CV) oder Strom-Spannungs-Messungen (IV) wichtige Kenngrößen zum Schaltverhalten liefern.

Die Materialien, die die MIS-Struktur bilden, besitzen jeweils eine charakteristische Struktur der Energiebänder. In Abbildung 2.16 ist das Banddiagramm für eine MIS-Struktur auf einem p-Typ-Halbleiter im Flachbandzustand dargestellt [64]. In der Abbildung bezeichnen $E_{F,m}$ die Fermi-Energie des Metalls, $E_{F,s}$ und E_i die Fermi-Energie bzw. intrinsische Fermi-Energie des Halbleiters, E_c und E_v die Energien von Leitungs- bzw. Valenzbandkante des Halbleiters, q entspricht der Elementarladung, $q\phi_m$ steht für die Austrittsarbeit des Metalls, $q\phi_B$ für die Energiebarriere zwischen Metall und Oxid, $q\phi_F$ für die Energiedifferenz zwischen Fermi-Energie und der intrinsischen Fermi-Energie im Volumen des Halbleiters und $q\chi$ bzw. $q\chi_{\text{ox}}$ für die Elektronenaffinitäten von Halbleiter bzw. Oxid.

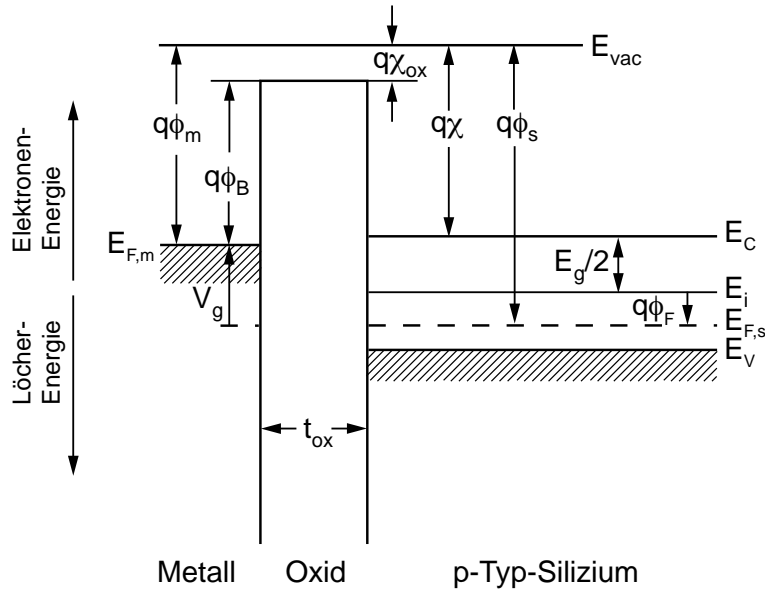


Abb. 2.16: Energiebanddiagramme einer MIS-Struktur mit p-dotiertem Substrat und Metall-Gate-Elektrode im Flachbandfall.

Flachbandzustand heißt, dass im Si-Substrat keine Verbiegung der Energiebänder stattfindet und der Potentialabfall über den Isolator null ist. Um diesen Zustand zu erreichen, muss eine äußere Spannung an die Gate-Elektrode angelegt werden, die Flachbandspannung ($V_g = V_{fb}$). Verursacht wird V_{fb} durch die Austrittsarbeitsdifferenz $q\phi_{ms}$ zwischen metallischer Gate-Elektrode und dem Si-Substrat, die sich mit

$$q\phi_{ms} = q(\phi_m - \phi_s) = q\phi_m - \left(q\chi + \frac{E_g}{2} + q\phi_F \right) \quad (2.47)$$

berechnet lässt. Durch Anlegen einer negativen Spannung ($V_g < V_{fb}$) werden an der Oberfläche des p-Typ-Siliziums Majoritätsladungsträger (Löcher) akkumuliert (Abbildung 2.17a). Befindet sich E_v oberhalb von $E_{F,s}$ spricht man von starker Akkumulation. Bei Erhöhung der Gate-Spannung ($V_g > V_{fb}$) biegen sich die Bänder nach unten, so dass an der Substratoberfläche eine Verarmung von Löchern stattfindet. Wenn die Bandverbiegung so stark ist, dass die Fermi-Energie $E_{F,s}$ die intrinsische Fermi-Energie E_i übersteigt, so befinden sich an der Oberfläche mehr Elektronen (hier Minoritätsladungsträger) als Löcher (hier Majoritätsladungsträger). Diesen Fall nennt man Inversion. Das Fermi-Potential ϕ_F kann mit dem Oberflächen-Fermi-Potential ϕ_o , dass die Differenz zwischen Quasi-Fermi-Energie und intrinsischem Niveau an der Si-Oberfläche angibt, über

$$\phi_F = \phi_s + \phi_o \quad (2.48)$$

mit dem Oberflächenpotential ϕ_s in Beziehung gesetzt werden. Wird die Bandverbiegung ϕ_s mehr als doppelt so groß wie das Fermi-Potential ϕ_F , so steigt die Elektronenkonzentration exponentiell mit der Bandverbiegung an. Man spricht von starker Inversion, bei der die Elektronendichte linear von der Gate-Spannung abhängt. Die Ladungsträgerdichten für Elektronen (n) und Löcher (p) an der Si-Oberfläche lassen sich berechnen durch

$$n = n_i \exp(q(\phi_s - \phi_F/kT)) \quad (2.49)$$

$$p = n_i \exp(q(\phi_F - \phi_s/kT)), \quad (2.50)$$

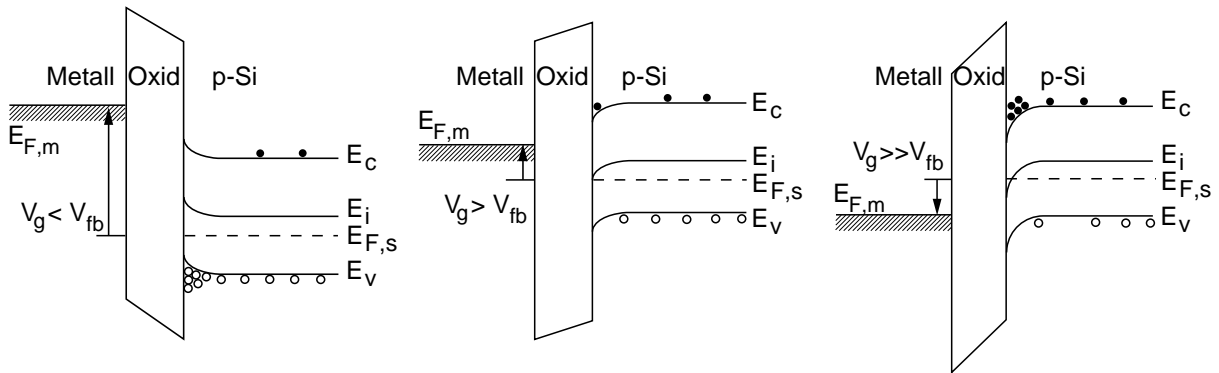


Abb. 2.17: Energiebanddiagramme einer MIS-Struktur mit p-dotiertem Substrat und Metall-Gate-Elektrode. Die Gate-Spannung wird in Richtung positiver Polarität sukzessive erhöht, so dass sich die Oberfläche des Si-Substrats in Akkumulation (a), Verarmung (b) und Inversion (c) befindet.

wobei n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte in Si ist.

In den Banddiagrammen wird die Energie der Elektronen nach oben, die Energie der Löcher nach unten gezählt. Aus dieser Definition ergeben sich die Vorzeichen der restlichen Größen. Die in Abbildung 2.17c gezeigte Verbiegung der Bänder nach unten entspricht einem positiven Wert der Bandverbiegung ϕ_s . Die Werte von V_g , Oxidspannung V_{ox} sowie ϕ_F sind positiv, wohingegen ϕ_o negativ ist.

Klassifizierung von Ladungen und Haftstellen im Oxid

Die Klassifizierung von Ladungen wurde 1980 anhand von thermisch oxidiertem Silizium vorgenommen [65]. Die Terminologie unterscheidet die Ladungen in Bezug auf ihren Ursprung und ihre Position im Oxid. Die unterschiedlichen Oxidladungen sind in Abbildung 2.18 schematisch dargestellt.

Im Bereich des Übergangs zwischen Si und SiO_2 befinden sich feste positive Oxidladungen (Q_f), die in der siliziumreichen Übergangsschicht in Form von ionisierten Si-Atomen vorliegen. Weiterhin können bewegliche positive Alkali-Ionen (Q_m) wie Li^+ , K^+ oder Na^+ im Oxid vorhanden sein. Direkt am Übergang vom Si-Substrat sind Grenzflächenladungen (Q_{it}) in Grenzflächenzuständen vorhanden, die entweder geladen oder neutral sein können. Die Ursache der Grenzflächenladungen sind struktureller Art. Sie können bei der Oxidation entstehen, oder durch Strahlung, hohe Stromdichten oder Metallverunreinigungen im Bereich der Grenzfläche hervorgerufen werden. Die letzte Gruppe sind in Haftstellen eingefangene Oxidladungen (Q_{ot}). Die Haftstellen, die diese Ladungen einfangen, entstehen hauptsächlich durch Sauerstofffehlstellen und können im gesamten Volumen des Oxids verteilt sein.

Trotz physikalischer und herstellungsbedingter Unterschiede, ist es üblich, diese Klassifizierung der Ladungen auch auf alternative Dielektrika (High- K -Dielektrika) zu übertragen. Problematisch in High- K -Oxiden sind vor allem die in Grenzflächenzuständen befindlichen Grenzflächenladungen Q_{it} und die eingefangenen Ladungen Q_{ot} , die im Folgenden näher betrachtet werden sollen. Die festen Ladungen verändern zwar die Einsatzspannung von MISFETs permanent, tragen aber nicht zu einem erhöhten Leckstrom durch das Oxid bei. Bewegliche Ladungen mobiler Alkali-Ionen kommen in Bauelementen aktu-

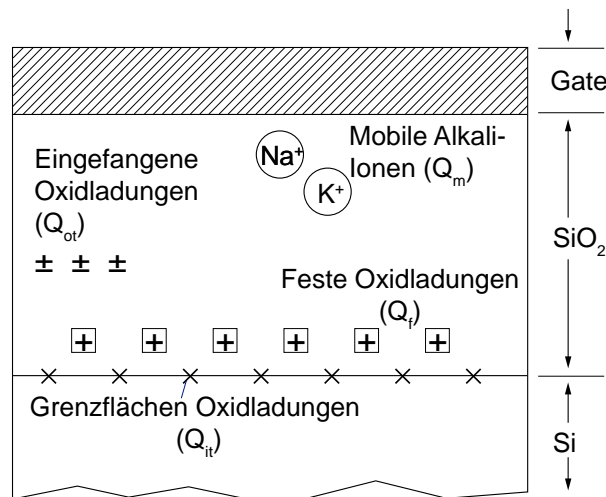


Abb. 2.18: Bezeichnung der im Oxid vorkommendem Oxidladungen (nach [65])

eller Technologie-Generationen normalerweise nicht mehr vor.

Grenzflächenzustände

Grenzflächenzustände existieren sowohl an der Phasengrenze zwischen dem Si-Substrat und dem Oxid als auch an der Grenzfläche zwischen Oxid und Gate-Elektrode. Die Grenzflächenzustände auf der Gate-Seite sind messtechnisch sehr schlecht zugänglich, weswegen mit Grenzflächenzuständen (D_{it}) im allgemeinen die Zustände an der Grenzfläche zum Substrat gemeint sind.

Aus atomarer Sicht sind Grenzflächenzustände Defekte im Übergangsbereich vom Si zum Oxid. Der Übergangsbereich erstreckt sich über etwa zwei Atomlagen. Die Grenzflächenzustandsdichte ist abhängig von der Anzahl der an der Substratoberfläche befindlichen Bindungspartner. Diese wird zum einen durch die Kristallorientierung des Substrats bestimmt, im Fall von epitaktischen Oxiden jedoch auch durch die Gitterfehlpassung. Die strukturellen Defekte, meist fehlende Bindungspartner der Si-Atome („dangling bonds“), bewirken, dass Elektronen oder Löcher eingefangen bzw. abgegeben werden können. Durch ihre paramagnetische Natur sind Dangling-Bond-Defekte mit Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) zugänglich [66]. So genannte P_b -Zentren entsprechen trivalent gebundenem Silizium $Si_3 \equiv Si \cdot$ und sind der häufigste Defekt an der Si(111)-Oberfläche. An der komplexeren Grenzfläche Si(100)/SiO₂ lassen sich die ESR-aktiven Defekte P_{b0} und P_{b1} unterscheiden [67]. Nach einer Standardoxidation von Si bei 800-960 °C liegt die Flächendichte dieser Defekte bei etwa $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Die gleichen Defekte finden sich auch an der Grenzfläche Al₂O₃/Si, ZrO₂/Si und HfO₂/Si [68, 69]. Allerdings stehen diese Grenzflächen wegen der Atomlagenabscheidung (ALD) bei niedrigen Temperaturen unter zusätzlichem Stress, wodurch klare P_{b0} - und P_{b1} -Signale erst nach einer Temperung über 650 °C detektiert werden [70].

Ein Grund, wieso die Halbleiterindustrie so lange wie möglich an SiO₂ als Gate-Dielektrikum festhält, ist die sehr geringe Grenzflächenzustandsdichte zwischen SiO₂ und Si (Bereich $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Das geringe D_{it} wird hauptsächlich durch eine Temperung in Formiergas (N₂ + 10 % H₂) bei geringen Temperaturen (400-500 °C) erzielt. Die Dangling-Bond-Defekte werden mit Wasserstoff abgesättigt und elektrisch deaktiviert. In High-*K*-

Dielektrika versucht man durch Temperungen in H oder O-haltigen Atmosphären die Defekte an der Grenzfläche zu Si zu passivieren. Allerdings scheint nur eine SiO₂/Si-Grenzfläche und damit die Bildung einer SiO₂-Zwischenschicht die für Bauelemente nötige geringe Grenzflächenzustandsdichte zu liefern. Dies kompromittiert den Vorteil der hohen dielektrischen Konstante und begrenzt das minimal erreichbare EOT.

Volumenzustände

Sauerstofffehlstellen (vacancies) und Sauerstoffzwischengitteratome (interstitials) sind in den High-*K*-Oxiden wie HfO₂ und ZrO₂ die am häufigsten auftretenden intrinsischen Defekte bezüglich ihrer Bildungsenthalpie [71]. Die Bildung von Defekten im Metalluntergitter würde mehr Energie benötigen. Die Defekte erzeugen Energie-Niveaus in der Bandlücke der Oxide und können dort ein oder mehrere Elektronen oder Löcher einfangen. Die Energie variiert in Abhängigkeit von der Art des Defekts und der Anzahl eingefangener Ladungen.

Verlässt unter reduzierenden Bedingungen ein Sauerstoffatom das Gitter, hinterlässt es eine positiv geladene Vakanz V_O²⁺ mit einer Energie von etwa 0,6 eV unterhalb des Leitungsbandes von HfO₂ [72]. Durch Aufnahme von ein bzw. zwei Elektronen wird die Ladung auf +1 reduziert bzw. neutralisiert. Die Energie verringert sich und liegt etwa 1,3 bzw. 2 eV vom Leitungsband des Oxids entfernt. Die Volumenzustände V⁺ wurden experimentell mit ESR nachgewiesen [73]. Strukturell lassen sich die energetischen Veränderungen durch Relaxation der Metallionen in der Nachbarschaft des Defekts erklären. SE-Oxide wie La₂O₃ und Lu₂O₃ zeigen ähnliches Verhalten [71].

Sauerstoffzwischengitteratome bilden mit den Ionen des Sauerstoffuntergitters Defekte, die zu π -Zuständen führen, die entweder im Valenzband oder in der Nähe der Valenzbandkante liegen. Je nachdem wie viele Elektronen vom isolierten I²⁻-Zwischengitteratom abgeben bzw. Löcher aufgenommen werden, unterscheidet man die Defekte I_O⁻, I_O und I_O⁺. Bei I_O⁻ ist der interstitielle Sauerstoff leicht an die O-Ionen gebunden. Wird ein weiteres Elektron entfernt, bildet sich ein neutraler Defekt in Form eines Peroxid-Ions O₂²⁻. Die Aufnahme eines weiteren Lochs ergibt ein Superoxy-Radikal O⁺.

Neben den beschriebenen Defekten können im Oxid Verunreinigungen wie eindiffundiertes Si oder H₂O Ursache für Ladungen sein. Si bildet als Zwischengitteratom positive I_{Si}⁺-Defekte. H₂O hinterlässt nach Dissoziation negative OH⁻-Ionen, wenn die H⁺-Ionen durch konkurrierende Reaktionen verbraucht werden [74].

Leckstrommechanismen

Die Skalierung von Gate-Oxid-Schichten ist nach unten begrenzt, da bei sehr geringen Schichtdicken Tunnelleckströme exponentiell ansteigen. Für SiO₂ wird ein Anstieg des Leckstroms um etwa sieben Größenordnungen (10⁻⁶ auf 10 A/cm⁻²) bei einer Verringerung von $t_{\text{SiO}_2} = 3$ nm auf 1,5 nm berichtet [75]. Desweiteren hängt der Leckstrom von der Größe der Bandlücke des Dielektrikums und der Anordnung von Valenz- und Leitungsband bezüglich der Bänder des Halbleiters bzw. der Gate-Elektrode ab. Damit ergeben sich die in Abbildung 2.19 dargestellten Stromleitungsmechanismen. Das sind direktes Tunneln (DT) oder Fowler-Nordheim-Tunneln (FN) durch eine Energiebarriere, Schottky-Emission (SE) über die Barriere oder Poole-Frenkel-Leitung (PF) und defekt-assistiertes Tunnel (TAT) für hohe Defektdichten im Dielektrikum.

Tabelle 2.2: Leckstrommechanismen in Dielektrika (nach [64])

Prozess	Mathematische Beschreibung	Auftragung
Tunneln	$J \propto E^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}(q\phi_B)^{3/2}}{3q\hbar E}\right)$	$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) \propto \frac{1}{E}$
Schottky-Emission	$J = A^*T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\varepsilon})}{kT}\right)$	$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) \propto \sqrt{E}$
Poole-Frenkel	$J \propto E \exp\left(\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/\pi\varepsilon})}{kT}\right)$	$\ln\left(\frac{J}{E}\right) \propto \sqrt{E}$
Ohmisch	$J \propto E \exp\left(\frac{E_{ac}}{kT}\right)$	$\ln J \propto E$
Ionisch	$J \propto \frac{E}{T} \exp\left(\frac{E_{ai}}{kT}\right)$	$\ln J \propto \frac{E}{T}$
Raumladungsbegrenzt	$J = \frac{9\varepsilon\mu V^2}{8d^3}$	$J \propto V^2$

Jeder Leitungsmechanismus besitzt eine charakteristische Strom-Spannungs- und Temperaturabhängigkeit, wie in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Hierbei ist A^* die effektive Richardsonkonstante, ϕ_B die Barrierenhöhe, E die elektrische Feldstärke über dem Isolator, ε die dynamische Permittivität des Isolators, ϕ_T die Energie des Störstellenniveaus, m_0 die Elektronen-Ruhemasse und m^* die effektive Elektronenmasse im Isolator. Die Auswertung von Strom-Spannungs-Kennlinien wird durch normierte Auftragung erleichtert. Die jeweils angegebene Normierung führt bei grafischer Darstellung zu linearen Bereichen, wenn der entsprechende Mechanismus vorliegt. Eine eindeutige Zuordnung ist durch Extraktion von Parametern wie z.B. ε und Vergleiche mit Literaturangaben möglich. Messung bei unterschiedlichen Temperaturen erlauben darüber hinaus die Bestimmung von weiteren Parametern wie Barrierenhöhen und Störstellenniveaus aus Aktivierungsenergien.

Direktes Tunneln (DT) Beim direkten Tunneln handelt es sich um einen quantenmechanischen Effekt, wobei Ladungsträger die gesamte Barriere des Isolators durchdringen. Der Effekt tritt bei sehr dünnen Schichten auf ($t_{ox} < 4$ nm). Der Tunnelstrom ist in erster Näherung temperaturunabhängig. Die Stromdichte ist exponentiell von der elektrischen Feldstärke abhängig [64].

Fowler-Nordheim-Tunneln (FN) Bei dickeren Oxiden und hohen Gate-Spannungen ist Fowler-Nordheim-Tunneln der vorherrschende Mechanismus. Im Gegensatz zum direkten Tunneln müssen Ladungsträger nur einen kleineren Teil der Barriere durchqueren. Die effektive Barriere ist dreiecksförmig und die Tunneldistanz nimmt mit steigender Oxidfeldstärke ab. Der FN-Strom setzt ein, wenn die effektive Tunneldistanz etwa 5 nm be-

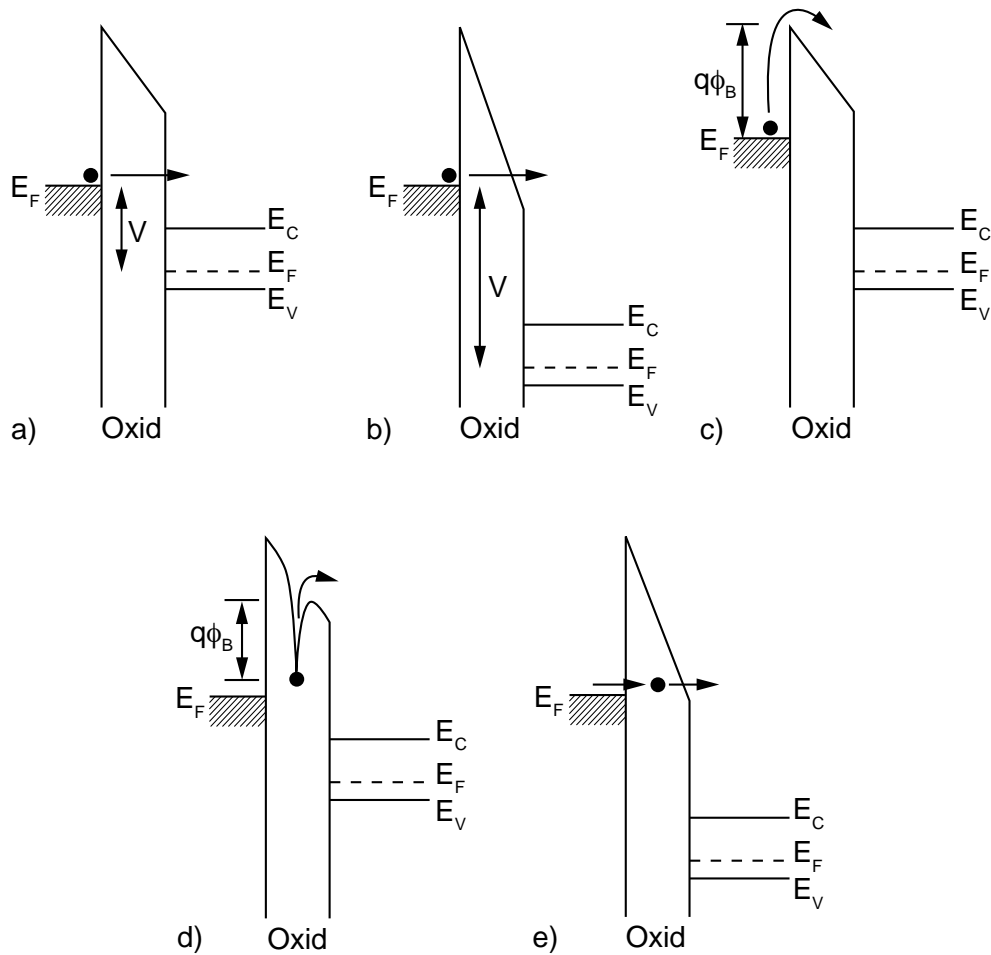


Abb. 2.19: Schematische Darstellung verschiedener Leckstrommechnismen in Dielektrika. Direktes Tunneln (a), Fowler-Nordheim-Tunneln (b), Schottky-Emission (c), Poole-Frenkel-Leitung (d), fehlstellenunterstütztes Tunneln (e).

trägt, d.h. einen Wert erreicht, bei dem direktes Tunnel bei einem entsprechend dünnen Dielektrikum möglich ist. Auch dieser Tunnelstrom ist in erster Näherung temperaturunabhängig [76, 77].

Schottky-Emission (SE) Bei der Schottky-Emission, häufig auch als thermische Emission bezeichnet, fließen Ladungsträger über eine Energiebarriere. Die Barriere wird durch ein angelegtes elektrische Feld zusätzlich erniedrigt. Schottky-Emission ist ein thermisch aktivierter Prozess mit exponentieller Temperaturabhängigkeit [78, 64].

Poole-Frenkel-Emission (PF) Die Poole-Frenkel-Emission, mitunter interner Schottky-Effekt genannt, ist ein vom elektrischen Feld unterstützter, thermisch aktivierter Prozess. Dabei werden Ladungsträger über Störstellen im Dielektrikum hinweg transportiert. Poole-Frenkel-Leitung zeigt ebenfalls eine exponentielle Temperaturabhängigkeit [79, 80].

Fehlstellen-unterstütztes Tunneln (TAT) Bei dickeren Oxiden sind auch unterhalb des FN-Bereichs Leckströme möglich, wenn im Oxidvolumen Fehlstellen (=Traps) existieren. Dabei wirken die Oxid-Traps als Zwischenposition zweier oder mehrerer aufeinanderfolgender Tunnelprozesse [81]. Die Distanzen liegen im Bereich < 4 nm, wo direktes Tunnel stattfinden kann. Die Situation ähnelt im Prinzip dem Poole-Frenkel-Leitungsmechanismus, mit dem Unterschied, dass bei PF-Leitung eine thermische Anregung der Ladungsträger erfolgt. Für raumladungsbegrenzte Ströme (=Space Charge Limited Conduction, SCLC) oder Fehlstellenleitung durch „hopping“ sei auf die umfangreiche Literatur verwiesen [82, 83].

2.5.1 Dynamische Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV)

Bei dynamischen CV-Messungen wird an die Gate-Elektrode eine Gleichspannung angelegt, die dann von einer Kleinsignalwechselfspannung mit einer Amplitude von 25 mV überlagert wird. Die Gleichspannung wird schrittweise über einen bestimmten Spannungsbereich variiert. Mit einem LCR-Meter (oder Impedanz-Messgerät) wird die Impedanz für jeden Spannungswert gemessen. Das geschieht entweder bei kleinen Frequenzen, wo das System im Gleichgewicht ist, oder bei hohen Frequenzen. Abbildung 2.20 zeigt das Verhalten der Kapazität bei kleinen Frequenzen (LF-CV-Kurve), bei hohen Frequenzen (HF-CV-Kurve) und in tiefer Verarmung (Deep Depletion).

Die Zeitkonstante der Majoritätsladungsträger in Akkumulation liegt bei etwa 10^{-12} s, so dass diese Ladungsträger den typischen Messfrequenzen zwischen 1 kHz und 1 MHz folgen können. In Inversion haben die Minoritätsladungsträger Generationszeiten von 0,01 s und 0,1 s und können der angelegten Wechselfspannung nicht mehr folgen, was zur HF-CV-Kurve führt.

LF-CV-Kurven erhält man bei Messfrequenzen von einigen Hertz. Hoch dotierte Substrate und schlechte Grenzflächen zwischen Oxid und Substrat erlauben eine Messung im kHz-Bereich. Die Generationszeit kann auch durch Bestrahlung mit Licht verringert werden, was allerdings dazu führt, dass der Spannungsabfall über dem Oxid beeinflusst und damit die CV-Kurve verändert wird.

Werden die Spannungsschritte schneller als 100 mV/s geändert, so wird kein Gleichgewicht erreicht und die CV-Kurve bleibt in der tiefen Verarmung [84].

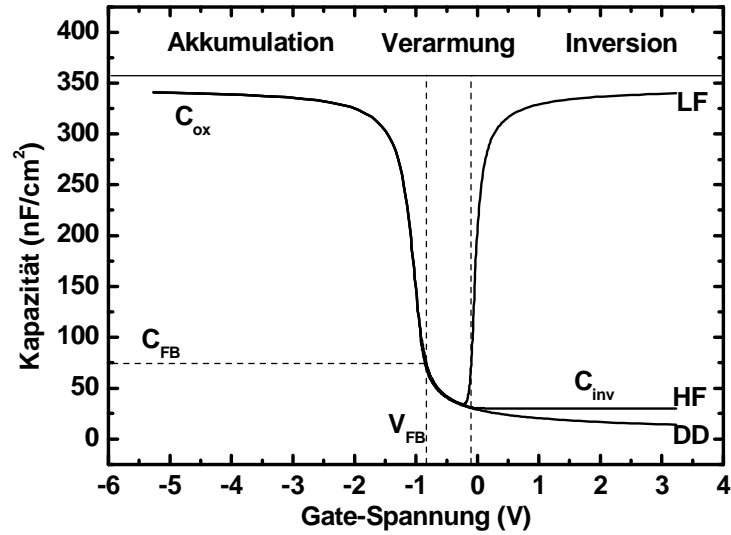


Abb. 2.20: CV-Kurve bei hoher Messfrequenz (HF), niedriger Messfrequenz (LF) und in tiefer Verarmung (deep depletion, DD). Eingezeichnet sind außerdem die Flachbandkapazität (C_{fb}), die Flachbandspannung (V_{fb}) und die Oxidkapazität in Akkumulation (C_{ox}) und Inversion (C_{inv}).

Das Ersatzschaltbild für einen MIS-Kondensator mit Leckströmen durch das Dielektrikum ist in Abbildung 2.21a gezeigt. C bezeichnet die Kapazität des Kondensators, $1/R_p = G_p$ den durch (Tunnel-) Leckströme verursachten Paralleleitwert des Bauelements und R_s den Serienwiderstand von Substrat und Gate. Der komplexe Widerstand eines solchen Kondensators ist gegeben durch

$$Z = R_s + \left(\frac{1}{R_p} + i\omega C \right)^{-1}. \quad (2.51)$$

Aus der Impedanzmessung mit dem LCR-Meter können aus Amplitude und Phase immer nur zwei dieser Parameter gleichzeitig ermittelt werden. Deswegen müssen für das zu untersuchende Bauelement unterschiedliche Ersatzschaltbilder angenommen werden. Das Serienschaltbild (Abbildung 2.21b) wird gewöhnlich bei Kondensatoren mit hoher Impedanz verwendet, das Parallelschaltbild (Abbildung 2.21c) bei geringer Impedanz. Manchmal ist es nicht möglich, das Ersatzschaltbild auf zwei Elemente zu reduzieren. MIS-Strukturen mit hohem Leckstrom erfordern hohe Messfrequenzen, wodurch der Serienwiderstand nicht mehr zu vernachlässigen ist. Durch die Aufnahme von zwei CV-Kurven bei unterschiedlichen Frequenzen können alle drei Elemente in Abbildung 2.21a berechnet werden [85, 86]. Die Herleitung des Verfahrens ist in Anhang A.2 zu finden.

Die Impedanz Z_s eines Serienschaltkreises und die Admittanz Y_p eines Parallelschaltkreises sind gegeben durch

$$Z_s = R'_s + \frac{1}{i\omega C'_s} \quad Y_p = G'_p + i\omega C'_p. \quad (2.52)$$

Der Strich ' symbolisiert Messwerte.

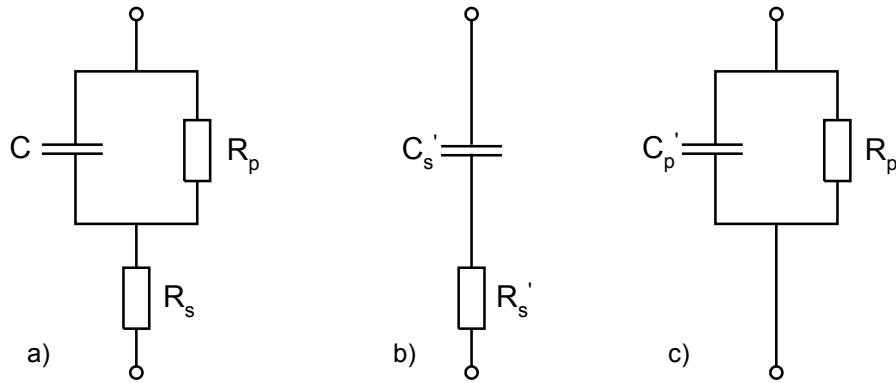


Abb. 2.21: Tatsächliches Ersatzschaltbild eines MIS-Kondensators (a), Serienschaltkreis (b) und Parallelschaltkreis (c).

Nach Gleichsetzen dieser zwei Gleichungen als $Z_s = 1/Y_p$ erhält man

$$C_p = \frac{1}{(1 + D_s'^2)} C_s' \quad G_p = \frac{D_s'^2}{(1 + D_s'^2)} \frac{1}{R_s}, \quad (2.53)$$

wo der Dissipationsfaktor D_s definiert ist als

$$D_s' = \omega R_s C_s'. \quad (2.54)$$

Das Reziproke des Dissipationsfaktors wird häufig als Qualitätsfaktor bezeichnet.

Bei einem idealen Kondensator setzt man Serienwiderstand $R_s = 0$ und Parallelleitwert $G_p = 0$, was bedeutet, dass Parallel- und Serienkapazität gleich sind. In der Praxis sind allerdings $R_s \neq 0$ und $G_p \neq 0$.

Für Kondensatoren mit geringem Leckstrom wählt man üblicherweise den Serienschaltkreis. Bleibt $D_s \leq 0,1$, so ist der Fehler, den man bei der Annahme dieses Schaltbildes macht, bei weniger als 1 %.

Extraktion von Parametern

Substratdotierung

Eine einfache Methode, um die Substratdotierung eines MIS-Kondensators im Gleichgewicht zu bestimmen, ist die so genannte Min-Max-Methode [84]. Dabei wird aus einer Hochfrequenz-CV-Kurve die maximale Kapazität in starker Akkumulation und die minimale Kapazität in starker Inversion gemessen. Damit Grenzflächenzustände keine Rolle spielen, muss die Frequenz so hoch wie möglich gewählt werden. Die Min-Max-Methode erlaubt nur die Ermittlung einer mittleren Dotierkonzentration und keine Extraktion eines Dotierprofils.

Die Messung basiert auf der Abhängigkeit der Weite der Raumladungszone eines invertierten MIS-Kondensators von der Substratdotierkonzentration. Die allgemeine Kapazität eines MIS-Kondensator in Inversion ist gegeben durch

$$C = \frac{C_{ox} C_s}{C_{ox} + C_s} \quad (2.55)$$

mit der Kapazität der Raumladungszone im Substrat $C_S = \varepsilon_S \varepsilon_0 A / W$. Die Raumladungsweite W ergibt sich in Inversion zu

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_S \varepsilon_0 \phi_{s,inv}}{qN_A}}. \quad (2.56)$$

Unter der Annahme $\phi_{s,inv} = 2\phi_F$ ergibt sich für die Dotierkonzentration

$$N_A = \frac{4\phi_F}{q\varepsilon_S \varepsilon_0 A^2} \frac{C_{inv}^2}{1 - C_{inv}/C_{ox}}. \quad (2.57)$$

Für Silizium kann man bei Raumtemperatur folgende empirische Beziehung verwenden,

$$\begin{aligned} \log(N_A) &= 30,38759 + 1,68278 \log(C_1) - 0,03177[\log(C_1)]^2 \\ \text{mit } C_1 &= \frac{C_{inv}}{A(1 - C_{inv}/C_{ox})}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Die Kapazitäten C_{inv} und C_{ox} sind in Einheiten von F, die Fläche A in cm^2 und die Dotierung N_A in cm^{-3} angegeben. Die Dielektrizitätszahl des Si-Substrats ist $\varepsilon_S = 11,7$.

Flachbandspannung

Verschiedene Ladungen im Oxid, Grenzflächenzustände und die Austrittsarbeitdifferenz der Elektroden haben zur Folge, dass experimentelle CV-Kurven gegenüber theoretischen CV-Kurven um den Betrag der Flachbandspannung verschoben sind. Prinzipiell kann die Verschiebung für jede beliebige Kapazität gemessen werden, üblich ist allerdings die Bestimmung der Flachbandspannung V_{fb} aus der Flachbandkapazität C_{fb} .

Die Gesamtkapazität eines Kondensators im Flachbandzustand ist gegeben durch Formel 2.55, allerdings ist die Substratkapazität hier $C_S = \varepsilon_S \varepsilon_0 A / L_D$. Die Debye-Länge L_D ist gegeben als

$$L_D = \sqrt{\frac{kT \varepsilon_0 \varepsilon_S}{q^2(p+n)}}, \quad (2.59)$$

wobei n die Elektronen- und p die Löcherkonzentration beschreibt. Die normalisierte Flachbandkapazität ergibt sich damit aus

$$\frac{C_{fb}}{C_{ox}} = \frac{1}{1 + C_2 \frac{\varepsilon_{ox}}{t_{ox}} \sqrt{\frac{T/300}{n+p}}} \quad \text{mit} \quad C_2 = \sqrt{\frac{300 k \varepsilon_0}{q^2 \varepsilon_S}} \cdot 10^{-4}. \quad (2.60)$$

Eine Möglichkeit, die Flachbandspannung direkt aus den experimentellen Daten zu bestimmen, wird von R.J. HILLARD et. al. beschrieben [87]. Bei der Methode wird $(1/C_{hf})^2$ oder $(C_{ox}/C_{hf})^2$ über der Gate-Spannung aufgetragen. Der Spannungswert am Punkt maximaler Steigung im unteren Knick der Kurve entspricht der Flachbandspannung. Dieser Wendepunkt kann durch zweimaliges Differenzieren der Kurve gefunden werden. Allerdings erhöht die Differentiation das Rauschen, so dass mit Glättungsalgorithmen gearbeitet werden muss.

Dielektrikumsdicke

Die Dielektrikumsdicke t_{ox} lässt sich sehr genau mit Ellipsometrie ermitteln, solange Brechungsindex n und Absorptionskoeffizient k bekannt sind und die Schicht homogen ist. Für SiO_2 lassen sich n und k sehr gut modellieren. Bei High- K -Dielektrika sind die optischen Konstanten häufig nicht bekannt. In diesem Fall empfiehlt sich zur Ermittlung der Schichtdicke Röntgenreflektometrie (XRR). Allerdings ist diese Messmethode nur auf unstrukturierten Scheiben möglich. Für die Bestimmung der Oxiddicke in MIS-Kondensatoren stellen elektrische Methoden eine Alternative dar.

In den meisten Fällen wird versucht, die Dielektrikumsdicke einer MIS-Struktur aus der Kapazität in Akkumulation C_{acc} zu extrahieren. Für High- K -Dielektrika erhält man auf diese Weise die kapazitätsäquivalente Oxiddicke (capacitance equivalent thickness, CET), die definiert ist als

$$CET = 3,9 \varepsilon_0 \frac{A}{C_{\text{acc}}}, \quad (2.61)$$

wo 3,9 die dielektrische Konstante von SiO_2 und A die Kondensatorfläche ist. CET entspricht der SiO_2 -Oxiddicke, die ein MIS-Kondensator haben müsste, wenn dieser die gleiche Kapazität wie eine MIS-Struktur mit High- K -Dielektrikum erreichen soll. Diese Beschreibung entspricht grundsätzlich der Definition von CET in Gleichung (1.1). In der Praxis liegt die Kapazität in Akkumulation unter der durch Simulation ermittelten Kapazität, was dazu führt, dass ein zu großes CET ermittelt wird.

Von B. SELL et al. [88] wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem ein korrigierter CET -Wert ermittelt werden kann. Dabei wird die Differenz zwischen simulierter und gemessener Kapazität durch eine zusätzliche Kapazität in Serie zum Dielektrikum beschrieben. Diese Reihenkapazität berücksichtigt die unvollständige Akkumulation, die Fermi-Dirac-Verteilung, quantenmechanische Effekte und die Verarmung im Poly-Si-Gate. Die äquivalente Oxiddicke EOT ergibt sich dann zu

$$EOT = CET - t_{\text{QM}}, \quad (2.62)$$

wobei t_{QM} den Korrekturterm darstellt. Für $CET = 1,5$ nm beträgt $t_{\text{QM}} \approx 0,35$ nm auf p-Typ-Silizium und $t_{\text{QM}} \approx 0,25$ nm auf n-Typ-Silizium.

Mit dem Verfahren in [88] kann die Korrektur für beliebige Dielektrika mit einer äquivalenten Dicke zwischen 1,5 nm und 10 nm berechnet werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass bei sehr dünnen Oxiden der Tunnelstrom die Kapazitätsmessungen stark beeinflusst. Höhere Messfrequenzen können bei dünnen Dielektrika trotzdem eine Messung ermöglichen, d.h. je höher die Frequenz, umso geringer ist der Einfluss des Leckstroms. Mit zunehmender Frequenz wird allerdings auch der Einfluss des seriellen Widerstandes immer größer. Insgesamt sollte eine möglichst kleine Fläche mit einem geringen Serienwiderstand gemessen werden, um damit die Frequenz so hoch wie möglich wählen zu können. Um den Serienwiderstand klein zu halten, sollte außerdem der Kontaktwiderstand möglichst gering sein (vgl. Abschnitt 2.5.1).

Ladungen und Austrittsarbetsdifferenz

Zusätzlich zu den bisher genannten Parametern lassen sich mit Hilfe von CV-Messungen die Austrittsarbetsdifferenz und die Ladungsdichte an der Grenzfläche Si/Oxid ermitteln. Die Ladungsdichte an der Grenzfläche setzt sich aus einem konstanten Beitrag der festen

Oxidladungen Q_f und einem sich in Abhängigkeit vom Oberflächenpotential ändernden Beitrag durch Grenzflächenzustände zusammen. Mobile Ladungen haben in modernen Dielektrika nur einen geringen Einfluss und können vernachlässigt werden.

Feste Oxidladungen stehen mit der Flachbandspannung in Beziehung über

$$V_{fb} = \phi_{ms} - \frac{Q_f}{C_{ox}} = \phi_{ms} - \frac{Q_f}{\varepsilon_{ox}\varepsilon_0} t_{ox} = \phi_{ms} - \frac{Q_f}{3,9\varepsilon_0} EOT. \quad (2.63)$$

Die Flachbandspannung ändert sich linear mit der Oxiddicke t_{ox} bzw. der äquivalenten Oxiddicke EOT . Werden Proben mit verschiedenen Oxiddicken prozessiert und die jeweils extrahierte Flachbandspannung über der Oxiddicke aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade, deren Anstieg die effektive Ladungsdichte am Interface ergibt. Die Extrapolation auf $EOT = 0$ nm ergibt die Austrittsarbeitsdifferenz der Elektroden. Da die oxiddickenabhängige Veränderung in der Flachbandspannung im Millivoltbereich liegt, muss vor allem für die Bestimmung der Austrittsarbeitsdifferenz die Substratdotierung sehr genau bekannt sein.

Durch Anlegen einer hohen Spannung können je nach Polarität Ladungen vom Substrat oder von der Gate-Elektrode aus in das Oxid injiziert werden und in Volumendefekten des Oxids eingefangen werden. Beim Einfangen von Löchern im Oxid oder der Emission von Elektronen aus dem Oxid verschiebt sich die Flachbandspannung zu negativen Werten, bei umgekehrten Prozessen entsprechend zu positiven Werten. Bei der Messung einer CV-Kurve von Inversion nach Akkumulation und zurück macht sich die Beladung des Oxids als „Hysterese“ bemerkbar.

Umladbare Grenzflächenzustände (Interface Traps)

Für die Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte D_{it} wird die Leitwert-Methode von E.H. NICOLLIAN und A. GOETZBERGER verwendet [89], die als eines der empfindlichsten Verfahren zur Bestimmung von D_{it} gilt.

Diese Methode basiert auf der Messung des Paralleleitwerts G_p einer MIS-Struktur in Abhängigkeit von der angelegten Gate-Spannung und der Messfrequenz. Der Frequenzbereich umfasst im allgemeinen mehrere Größenordnungen (z.B. $10^2 - 10^6$ Hz). Der Leitwert repräsentiert den Verluststrom durch Einfangen und Abgeben von Ladungsträgern und ist damit ein Mass für die Grenzflächenzustandsdichte. Das Ersatzschaltbild für die Leitwert-Methode lässt sich aus Abbildung 2.22a ableiten, wobei C_s , C_{it} und R_{it} entsprechend Abbildung 2.22b ersetzt werden durch [89],

$$C_p = C_s + \frac{C_{it}}{1 + (\omega\tau_{it})^2} \quad (2.64)$$

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{q\omega\tau_{it}D_{it}}{1 + (\omega\tau_{it})^2}. \quad (2.65)$$

Dabei ist $C_{it} = q^2D_{it}$, $\omega = 2\pi f$ (f = Messfrequenz) und $\tau_{it} = R_{it}C_{it}$, die Zeitkonstante der Grenzflächenzustände. Gleichung (2.64) und (2.65) gelten für ein einzelnes Energie-Niveau in der Bandlücke. Wie bereits in Abschnitt 2.5 gezeigt, sind die Grenzflächenzustände kontinuierlich in der Bandlücke verteilt. Einfangen und Abgeben von Ladungsträgern findet hauptsächlich einige kT/q oberhalb und unterhalb der Fermi-Energie statt, was zu

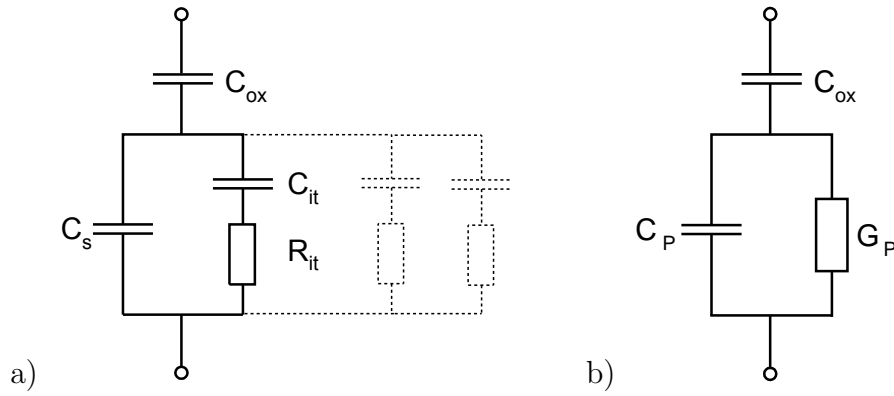


Abb. 2.22: Ersatzschaltbild einer realen MIS-Struktur. Grenzflächenzustände können unterschiedliche Zeitkonstanten $\tau_{it} = R_{it}C_{it}$ besitzen (a). Ersatzschaltbild nach der Leitwert-Methode (b).

einer Verteilung der Zeitkonstanten führt. Der normierte Leitwert ergibt sich somit aus

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{qD_{it}}{2\omega\tau_{it}} \ln(1 + (\omega\tau_{it})^2). \quad (2.66)$$

Die Gleichungen (2.65) und (2.66) zeigen, dass der Leitwert einfacher zu interpretieren ist, da die Gleichungen nicht den Kenntnis von C_s bedürfen. Der Leitwert wird als Funktion der Frequenz gemessen und als G_p/ω über ω aufgetragen. G_p/ω hat ein Maximum bei $\omega_{\max} = 1/\tau_{it}$ mit $D_{it} = 2G_p/q\omega_{\max}$. Für Gleichung (2.66) findet man

$$\omega_{\max} \approx 2/\tau_{it} \quad \text{mit} \quad D_{it} = 2,5 G_p/q\omega_{\max}. \quad (2.67)$$

Somit kann man D_{it} aus dem Maximum von G_p/ω und τ_{it} aus ω an der Position des Maximums bestimmen.

Im Impedanz-Messgerät wird meistens für das Bauelement ein paralleles Ersatzschaltbild angenommen, das aus Kapazität C'_p und Paralleleitwert $G'_p = 1/R'_p$ besteht (Abbildung 2.21c). Vergleicht man die Ersatzschaltbilder aus Abbildung 2.21c und 2.22b, so erhält man G_p/ω als Ausdruck der Größen C'_p , C_{ox} und G'_p

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega C_{ox}^2 G'_p}{G_p'^2 + \omega^2 (C_{ox} - C'_p)^2} \quad (2.68)$$

unter Annahme eines vernachlässigbaren Serienwiderstandes. C_{ox} erhält man aus der Messung der Kapazität in starker Akkumulation.

Parasitäre Einflüsse

Die Messfrequenz bestimmt, ob eine MIS-Struktur in Inversion im Gleichgewicht ist. Abbildung 2.23b zeigt eine typische LF-CV-Kurve. Mit zunehmender Frequenz nimmt die Kapazität im Inversionsbereich ab, im Akkumulations- und Verarmungsbereich dagegen bleibt sie konstant. Übersteigt die Frequenz einen bestimmten Wert (hier 1 MHz) so nimmt der Einfluss des Serienwiderstands stark zu.

Der Serienwiderstand ist im Dissipationsfaktor D_s (vgl. Gleichung (2.54)) enthalten. Misst man im Serienschaltbild, so wird dieser zusammen mit der gemessenen Kapazität

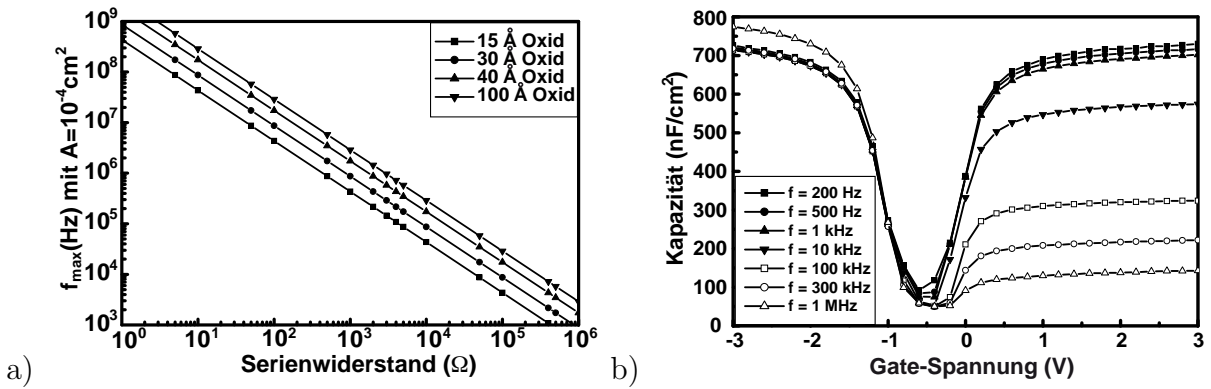


Abb. 2.23: Maximale Messfrequenz in Abhängigkeit vom Serienwiderstand (a). CV-Kurve einer MIS-Struktur bei unterschiedlichen Messfrequenzen (b).

C_s ausgegeben. Als Faustregel gilt, dass $D_s \leq 0,1$ sein sollte, damit der Messfehler von C_s kleiner als 1% ist. Ist D_s klein genug, so ist die im Serienschaltbild gemessene Kapazität gleich der im Parallelschaltbild gemessenen (vgl. Gleichung 2.53). Ist D_s größer, so weichen C_s und C_p zum Teil erheblich voneinander ab.

Während jeder Messung gibt es eine parasitäre parallele Kapazität zum Beispiel durch die Kabel und eine parasitäre Serienkapazität zum Beispiel durch den Chuck. Da diese Größen unabhängig von der gemessenen Struktur sind, können sie durch Messen von mehreren Kondensatoren mit unterschiedlichen Flächen extrahiert werden.

Die parallele Kapazität ist relativ klein, macht sich jedoch beim Messen an kleinen MIS-Strukturen bemerkbar. Zur Minimierung der parasitären Kapazitäten durch den Messaufbau kann die Länge der Zuleitungskabel so kurz wie möglich gehalten werden. Weiterhin ist die Korrektur der Kapazität mit der „Fixture Compensation“-Option am Impedanz-Messgerät möglich. Dadurch wird für jeden Messwert ein Korrekturfaktor ermittelt. Allerdings muss der Korrekturwert für jede Frequenz und jeden Gate-Spannungsbereich neu berechnet werden. Somit ist die praktischste Variante die Benutzung von mittleren Strukturen im Bereich 10^{-3} cm^2 , da dort gewöhnlich die parasitären Effekte vernachlässigt werden können.

Serienwiderstand

Reale MIS-Strukturen werden mit Ersatzschaltbildern beschrieben, die mindestens drei Elemente enthalten (vgl. Abbildung 2.21a). Solange der Parallelwiderstand R_p viel größer als der Serienwiderstand R_s ist, hängt die bei einer CV-Messung ermittelte Impedanz wenig von der Messfrequenz ab. Bei dünnen Isolatorschichten ist die gemessene Gesamtimpedanz klein und der Serienwiderstand kann nicht mehr vernachlässigt werden.

Der Serienwiderstand setzt sich aus dem Widerstand durch das halbleitende Substrat R_{sub} , dem Ausbreitungswiderstand R_{sp} , den Kontaktwiderständen zwischen Messnadel und Gate-Elektrode R_c bzw. zwischen Wafer-Rückseiten und Chuck R_{cb} sowie den Zuleitungswiderständen der Nadeln R_n zusammen

$$R_s = R_{\text{sub}} + R_{\text{sp}} + R_c + R_{\text{cb}} + 2 R_n. \quad (2.69)$$

R_n beträgt für die verwendete Messanordnung lediglich $1,5 \Omega$ und ist damit vernachlässigbar. Gleiches gilt für R_{sub} und R_c (einige $\text{m}\Omega$). Somit wird der Serienwiderstand von R_{cb}

und R_{sp} dominiert. Der Ausbreitungswiderstand R_{sp} berechnet sich zu

$$R_{\text{sp}} = \frac{\rho_s}{\pi d} \arctan\left(\frac{4h}{d}\right), \quad (2.70)$$

wobei h der Dicke des Wafers, d dem Kontaktdurchmesser auf der Vorderseite und ρ_s dem spezifischen Widerstand des Substrats entsprechen [90]. In Tabelle 2.3 sind R_{sp} -Werte für verschiedene Kontaktgrößen und typische Substratdotierungen zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Der Ausbreitungswiderstand R_{sp} in Abhängigkeit vom spezifischen Widerstand des Substrats ρ_s und dem Kontaktdurchmesser d

d (μm)	$\rho_s = 0,01 \Omega\text{cm}$	$\rho_s = 0,1 \Omega\text{cm}$	$\rho_s = 1 \Omega\text{cm}$	$\rho_s = 10 \Omega\text{cm}$
2100	0,01	0,12	1,19	11,9
1290	0,03	0,25	2,52	25,2
880	0,04	0,42	4,25	42,5
550	0,08	0,76	7,61	76,1
350	0,13	1,28	12,8	128

Der Kontaktwiderstand zwischen Chuck und Substrat R_{cb} hängt von verschiedenen Faktoren wie z.B. Probengröße, Substratdotierung und Rückseitenrauigkeit ab. Man versucht, durch verschiedene technologische und messtechnische Maßnahmen, R_{cb} so gering wie möglich zu halten. Unter anderem wird der Kontakt zur Wafer-Rückseite durch Vakuumansaugung und Rückseitenmetallisierung wesentlich verbessert.

Für einen niederohmigen Rückseitenkontakt werden auf der Wafer-Rückseite 250 nm Aluminium mittels Kathodenzerstäubung aufgebracht. Aluminium besitzt eine geringe Austrittsarbeit für Elektronen ($\phi_m = 4,28 \text{ eV}$) und bildet auf p-Typ-Silizium einen ausgezeichneten OHM'schen Kontakt. In Verbindung mit n-dotiertem Silizium bildet sich dagegen ein Schottky-Kontakt. Die Schottky-Barrierenhöhe $q\phi_{\text{Bn}}$ ist nicht genau bekannt, geht aber exponentiell in die Berechnung des Kontaktwiderstands R_{cb} des Metall-Halbleiter-Übergangs ein.

$$R_{\text{cb}} = \frac{k}{A^* T q} \exp\left(\frac{q\phi_{\text{Bn}}}{kT}\right) \quad (2.71)$$

Um Messprobleme durch den Serienwiderstand zu verringern, kann es manchmal günstiger sein, das natürliche Oxid auf der Wafer-Rückseite für die Herstellung eines großflächigen, kapazitiven Rückseitenkontaktes zu nutzen [84]. Die Messung wird nicht beeinflusst, solange die Kapazität des Rückseitenkontaktes viel größer als die Kapazität der MIS-Strukturen auf der Vorderseite ist und die Messfrequenz ausreichend hoch ist. Ab 1 kHz sind diese Bedingungen im Allgemeinen erfüllt. Eine Herleitung der mathematischen Beschreibung ist in Anhang A.2 zu finden.

2.5.2 Strom-Spannungs-Messungen (IV)

Für die Messung der IV-Charakteristika wird die Gate-Spannung schrittweise variiert und der Strom für jeden Spannungswert aufgenommen. Anders als bei der CV-Messung, ist IV-Messung eine reine Gleichstrommessung. Dabei wird nach einer bestimmten Verzögerungszeit, der gemessene Strom für eine gewisse Zeit integriert. Diese Integrationszeit

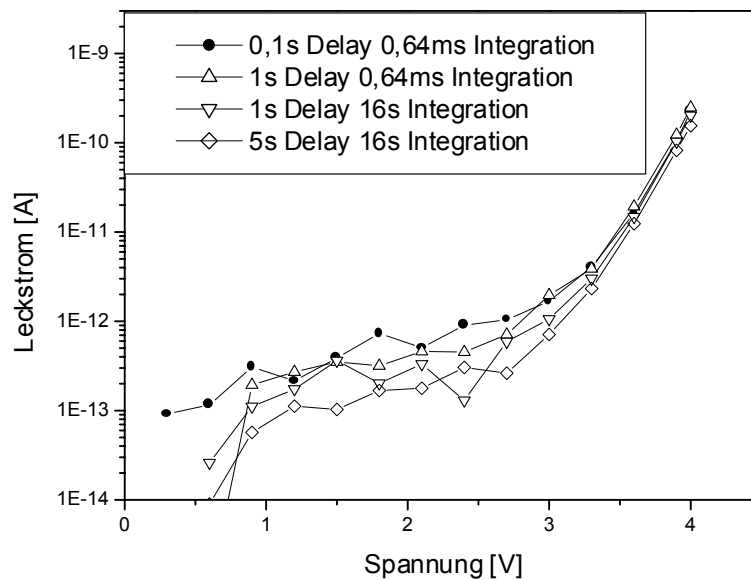


Abb. 2.24: IV-Kennlinie bei unterschiedlichen Integrations- und Verzögerungszeiten.

kann mehrere Sekunden betragen. Für geringe Leckströme und kurze Verzögerungszeiten können Transientenströme stark das Messergebnis beeinflussen. Abbildung 2.24 zeigt die IV-Kurven für unterschiedliche Verzögerungszeiten und Integrationszeiten. Bei kurzen Integrationszeiten streuen die Strom-Werte stärker. Deswegen werden, wenn nicht anders hervorgehoben, alle in dieser Arbeit vorgestellten IV-Messungen bei langer Integrationszeit (250 ms) und einer Verzögerungszeit von 1 s aufgenommen.

Zu beachten ist, dass prinzipiell der gemessene Strom aus einer stationären und einer transienten Komponente besteht. Transiente Strommessungen finden vor allem bei der Charakterisierung von Oxid-Traps Verwendung. Hier wird allerdings nur der stationäre Gleichstromanteil betrachtet. Zeitabhängige Komponenten werden nicht berücksichtigt.

MIS-Strukturen mit einer Fläche von $A \approx 10^{-3} \text{ cm}^2$ eignen sich am besten für IV-Messungen, da sie eine gute Auflösung der Leckstromdichte bei kleinen Gate-Spannungen gewährleisten.

3 Experimentelles

3.1 Anlagenüberblick MBE

Alle Proben, die im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden, wurden in einem MBE-Mehrkommer-System der Firma DCA Instruments, Turku, Finnland gewachsen (Abbildung 3.1). In der Anlage können Substrate mit einem maximalen Durchmesser von 200 mm prozessiert werden. Die Haupt- bzw. Wachstumskammer ist über eine zentrale Transferkammer mit einer Reihe von weiteren Kammern direkt verbunden. Dadurch wird die XPS-Analyse der gewachsenen Schichten und die Herstellung von MIS-Strukturen für elektrische Messungen ermöglicht, ohne dass die UHV-Umgebung verlassen werden muss. Temperungen bis 1000 °C in verschiedenen Atmosphären können bis zu einem Kammerdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar in der Präparationskammer durchgeführt werden.

Abbildung 3.2 zeigt einen schematischen Schnitt durch die Aufdampfungs- und Mesesebene der Wachstumskammer. Zur Erzeugung des Vakuums dienen eine Turbomolekularpumpe (1000 l/s) und eine Ionengetterpumpe (800 l/s). Zusätzlich ist der obere Bereich der Wachstumskammer mit einem Kühlschild für flüssigen Stickstoff umschlossen. Der damit erreichte Basisdruck nach dem Ausheizen der Kammer liegt im Bereich $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Wachstumskammer verfügt über zahlreiche Möglichkeiten für Verdampfer und andere Quellen, was ein hohes Maß an Flexibilität und Anwendungsmöglichkeiten bietet. Derzeit sind vier Elektronenstrahlverdampfer, drei Effusionszellen, eine Kohlenstoffquelle und eine Plasmaquelle installiert. Ein wassergekühlter, zweiter Kühlschild separiert die Elektronenstrahlverdampfer vom Wachstumsbereich im oberen Teil der Kammer. Die Molekularstrahlen aller Quellen werden über druckluftgetriebene Blenden (linear shutter) vom Substrat getrennt. Über ein Piezoventil kann in der Kammer ein definierter Hintergrundgasdruck eingestellt werden.

Die Wachstumskammer der DCA SGC1000 ist an den Seitenwänden mit einer Elektronenkanone und gegenüberliegendem, phosphoreszierendem RHEED-Schirm ausgestattet. Das RHEED-Bild kann über eine CCD-Kamera aufgenommen und ausgewertet werden.

Die ebenfalls vorhandenen Quadrupol-Massenspektrometer können sowohl für die Steuerung der Verdampfungsrate als auch zur Restgasanalyse und Lecksuche benutzt werden. Außerdem kann am Manipulator der Wachstumskammer das Substrat rotiert werden, um die Homogenität der Schichtdicke über den Wafer zu verbessern. Darüber hinaus kann an den Manipulator eine Gleichspannung von bis zu ± 1000 V angelegt werden, um den Einbau bestimmter Ionen in die Substratoberfläche zu beeinflussen.

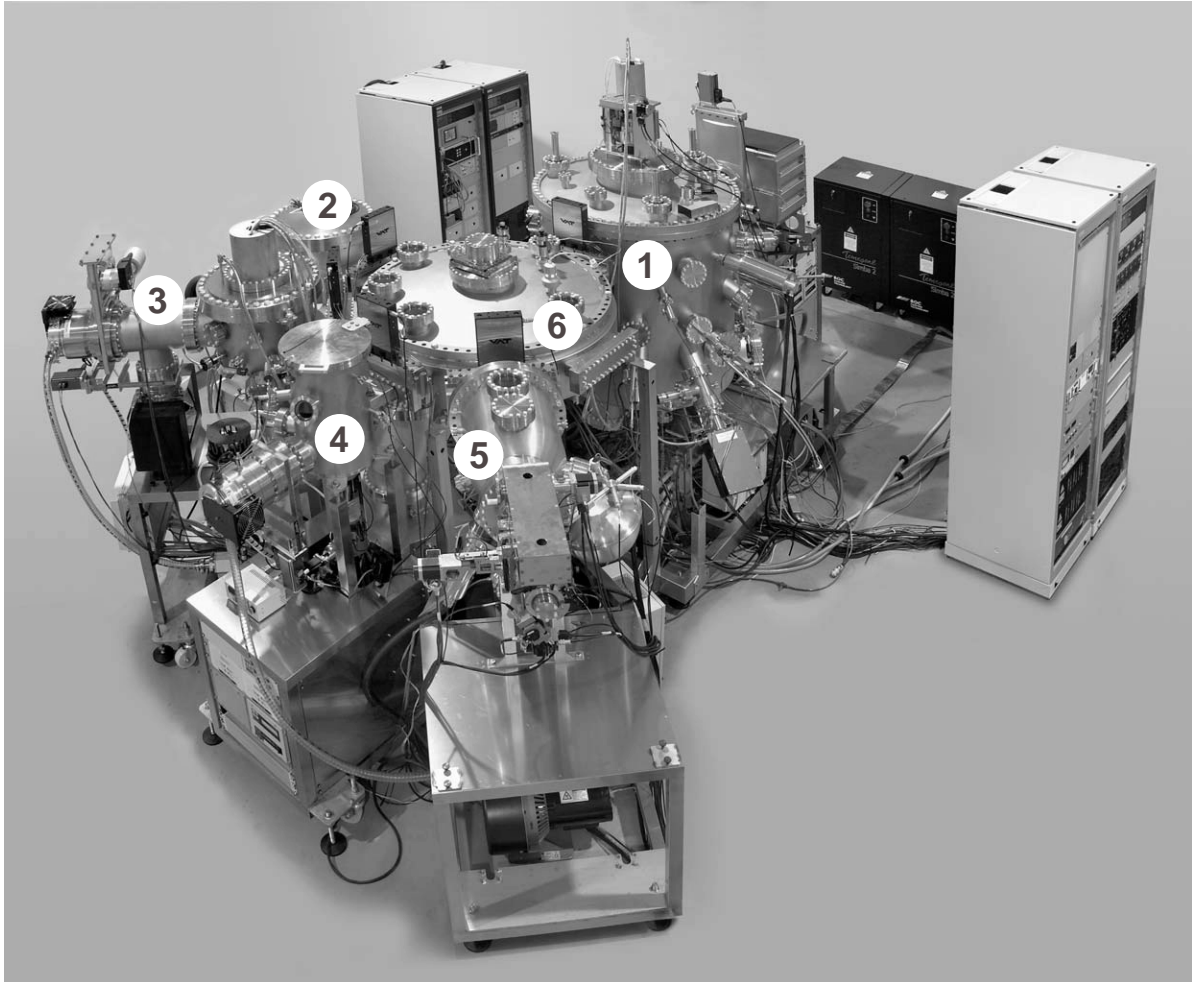


Abb. 3.1: Das MBE-Mehrkommer-System DCA SGC1000 besteht aus Wachstumskammer (1), Metall-Kammer für die Herstellung von Metall-Elektroden (2), Temperkammer (3), Wafer-Schleuse (4) und XPS-Analysatorkammer (5). Alle Kammern sind an eine zentrale Transferkammer (6) gekoppelt.

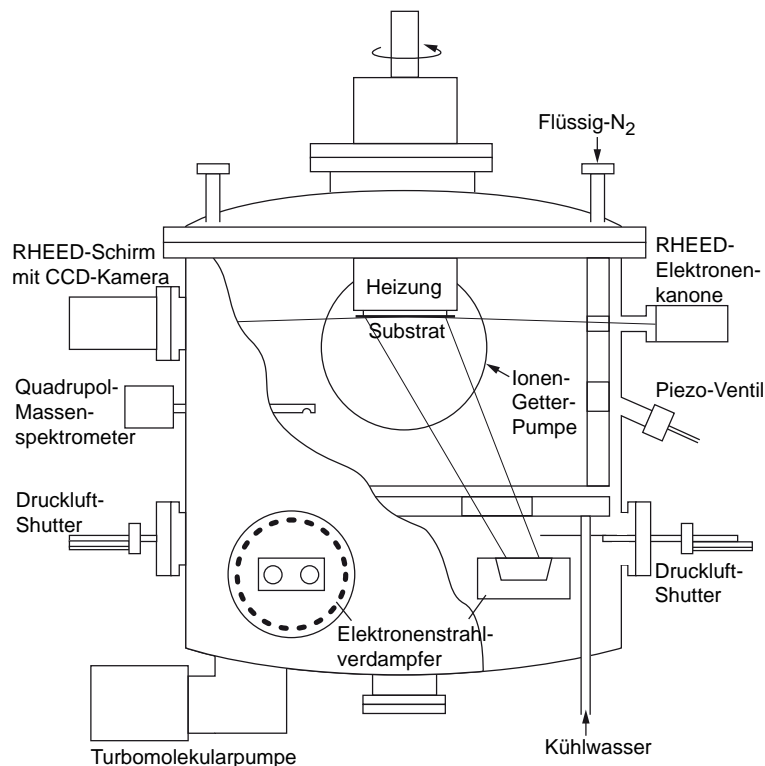


Abb. 3.2: Schemazeichnung der Wachstumskammer. Die Kupplung zur Ionengetter-Pumpe liegt in der Zeichnungsebene.

3.1.1 Elektronenstrahlverdampfen

Gadoliniumoxid besitzt einen sehr niedrigen Dampfdruck, weswegen sich mit herkömmlichen Effusionzellen keine vernünftigen Wachstumsraten erzielen lassen. Zwar gibt es Ansätze Ultra-Hochtemperatur-Effusionzellen für SE-Oxide einzusetzen, allerdings führt der dort auftretende hohe Sauerstoffhintergrund bereits beim Aufheizen der Quelle vor Beginn des eigentlichen Schichtwachstums zur Oxidation der Substratoberfläche [91].

Beim Elektronenstrahlverdampfen werden Elektronen in einem elektrischen Feld von 5-10 kV beschleunigt und auf die Oberfläche des zu verdampfenden Materials fokussiert. Fast die gesamte kinetische Energie wird beim Auftreffen in Wärme umgewandelt, so dass lokal Temperaturen von über 3000 °C innerhalb weniger Minuten erreicht werden können. Große Teile des Quellenmaterials und die Tiegelwände befinden sich auf einer deutlich geringeren Temperatur, wodurch chemische Reaktionen zwischen Quellen- und Tiegelmaterial vermieden werden. Die Reaktionszeiten zwischen Verdampfer und Material sind sehr kurz, was eine empfindliche Rate zur Folge hat. Da die PID-Steuerung über die Quelltemperatur nicht möglich ist, wird zur Ratenkontrolle der Partialdruck der verdampften Spezies mittels Massenspektrometer ausgewertet.

Die Elektronenstrahlverdampfer (ESV) arbeiten mit einem gebogenen Elektronenstrahl. Der schematische Aufbau eines ESV ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Die Elektronen werden an der Unterseite des Verdampfers von einer Wolfram-Kathode emittiert und durch ein magnetisches Feld um 270° abgelenkt. Dieses Prinzip hat den Vorteil, dass durch die örtliche Trennung von Elektronenquelle und Verdampfungsmaterial eine Kontamination mit Wolfram verhindert und gleichzeitig eine kompakte Bauform erhalten wird. Elektronen-

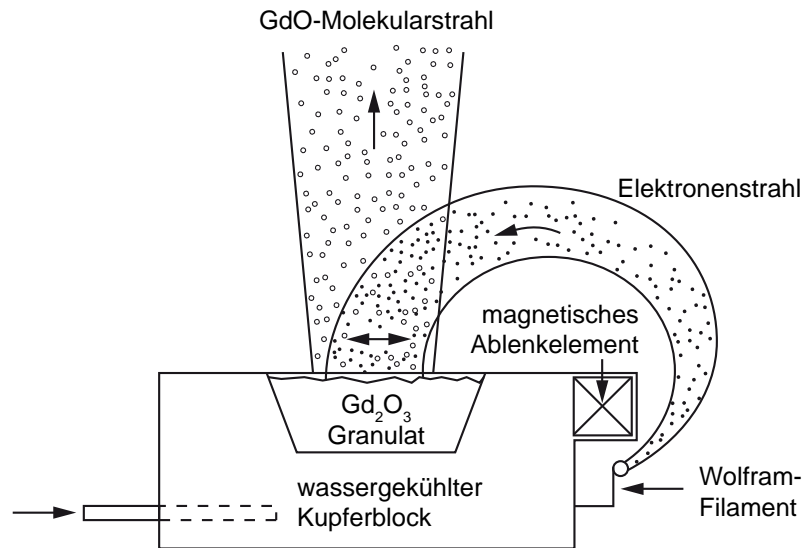


Abb. 3.3: Schemazeichnung eines Elektronenstrahlverdampfers. Bei der Sublimation von Gd_2O_3 wird ein gerichteter Teilchenstrahl aus GdO -Molekülen erzeugt.

strahlverdampfer finden in der MBE-Technik seit Ende der 1970er Jahre vor allem bei der Epitaxie von Silizium Anwendung [22, 92].

Die vier in der Wachstumskammer eingebauten Elektronenstrahlverdampfer besitzen Tiegelgrößen von 40 und 157 cm³ und arbeiten alle nach dem oben beschriebenen Prinzip. Die Positionierung des Elektronenstrahls im Tiegel wird über elektrische Felder einer X-Y-Ablenkeinheit realisiert. Um eine gleichmäßige Ausnutzung des Gd_2O_3 -Tiegelmaterials zu erreichen, wird der Elektronenstrahl periodisch über den Tiegel ausgelenkt. Das verwendete Quellenmaterial ist kommerziell erhältliches, granulares Gd_2O_3 der Reinheit 99,9 % (Cerac).

Bei Quellen, die mit Elektronenstrahl geheizt werden, treten keine Flusstransienten auf, im Gegensatz zu Effusionzellen, wo beim Öffnen der Shutter die abgestrahlte Wärme eine Kühlung des Tiegels verursacht und sich der Fluss innerhalb weniger Minuten um bis zu 30 % verringern kann.

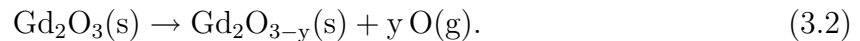
Die Abstrahlcharakteristik kann für Effusionzellen mit kleiner Öffnung mit der Cosinus-Verteilung von M. KNUDSEN modelliert werden [93]. Das Verhalten von Elektronenstrahlverdampfern unterscheidet sich davon und wird durch die empirische Formel von E.B. GRAPER beschrieben [94]

$$i(\theta)d\omega = ((1 - A) \cos^n \theta + A)d\omega, \quad (3.1)$$

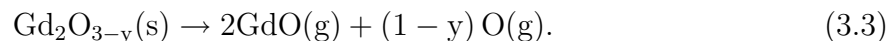
wo θ den Winkel mit der Normalen meint und $i(\theta)d\omega$ die Materialmenge im Winkelintervall $d\omega$, die in eine Richtung θ emittiert wird. A ist ein empirischer Faktor, der in Anlehnung an Hohlkammerexperimente als Isotropiefaktor bezeichnet wird und die virtuelle Quelle berücksichtigt, die sich über der tatsächlichen Quelle befindet. Der Isotropiefaktor ist meistens klein (0,1) und zeigt, dass der Einfluss der virtuellen Quelle klein ist. Der Exponent n liegt zwischen 2 und 6 und steigt mit zunehmender Verdampfungsrate bzw. Eingangsleistung. Bei niedriger Rate zeigt ein Elektronenstrahlverdampfer die Verdampfercharakteristik einer Oberflächenquelle. Allerdings kann die Charakteristik davon abweichen, wenn die Rate erhöht wird. Für sehr hohe Raten wird die Dichte der Teilchen

in unmittelbarer Nachbarschaft zur verdampfenden Oberfläche sehr groß. Stöße zwischen den Teilchen nehmen zu und die gerichteten Eigenschaften der Oberflächenquelle verschwinden. Damit erscheint eine kleine Quelle bei hohen Raten auf große Entfernung als Punktquelle.

Frisch eingefülltes Quellenmaterial wird vor dem ersten Wachstumsexperiment konditioniert. Dazu wird das Quellenmaterial über mehrere Stunden mit dem Elektronenstrahl geheizt. Beim Erhitzen verdampfen vor allem am Oxid adsorbiertes Wasser und Kohlenstoffverbindungen. Außerdem wird aus dem Oxid ein Teil des Sauerstoffs freigesetzt, wodurch eine leicht reduzierte Gd_2O_3 -Phase entsteht,



Dieser Prozess findet bei vergleichsweise geringen Temperaturen von einigen Hundert Grad Celsius statt. Der Kammerdruck steigt durch verdampfenden Sauerstoff und im Oxid adsorbiertes Wasser sehr stark an. (Es empfiehlt sich, die Leistung des ESV sukzessive zu erhöhen, so dass der Kammerdruck hoch ist, aber $1 \cdot 10^{-6}$ mbar nicht übersteigt. Das eigentliche Ausheizen der Wachstumskammer sollte erst nach der Konditionierung der Quellen durchgeführt werden.) Nach der Konditionierung liegt der Kammerdruck im Bereich $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bei der ESV-Leistung, die für das Wachstum verwendet wird (900-1200 W). Bei hoher Temperatur zersetzt sich das reduzierte $\text{Gd}_2\text{O}_{3-y}$ zu



Das bedeutet, dass Gadoliniumoxid hauptsächlich als Monoxid GdO verdampft [29]. Zum Einstellen der Stöchiometrie besteht die Möglichkeit, über ein Piezoventil zusätzlichen Sauerstoff in die Wachstumskammer einzuleiten [95].

3.1.2 Substratheizung

Einer der wichtigsten Wachstumsparameter in der Molekularstrahlepitaxie ist die Substrattemperatur. Diese beeinflusst Adsorptionsprozesse, das kristalline Wachstum, die Oberflächenmorphologie, die Schärfe von Dotierprofilen und die Relaxationsprozesse bei Heterostrukturen. Das Substrat wird in dieser Anlage durch thermische Strahlung geheizt. Die Energieverteilung über der Wellenlänge bei einer bestimmten Heizertemperatur beschreibt das PLANCK'sche Strahlungsgesetz. Die Wellenlänge λ_{max} des Gebietes höchster Strahlungsintensität ist der absoluten Temperatur T umgekehrt proportional (WIEN'sches Verschiebungsgesetz). Wird der Heizer als schwarzer Strahler betrachtet, ergibt sich zum Beispiel ein λ_{max} von rund $3 \mu\text{m}$ bei einer Heizertemperatur von 700°C . Die Absorptionskante für Silizium liegt jedoch bei $1,24 \mu\text{m}$, d.h. bei größeren Wellenlängen ist es durchsichtig. Der Emissionsbereich des Heizers und der Absorptionsbereich des Halbleiters überschneiden sich kaum. Dadurch findet die Erwärmung des Substrates in erster Linie über die Strahlungsabsorption freier Ladungsträger statt [51]. Die Substrattemperatur sollte somit von der Dotierung des Substrats abhängig sein.

In Abbildung 3.4 ist über der am Eurotherm-Regler ablesbaren Thermoelementtemperatur T_{th} die sich einstellende Substrattemperatur T_{s} aufgetragen. Die Messung von T_{s} erfolgt optisch durch ein Pyrometer. Zur Kalibrierung der Substrattemperatur werden hochdotierte (10^{19} cm^{-3}) und undotierte ($< 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) Si-Substrate verwendet. Für 500°C stimmen T_{th} und T_{s} gut überein. Jedoch im für MBE relevanten Bereich, d.h.

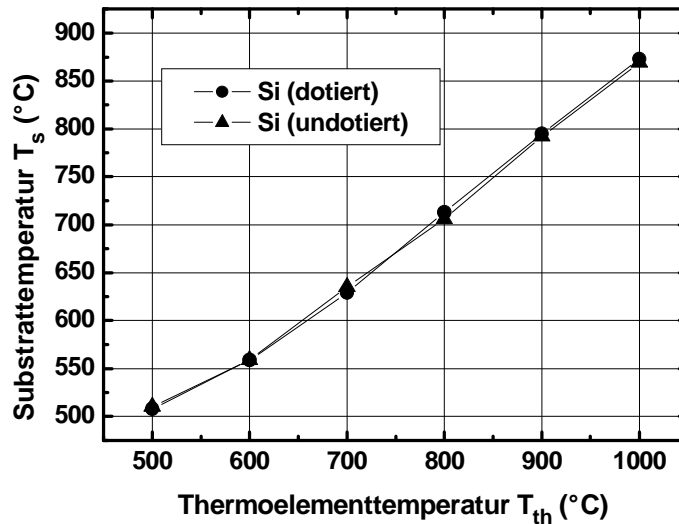


Abb. 3.4: Substrattemperatur in Abhängigkeit der eingestellten Thermoelementtemperatur.

für $600 < T_s < 700$ °C beträgt die Temperaturdifferenz bereits 40-75 K. Für die maximale Thermoelementtemperatur $T_{th} = 1000$ °C erreicht die Substrattemperatur lediglich 870 °C. Im betrachteten Temperaturbereich sind zwischen den unterschiedlich dotierten Substraten nur geringe Unterschiede (max. 7 K) zu beobachten. Die in Abbildung 3.4 dargestellte Kalibrationskurve dient zur Ermittlung der tatsächlichen Substrattemperatur für alle Wachstumsexperimente.

Durch die spezielle Geometrie des Heizers wird eine homogene Temperaturverteilung über 150 mm zwischen Raumtemperatur und $T_{th} = 1000$ °C erreicht. Zur Verhinderung von Metallkontaminationen im Silizium-Substrat ist die Heizung aus dotiertem Siliziumkarbid (SiC) gefertigt. Das Thermoelement befindet sich direkt hinter dem Mäander und wird zur Regelung der Temperatur verwendet.

Eine weitere Besonderheit dieser Anlage besteht im elektrisch isolierten Aufbau der Substrathalterung. Dadurch lässt sich ein beliebiges Potential bis zu ± 1 kV an das Substrat anlegen. Mit diesem elektrischen Feld können je nach Polarität Sekundärionen aus dem Elektronenstrahlverdampfer auf das Substrat beschleunigt oder abgelenkt werden. Der Ionenstrom auf das Substrat bzw. den Substrathalter kann über ein Nanoampermeter ausgewertet werden und das Signal zur Steuerung der Leistung der Elektronenstrahlverdampfer genutzt werden.

3.2 Präparation der Substratoberfläche

Alle Experimente wurden auf kommerziell erhältlichen 100 mm-Silizium-Wafern durchgeführt, die aus unterschiedlich dotierten Czochralski-gezogenen Kristallen geschnitten wurden. Laut Spezifikation des Lieferanten Crystec beträgt die Dicke der Silizium-Substrate 525 ± 20 μm und die Verkippung der (001)-Hauptachse gegenüber der Oberflächennormalen $< 0,5^\circ$. Das Haupt-Flat parallel zur (110)-Ebene gibt die azimutale Orientierung des Silizium-Kristalls mit einer Genauigkeit von $< 0,5^\circ$ an. Das Zusatz-Flat zeigt die Dotierung des Materials, 90° zum Haupt-Flat für p-Typ (Bor) und 180° zum Haupt-Flat für n-Typ (P, As, Sb).

Das MBE-Mehrkammer-System ist für das Handling von 200 mm-Wafern ausgelegt. Für kleinere Wafer kommen Adapterringe aus Molybdän zum Einsatz. In diesem Ring befindet sich ein zusätzlicher Haltering aus Silizium, um einen direkten Kontakt der Probe mit dem Molybdän-Ring zu vermeiden.

Ziel der Probenpräparation ist die Schaffung einer Oberfläche von definierter Zusammensetzung und Struktur, die im UHV-System gezielt manipuliert werden kann. Die Probenpräparation besteht aus zwei Schritten, einer nasschemischen Reinigung der Substratoberfläche außerhalb des UHV-Systems und der anschließenden Rekonstruktion der Oberfläche im Vakuum. Die Standardreinigung der Substrate besteht aus folgenden Teilschritten:

1. 10 min konz. H_2SO_4 (80°C)
2. 5 min Verdrängungsspülen in DI-Wasser
3. HF-Dip (0,2 %)
4. 10 min trockene Ozon-Oxidation
5. HF-Dip (0,2 %).

Viele MBE-Arbeitsgruppen passivieren die Substratoberfläche mit einem wenige Atomlagen dicken Siliziumoxid, das durch nasschemische Oxidation des Siliziums erzeugt wird. Dieses Schutzoxid wird später in der MBE-Kammer von der Oberfläche verdampft, indem das Substrat durch Einprägen einer hohen Stromdichte auf Temperaturen von über 800°C erhitzt wird. Dabei wird häufig ein leichter Si-Fluss angeboten, was die Bildung von flüchtigem Siliziummonoxid begünstigt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Substratoberfläche erst im Ultrahochvakuum freigelegt wird und die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination relativ gering ist. Die Probengröße von 100 mm und deren Halterung schließen eine Substratpräparation durch Stromheizen aus. Eine Entfernung des Oxids durch die indirekte Strahlungsheizung ist ebenfalls nicht empfehlenswert. Aus der Abschirmung des Substratmanipulators können bei hohen Temperaturen Metallatome freigesetzt werden, die leicht ins Silizium diffundieren und als elektrische Haftstellen wirken. Außerdem bilden sich bei zu hoher Reinigungstemperatur aus dem im Restgas enthaltenen, monoatomaren Kohlenstoff und Silizium Siliziumcarbid-Cluster. Der Hochtemperaturschritt lässt sich vermeiden, indem das natürliche Siliziumoxid bereits während der nasschemischen Oberflächenpräparation durch eine verdünnte Flusssäurelösung entfernt wird (HF-Dip). Die resultierende Wasserstoffterminierung der Oberfläche ist einige Minuten stabil. In dieser Zeit wird die Probe in die Wafer-Schleuse eingeladen.

Der UHV-Teil der Präparation beginnt mit der Entfernung der Wasserstoffterminierung und Herstellung einer rekonstruierten Siliziumoberfläche, die als Ausgangspunkt für alle Experimente dient. Dazu werden die Silizium-Wafer langsam auf 500°C erhitzt, für etwa 10 Minuten bei dieser Temperatur belassen und wieder auf 300°C abgekühlt. Durch die Freisetzung von Wasserstoff steigt der Kammerdruck während dieser Prozedur kurzzeitig über $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Im RHEED-Bild zeigen sich nach dem Heizschritt scharfe Reflexe der (2×1) -Überstruktur für Si(001) entsprechend Abbildung 2.5. Der nächste Schritt der Präparation besteht im Aufdampfen der jeweiligen Oxide. Alles weitere, wie z.B. Parameter während des Wachstums, wird in Kapitel 4 besprochen.

3.3 MIS-Struktur-Herstellung

MIS-Strukturen für die elektrische Analyse der gewachsenen Oxide können im MBE-System hergestellt werden ohne die Probe auszuladen. Dazu wird der Wafer *in vacuo* in die Metallkammer transferiert. In einem wassergekühlten Kupferblock sind vier Tiegel untergebracht, aus denen unterschiedliche Gate-Materialien mittels Elektronenstrahlverdampfer verdampft werden können. Die Beschleunigungsspannung beträgt 8 kV. Zur Verfügung stehen Platin, Wolfram, Tantal und Aluminium. Grundsätzlich können auch andere Materialien verdampft werden, solange sie UHV-tauglich sind und nicht mit dem Kupfertiegel reagieren. Die Reaktion lässt sich auch durch die Verwendung eines passenden Tiegeleinsatzes verhindern (z.B. BN, C). Die Kombination aus Tiegel und Verdampfer lässt nur die Verdampfung der reinen Metalle zu, d.h. Koverdampfung zur Herstellung von Legierungen ist nicht möglich. Auch die Herstellung von hochleitfähigen Nitriden wie z.B. TaN oder TiN ist nicht möglich, da an der Metallkammer keine für Nitride notwendige Plasmaquelle installiert ist.

Die Schichtdicke und die Aufdampfrate der Metalle wird aus der Frequenzänderung eines Schwingquartzes ermittelt. Das Signal wird außerdem genutzt, um die Leistung des Elektronenstrahlverdampfers zu regeln. Für alle verwendeten Metalle liegt die Aufdampfrate zwischen 0,6-3,6 nm/min. Das ist sehr gering und bedeutet lange Prozesszeiten, um typische Schichtdicken von 30-150 nm zu erreichen. Durch die geringe Aufdampfrate und die damit verbundene Nähe zum thermodynamischen Gleichgewicht verbessern sich jedoch das kristalline Gefüge und die Adhäsionseigenschaften der Metallelektroden. Während des Prozesses wird der Wafer nicht zusätzlich geheizt.

Zur Herstellung von Gate-Elektroden verschiedener Größen wird üblicherweise eine Schattenmaske verwendet. Die Durchmesser der Gate-Elektroden sind Tabelle 2.3 zu entnehmen. Bedingt durch die Verwendung von Adapterringen (s. Absatz 3.2) ist es nicht möglich Maske und Wafer in direkten Kontakt zu bringen. Zwischen Schattenmaske und Probenoberfläche bleibt ein Spalt, der gerade der Dicke der Auflagelippe des Siliziumhalterings entspricht (0,7 mm). Das ist sehr viel kleiner als der Abstand zwischen Tiegel und Maske (770 mm). Geht man von einer punktförmigen Quelle und einem gerichteten Teilchenstrahl aus, so muss man mit einer Vergrößerung der tatsächlichen Dot-Fläche um 0,2 % rechnen.

Zur Kontaktierung des Substrats über die Wafer-Rückseite werden 250 nm Aluminium mittels Kathodenzerstäubung „aufgesputtert“. Dieses Abscheideverfahren hat gegenüber dem Elektronenstrahlverdampfen (in der Metallkammer des MBE-Systems) den Vorteil, dass deutlich höhere Abscheideraten (250 nm/15 min) erreicht werden. Außerdem besteht die Möglichkeit die Siliziumoberfläche *in situ* zu reinigen. Dazu wird, äquivalent zu Plasmaätzverfahren, die natürliche Oxidschicht an der Substratoberfläche durch den Beschuss mit Argon-Ionen entfernt.

Die Strukturierung von Metall-Gate-Elektroden in der Metallkammer des MBE-Clusters mittels Schattenmaske lässt sich ausschließlich an ganzen Wafern durchführen. Auf Waferstücken werden MIS-Strukturen durch die vollständige Silizidierung von amorphem Silizium mit Nickel (FUSI-NiSi) hergestellt. Die Prozesse zur Herstellung von NiSi-MIS-Strukturen werden von der AMO GmbH in Aachen durchgeführt.

Nickelsilizid wird in der Stöchiometrie 1:1 in industriellen Prozessen als Material für Source-, Drain- und Gate-Kontakte mit geringem Schichtwiderstand ($\approx 15\mu\Omega$ cm) eingesetzt. Der Vorteil gegenüber anderen Siliziden wie TiSi_2 und CoSi_2 besteht vor allem darin,

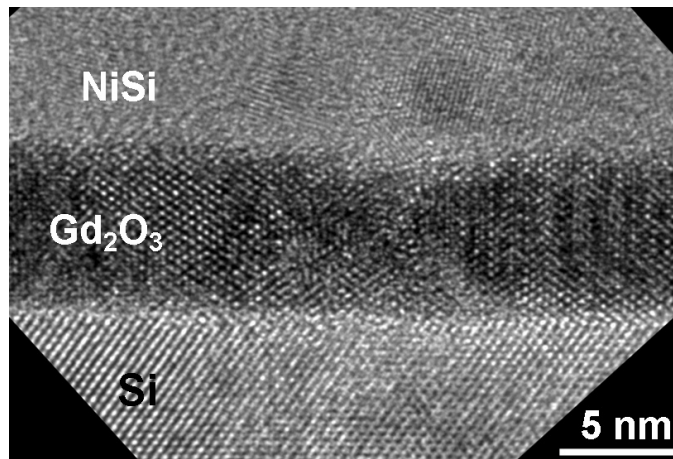


Abb. 3.5: Hochauflösende TEM-Aufnahme eines $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{NiSi}$ -Schichtstapels mit $t_{\text{ox}} = 5,9$ nm nach der vollständigen Silizidierung der Top-Elektrode bei 500°C .

dass die gewünschte Phase bereits bei vergleichsweise geringen Prozesstemperaturen von $< 600^\circ\text{C}$ erhalten werden kann [96, 97].

Der Herstellungsprozess für NiSi-MIS-Strukturen beginnt *in situ* mit dem Aufdampfen von 100 nm amorphem Silizium in der Wachstumskammer direkt nach dem Oxidwachstum bei einer Substrattemperatur von 90°C . Alternativ kann das Silizium *ex situ* durch Kathodenzerstäuben („Sputtern“) deponiert werden. Anschließend wird eine Resistmaske mit runden Fenstern mittels optischer Lithografie definiert. Eine Nickelschicht wird durch Kathodenzerstäuben aufgebracht, wobei ein Schichtdickenverhältnis $t_{\text{Ni}}/t_{\text{Si}} = 0,8$ eingestellt wird. Das Nickel wird in einem Lift-Off Prozess in Aceton strukturiert. Die vollständige Silizidierung wird nach einem 30-sekündigen RTA-Tempersschritt bei 500°C in Stickstoffatmosphäre erreicht. Bei dieser Temperatur entsteht im Bereich des Dielektrikums Nickelmonosilizid (NiSi), der obere Teil der späteren Kontakt-Pads ist Ni-reicher mit der Stöchiometrie Ni_2Si [98]. Überschüssiges Nickel wird nun nasschemisch mit $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3) entfernt. Anschließend wird das an die NiSi-Elektroden angrenzende amorphe Si mit ICP-RIE auf HBr-Basis strukturiert. Der Prozess ätzt Silizium selektiv zu Gd_2O_3 , so dass auch auf sehr dünnen Oxidschichten mit ausreichender Überätzzeit gestoppt werden kann. Die NiSi-Elektroden werden dabei nicht beeinträchtigt. Mit der Herstellung von Al-Rückseitenkontakten wird der Herstellungsprozess abgeschlossen [99].

4 MBE-Wachstum von Seltene-Erden-Oxid-Schichten

In diesem Kapitel wird das MBE-Wachstum von Seltene-Erden-Oxiden am Beispiel von Nd_2O_3 und Gd_2O_3 gezeigt. Zunächst wird die Bildung der ersten Monolagen Oxid untersucht und deren Bindungsverhältnisse an der Grenzfläche SE-Oxid/Siliziumsubstrat geklärt. Wie sich zeigen wird, ist der Sauerstoffpartialdruck während des Wachstums ein entscheidender Parameter. Ein modifizierter MBE-Wachstumsprozess wird eingeführt, und der Einfluss verschiedener Wachstumsparameter auf die Schichteigenschaften wird diskutiert. Die so gewachsenen Gd_2O_3 -Schichten werden schließlich mit physikalischen Methoden strukturell charakterisiert.

4.1 Bildung der Grenzfläche SE-Oxid/Si

Um die Grenzfläche $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ und die eigentliche Bildung der Schicht zu untersuchen, werden sowohl RHEED als auch XPS angewendet. Der Wachstumsprozess wird mehrere Male unterbrochen, um den Wafer in die XPS-Analyse-Kammer zu transferieren. Die Oberfläche und die Schichtstruktur werden vor und während jedes Wachstumsschritts mit RHEED beobachtet. Nach jedem Wachstumsschritt wird die jeweilige Schichtdicke aus dem Teilchenstrom errechnet. Für die Messung des Teilchenstroms wird ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) verwendet, das vorher anhand verschiedener Schichtdicken kalibriert wurde.

4.1.1 Die erste Monolage

Als Ausgangspunkt für das epitaktische Wachstum dient $\text{Si}(001)$ -Substrat, dessen natürliche Oxidschicht in einem HF-Dip entfernt wurde. Beim Aufheizen auf über 400°C wird die Wasserstoffterminierung der Oberfläche entfernt und es stellt sich eine (2×1) -Oberflächenrekonstruktion ein, die gleichzeitig ein Indikator für eine saubere Oberfläche ist (vgl. Abbildung 2.5). Der gesamte Wachstumsprozess wird mit RHEED überwacht. Die RHEED-Untersuchungen werden unter den typischen MBE-Wachstumsbedingungen, d.h. bei einem Sauerstoffpartialdruck unter $5 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Substrattemperatur von 650°C durchgeführt. Dabei ist zu beobachten, dass zu Beginn des Wachstums sich die (2×1) -rekonstruierte $\text{Si}(001)$ -Oberfläche teilweise in eine nicht-rekonstruierte (1×1) -Oberfläche umwandelt. Im weiteren Verlauf erscheinen zusätzliche RHEED-Reflexe bei einem Drittel des Abstandes zwischen den (01) -Hauptreflexen der nullten Laue-Ordnung, die zu einer Dreifach-Periodizität der Oberfläche gehören (Abbildung 4.1).

Diese Dreifach-Überstruktur ist energetisch bevorzugt und wird von C.R. ASHMAN et. al. am Beispiel des dreiwertigen Lanthan (La) mit der Umordnung der (2×1) -Si-Rekonstruktion in eine silizidische Oberfläche erklärt [100]. So werden bei einer Belegung

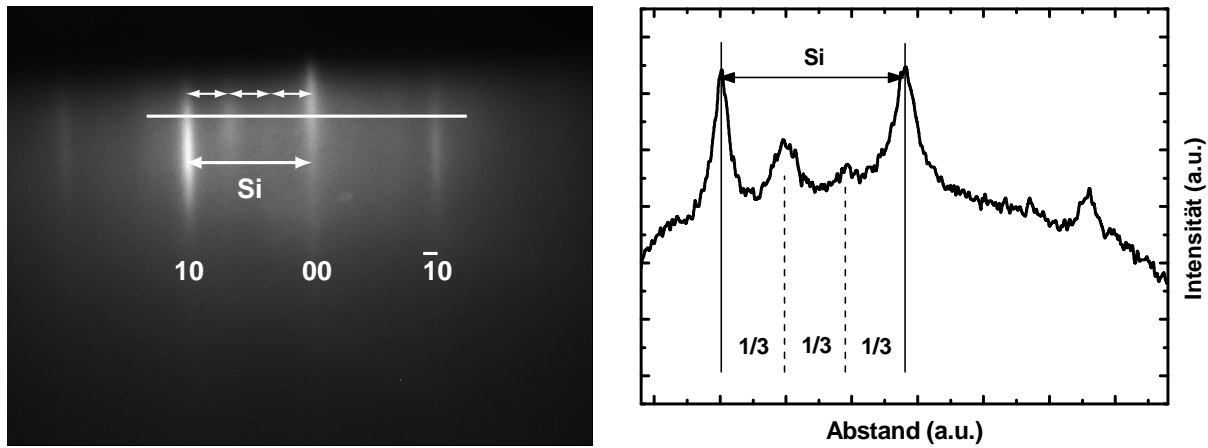


Abb. 4.1: RHEED-Reflexe der Si(001)-Oberfläche. Zusätzliche $1/3$ -Reflexe zwischen den Si(01) Hauptreflexen entsprechen einer Dreifach-Periodizität.

von $1/3$ Monolage (ML) alle freien Bindungen des Siliziums durch die Elektronen des elektropositiven La-Adatoms gefüllt. Bei Strukturen über $1/3$ ML ändert das La den Oxidationszustand von $+3$ auf $+2$, indem ein Elektron in die d und f-Schale übergeht und bildet damit auf Si(001) ähnliche (3×1) -Oberflächenstrukturen wie Sr [101].

Wird noch mehr Material deponiert, so ändert sich die Oberfläche zurück zur (1×1) -Struktur. Anschließend erscheinen die typischen Volumenreflexe, die durch Beugung an Oxidinseln verursacht werden (vgl. Abbildung 5.6). Die Doppelreflexe gehören zu einer in-plane-Gitterkonstante, die fast identisch zur Gitterkonstante von Silizium ist und entsprechend $\sqrt{2}$ -mal diese Konstante. Dieses charakteristische RHEED-Bild wird auch für andere SE-Oxide beim Wachstum auf Si(001) beobachtet [14], was zeigt, dass kristallines Nd_2O_3 auch in orthogonal zueinander orientierten (110) -Domänen wächst. Eine detaillierte Diskussion der Volumenstruktur erfolgt in Kapitel 5.

4.1.2 Atomare Bindungsverhältnisse

Nach dem Wachstum wird der Wafer in die XPS-Analyse-Kammer transferiert, ohne dabei die UHV-Umgebung zu verlassen. Für die Anregung der Photoelektronen wird nicht-monochromatische Al-K_α -Strahlung der Energie $h\nu = 1486,6$ eV verwendet. Die Wafer sind elektrisch geerdet, um Aufladungseffekte während der Langzeitmessungen zu vermeiden. Bei der XPS-Messung wurden jeweils das Silizium-, Neodym- und Sauerstoff-Niveau aufgenommen und anschließend die Linienpositionen und Intensitäten durch Spektrendekonvolution mit mehreren Gauss-Kurven bestimmt.

In Abbildung 4.2 sind die Spektren des Si2p-Niveaus für unterschiedliche Schichtdicken gezeigt. Das Signal für Schichten unter 1 nm, wo die Dreifach-Periodizität im RHEED aufgetreten war, wird fast ausschließlich von elementarem Si (Zustand Si^0) mit einer Bindungsenergie von 99,9 eV erzeugt. Allerdings gibt es eine Verbreiterung hin zu niedrigeren Energien, die nach Spektrendekonvolution als zusätzlicher Si^{-1} -Bindungszustand identifiziert werden kann [102]. Das deutet auf die Bildung von Si-Nd-Bindungen während der ersten Wachstumsphase hin, aufgrund der geringen Verschiebung vermutlich NdSi_2 [103].

Für Schichten über 1 nm tritt ein zusätzlicher Peak bei höheren Bindungsenergien auf, der jedoch geringer ist, als für SiO_2 zu erwarten. Deswegen ist anzunehmen, dass es sich

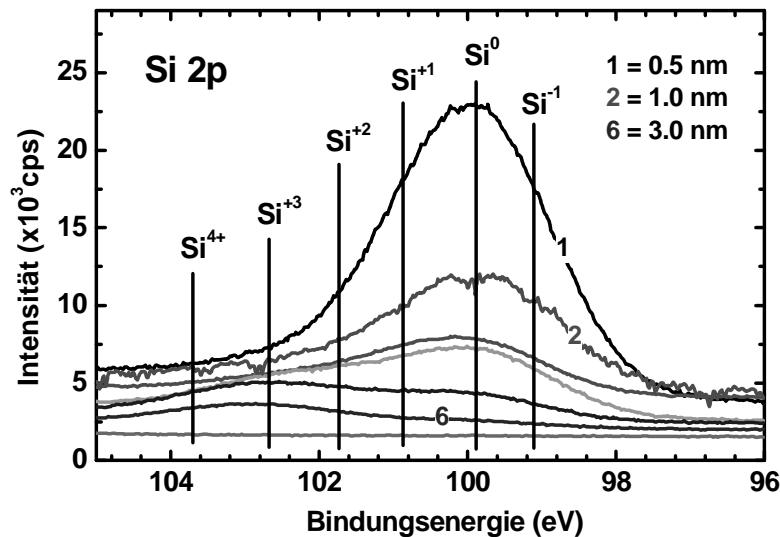


Abb. 4.2: XPS-Spektrum des Si2p-Niveaus für Nd_2O_3 bei unterschiedlichen Schichtdicken. Der Abstand zwischen den einzelnen Schichten beträgt etwa 0,5 nm. Die siebte Schicht ist 6 nm.

um silikatische Bindungen handelt [104]. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien wird durch verschiedene Bindungskonfigurationen mit Sauerstoff verursacht. Silizium im Bereich der Grenzfläche ist von weniger als vier Sauerstoffatomen umgeben. Die Bindungsenergie ist gegenüber dem Si^0 -Zustand im Substrat nur wenig erhöht. Mit zunehmender Schichtdicke wird Si von vier Sauerstoffatomen koordiniert, wie sie z.B. in unterschiedlichen Silikaten vorkommen.

Für das System $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sind Zusammensetzungen zwischen den Verhältnissen 1:1 (Ln_2SiO_5) und 1:2 ($\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) bekannt [105, 106]. Im Orthosilikat ($\text{Ln}_2\text{SiO}_5 = \text{Ln}[\text{SiO}_4]\text{O}$) sind vier Sauerstoffatome in einem Silizium-Tetraeder gebunden, wo jede Ecke zwei Metall-Oktaeder verknüpft. Das fünfte Sauerstoffatom ist nicht am Silizium-Tetraeder beteiligt. Dieses teilen sich stattdessen vier Metall-Oktaeder, die in einer Kette angeordnet sind [107]. Da Nd elektropositiver als Si ist, wird ein Teil der positiven Ladung von Si kompensiert, was zu einer weniger starken Verschiebung als bei $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ führt. $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ besteht aus Einheiten der Form $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, wo die zwei über Eck verbundenen SiO_4 -Tetraeder mit Seltenerdmetallen verbunden sind. Das bedeutet, dass zusätzlich zu den Nd-O-Si-Bindungen, ein Sauerstoff eine Si-O-Si-Bindung bildet [108]. Der schrittweise Übergang zwischen den Silikaten führt zum Übergang zwischen den Bindungszuständen und schließlich zur beobachteten Verschiebung zu höheren 2p-Bindungsenergien.

Die Spektren für das Sauerstoff O1s-Niveau sind in Abbildung 4.3 gezeigt. Nach dem zweiten Wachstumsschritt lässt sich eine chemische Verschiebung beobachten, die genauso stark ist, wie für mehrere Nanometer dicke Nd_2O_3 -Schichten. Das heißt, in einer 1 nm dicken Schicht ist der Sauerstoff hauptsächlich an Neodym gebunden, was die Annahme bestätigt, dass sich zu Beginn des Wachstums ein Silizid bildet. Im weiteren Verlauf verschiebt sich zunächst das O1s-Signal zu höheren Energien, gleichbedeutend mit der Zunahme der Anzahl silikatischer Bindungen, bis schließlich Nd-O-Nd-Bindungszustände dominieren.

Das dazugehörige Spektrum von Neodym $3d_{5/2}$ unterstützt diese Vorstellung (Abbildung 4.4). Für die zweite Schicht beobachtet man eine Verschiebung zu niedrigeren Bin-

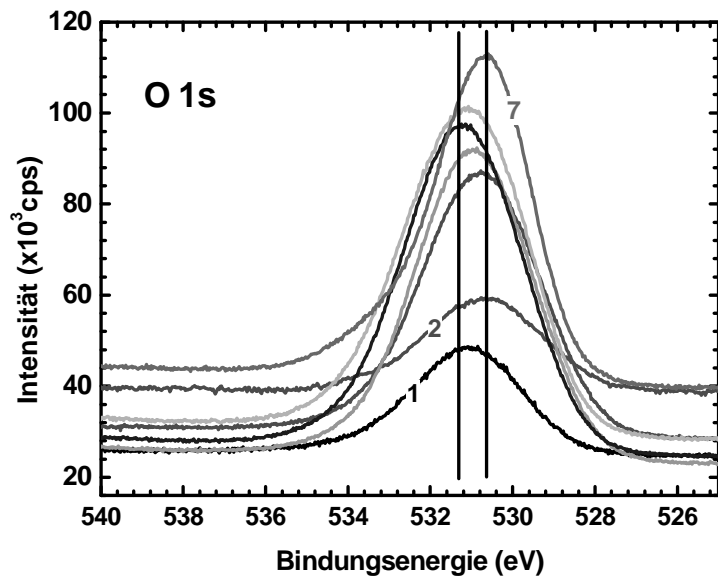


Abb. 4.3: Spektrum von Sauerstoff 1s. Die eingezeichneten Linien entsprechen Nd_2O_3 (530,6 eV) und Silikaten (531,3 eV).

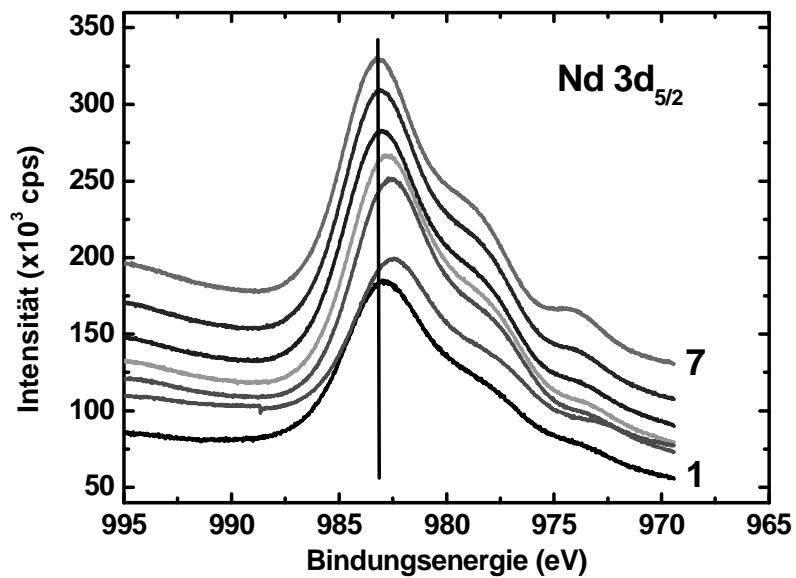


Abb. 4.4: XPS-Spektrum des Niveaus Neodym $3d_{5/2}$ für unterschiedliche Schichtdicken. Die durchgezogene Linie entspricht dem Volumenwert von Nd_2O_3 .

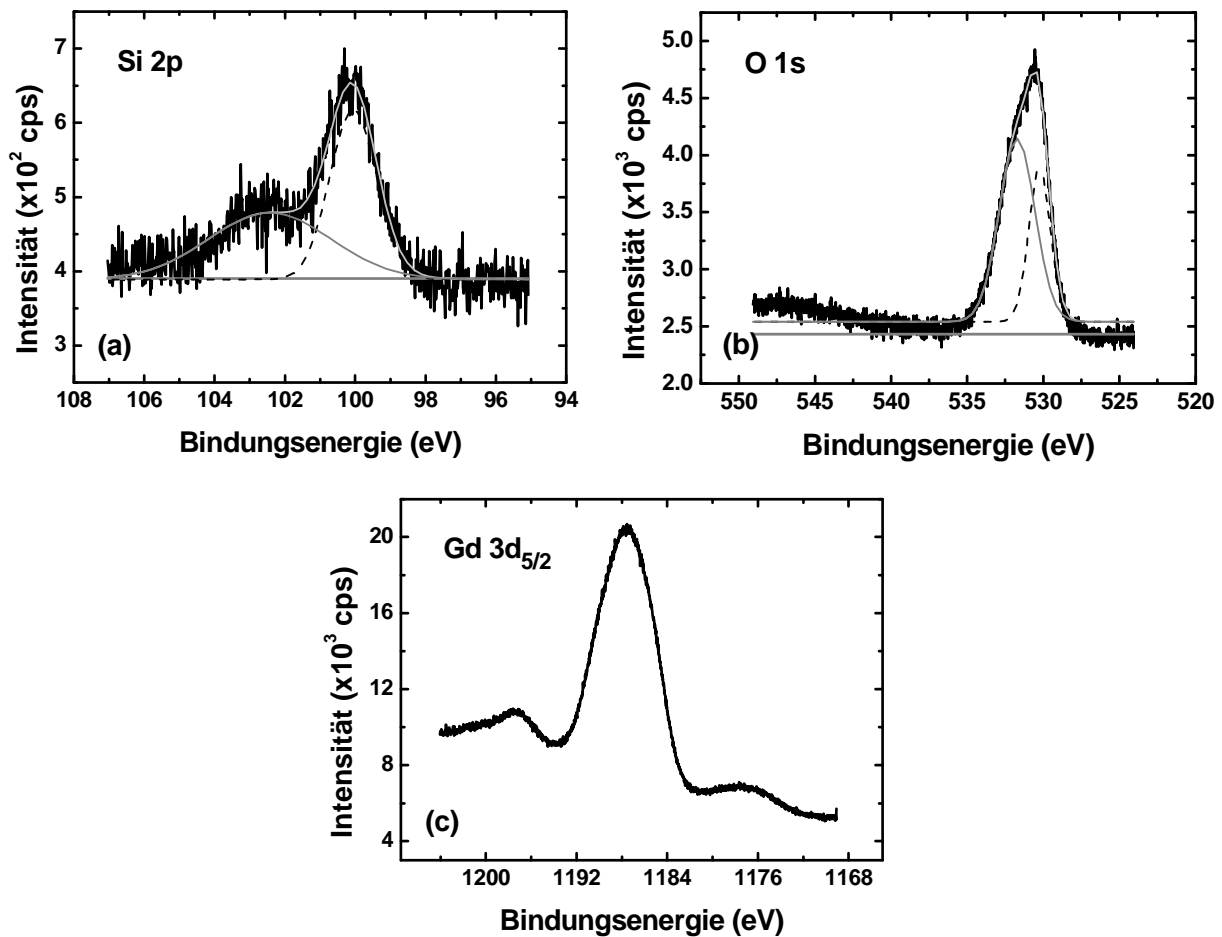


Abb. 4.5: Die XPS-Spektren einer 3,2 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht der Niveaus Si2p (a), O1s (b) und Gd3d_{5/2} (c).

dungsenergien, was zu metallischen Bindungen passt. Zusammen mit der Verschiebung des Si2p-Signals kann man dieses Verhalten nur so deuten, dass Sauerstoff, der zunächst an Silizium gebunden ist, zu Beginn des Wachstums durch Neodym substituiert wird oder aus der Si-O-Nd-Grenzfläche in die Schicht hindiffundiert [102].

4.1.3 Untersuchungen an Gd_2O_3

XPS-Analysen des Wachstums von Gd_2O_3 auf Si(001) zeigen analoge Ergebnisse und sind in Abbildung 4.5 zusammengefasst. Das Spektrum des Si2p-Niveaus einer 3,2 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht zeigt neben dem Si⁰-Zustand des Substrats einen Peak bei höheren Bindungsenergien, der einer silikatischen Bindungskonfiguration Gd-O-Si-O-Gd zugeordnet werden kann. Ein ähnliches Bild ergibt das O1s-Spektrum. Die Dekonvolution zeigt zwei Peaks, wobei das Signal bei höheren Energien von Silikat und das bei geringeren Energien von Sauerstoff in der Gd_2O_3 -Matrix stammt. Für Gd3d_{5/2} ist die Zuordnung gerade umgekehrt.

Beim Wachstum von SE-Oxiden Ln_2O_3 hängt die Bildung und Stabilität der silizischen Phase vom chemischen Potential des Sauerstoffs ab [109]. Bei geringem Sauerstoffpartialdruck unter UHV-Bedingungen, wie er bei normalem MBE-Wachstum auf-

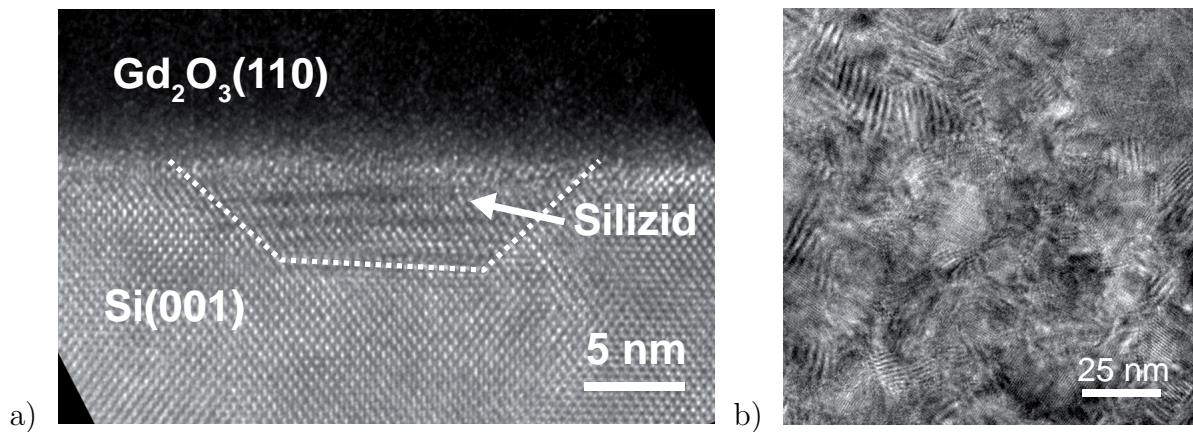


Abb. 4.6: TEM-Querschnitt eines Silizid-Einschlusses an der Grenzfläche $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (a). Die plane-view TEM-Aufnahme zeigt ausgeprägte Moiré-Kontraste (b).

tritt, kann das chemische Potential des Sauerstoffs negativ werden. Damit ist die Silizid-Bildung gegenüber der Oxid-Bildung energetisch begünstigt. Dieser Effekt kann besonders an Oberflächen oder Grenzflächen auftreten, wo das energetische Gleichgewicht z.B. durch Verspannung gestört ist. Der TEM-Querschnitt einer unter UHV-Bedingungen gewachsenen $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Heterostruktur in Abbildung 4.6a unterstützt diese These. Die Grenzfläche zwischen Siliziumsubstrat und der Schicht ist scharf und ohne amorphes SiO_2 . Deutlich zu sehen sind kristalline Einschlüsse, die einige Nanometer ins Silizium hineinreichen. Das Silizid an der Grenzfläche scheint das epitaktische Wachstum des Oxids auf Silizium eher zu fördern als zu stören. Eine TEM-Aufnahme in Aufsicht zeigt die typischen Moiré-Kontraste, die von diesen Einschlüssen verursacht werden (Abbildung 4.6b). In detaillierten TEM-Untersuchungen an Nd_2O_3 wurden die Einschlüsse als tetragonales NdSi_2 identifiziert [110]. In Abschnitt 4.2 wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem die Silizid-Bildung effektiv unterdrückt werden kann.

Die Oberflächenmorphologie von (110)-orientiertem Gd_2O_3 auf $\text{Si}(001)$ wurde mit Hilfe von Atomkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) abgebildet. Abbildung 4.7a zeigt die Oberfläche einer 27 nm dicken, kristallinen Gd_2O_3 -Schicht, die ohne definierte Zugabe von Sauerstoff gewachsen wurde. Die Oberfläche zeigt eine hohe Dichte an strukturellen Defekten in der Form von Gruben oder Löchern ($\approx 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$). Ähnliche Beobachtungen wurden beim Wachstum von Nd_2O_3 auf Si [102] und bei der Temperung von HfO_2 und Al_2O_3 -Schichten auf Si unter UHV oder sauerstoffarmen Bedingungen gemacht [111, 112]. Der Durchmesser der Gruben variiert zwischen 30 und 100 nm. Die Tiefe war wegen der Form der AFM-Spitze schwer zu ermitteln. Aus dem Line-Scan in der eingesetzten kleinen Grafik in Abbildung 4.7a erkennt man eine Tiefe von etwa 10 nm. Vermutlich sind die Gruben tiefer, da elektrische Messungen an dieser Schicht Leckströme zeigen, die für eine lokale Minimalschichtdicke von 3-5 nm zu erwarten sind. Der scheinbare „Kragen“ um die Gruben ist ein Messartefakt, der durch die Bewegung der AFM-Spitze hervorgerufen wird. Die RMS-Rauigkeit (Root-mean-Square) und die mittlere Rauigkeit betragen 1,3 nm und entsprechend 0,85 nm.

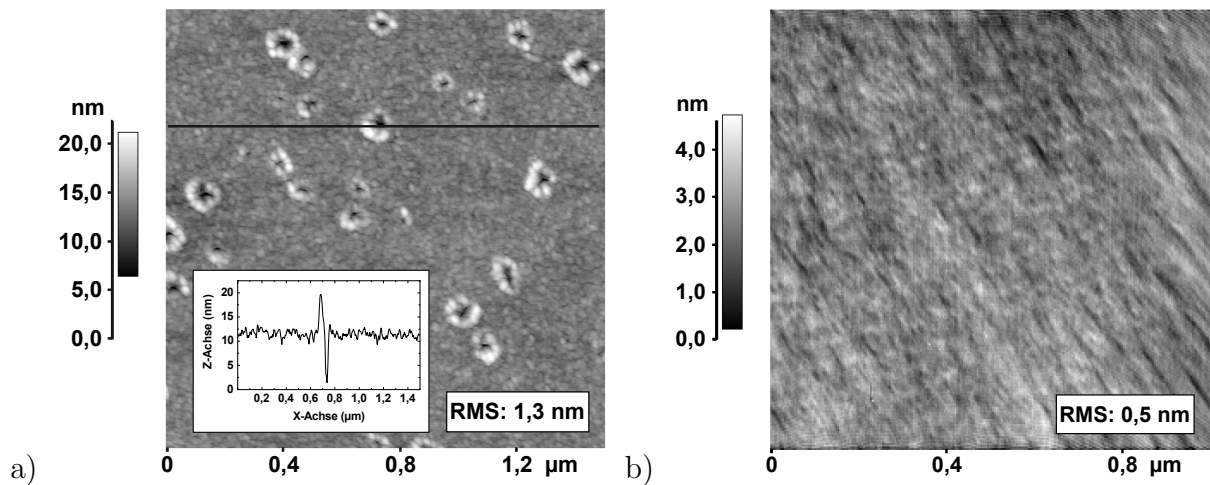


Abb. 4.7: Oberflächentopographie einer 27 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht nach Wachstum unter Sauerstoffdefizit, aufgenommen mittels Rasterkraftmikroskop. Der Durchmesser der Gruben variiert zwischen 30 und 100 nm. Die Linie markiert den Line-Scan in der eingesetzten Grafik (a). Die kontrollierte Sauerstoffzugabe beim MBE-Wachstum einer 22,5 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht unterdrückt die strukturellen Defekte (b).

4.2 Modifiziertes MBE-Wachstum von Gd_2O_3

Im vorangegangenen Abschnitt wurden Nd_2O_3 und Gd_2O_3 unter bestmöglichen UHV-Bedingungen auf $\text{Si}(001)$ -Substrate gewachsen. Allerdings ist das chemische Potential des Sauerstoffs während der initialen Wachstumsphase zu gering, wodurch die Grenzfläche mit Silizid-Einschlüssen dekoriert wird. Außerdem bilden sich in großem Maße strukturelle Defekte. Der MBE-Prozess wird nun so angepasst, dass zum einen der Sauerstoffpartialdruck beim Wachstum kontrolliert wird und zum anderen vor Beginn des Wachstums eine kontrollierte Passivierung der Oberfläche erfolgt.

4.2.1 Passivierung der Substratoberfläche

Der modifizierte MBE-Wachstumsprozess für SE-Oxide beginnt mit der Passivierung der rekonstruierten $\text{Si}(2\times 1)$ -Oberfläche (vgl. Abbildung 2.5). Bei einer Substrattemperatur von 300°C und sehr geringer Gd_2O_3 -Verdampfungsrate (etwa $0,05 \text{ \AA}/\text{min}$) werden kontrolliert Nukleationszentren gebildet, um anschließend ein gleichmäßiges Wachstum zu initiieren [113]. Dabei wird ein Bruchteil einer Monolage Gd_2O_3 deponiert. Nach wenigen Minuten wandelt sich die Substratoberfläche in eine nicht rekonstruierte (1×1) -Oberfläche um. Die $1/2$ -Reflexe werden schwächer. Die Substrattemperatur wird mit einer Temperaturrampe von $50 \text{ K}/\text{min}$ auf 600°C erhöht, wobei zur Stabilisierung der Substratoberfläche ein Sauerstoffhintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ eingestellt wird. Die Zugabe von molekularem Sauerstoff erfolgt über ein Piezoventil. Nach Erreichen der Wachstumstemperatur (600°C) wird die Rate auf $0,3 \text{ nm}/\text{min}$ erhöht, um die erste Monolage zu vervollständigen. Um nicht die Siliziumoberfläche zu oxidieren, darf der Sauerstoffpartialdruck erst auf den typischen Wert beim Wachstum von $5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ erhöht werden, wenn die erste Monolage Gd_2O_3 vollständig geschlossen ist. Bei dieser kontrollierten Passivierung mit Gadoliniumoxid entsteht eine silikatische Übergangsschicht. Eine Passivierung durch alleinige Zugabe von molekularem Sauerstoff führt zu einer Zwischenschicht, die stark die

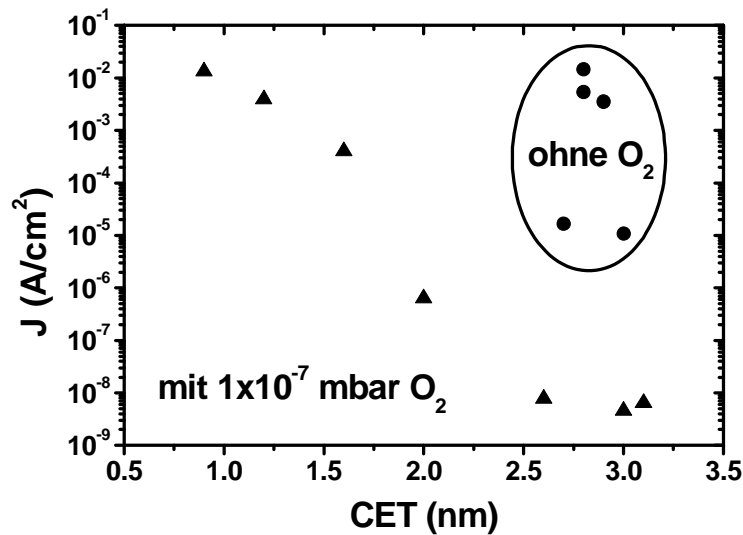


Abb. 4.8: Leckstromdichten für Gd_2O_3 -Gate-Stacks mit unterschiedlichen Oxiddicken, gewachsen unter UHV-Bedingungen (ohne O_2) und unter erhöhtem Sauerstoffpartialdruck ($1 \cdot 10^{-7}$ mbar O_2).

dielektrische Konstante des Gesamtstapels reduziert und die Leckstromdichten erhöht [113]. Durch die Zugabe von Sauerstoff wird die Bildung einer silizidischen Oberfläche unterdrückt [114]. Eine Dreifach-Überstruktur der Oberfläche, wie sie beim Wachstum ohne Sauerstoffzugabe auftritt (vgl. Abbildung 4.1), wird nicht beobachtet [102]. Stattdessen erscheinen bei der Deposition von noch mehr Material die typischen Volumenreflexe, die durch Beugung an Oxidinseln verursacht werden (Abbildung 5.6).

4.2.2 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Der Partialdruck des Sauerstoffs während der Bildung der Grenzfläche und des MBE-Wachstums ist ein entscheidender Wachstumsparameter. Zu geringer Sauerstoffgehalt führt zur Bildung silizidischer Einschlüsse und struktureller Defekte. Die Oberflächen von Gd_2O_3 -Schichten, die unter Sauerstoffzugabe gewachsen wurden, sind eben und weisen keinerlei Löcher auf (Abbildung 4.7b). Auf der anderen Seite kann ein zu hoher Sauerstoffpartialdruck die Siliziumoberfläche oxidieren, was zu einer Übergangsschicht mit geringerer dielektrischer Konstante führt [115]. Die verfügbare Sauerstoffkonzentration kann kontrolliert werden, indem der MBE-Wachstumsprozess durch eine zusätzliche Sauerstoffversorgung erweitert wird. Die genaue Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks während der Grenzflächenbildung und des nachfolgenden MBE-Wachstums beugt der Bildung jeglicher Silizid-Einschlüsse vor, bei gleichzeitiger Vermeidung der Bildung von SiO_x an der Grenzfläche. Im nächsten Abschnitt wird der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die elektrischen Eigenschaften von dünnen Gd_2O_3 -Schichten gezeigt.

Abbildung 4.8 zeigt die Leckstromdichte bei einer Gate-Spannung von $|V_g - V_{fb}| = 1$ für unterschiedliche Schichtdicken auf Si(001)-Substrat (p- und n-Typ) in Abhängigkeit von der kapazitätsäquivalenten Dicke CET . Die Schichten, die ohne Zugabe von zusätzlichem Sauerstoff gewachsen wurden, zeigen eine vergleichsweise hohe Leckstromdichte zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $1 \cdot 10^{-2}$ A/cm^2 . Proben mit $CET < 2$ nm sind hier nicht berücksichtigt, da deren Leckstromdichte oberhalb des Messbereichs des Parameter-Analyzers ($J > 2$ A/cm^2)

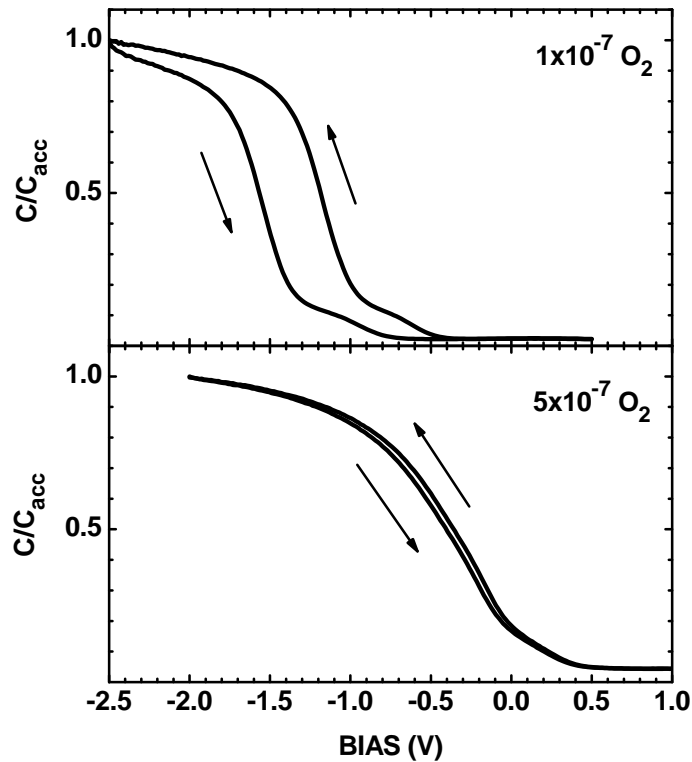


Abb. 4.9: HF-CV-Kurven für Gd_2O_3 -Schichten auf $\text{Si}(001)$ mit Pt-Gate-Elektrode, die bei 680°C mit unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck gewachsen wurden.

lag. Die Untersuchung der Oberfläche mit einem Rasterkraftmikroskop zeigt eine hohe Dichte an Löchern in diesen Schichten, wodurch Gate-Elektrode und Silizium-Substrat kurzgeschlossen werden können (vgl. Abbildung 4.7a).

Die Zugabe von molekularem Sauerstoff während des MBE-Wachstums führt zu einer Verringerung der Leckstromdichte um mehr als vier Größenordnungen. Außerdem erkennt man, dass der Leckstrom erwartungsgemäß in erster Näherung exponentiell von CET abhängig ist. Sogar bei sehr geringen Schichtdicken von $CET = 1$ nm können sehr geringe Leckstromdichten im Bereich 10 mA/cm^2 erreicht werden. Die Reduktion der Leckstromdichten erhält man für alle Schichten, die bei einem Sauerstoffpartialdruck über $1 \cdot 10^{-7}$ mbar gewachsen wurden.

Die Dichte beladbarer Defekte in den Schichten ist ebenfalls vom Sauerstoffpartialdruck während des Wachstums abhängig. Abbildung 4.9 zeigt typische Hochfrequenz-CV-Kurven für Schichten, die bei 680°C gewachsen wurden. Die Ergebnisse sind für alle Wachstumstemperaturen ähnlich. Für Schichten mit der geringsten Sauerstoffzugabe ($1 \cdot 10^{-7}$ mbar) wurde immer eine starke Hysterese gemessen. Diese Hysterese wird durch beladbare Zustände in der Nähe der Grenzfläche $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ verursacht. Eine detaillierte Diskussion der Defekte im Oxid erfolgt in Kapitel 7. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf $5 \cdot 10^{-7}$ mbar führt zu einer signifikanten Verringerung der Hysterese. Wenn man den Partialdruck weiter erhöht, so lässt sich keine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften nachweisen. Stattdessen zeigt Querschnitts-TEM eine Zunahme der SiO_x -Bildung an der Grenzfläche. Bei diesem Druck übersättigt die Sauerstoffkonzentration an der Wachstumsfront, und Sauerstoffatome diffundieren bis zur Grenzfläche $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$, wo sie mit Silizium reagieren.

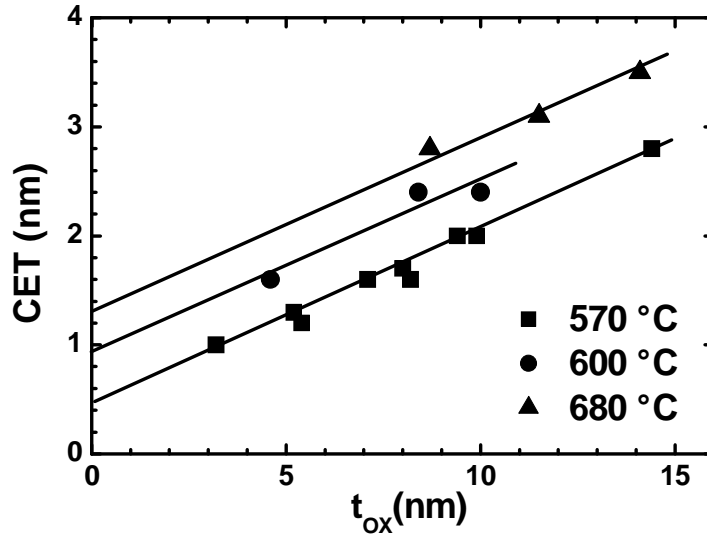


Abb. 4.10: CET als Funktion der physikalischen Schichtdicke von Gd_2O_3 gewachsen auf p- und n-Typ Si(001) bei 570, 600 und 680 °C. Der Sauerstoffpartialdruck während des Wachstums wurde auf $1 \cdot 10^{-7}$ mbar gehalten.

4.2.3 Einfluss der Wachstumstemperatur

Im nächsten Experiment wird die Temperatur variiert, während alle anderen Parameter konstant bleiben. Der Sauerstoffpartialdruck wurde während des Wachstums auf $1 \cdot 10^{-7}$ mbar gehalten. Abbildung 4.10 zeigt die extrahierten CET -Werte über der physikalischen Dicke t_{ox} .

Elektrische Messungen an einem Mehrschichtstapel ergeben immer eine effektive dielektrische Konstante ϵ_{eff} . Ein System, das aus einer Grenzflächenschicht und einem High- K -Dielektrikum besteht, kann im einfachsten Fall beschrieben werden als

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_{IF}} + \frac{1}{C_{HiK}} \quad (4.1)$$

und führt mit $C = \epsilon_0 \epsilon A / t$ zu

$$\frac{t}{\epsilon_{eff}} = \frac{t_{IF}}{\epsilon_{IF}} + \frac{t_{HiK}}{\epsilon_{HiK}}, \quad (4.2)$$

wo t_{IF} und t_{HiK} die physikalischen Dicken der Grenzflächenschicht und der High- K -Schicht bezeichnen. Dadurch wird die Definition von CET aus Gleichung (1.1) um einen Term erweitert

$$CET = \frac{3,9}{\epsilon_{IF}} t_{IF} + \frac{3,9}{\epsilon_{HiK}} t_{HiK}. \quad (4.3)$$

Die experimentellen Daten in Abbildung 4.10 folgen dieser Beziehung. Der Anstieg der Geraden entspricht $3,9 / \epsilon_{HiK}$ und ist fast gleich für alle drei Temperaturen. Das ergibt eine intrinsische dielektrische Konstante von $\epsilon_{Gd_2O_3} = 24 \pm 2$ für alle Schichten. Nur der Schnittpunkt für $t = 0$ variiert mit der Wachstumstemperatur, und man erhält 0,4 nm, 0,9 nm und 1,4 nm. Der Schnittpunkt $(3,9 / \epsilon_{IF}) t_{IF}$ wird oft der physikalischen Dicke einer Grenzflächenschicht zugeschrieben. Eine Zunahme von t_{IF} mit der Wachstumstemperatur konnte jedoch nicht mit XRR und TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Stattdessen kann angenommen werden, dass die Permittivität ϵ_{IF} sich verringert, indem die

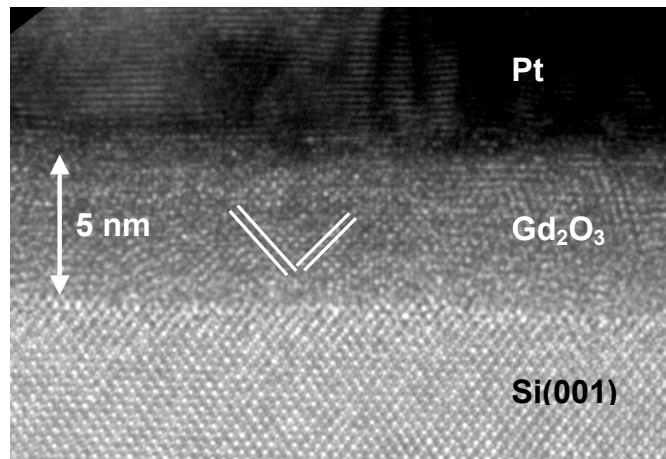


Abb. 4.11: TEM-Querschnittsaufnahme eines Pt/Gd₂O₃/Si(001)-Stapels. Die 5,3 nm dicke Oxidschicht wurde bei $T_s = 600^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar gewachsen.

Grenzflächenschicht sich von einer silikatischen in eine mehr SiO₂-ähnliche Phase transformiert. Das kann durch die Tatsache erklärt werden, dass Gadolinium, im Gegensatz zu Cerium oder Praseodymium, nur mit der Oxidationszahl +3 vorkommen kann [116]. Somit kann unter Gleichgewichtsbedingungen das Gd₂O₃-Volumen für die Si/Gd₂O₃-Grenzfläche nicht als effektive Sauerstoffquelle dienen.

4.2.4 Optimale Wachstumsbedingungen

Die besten elektrischen Ergebnisse wurden nach der silikatischen Grenzflächenpassivierung für ein Wachstum bei einer Substrattemperatur $T_s = 600^\circ\text{C}$ und einem Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Als Wachstumsrate hat sich 0,3 nm/min als optimal erwiesen. Abbildung 4.11 zeigt eine 5,3 nm dicke Gd₂O₃-Schicht, die unter diesen Bedingungen gewachsen wurde und von einer Platin-Elektrode bedeckt ist. An der Grenzfläche ist keine ausgeprägte Grenzflächenschicht nachweisbar. Aus CV- und IV-Messungen kann man für diese Schicht $CET = 1,1$ nm und $J = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei $|V_g - V_{\text{FB}}| = 1$ V ermitteln. Abbildung 4.12 zeigt für Pt/Gd₂O₃/Si Gate-Stacks mit verschiedenen Oxiddicken die Leckstromdichte J in Abhängigkeit von der äquivalenten Oxiddicke $EOT = CET - \Delta t_{\text{QM}}$. Zum Vergleich wurden die Anforderungen der ITRS Roadmap von 2012 für Low-Standby-Power- (LSTP), Low-Operating-Power- (LOP) und High-Performance-Anwendungen (HP) eingezeichnet [117]. Für ein gegebenes EOT liegen die dazugehörigen Leckstromdichten für alle Anwendungen drei bis vier Größenordnungen unterhalb der ITRS-Anforderungen. Ähnliche Ergebnisse werden an MIS-Strukturen mit FUSI-NiSi-Metall-Elektroden erzielt [118].

4.3 Zusammenfassung

Der Sauerstoffpartialdruck, sowohl während der Bildung der Grenzfläche Gd₂O₃/Si als auch beim eigentlichen Wachstum der Schicht, ist ein sehr kritischer Parameter. Bei Schichten, die unter bestmöglichen Vakuumbedingungen gewachsen werden, bilden sich an der Grenzfläche Silizide mit metallischen Eigenschaften, was für eine Anwendung in

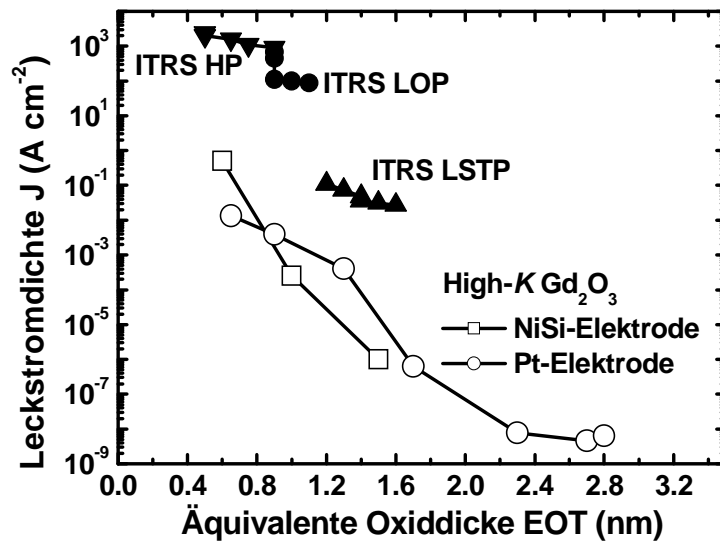


Abb. 4.12: Leckstromdichten J in Abhängigkeit von der äquivalenten Oxiddicke EOT für verschiedene Pt/ Gd_2O_3 /Si und FUSI-NiSi/ Gd_2O_3 /Si Gate-Stapel. Zum Vergleich sind die Anforderungen der ITRS Roadmap eingezeichnet.

MIS-Bauelementen unerwünscht ist. Außerdem zeigen solche Schichten strukturelle Defekte, die zu sehr hohen Leckstromdichten führen. Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks während des Wachstumsprozesses verbessert die elektrischen Eigenschaften erheblich. Allerdings hat ein zu hoher Sauerstoffpartialdruck die Bildung einer Grenzflächenschicht mit geringer Permittivität zur Folge, was letztendlich die minimal erreichbare äquivalente Oxiddicke EOT begrenzt. Die Substrattemperatur beeinflusst maßgeblich die Struktur der Grenzfläche Gd_2O_3 /Si. Höhere Temperaturen verringern die Mosaikstruktur der Schicht, führen aber gleichzeitig zur Bildung einer SiO_x -artigen Grenzflächenschicht. Unter optimalen Wachstumsbedingungen ($T_s = 600^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar und $R = 0,3$ nm/min) lassen sich MIS-Strukturen mit $EOT < 1,0$ nm bei Leckstromdichten unter 1 mA/cm^2 (bei 1 V) erreichen. Diese Parameter erfüllen die Anforderungen der ITRS Road Map für Low-Stand-by-Power-Anwendungen für das Jahr 2012 [117] und machen MBE-gewachsenes, epitaktisches Gd_2O_3 zu einer hervorragenden Alternative, um SiO_2 zu ersetzen.

5 Strukturbeschreibung von Gd_2O_3 auf $\text{Si}(001)$

5.1 Schichtstruktur nach optimiertem Wachstum

Nach dem Wachstum unter optimalen Bedingungen wurden die Gd_2O_3 -Schichten in der Wachstumskammer bei 90°C mit amorphem Silizium versiegelt und zur strukturellen *ex situ*-Charakterisierung aus der UHV-Kammer ausgeschleust.

Alle Untersuchungen mit Röntgenreflektometrie (XRR) und Röntgenbeugung (XRD) wurden an einem Röntgendiffraktometer in den Konfigurationen entsprechend Abbildung 2.10 und 2.12 unter Nutzung von $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Für XRR wurde zur Begrenzung der analysierten Oberfläche eine Schneidblende mit $20\ \mu\text{m}$ Spaltbreite benutzt (vgl. Kapitel 2.4.3). Die Parameter Schichtdicke, Dichte und Rauigkeit erhält man für alle Schichten eines Einzel- oder Mehrschichtsystems aus der Anpassung einer Simulation an das gemessene Reflexionsdiagramm [60].

In Abbildung 5.1 ist das Ergebnis einer Röntgenreflektometrie-Messung (XRR) dargestellt. Die Oszillationen entstehen durch Interferenz von Röntgenwellen, die an unterschiedlichen Grenzflächen parallel zur Substratoberfläche reflektiert werden. Die große Zahl detektierbarer Oszillationen zeigt, dass die Schicht im untersuchten Bereich glatt und homogen ist. Die Messkurve wurde mit Hilfe eines modifizierten Parratt-Algorithmus simuliert [59, 60].

Nimmt man an, dass sich auf dem Si-Substrat ein Schichtstapel aus Gd_2O_3 und amorphem Si befindet, mit einer zusätzlichen silikatischen Übergangsschicht zwischen Substrat und Oxid, so erhält man eine sehr gute Anpassung an die experimentellen Daten. Die einzelnen Parameter, die aus der Simulation gewonnen wurden, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Danach beträgt die Dicke der Gd_2O_3 -Schicht $9,9\ \text{nm}$ mit einer Rauigkeit von $0,55\ \text{nm}$. Die Dichte der Schicht entspricht dem Volumenwert für Gd_2O_3 .

Die bei Röntgenverfahren zu erwartende Dichte D_x erhält man nach

$$D_x = \frac{1}{N_{\text{av}} \cdot V_{\text{m}}} \sum_{j=1}^N M_j, \quad (5.1)$$

wobei N die Anzahl der Atome pro Einheitszelle, M_j die molaren Massen der einzelnen Atome, N_{av} die Avogadro-Zahl und V_{m} das Volumen der Einheitszelle beschreibt. Mit $M_{\text{Gd}} = 157,25\ \text{g/mol}$ und $M_{\text{O}} = 15,99\ \text{g/mol}$ und $d_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 10,813 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$ erhält man für Gd_2O_3 eine Dichte $D_x = 7,617\ \text{g/cm}^3$.

Die Dicke der silikatischen Übergangsschicht ist $1,3\ \text{nm}$. Die Dichte des Silikats der Stöchiometrie $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ beträgt $5,929\ \text{g/cm}^3$ [105]. Aufgrund der hier ermittelten höheren Dichte von $6,68\ \text{g/cm}^3$ ist eine Stöchiometrie mit höherem Gd-Anteil zu erwarten, die mehr dem Orthosilikat Gd_2SiO_5 entspricht. Die beste Anpassung wird häufig mit einem Dichte-Gradienten in der Gd_2O_3 -Schicht erzielt, wobei die geringere Dichte an der Grenzfläche

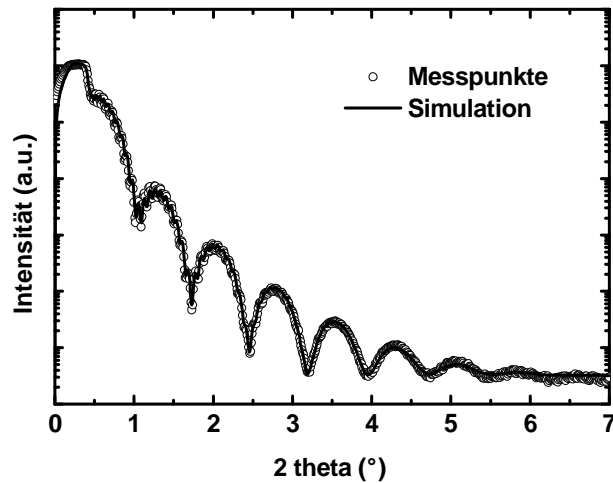


Abb. 5.1: XRR-Messung einer unter optimalen Bedingungen ($T_s = 600\text{ °C}$, $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$) gewachsenen Probe. Für die Simulation wird ein Modell aus einer Gd_2O_3 -Schicht und einer a-Si Deckschicht angenommen. An der Si/ Gd_2O_3 -Grenzfläche ist eine zusätzliche silikatische Übergangsschicht eingefügt.

Tabelle 5.1: Aus der Simulation der XRR-Messung erhaltene Schichtparameter

Schicht	Beschreibung	Dichte (g/cm^3)	Schichtdicke (nm)	Rauigkeit (nm)
3	a-Si	1,97	119	1,16
2	Gd_2O_3	7,60	9,94	0,55
1	Gd-O-Si	6,68	1,30	0,30
Substrat	Si	2,33	–	0,42

zum Silikat zu finden ist. Das zeigt, zusammen mit der vergleichsweise hohen Rauigkeit, dass die silikatische Übergangsschicht nicht homogen ist. Anders als beim Wachstum auf Si(111) [119] kann beim Wachstum auf Si(001) immer eine Übergangsschicht nachgewiesen werden, da durch die Bildung eines Silikats zu Beginn des Wachstums die Anzahl der „dangling bonds“ verringert werden kann.

Die kristalline Struktur der gewachsenen Schicht wird mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten bestimmt. Abbildung 5.2 zeigt einen XRD- $2\theta/\omega$ -Scan, der über einen weiten Winkelbereich aufgenommen wurde. Der Peak bei $2\theta = 47,44^\circ$ gehört zur (440)-Reflexion von kubischem Gd_2O_3 , alle anderen Peaks stammen vom Si-Substrat. Das bedeutet, dass die Schicht epitaktisch auf Si(001) wächst, in einer einzigen ausgezeichneten Orientierung. Die Gitterfehlpassung zwischen $a/2$ der kubischen Phase und der Si-Gitterkonstante ($5,431\text{ Å}$) beträgt $-0,4\%$, was prinzipiell eine „Würfel-auf-Würfel“-Epitaxie mit [001]-orientiertem Gd_2O_3 auf der Si(001)-Oberfläche ermöglichen sollte. Si(001) bildet allerdings Terrassen, auf denen die Si-Atome zu Dimer-Reihen rekonstruieren, um die Zahl freier Bindungen zu minimieren. Die Dimer-Reihen sind um 90° gedreht, wenn angrenzende Terrassen gerade durch eine einatomare Stufe getrennt sind. Sie bilden eine (2×1) - bzw. (1×2) -Einheitszelle mit einer Kantenlänge von $3,84$ und $7,68\text{ Å}$ in die entsprechenden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Detaillierte XPS-Untersuchungen haben gezeigt, dass Gd_2O_3 über Sauerstoff an das Si-Substrat bindet. Das bedeutet, dass beim beobachteten Wachstum

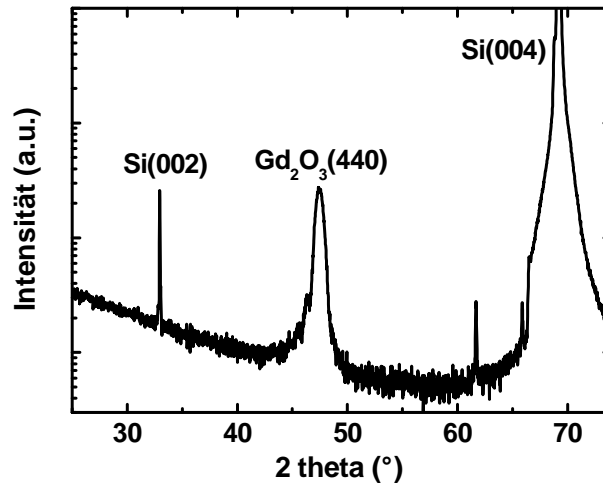


Abb. 5.2: XRD- $2\theta/\omega$ -Scan von 14 nm Gd_2O_3 auf Si(001) mit den symmetrischen Bragg-Reflexen Si(004) und $\text{Gd}_2\text{O}_3(440)$. Die Intensität des verbotenen Si(002)-Reflexes wird durch Umkehranregung verstärkt.

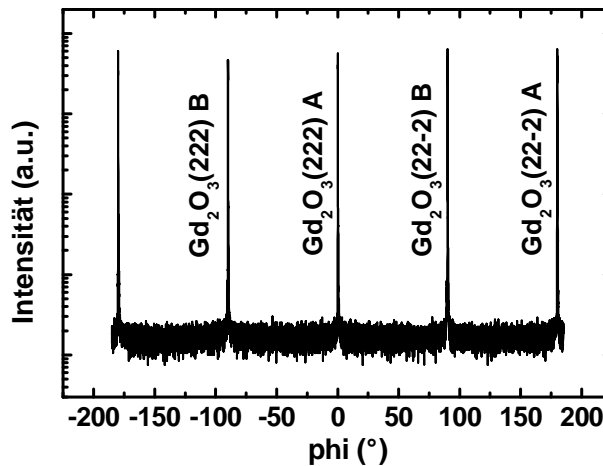


Abb. 5.3: 360° ϕ -Scan entlang der Oberflächennormalen für [110]-orientiertes Gd_2O_3 . Die {222}-Reflexionen von beiden in-plane-Orientierungen werden detektiert.

in [110]-Orientierung in einer Richtung beinahe vollständige Gitteranpassung auftritt, während in der anderen Richtung drei Einheitszellen von Gd_2O_3 mit $a/2$ auf zwei Einheitszellen von (2×1) -rekonstruiertem Si passen.

Zieht man zur Untersuchung der in-plane-Gitterkonstanten die asymmetrische (222)-Reflexion heran, so beobachtet man bei einem 360° ϕ -Scan entlang der Oberflächennormalen vier $\text{Gd}_2\text{O}_3\{222\}$ -Peaks. Aus der Zweifach-Symmetrie einer (110)-Netzebene von ein-kristallinem Material wären nur *zwei* Peaks für alle Winkel π zu erwarten. Alle vier Peaks haben die gleiche Intensität, was zeigt, dass beide $\langle 110 \rangle$ -in-plane-Orientierungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Zusammenhängende Bereiche mit gleicher Kristallorientierung werden als Domänen bezeichnet. Abbildung 5.3 zeigt die {222}-Reflexe, die von beiden Orientierungen hervorgerufen werden. Die jeweils zu einer Domäne gehörenden Peaks sind um π von einander getrennt und um $\pi/2$ gegenüber den entsprechenden Peaks der anderen Domäne phasenverschoben.

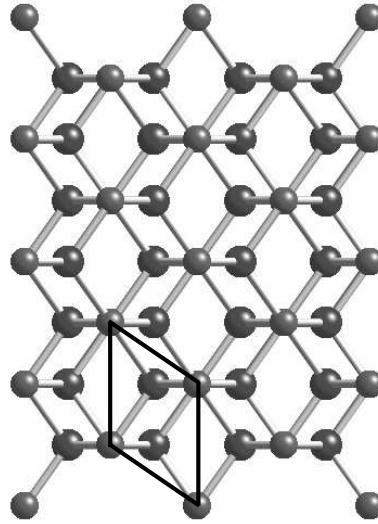


Abb. 5.4: Gd_2O_3 entlang einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Eingezeichnet ist die primitive Einheitszelle mit einem Gd- und zwei O-Atomen. Die Sauerstoffvakancen wurden vernachlässigt.

5.2 RHEED-Analyse

Das RHEED-Bild ergibt sich aus dem Schnitt der Ewald-Kugel mit dem reziproken Raum senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl. Für die Konstruktion des reziproken Gitters einer $\text{Gd}_2\text{O}_3(110)$ -Fläche betrachtet man zunächst die reale primitive Flächeneinheitszelle des fcc-Untergitters der Metallatome (vgl. Abbildung 5.4). Die Fläche beträgt $\sqrt{2}a^2/8$ mit einem Atom pro Einheitszelle. Die Länge der Gittervektoren ist $a_1 = \sqrt{2}a/4$ und $a_2 = a/2$. Die reziproken Gittervektoren erhält man entsprechend Gleichung (2.7). Das RHEED-Bild lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass der Elektronenstrahl an zwei orthogonal orientierten (110)-Domänen gebeugt wird. Die reziproken Gitterstangen von zwei (110)-Ebenen werden so überlagert, dass sie entlang der Oberflächennormalen um 90° gedreht sind. Die Situation ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Punkte bilden die Stirnseiten der reziproken Gitterstangen. In bestimmten azimuthalen Orientierungen schneidet die Ewald-Kugel besonders viele reziproke Gitterstangen, so dass sich symmetrische RHEED-Muster ergeben. Die reziproken Gitterstangen werden von den reziproken Gitterpunkten eines dreidimensionalen Gitters überlagert. Dieser Effekt bedeutet, dass die Oberfläche eine ausgeprägte Rauigkeit aufweist.

Eine Ursache für die beobachtete Oberflächenrauigkeit ist eine Facettierung der Oberfläche. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Bildung von niedrig-indizierten Oberflächen mit geringer Energie, d.h. mit möglichst wenigen freien Bindungen, begünstigt. Im Fall der SE-Oxide besitzen die (111)-Oberflächen die geringste Energie [120]. Somit kann man annehmen, dass sich bevorzugt (111)-Facetten bilden. Weiterhin werden beim Wachstum auch (001)-Facetten beobachtet [121]. Die durch die Facettierung der Oberfläche verursachte hohe Rauigkeit kann später im Bauelement die Kanalbeweglichkeit durch Streuung herabsetzen [122]. Zur Vermeidung müsste die Wachstumsrate von Gd_2O_3 erhöht werden, um den Bereich des thermodynamischen Gleichgewichts zu verlassen. Da bei höherer Leistung im Elektronenstrahlverdampfer hauptsächlich Sauerstoff freigesetzt wird, müsste wahrscheinlich zusätzlich Gadolinium-Metall über eine Hochtemperaturrefusionszelle angeboten werden.

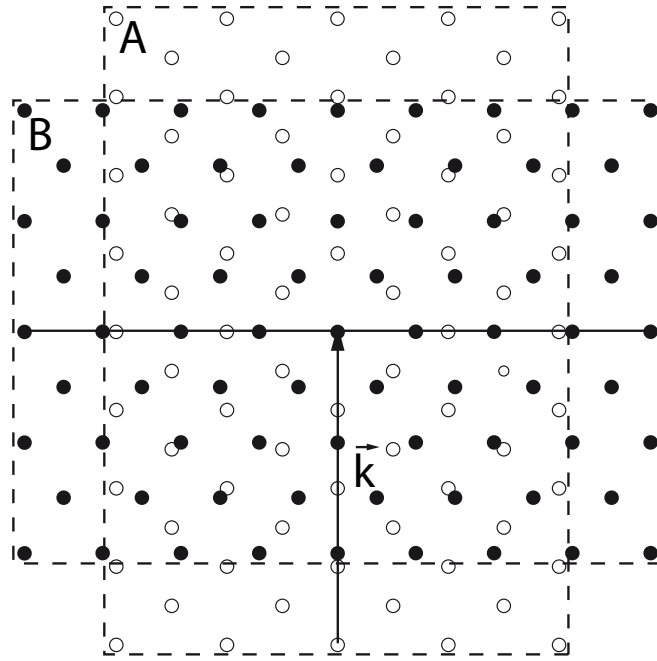


Abb. 5.5: Das reziproke Gitter von Gd_2O_3 entsteht aus der Überlagerung von zwei orthogonal zueinander orientierten (110)-Einzelgittern. Eingezeichnet ist der Vektor des einfallenden Elektronenstrahls \vec{k} . Die Linie repräsentiert den Schnitt im reziproken Raum durch die Ewald-Kugel.

In Abbildung 5.6 ist das RHEED-Bild gezeigt, das entsteht, wenn der Elektronenstrahl entlang der Richtung $\text{Si}[110]$ einstrahlt. Das gleiche RHEED-Bild ergibt sich in Richtung $\text{Si}[\bar{1}10]$. Auffällig sind die charakteristischen Doppelreflexe, die auch beim Wachstum von Y_2O_3 und anderen SE-Oxiden auf $\text{Si}(001)$ beobachtet werden [123]. Der Vergleich mit dem RHEED-Bild des Si-Substrats (Abbildung 2.5) zeigt, dass die äußeren Reflexe zu einer in-plane-Gitterkonstante gehören, die fast identisch zur Gitterkonstante von Silizium ist. Die inneren Reflexe entsprechen $\sqrt{2}$ -mal dieser Konstante. Mit dem Si-Substrat als Referenz, kann man für jeden Reflex den Netzebenenabstand d berechnen und ein hkl -Index zuweisen. Da die Gd_2O_3 -Schicht $[110]$ -orientiert ist, kann die Reflexion im Zentrum mit (404) indiziert werden [124]. Die anderen Reflexe werden entsprechend ermittelt. Die rechteckigen und rautenförmigen Linien in Abbildung 5.6 zeigen die RHEED-Muster der $[10\bar{1}]$ -orientierten Domäne A und entsprechend der $[010]$ -orientierten Domäne B. Die RHEED-Ergebnisse zeigen, dass die epitaktischen Schichten zwei orthogonal zueinander orientierte Domänen der kubischen Gd_2O_3 -Phase enthalten.

Die reziproken Gitterpunkte sind zu kurzen Streifen senkrecht zur Substratoberfläche verlängert, was durch ein räumlich begrenztes Gitter an der Oberfläche verursacht wird [125]. Aus der Streifenlänge $\delta\theta'$, dem Radius der Ewald-Kugel k_0 aus Gleichung (2.8) und dem Beugungswinkel $\theta' \approx 1^\circ$ lässt sich die mittlere Kohärenzlänge L bestimmen

$$L = \frac{2\pi}{\delta\theta' k_0 \sin \theta'} = \frac{2\pi}{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot 6,87 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1} \cdot \sin(\pi/180)} \approx 30 \text{ nm}. \quad (5.2)$$

Dieser Wert entspricht der Größe der zusammenhängenden periodischen Bereiche an der Oberfläche und ist hier gleichbedeutend mit dem mittleren Durchmesser der Domänen.

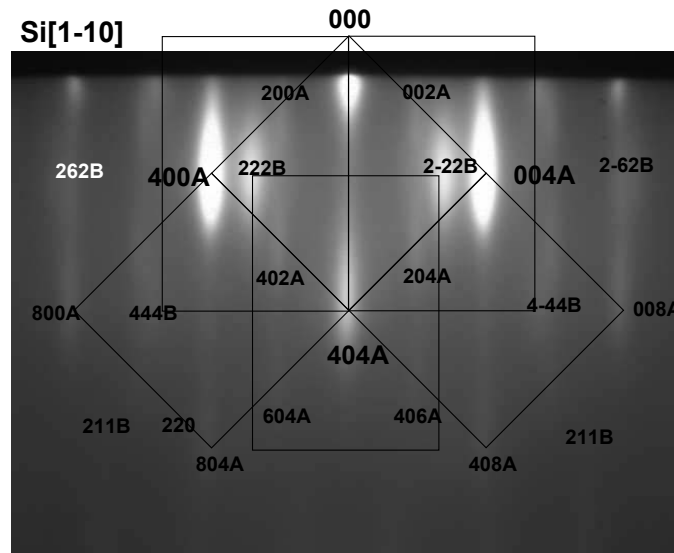


Abb. 5.6: RHEED-Beugungsbild der Gd_2O_3 -Oberfläche nach dem Wachstum in Richtung $\text{Si}[1\bar{1}0]$. Die rautenförmigen und rechteckigen Linien zeigen die reziproken Gitter der $[\bar{1}01]$ -orientierten Domäne A und der $[010]$ -orientierten Domäne B.

5.3 Domänen

Das Wachstum der SE-Oxide beginnt auf einer sauberen (2×1) -rekonstruierten Oberfläche. Diese Oberfläche ist allerdings nicht notwendigerweise eben. Tatsächlich werden auf dem RHEED-Schirm statt der zu erwartenden (ovalen) Si-Punkte Streifen abgebildet, was hauptsächlich durch ein räumlich begrenztes Gitter auf der Si-Oberfläche verursacht wird. Wenn ein Si(001)-Wafer in verdünnte HF-Lösung getaucht wird, entsteht eine wasserstoffterminierte Si(001)-Oberfläche. Die Oberfläche besitzt eine atomare Rauigkeit und zeigt Terrassen und Stufen. Innerhalb der Terrassen werden (1×1) -Dihydrid-Strukturen gebildet [126]. Bei Substrattemperaturen über 400°C desorbiert der Wasserstoff und hinterlässt pro Si-Atom zwei freie Bindungen (dangling bonds). Auf den Terrassen rekonstruieren die Si-Atome zu Dimer-Reihen, um die Zahl freier Bindungen zu minimieren. Für Substrate mit einem Fehlschnitt unter 2° , sind die Dimer-Reihen um 90° gedreht, wenn angrenzende Terrassen gerade durch eine einatomare Stufe getrennt sind. Sie bilden eine (2×1) - bzw. (1×2) -Einheitszelle mit einer Kantenlänge von $3,84$ und $7,68 \text{ \AA}$ in die entsprechenden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen.

Während der Anfangsphase des Wachstums sind zu wenige Gadolinium- und Sauerstoffatome auf den Terrassen vorhanden, um eine Einheitszelle zu bilden. Das epitaktische Wachstum beginnt durch Nukleation an vielen verschiedenen Stellen auf der Substratoberfläche. Diese nicht kohärent gewachsenen einkristallinen Regionen sind zueinander phasenverschoben und von so genannten Antiphasengrenzen begrenzt [127]. Mit Zunahme der Gitteranpassungslänge der Einheitszelle nimmt die Anzahl möglicher Nukleationszentren bzw. die Dichte der Antiphasengrenzen zu. Die Antiphasengrenzen begrenzen die Domänen und ziehen sich von der Grenzfläche $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ bis zur Oberfläche der Schicht (Abbildung 5.7a).

Auf einer nicht-rekonstruierten Si(001)-Oberfläche haben die zweifach symmetrischen (110) -Ebenen der Schicht prinzipiell die gleiche epitaktische Beziehung in zwei verschie-

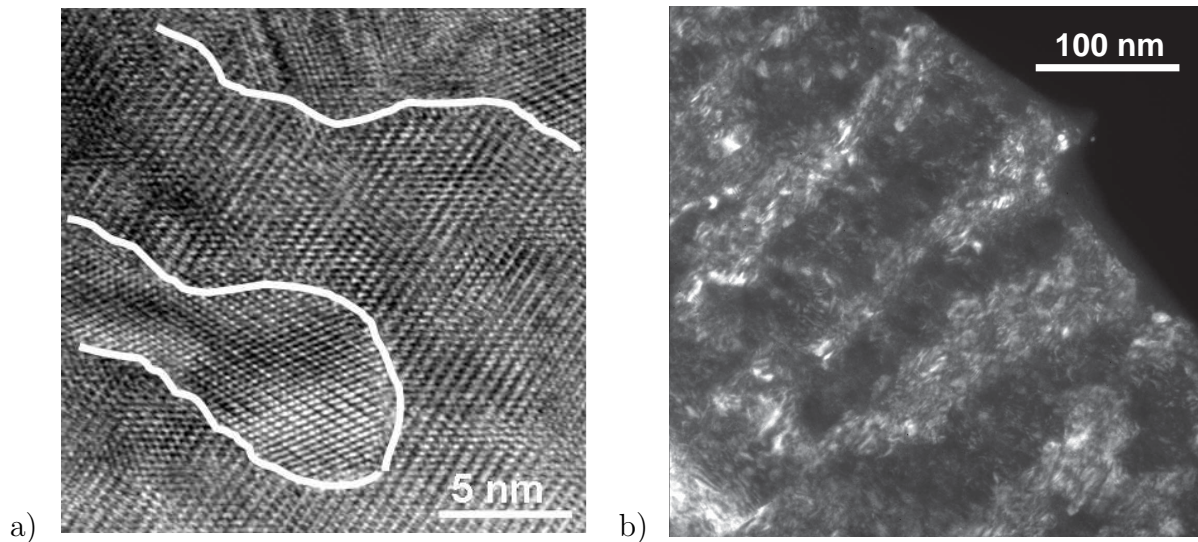


Abb. 5.7: Plane-view-TEM-Aufnahme einer Nd_2O_3 -Schicht auf $\text{Si}(001)$ mit eingezeichneten Domänengrenzen (a). Die Domänen korrelieren mit den monoatomaren Stufen an der Si-Oberfläche (b).

denen Richtungen auf den vierfach symmetrischen (100)-Flächen des Substrats. Beide Richtungen treten im System mit gleicher Häufigkeit auf und bilden orthogonal orientierte Domänen. Dagegen ist bei einer (2×1) -Rekonstruktion das Substrat nur noch zweifach symmetrisch, wodurch auf einer Terrasse eine Domänenorientierung bevorzugt gebildet wird. Aufnahmen mit einem Rastertunnelmikroskop (STM) zeigen, dass in der ersten Phase des Wachstums von Pr_2O_3 auf (2×1) -rekonstruierten $\text{Si}(001)$ -Oberflächen orthogonal orientierte Adsorbat-Dimere parallel zu den Si-Dimerreihen verlaufen [128]. Somit erzwingt die Dimerisierung der Si-Oberfläche die Orientierung der einzelnen Domänen. Die Orientierung korreliert mit den monoatomaren Stufen (Abbildung 5.7b).

In Abbildung 5.8 ist die Situation veranschaulicht. Gd_2O_3 bindet über Sauerstoff an das Si-Substrat [102]. In diesem Fall tritt beim Sauerstoffuntergitter in einer Richtung beinahe vollständige Gitteranpassung gegenüber dem Si-Substrat auf, während in der anderen Richtung die Anpassung 3:2 beträgt. Dabei würde jede dritte Sauerstoffreihe ungebunden bleiben, was für das System energetisch ungünstig ist. Durch die Bildung eines Silikats zu Beginn des Wachstums kann die Anzahl der „dangling bonds“ verringert werden. Tatsächlich kann beim Wachstum von (110)-orientiertem Gd_2O_3 auf $\text{Si}(001)$ immer eine ungeordnete Übergangsschicht zwischen Substrat und kristallinem Oxid nachgewiesen werden.

„Echte“ einkristalline Schichten, die nur eine einzige Domänenorientierung besitzen, können auf 4° fehlgeschnittenen $\text{Si}(001)$ -Substraten mit doppelatomaren Stufen gewachsen werden [26]. Die Leckstromdichte einer solchen 4,5 nm dicken Schicht ($CET = 1,65$ nm) ist mit $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm² bei $V_g = -1$ V angegeben, was in etwa zwei Größenordnungen geringer ist als bei Schichten mit zwei Domänenorientierungen. MBE-gewachsene Gd_2O_3 -Schichten mit Domänen, die unter kontrollierter Zugabe von Sauerstoff gewachsen wurden, erreichen bei $V_g = -1$ V einen Leckstrom von $1 \cdot 10^{-4}$ A/cm² ein deutlich geringeres $CET = 1,1$ nm [114]. Das zeigt, dass mit dem modifizierten MBE-Prozess wesentlich weniger Defekte in der Schicht eingebaut werden, was zu verbesserten elektrischen Eigenschaften führt. Auf gestuften Substraten konnte die Stromdichte bei gleicher Schichtdicke weiter verringert

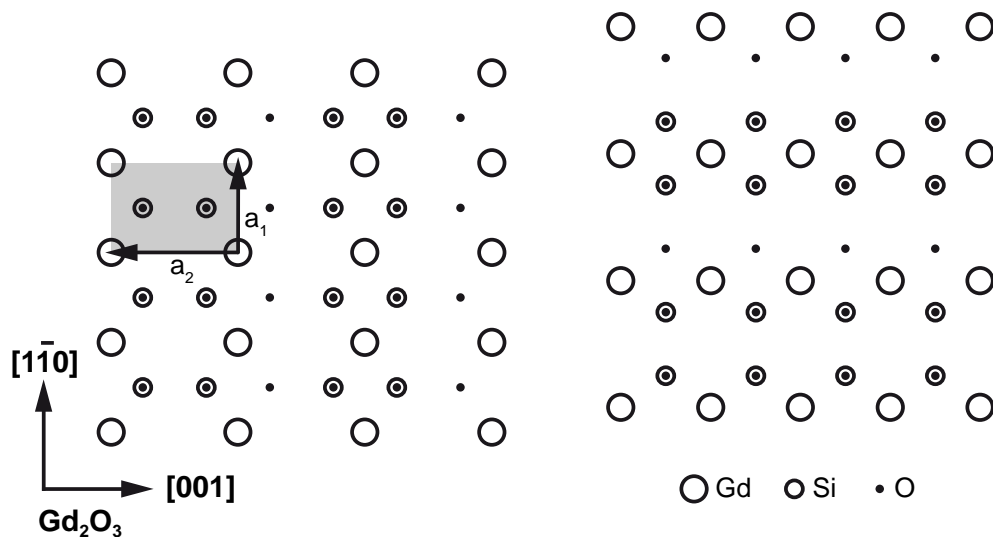


Abb. 5.8: Oberflächenmodell in zwei Richtungen. Die Dimer-Reihen sind um 90° gedreht, wenn angrenzende Terrassen gerade durch eine einatomare Stufe getrennt sind.

werden [129]. Ähnliche Tendenzen zeigen sich auch auf (111)-orientiertem Si, wo Gd_2O_3 auch einkristallin gewachsen werden kann [119]. Die Domänengrenzen tragen somit zum Ladungsträgertransport bei.

Die Domänenorientierung und -größe wird durch die Si-Dimere der rekonstruierten (2×1) -Si-Terrassen vorgegeben. Da eine mit HF-Lösung behandelte Si-Oberfläche sehr kleine einheitlich orientierte Terrassen besitzt, sind auch die Domänen des SE-Oxids klein und der Anteil der Domänengrenzen hoch. Betrachtet man Domänengrenzen nur als Spezialfall für Korngrenzen zwischen Körnern mit zwei definierten Orientierungen, so sind Auswirkungen von Korngrenzen auf die elektrischen Eigenschaften direkt übertragbar. Der defektunterstützte Ladungsträgertransport entlang von Korngrenzen ist besonders stark ausgeprägt, wenn die Korngrenzen mit Fremdatomen dekoriert sind. Dieser Mechanismus trägt für Schichtdicken mit $CET > 1$ nm erheblich zum Ladungsträgertransport bei. Für geringere Schichtdicken dominiert direktes Tunneln [129].

5.4 Quantitative Bestimmung der Schichtverspannung

Beim epitaktischen Wachstum bindet Gd_2O_3 über das Sauerstoffuntergitter an das Substrat. Als Konsequenz ergibt sich beim Wachstum auf Si(001) für die Epitaxiebeziehung $\text{Gd}_2\text{O}_3(110)[001] \parallel \text{Si}(001)[110]$. In diesem Fall tritt in einer Richtung beinahe vollständige Gitteranpassung auf, während in der anderen Richtung die Anpassung etwa 3:2 beträgt. Diese anisotrope laterale Gitteranpassung lässt eine anisotrope Verspannung erwarten.

Die Schichtverspannung wird mit Hilfe von $2\theta/\omega$ -XRD-Scans und XRD Reciprocal Space Maps (RSM) bestimmt. Aus dem $2\theta/\omega$ -Scan einer 14 nm dicken Gd_2O_3 -Schicht (vgl. Abbildung 5.2) ermittelt man einen out-of-plane-Netzebenenabstand von $d_{440} = 1,915$ Å. Nimmt man für die kubische Einheitszelle im Gd_2O_3 -Volumen $a_{\text{GdO}} = 10,8122$ Å an, so ist der dazugehörige (440)-Netzebenenabstand $d_{440} = 1,911$ Å. Der Gitterabstand ist bezüglich des Volumenwerts vergrößert, was bedeutet, dass in der (440)-Ebene eine leichte *kompresive* Verspannung vorliegt, die zu einer Dehnung $\varepsilon_{\perp}[110] = +0,2\%$ führt. Bei

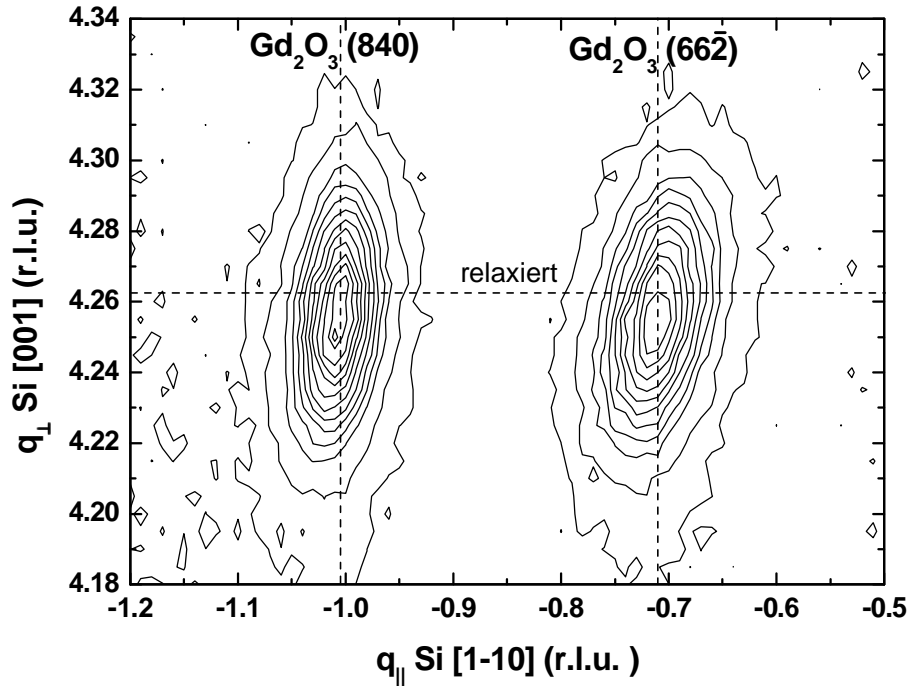


Abb. 5.9: Reciprocal Space Map der Reflexe $\text{Gd}_2\text{O}_3(840)$ und $\text{Gd}_2\text{O}_3(66\bar{2})$. Die reziproken Gittereinheiten der Achsen sind auf Si bezogen.

alleiniger Betrachtung der Gitterfehlanspannung ist bei größerer Einheitszelle des Substrates ($2a_{\text{Si}} = 10,862 \text{ \AA}$) Zugspannung parallel zur Grenzfläche zu erwarten, was eine Verkürzung des Netzebenenabstands senkrecht zur Grenzfläche (out-of-plane) zur Folge hätte. Das ist ein Hinweis darauf, dass etwas Unerwartetes an der Grenzfläche passiert, was eine zusätzliche Deformation der Gleichgewichtseinheitszelle hervorruft. Eine mögliche Ursache könnten stark verzerrte kovalente Bindungen an der Grenzfläche sein.

Um die eigentlichen in-plane- und out-of-plane-Parameter der Einheitszelle zu bestimmen, wurden XRD Reciprocal Space Maps aufgenommen. Abbildung 5.9 zeigt die RSM des $\text{Gd}_2\text{O}_3(840)$ und $\text{Gd}_2\text{O}_3(66\bar{2})$ -Reflexes. Als Referenz für die Probenausrichtung diente der $\text{Si}(2\bar{2}4)$ -Reflex, der jedoch durch die große Entfernung zu den Schichtreflexen nicht gezeigt ist. Die orthogonale Orientierung der Gd_2O_3 -Domänen in der (110) -Ebene ermöglicht mit einer einzigen RSM sowohl die in-plane-Gitterparameter in $[1\bar{1}0]$ -Richtung als auch in $[001]$ -Richtung aufzunehmen. Anhand der X-Achsen-Abschnitte von $\text{Gd}_2\text{O}_3(840)$ und $\text{Gd}_2\text{O}_3(66\bar{2})$ erhält man die in-plane-Gitterkonstanten $d_{\text{GdO}}[1\bar{1}0]$ bzw. $d_{\text{GdO}}[001]$. Aus dem Y-Achsenabschnitt lässt sich der out-of-plane-Parameter $d_{\text{GdO}}[110]$ berechnen. Der out-of-plane-Netzebenenabstand $d_{\text{GdO}}[110]$ ($1,917 \text{ \AA}$) aus der RSM ist etwas größer als der aus symmetrischen Reflexionen errechnete Wert. Als in-plane-Parameter entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung wird $d_{\text{GdO}}[1\bar{1}0] = 1,901 \text{ \AA}$ gefunden. Die Verspannung $\varepsilon_{\parallel}[1\bar{1}0] = -0,5\%$ ist halb so groß wie aus der Fehlanpassung zum Substrat ($(a_L - a_S)/a_S = -1,0\%$) zu erwarten. Das bedeutet, dass die Schicht in $[1\bar{1}0]$ teilweise relaxiert ist. In der dazu orthogonalen Richtung ist der in-plane-Parameter $d_{\text{GdO}}[001] = 5,409 \text{ \AA}$ sehr nahe am Volumenwert von Gd_2O_3 ($d/2 = 5,4061 \text{ \AA}$), gleichbedeutend mit vollständiger Relaxation.

Aus diesen strukturellen Betrachtungen wird klar, dass $\text{Gd}_2\text{O}_3(110)$ auf $\text{Si}(001)$ in der (110) -Ebene parallel zur Substratoberfläche uniaxial verspannt ist. In Richtung $[001]$, wo Oxid-Untergitter und (nicht rekonstruiertes) Substrat nur eine 3:2 Anpassung aufweisen,

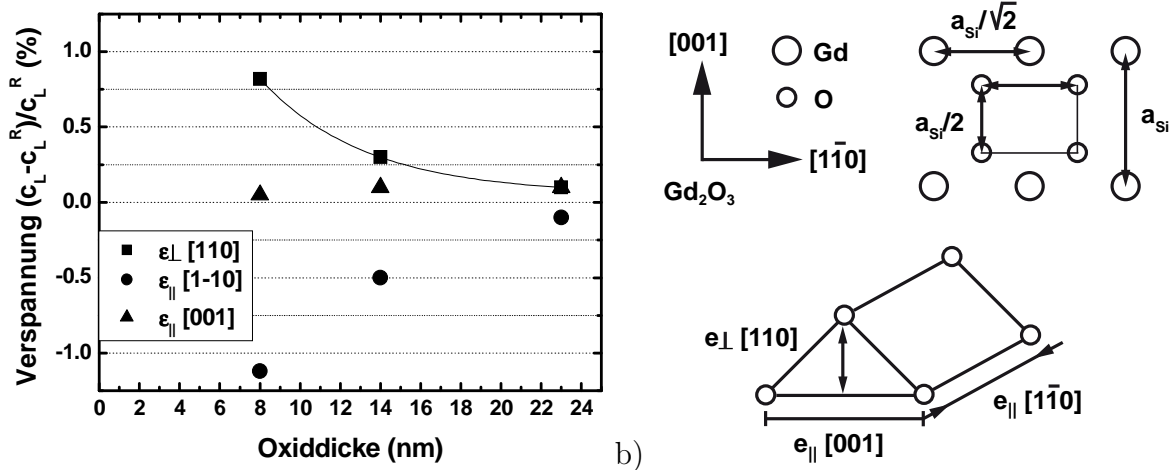


Abb. 5.10: Spannungskomponenten in unterschiedlichen Raumrichtungen bestimmt aus Reciprocal Space Maps (a). Gitterkonstanten der $Gd_2O_3(110)$ -Ebene relativ zur Si-Gitterkonstante und Veranschaulichung der Spannungskomponenten im Sauerstoffuntergitter (b).

ist es durch den großen Gitter-Misfit energetisch günstiger Versetzungen zu bilden. Das führt dazu, dass in dieser Raumrichtung das Gitter relaxiert ist. Senkrecht dazu, in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung der (110) -Ebene, findet zwischen dem Sauerstoffuntergitter des Gd_2O_3 und dem Si-Substrat eine 1:1 Gitteranpassung statt (Abbildung 5.10b). Dort findet, entgegen der Erwartung, eine leicht kompressive Verspannung statt, worauf der Kristall mit einer Dehnung senkrecht zur Substratoberfläche reagiert.

Der Grad der Verspannung nimmt mit abnehmender Schichtdicke zu. Abbildung 5.10a zeigt, dass für Schichten im Bereich 5 nm die Verspannung $\epsilon_{\perp}[110] = +0,5\%$ beträgt. Für Schichten ab 20 nm ist keine Verspannung messbar. Die in-plane-Verspannung $\epsilon_{\parallel}[001]$ beträgt zunächst bei geringen Schichtdicken mehr als -1 %. Mit zunehmender Schichtdicke baut sich die Verspannung immer mehr ab, bis schließlich bei etwa 20 nm vollständig relaxierte Schichten vorliegen.

Die Dehnung des Gd_2O_3 -Kristalls in Wachstumsrichtung bei geringen Schichtdicken sollte Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften haben. Für ferroelektrische Materialien mit Perovskit-Struktur (z.B. $SrTiO_3$) ist bekannt, dass durch den Grad der Verspannung verschiedene ferroelektrische Zustände mit unterschiedlichen Richtungen der elektrischen Polarisation auftreten werden können [130, 131]. Durch die Dehnung in Wachstumsrichtung

Tabelle 5.2: Vergleich der Spannungszustände

Probe	Gitterparameter (Å)			Spannung $(c_L - c_L^R)/c_L^R$		
	d[110]	d[1 $\bar{1}$ 0]	d[001]	$\epsilon_{\perp}[110]$	$\epsilon_{\parallel}[1\bar{1}0]$	$\epsilon_{\parallel}[001]$
8 nm	1,927	1,890	1,352	+0,82	-1,12	+0,05
14 nm	1,917	1,901	5,409	+0,3	-0,5	+0,1
23 nm	1,912	1,911	5,409	+0,1	-0,1	+0,1

tung wird die Polarisierung in dieser Richtung verstärkt. Möglicherweise ist das die Ursache, wieso in dünnen epitaktischen Gd_2O_3 Schichten höhere dielektrische Konstanten gemessen werden als in Volumenkristallen mit typischen dielektrischen Konstanten von 13-14.

Die Stärke der Verspannung ist zusätzlich von Wachstumsparametern abhängig. Höhere Substrattemperaturen und Sauerstoffpartialdrücke führen zur Bildung SiO_x -haltiger Grenzflächenschichten, was die Relaxation der sehr dünnen Gd_2O_3 -Schichten begünstigt.

Das Wachstum von Gd_2O_3 auf $\text{Si}(001)$ unterscheidet sich vom Wachstum auf anderen kubischen Substraten. A.R. KORTAN et. al. haben das epitaktische Wachstum auf GaAs untersucht [25]. Gd_2O_3 wächst auf GaAs mit hoher Perfektion ebenfalls in (110)-Orientierung. Allerdings findet man nur eine einzige in-plane-Orientierung, d.h. es bilden sich keine Domänen. Durch die größere Gitterkonstante von GaAs findet bei Schichtdicken über 2,5 nm die Bildung eines regelmäßigen Versetzungsnetzwerks statt.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass das einfache Modell zur Abschätzung der Verspannung aus der Gitterfehlpassung nicht zutreffend ist. Für eine detailliertere Analyse an dünnen verspannten Schichten sind Synchrotron-Untersuchungen empfehlenswert.

6 Technologisch relevante Schichteigenschaften

Soll epitaktisches Gd_2O_3 als Gate-Dielektrikum eingesetzt werden, so muss das Material eine Reihe technologisch relevanter Kriterien erfüllen. Bei der Herstellung von elektrischen Teststrukturen oder Bauelementen ist das Gate-Dielektrikum üblicherweise zwischen oder während einzelner Prozessschritte der Umgebungsluft ausgesetzt. Daher sollte gegenüber reaktiven atmosphärischen Bestandteilen wie Wasser oder Kohlendioxid eine ausreichende chemische Stabilität gegeben sein. Außerdem soll zwischen dem High- K -Oxid und den angrenzenden Materialien wie z.B. dem Si-Substrat auch bei hohen Temperaturen keine chemische Reaktion auftreten. Um die Kompatibilität von epitaktischem Gd_2O_3 mit CMOS-Prozessen zu prüfen, werden an diesen Schichten einige erste Experimente zur thermischen Stabilität, Reaktivität an Luft und zur thermischen Ausdehnung durchgeführt.

6.1 Thermische Stabilität

Um ein Gate-Dielektrikum in Bauelemente zu integrieren, muss eine hohe thermische Stabilität gewährleistet sein. Für die Aktivierung von Dotierstoffen in Source-/Drain-Anschlüssen von MISFETs sind Temperaturen von 1000°C und mehr üblich. In traditionellen Gate-First-Konzepten erfährt der Gate-Stapel das komplette thermische Budget. Allerdings möchte man prozessbedingte Oxidschädigungen durch Temperungen bei hohen Temperaturen vermeiden. Daher ist es wichtig, Änderungen der Materialeigenschaften nach thermischer Behandlung zu verstehen. Neben der Rekristallisation amorpher Oxide, sind auch etwaige chemische Reaktionen an den Grenzflächen bei der Prozessintegration zu berücksichtigen [8]. Im Folgenden wird die Stabilität von epitaktischen Gd_2O_3 -Schichten bei Hochtemperaturschritten untersucht.

6.1.1 RTA-Temperung

Die Änderungen der strukturellen und dielektrischen Eigenschaften von kristallinen Gd_2O_3 -Schichten werden in Abhängigkeit von Hochtemperaturkurzzeitprozessen (Rapid Thermal Annealing, RTA) untersucht, die typischerweise in der industriellen MISFET-Fertigung Anwendung finden. Für die Experimente wurden unterschiedlich dicke Gd_2O_3 -Schichten unter optimalen Bedingungen, d.h. bei einer Substrattemperatur von 600°C , unter einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar und bei einer Wachstumsrate von $0,005 - 0,01$ nm/s gewachsen [114]. Als Substrate wurde p-Typ Si(001) und Si(111) mit einer Leitfähigkeit $0,1-0,3 \Omega \text{ cm}$ verwendet. Auf Si(001) zeigen die Schichten die typischen (110)-orientierten Domänen, mit zwei orthogonalen in-plane-Orientierungen [132]. Auf (111)-orientierten Siliziumoberflächen, kann Gd_2O_3 in der Bixbyit-Struktur einkristallin wachsen [132]. Nach dem Wachstum wurden die Wafer in kleinere Stücke gebrochen.

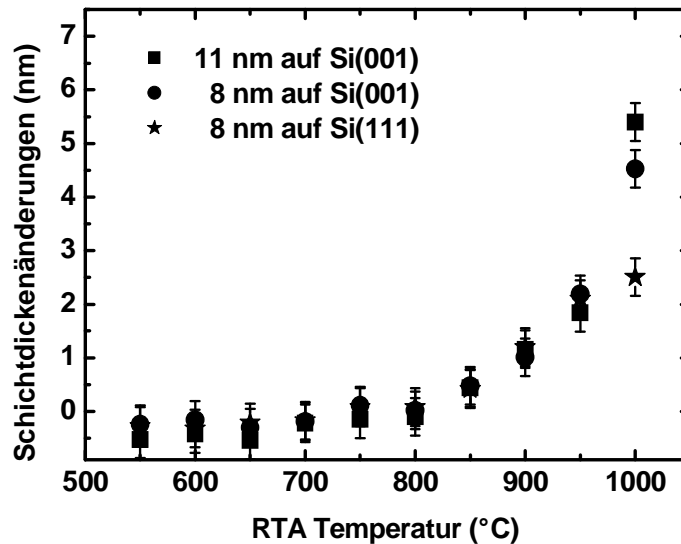


Abb. 6.1: Aus XRR extrahierte Änderungen in der Schichtdicke für kristalline Gd_2O_3 -Schichten auf Si nach einer RTA-Temperung für 30 s.

Jedes Stück wurde zuerst im ungetemperten Zustand strukturell mit Röntgenmethoden charakterisiert. Die Schichtdicke variiert über den Wafer weniger als 0,5 nm, was Dickenschwankungen $< 6\%$ entspricht. Alle Probenstücke wurden in einer kommerziellen RTA-Anlage für 30 Sekunden in unterschiedlichen Temperatmosphären getempert. Für jede Temperatur-Serie wurden Stücke von ein und demselben Wafer verwendet. Die Schichtdicke der Oxidschicht wurde mit XRR bestimmt. Der beste Fit wurde mit einem Drei-Schicht-Modell erzielt, bei dem die unterste Lage die Übergangsschicht an der Grenzfläche Si/ Gd_2O_3 beschreibt, die zweite die High- K -Schicht, und die dritte berücksichtigt mögliche Reaktionen mit H_2O und CO_2 der Umgebung (s. auch Abschnitt 6.2). Für die Bewertung der Auswirkungen der RTA-Temperungen wurde jeweils die Gesamtdicke der drei Schichten betrachtet.

In Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse für die RTA-Temperung in reinem Stickstoff (5N) gezeigt. Bis 800 °C lässt sich keine Änderung in der Gesamtschichtdicke beobachten. Bei höheren Temperaturen nimmt die Schichtdicke mit der Temperatur der RTA-Temperung exponentiell zu. Sowohl die Orientierung des Substrats als auch die Ausgangsschichtdicke des Gd_2O_3 haben unterhalb von 1000 °C keinen Einfluss auf die Zunahme der Schichtdicke.

Die Struktur der Schichten wurde mittels Röntgenbeugung (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. In Abbildung 6.2a sind die XRD $2\theta/\omega$ -Scans für die 8 nm dicke Schicht auf Si(001) dargestellt, die bei verschiedenen Temperaturen in Stickstoff getempert wurde. Neben dem Substrat-Reflex (nicht gezeigt), wird bei 47,4° der typische (440)-Reflex für kubisches Gd_2O_3 in der Bixbyit-Struktur detektiert. Bis 900 °C sind leichte Veränderungen des Peaks zu beobachten. Die leichte Verschiebung kann durch Relaxationseffekte (-0,5%) verursacht werden. Allerdings verschwindet der Schicht-Peak nach der Temperung bei 1000 °C, was bedeutet, dass die Schicht nicht mehr kristallin ist.

Abbildung 6.3 zeigt die TEM-Querschnittsaufnahme einer Schicht, einmal ohne thermische Behandlung und einmal nach einer RTA-Temperung bei 800 °C/30 s in Stickstoff. Zwischen Silizium und dem kristallinen Gd_2O_3 wird eine amorphe Übergangsschicht gebildet, die aus zwei Bereichen mit unterschiedlichem Kontrast besteht. Die untere Schicht

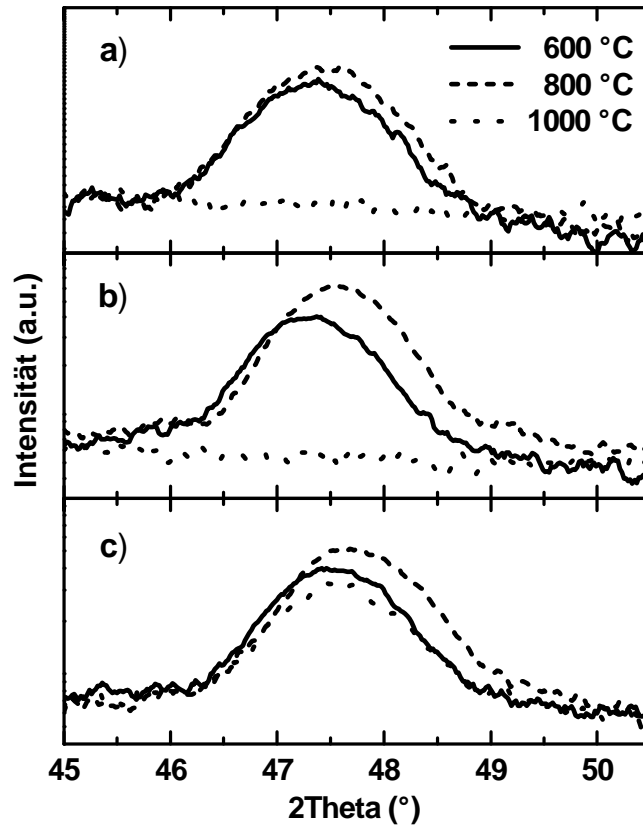


Abb. 6.2: XRD-Scans für Gd_2O_3 -Schichten auf Si(001), getempert bei verschiedenen Temperaturen für 30 s in Stickstoff (a), Sauerstoff (b) und Stickstoff mit a-Si Deckschicht (c).

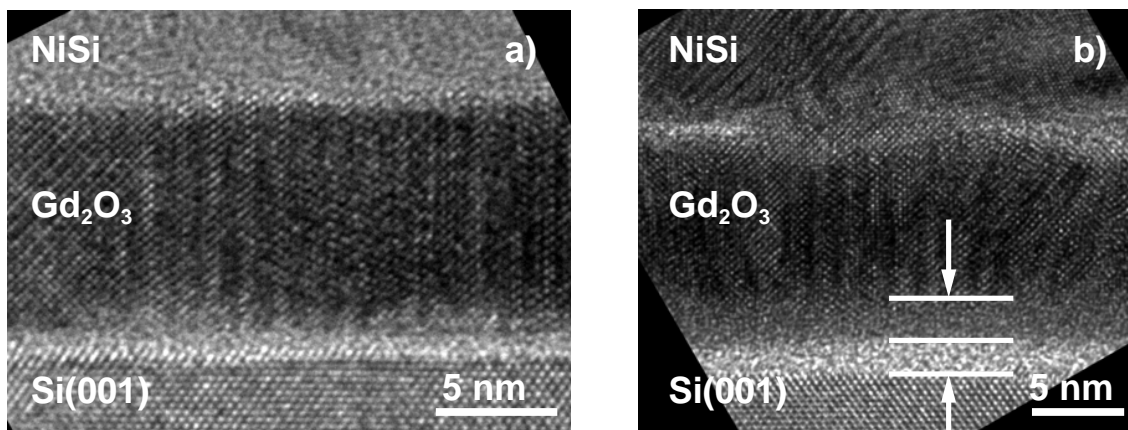


Abb. 6.3: Hochauflösende TEM-Aufnahme einer kristallinen Gd_2O_3 -Schicht auf Si(001). Grenzfläche im ungetemperten Zustand (nach NiSi-Kontaktherstellung) (a). Ausgeprägte Doppelschicht an der Grenzfläche nach einer RTA-Tempertung bei 800 °C/30 s in Stickstoff (b).

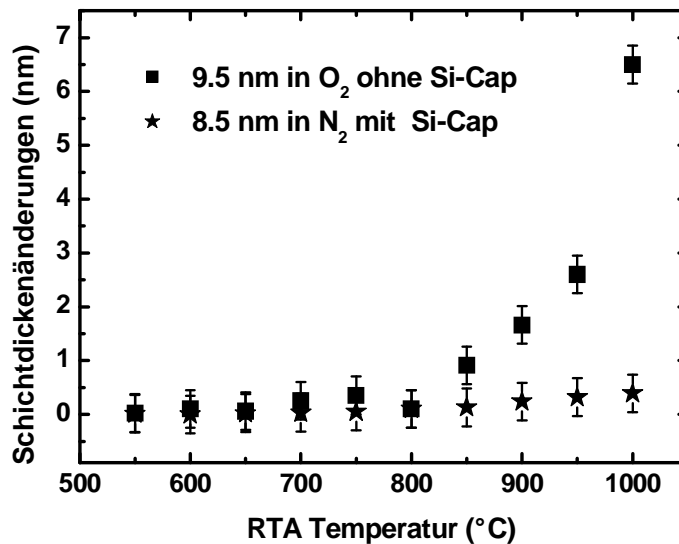


Abb. 6.4: Änderungen der Schichtdicke einer kristallinen Gd_2O_3 -Schicht auf Si nach einer 30 s RTA-Temperung in N_2 und einer Schicht, die mit 100 nm a-Si abgedeckt wurde.

kann man einer SiO_x -ähnlichen Phase zuordnen, während die obere einem Silikat entspricht [133, 134]. Die Bildung von SiO_x bzw. Silikat an der Grenzfläche erfordert die Anwesenheit von Sauerstoff. Gadolinium tritt im Gegensatz zu Cerium oder Praseodymium nur im Oxidationszustand +3 auf [116]. Zwar ist für Gadolinium eine leicht reduzierte Oxid-Phase mit der Stöchiometrie $\text{Gd}_2\text{O}_{2,99}$ und 0,16 Überschuss-Sauerstoffvakanz pro Einheitszelle bekannt [135], allerdings kann unter Gleichgewichtsbedingungen die Umwandlung von Gd_2O_3 in diese nicht-stöchiometrische Phase kaum als effektive Sauerstoffquelle für die Si/Oxid-Grenzfläche dienen. Viel wahrscheinlicher ist, dass die beobachteten Veränderungen durch den in der Temperatmosphäre enthaltenen (Rest-)Sauerstoff verursacht werden, der sehr leicht in SE-Oxide diffundieren kann [136]. Um diese Hypothese zu verifizieren, wird das Experiment aus Si(001) mit reinem Sauerstoff als Tempergas wiederholt. In einem dritten Experiment wird die Oberfläche des High- K -Oxids *in situ* durch eine 100 nm dicke amorphe Si-Schicht (a-Si) versiegelt.

6.1.2 Einfluss einer Si-Deckschicht

Für das Experiment mit Si-Deckschicht wird für die XRR-Auswertung eine vierte Schicht benutzt. Die Änderung der Schichtdicke für diese zwei Serien ist in Abbildung 6.4 zusammengefasst. Ähnlich dem RTA-Experiment in Stickstoff bleibt die Schichtdicke bis 800 °C auch bei der Temperung in Sauerstoff konstant. Für höhere Temperaturen nimmt die Schichtdicke ebenfalls exponentiell zu. Bei den mit a-Si abgedeckten Schichten lässt sich dagegen bis 1000 °C keine signifikante Zunahme der Schichtdicke detektieren. Die Abbildungen 6.2b und 6.2c zeigen die dazugehörigen XRD-Bilder. Analog zu N_2 -RTA verschwindet der (440)-Peak des Gd_2O_3 nach einer Temperung bei 1000 °C in Sauerstoff vollständig. Im Gegensatz dazu bleibt die Schicht, die von a-Si abgedeckt ist, bei solch hoher Temperatur kristallin. Die strukturellen Ergebnisse unterstützen die Hypothese der Sauerstoff-Eindiffusion aus der Temperatmosphäre. Die Vermeidung solcher Sauerstoffzufuhr kann die kristalline High- K -Schicht signifikant stabilisieren.

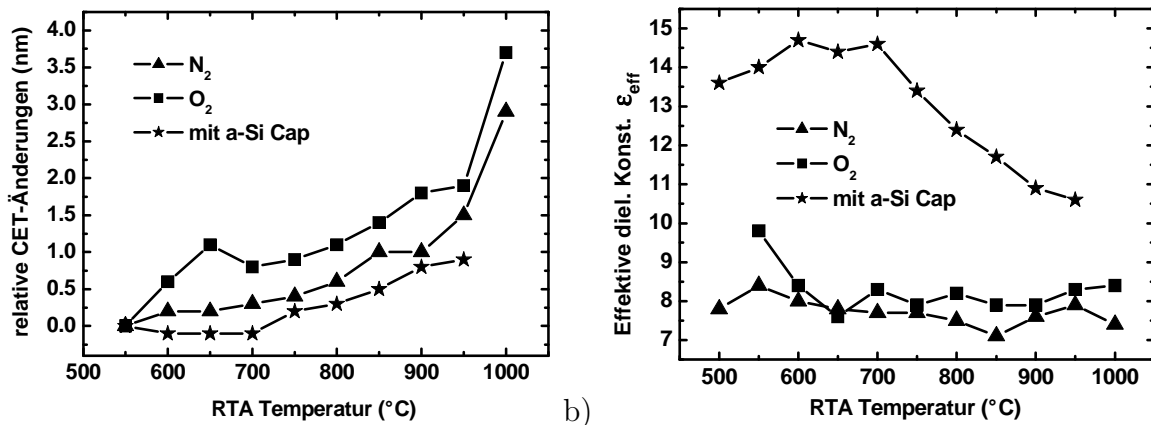


Abb. 6.5: Änderung der kapazitätsäquivalenten Dicke (a) und effektiven dielektrischen Konstante (b) für Gd₂O₃-Schichten nach unterschiedlicher RTA-Temperatur. Die Schichten bei 500 °C haben nur die FUSI-Temperung erfahren.

6.1.3 Elektrische Bewertung

Bei der elektrischen Charakterisierung der Schichten wurden NiSi-Kontakte hergestellt, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben. Für die nicht abgedeckten Schichten wird a-Si mittels Kathodenzerstäuben deponiert [99]. Für die anderen wird die bereits vorhandene a-Si-Deckschicht direkt zur Reaktion mit Ni genutzt. Die effektive dielektrische Konstante ϵ_{eff} und die kapazitätsäquivalente Dicke CET wurden aus der Akkumulationskapazität bei 100 kHz ermittelt (Abbildung 6.5). Für die nicht abgedeckten Schichten nimmt CET in Abhängigkeit von der Temperatur zu. Gleichzeitig bleibt die effektive dielektrische Konstante für alle Temperaturen praktisch unverändert bei etwa 8. Ein solches Verhalten kann zweierlei Ursachen haben. Entweder verschlechtern sich die dielektrischen Eigenschaften der High- K -Schicht oder der Einfluss der Übergangsschicht an der Grenzfläche nimmt analog zu Gleichung (4.3) zu. Die Schichten ohne jegliche Temperung zeigen keine ausgeprägte Übergangsschicht (vgl. TEM-Querschnitt in Abbildung 4.11). Allerdings zeigen alle Schichten, auf denen eine FUSI-Kontaktbildung bei 500 °C erfolgt ist, auch die ohne vorherige RTA-Temperung, eine Grenzschicht (Abbildung 6.3a). Wahrscheinlich ist die durch Kathodenzerstäuben hergestellte Si-Deckschicht nicht dicht genug, so dass während der NiSi-Bildung bei 500 °C der Restsauerstoff in der Temperatmosphäre bis zur Grenzfläche Gd₂O₃/Si diffundiert und dort reagiert. Für *in situ* versiegelte Schichten, wo Si mittels ESV verdampft wird, tritt dieser Effekt nicht auf (vgl. Abbildung 3.5). Die Dicke der SiO_x-Grenzschicht bei Si/Gd₂O₃-Heterostrukturen ist dabei höher als die SiO₂-Schicht, die sich unter gleichen Temperbedingungen auf blankem Silizium bildet, was die Annahme nahe legt, dass Gd₂O₃ die Reaktion an der Grenzfläche katalysiert [134].

Aus der Auswertung von XRR-Messungen erhält man auch die elektronische Dichte der einzelnen Schichten. Bis 800 °C ändert sich die Dichte im unten Bereich der High- K -Schicht nicht. Oberhalb von 800 °C nimmt die Dichte leicht ab. Mit Hilfe der XRR-Messungen und verschiedener TEM-Querschnitte lassen sich folgende Annahmen treffen. Erstens, ϵ_{HK} ändert sich innerhalb des gesamten betrachteten Temperaturbereichs nicht. Und zweitens, t_{IF} bleibt bis 800 °C konstant bei etwa 1,5 nm. Die beobachteten strukturellen und elektrischen Ergebnisse deuten darauf hin, dass bis 800 °C sich Teile der kristallinen Gd₂O₃-Schicht in eine amorphe silikatische Phase mit geringer Permittivität

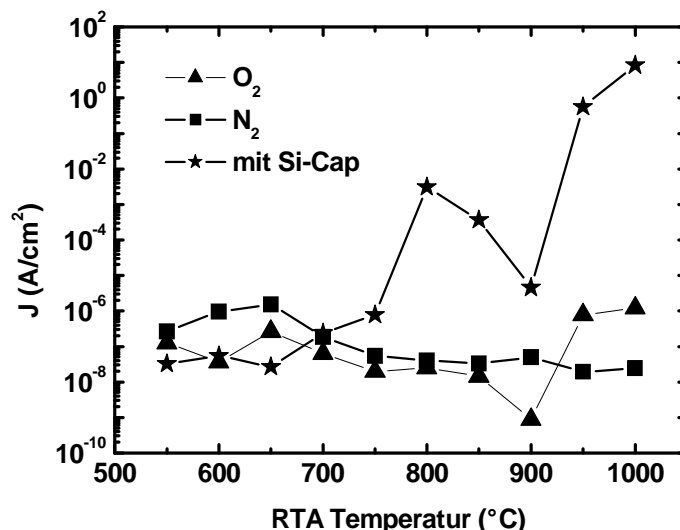


Abb. 6.6: Leckstromdichte für versiegelte und offene Gd₂O₃-Schichten nach RTA-Temperungen bei unterschiedlichen Temperaturen.

umwandeln. Für Temperaturen oberhalb 800 °C nimmt die Umwandlung zu Silikat zu, außerdem wächst die SiO₂-Schicht. Das stimmt überein mit FTIR-Untersuchungen von H. ONO und T. KATSUMATA [137].

Die Situation sieht bei den *in situ* mit Silizium versiegelten Schichten anders aus. Hier ist die effektive Permittivität signifikant höher als für die Schichten ohne Deckschicht (Abbildung 6.5). Die Abwesenheit von zusätzlichem Sauerstoff verzögert die Umwandlung der Gd₂O₃-Schicht in eine Silikatschicht. Die effektive dielektrische Konstante des Gate-Stack ϵ_{eff} ist, verglichen mit den nicht abgedeckten Schichten, die in N₂ oder O₂ getempert wurden, doppelt so hoch.

Messungen des Leckstroms in Abbildung 6.6 zeigen, dass die Stromdichten für Kondensatoren ohne Deckschicht sehr gering sind (10⁻⁷ bis 10⁻⁶ A/cm²) und mit zunehmender Temperatur weiter abnehmen. Dieses Verhalten bestätigt das Bild vom Wachstum einer Zwischenschicht aus SiO₂/Gd_xSi_yO_z mit sehr guten isolierenden Eigenschaften. Das SiO₂ wandelt sich durch eine Festkörperreaktion sukzessive in M_xSi_yO_z um [138, 139]. Oberhalb von 900 °C findet durch die bekannte Reaktion



unter Bildung vom flüchtigem SiO eine Verringerung der SiO₂-Dicke statt [140]. Das SiO kann in die darüber liegende Gd₂O₃-Schicht diffundieren und dort eine silikatische Verbindung bilden [141, 142]. Durch die verringerte SiO₂-Dicke erhöht sich leicht der Leckstrom und ebenfalls die effektive dielektrische Konstante (Abbildung 6.5). Da nach einer Temperung bei 1000 °C keine kristalline Struktur mehr nachgewiesen werden kann (vgl. Abbildung 6.2a,b) kann man davon ausgehen, dass die Schicht nun vollständig aus amorphem Gd_xSi_yO_z besteht, mit immer noch sehr guten isolierenden Eigenschaften.

Für die abgedeckten Schichten nehmen die Leckstromdichten ab 800 °C stark zu. Die Degradation verläuft mit einer gleichzeitigen Verringerung der effektiven dielektrischen Konstante. In Abbildung 6.7 sind SIMS-Profile für eine Gd₂O₃-Schicht einmal ohne Temperung und einmal nach einer RTA-Temperung 1000 °C/30 s gegenübergestellt. Nach RTA

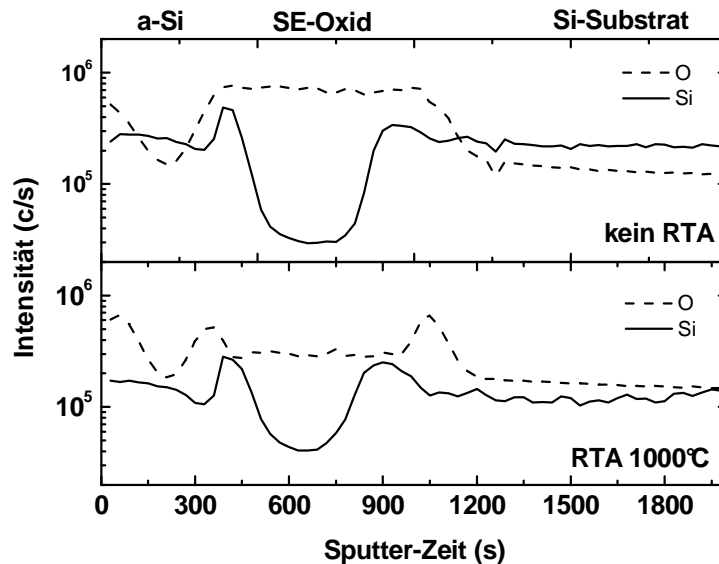


Abb. 6.7: SIMS-Profil für Gd_2O_3 -Schichten auf $\text{Si}(001)$ ohne und mit RTA-Temperung bei 1000°C 30 s in N_2 zeigen Si-Eindiffusion in die Oxid-Schicht bei hohen Temperaturen.

wird eine signifikant höhere Volumenkonzentration von Si in der Gd_2O_3 -Schicht detektiert. XPS-Untersuchungen an getemperten Pr_2O_3 -Schichten zeigen, dass Si im Dielektrikum eine silikatische Bindungskonfiguration besitzt, ähnlich zur Übergangsschicht an der Grenzfläche [143]. Das deutet darauf hin, dass bei Temperaturen über 800°C Si-Diffusion einsetzt und sich eine Mischung aus Gd_2O_3 und einem Silikat $\text{Gd}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ bildet. Allerdings wird zur Bildung eines Silikats Sauerstoff benötigt. Wegen der a-Si-Deckschicht kann der Sauerstoff nicht aus der Temperatmosphäre stammen, sondern muss vom Gd_2O_3 selbst geliefert werden. Dadurch entsteht das leicht unterstöchiometrische Oxid $\text{Gd}_2\text{O}_{3-y}$, das zahlreiche Überschuss-Sauerstoffvakanz besitzt. Solche Punktdefekte bilden elektrisch aktive Zustände im Band des Gd_2O_3 , was das durch Störstellen unterstützte Tunneln verstärkt und zu den beobachteten hohen Leckströmen führt [74].

Zusammengefasst ergibt sich folgendes Bild. Durch zusätzlichen Sauerstoff aus der Temperatmosphäre erfahren nicht abgedeckte Schichten eine Oxidation der Grenzfläche bereits bei geringen Temperaturen (500°C). Bis 800°C bleibt die Dicke der Grenzflächenschicht konstant. Die Grenzflächenschicht besteht aus zwei Schichten, einer unteren SiO_x -ähnlichen Phase und einer oberen silikatischen Phase. Bei höheren Temperaturen nimmt die Umwandlung des kristallinen Gd_2O_3 in ein Silikat zu, bis nach einer RTA-Temperung von 1000°C die kristalline Struktur der gewachsenen Schicht komplett verschwindet und sich die Gd_2O_3 -Schicht vollständig in ein Silikat umgewandelt hat. Die Degradation der Schicht kann durch die *in situ*-Versiegelung mit einer amorphen Si-Schicht signifikant verzögert werden. Allerdings tritt auch hier ab 800°C Si-Diffusion und die Bildung von Überschuss-Sauerstoffvakanz auf, was mit einer drastischen Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften verbunden ist. Das bedeutet, dass vor der thermischen Behandlung von kristallinem Gd_2O_3 eine versiegelnde Deckschicht, vorzugsweise *in situ*, aufgebracht werden muss und eine kritische Temperatur von 800°C nicht überschritten werden darf.

Tabelle 6.1: Thermodynamische Daten zur Reaktion $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Ln}(\text{OH})_3(\text{s})$
(nach [146, 144])

Element	Elektronen- konfiguration (Ln^{3+})	ΔH_r^0 (KJ/mol)	ΔG_r^0 (KJ/mol)	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (mbar)
La	4f ⁰	-360	-202	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Pr	4f ²	-309	-151	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Nd	4f ³	-335	-177	$4,4 \cdot 10^{-8}$
Sm	4f ⁵	-303	-145	$3,3 \cdot 10^{-6}$
Eu	4f ⁶	-278	-120	$9,6 \cdot 10^{-5}$
Gd	4f ⁷	-268	-110	$3,7 \cdot 10^{-4}$
Tb	4f ⁸	-240	-82	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Dy	4f ⁹	-224	-66	$1,3 \cdot 10^{-1}$
Ho	4f ¹⁰	-218	-60	$3,1 \cdot 10^{-1}$
Er	4f ¹¹	-199	-41	$4,0 \cdot 10^0$
Tm	4f ¹²	-168	-11	$2,3 \cdot 10^2$
Yb	4f ¹³	-178	-20	$6,8 \cdot 10^1$
Lu	4f ¹⁴	-251	-93	$3,6 \cdot 10^{-3}$

6.2 Stabilität an Luft (Alterung)

Alterung bezeichnet hier die Reaktion mit gasförmigen Komponenten der Atmosphäre. Wegen des basischen Charakters kann für die Sesquioxide der Seltenen Erden Ln_2O_3 gegenüber H_2O und CO_2 eine hohe Reaktivität erwartet werden. Tatsächlich sind für das ternäre System $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ eine Reihe von Phasen bekannt [144]. Im Weiteren wird gezeigt, dass Reaktionen mit H_2O und CO_2 der Umgebungsluft bereits bei Raumtemperatur stattfinden und bei leichten Sesquioxiden besonders stark ausgeprägt sind [145]. Zusätzlich können bei gemischtvalenten Oxiden des Praseodym oder Terbium Disproportionierungsreaktionen auftreten. Für die Anwendung als Dielektrikum sind die monovalenten Oxide wie Nd_2O_3 oder Gd_2O_3 besser geeignet, da hier die Reaktivität mit H_2O und CO_2 und der Phasensegregationsseffekt deutlich geringer sind.

6.2.1 Chemie des $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ -Systems

Bei der Reaktion von Ln_2O_3 mit Wasser treten als mögliche Reaktionsprodukte zwei Phasen auf, das Hydroxid $\text{Ln}(\text{OH})_3$ und das Oxo-Hydroxid $\text{LnO}(\text{OH})$. Das Hydroxid ist für alle Lanthanoide bekannt. Mit Ausnahme von $\text{Lu}(\text{OH})_3$, welches eine kubische Struktur besitzt (Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$), zeigen Seltene-Erden-Hydroxide eine hexagonale Struktur (Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{m}$). Die Alterung in Luft entspricht einer Säure-Base-Reaktion. Unter den Bedingungen, die an Luft herrschen ($T \approx 298 \text{ K}$, $p_{\text{CO}_2} \approx 0,33 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 27 \text{ mbar}$) sind SE-Sesquioxide gegen Reaktionen mit H_2O und CO_2 thermodynamisch instabil.

Nach den in Tabelle 6.1 angegebenen Gleichgewichtsdrücken ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) müsste bei Raumtemperatur eine vollständige Umsetzung aller SE-Oxide zum Hydroxid stattfinden [146],



Die Reaktion der SE-Oxide mit Wasser zum entsprechenden Hydroxid verläuft innerhalb der Serie langsamer und wenig intensiv. Kinetische Studien deuten darauf hin, dass La_2O_3

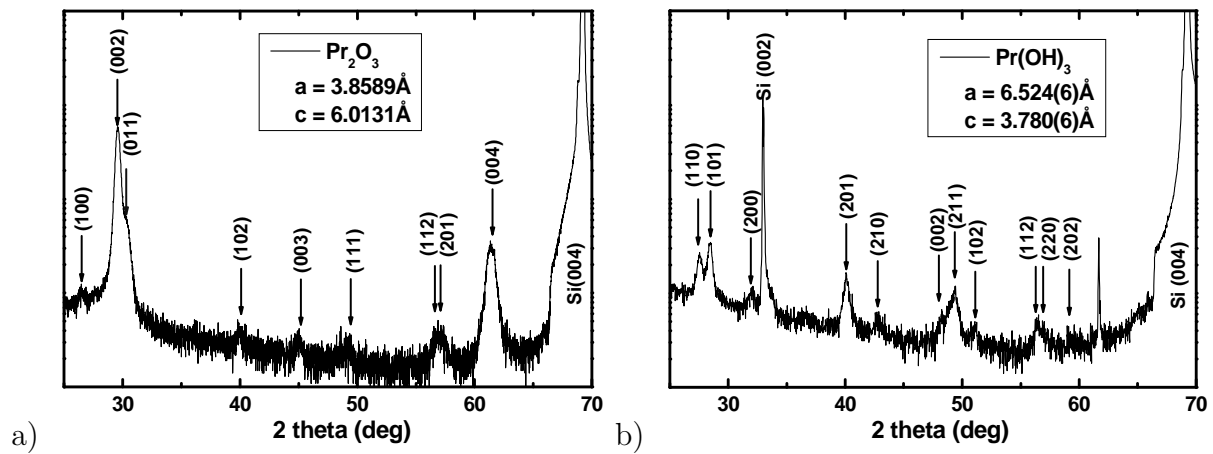


Abb. 6.8: XRD-Beugungsmuster von polykristallinem Pr_2O_3 (a). Nach einigen Wochen Lagerung an Luft wandelt sich die Schicht in hexagonales $\text{Pr}(\text{OH})_3$ um (b).

sich innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur umsetzt, bei 70°C sofort [147]. Für sehr schwere Oxide wie Yb_2O_3 wird die Reaktion sehr langsam [146]. Im Allgemeinen ist die Hydratation deutlich stärker als die entsprechende Reaktion mit CO_2 . Prozesse ohne Änderung der Oxidationszahl zeigen innerhalb der Lanthanoid-Serie ein regelmäßiges Verhalten [145]. Jedoch scheint die Kristallstruktur eine entscheidende Rolle zu spielen. Die hexagonalen Phasen, die bei leichten SE-Oxiden bei Raumtemperatur stabil sind, setzen sich besonders leicht an Luft in das entsprechende Hydroxid um.

6.2.2 Alterung von Pr_2O_3 und Gd_2O_3

In Abbildung 6.8 sind die Röntgenbeugungsbilder einer Pr_2O_3 -Schicht auf $\text{Si}(001)$ einmal direkt nach dem Verlassen der UHV-Umgebung (a) und nach längerer Lagerung an Luft (b) gegenübergestellt. Die hexagonale Pr_2O_3 -Phase ist polykristallin, besitzt jedoch eine Vorzugsorientierung, bei der die (001)-Netzebenen des Pr_2O_3 parallel zu den (001)-Ebenen des Si-Substrats ausgerichtet sind. Nach der Reaktion mit dem in der Luft enthaltenen Wasser wird der polykristalline Charakter verstärkt und die Vorzugsorientierung verschwindet. Die entstandene Phase kann eindeutig als $\text{Pr}(\text{OH})_3$ identifiziert werden [148].

Untersuchungen mit Röntgenreflektometrie (XRR) zeigen, dass sich eine 5,5 nm dicke Gd_2O_3 -Einzelschicht auf Si nach Lagerung an Luft in ein Zwei-Schicht-System umwandelt. (Abbildung 6.9). Die Dichte der obersten Schicht beträgt $5,1 \text{ g/cm}^3$, die der darunterliegenden $6,9 \text{ g/cm}^3$, was einem Dichteunterschied von 26% entspricht. Die Röntgendichte für $\text{Gd}(\text{OH})_3$ ist in [149] mit $D_x = 5,56\text{-}5,75 \text{ g/cm}^{-3}$ angegeben und beträgt damit etwa 73-75% der Dichte von Gd_2O_3 mit $D_x = 7,62 \text{ g/cm}^{-3}$. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass es sich bei den obersten Lagen hauptsächlich um $\text{Gd}(\text{OH})_3$ handelt. Anders als bei hexagonalem Pr_2O_3 , wo sich das Oxid durch das in der Luft enthaltene Wasser bereits nach wenigen Wochen praktisch vollständig in $\text{Pr}(\text{OH})_3$ umsetzt, kommt bei kubischem Gd_2O_3 die Umwandlung zum Hydroxid bereits nach wenigen Monolagen zum Erliegen.

Auch für andere kubische schwere Sesquioxide (Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Yb_2O_3) ist der Alterungseffekt in Luft weniger intensiv. Jedoch entsprechen die Mengen an H_2O und CO_2 , die beim Heizen freigesetzt werden, weit mehr als einer Monolage (8 Moleküle/nm^2), was

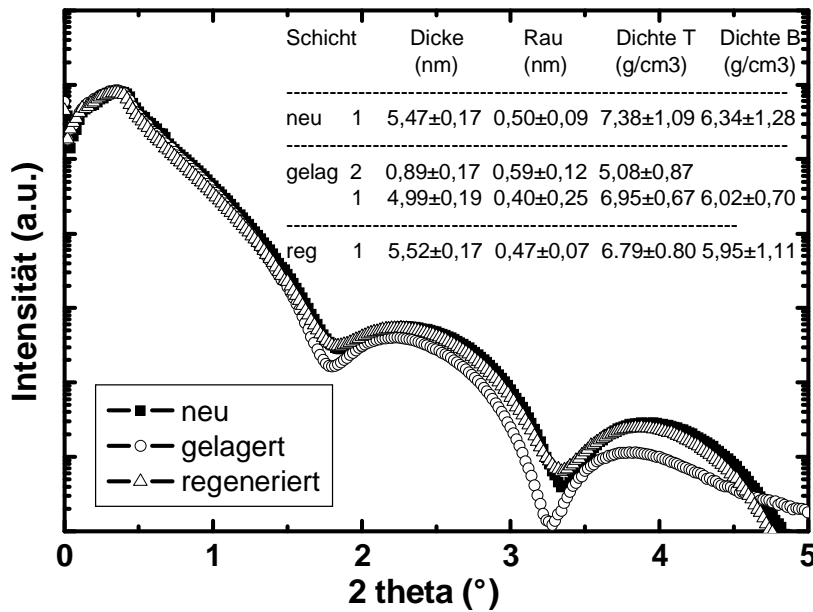


Abb. 6.9: Reflexionsdiagramm von 5,5 nm Gd_2O_3 auf Si nach dem Verlassen der UHV-Umgebung, nach Lagerung an Luft und Regeneration durch UHV-Temperung bei 150 °C für 30 min.

bedeutet, dass der Alterungsprozess bei den schweren Sesquioxiden auch hier kein reiner Oberflächeneffekt ist. Die Abwesenheit von anderen XRD-Beugungsreflexen als denen von der Ausgangsphase des SE-Oxids lässt vermuten, dass die gealterte Phase wahrscheinlich aus wenigen Lagen hydratisiertem Carbonat an der Oberfläche und sonst hauptsächlich unreaktiertem Oxid besteht [150]. Um eine Aussage über die Kristallstruktur der hydratisierten Schicht treffen zu können, müsste aufgrund der geringen Schichtdicke auf intensivere Röntgenanregung am Synchrotron verbunden mit Beugung unter streifendem Einfall (Grazing Incidence Diffraction) zurückgegriffen werden.

6.2.3 Regeneration gealterter Schichten

In Abbildung 6.9 sind die XRR-Muster unterschiedlich gealterter Gd_2O_3 -Schichten dargestellt. Die erste Messung wurde direkt nach dem Verlassen der UHV-Umgebung durchgeführt. Aus der Simulation erhält man ein Ein-Schicht-System Gd_2O_3 auf Si. Die beste Anpassung lässt sich mit einem zum Substrat hin abnehmenden Dichtegradienten in der Oxidschicht erzielen (s. auch Abschnitt 4.1). Nach zehn Monaten Lagerung an Luft ergibt sich ein anderes Bild. Die Dämpfung der Schichtdickenoszillationen hat deutlich zugenommen, was mit einer zusätzlichen Deckschicht von geringerer Dichte und höherer Rauigkeit erklärt werden kann. Eine Temperung für 30 min im UHV bei 150 °C regeneriert die Schicht. Schichtdicke, Rauigkeit und elektronische Dichte der Schicht entsprechen im Rahmen des Fehlers dem ursprünglichen SE-Oxid ohne Lagerung. Die Regeneration lässt sich auch mittels RTA-Temperung (550 °C, 30 s) erzielen. Allerdings findet RTA bei Normaldruck statt, so dass bereits bei vergleichsweise geringen Temperaturen von 550 °C durch die Reaktion mit dem in der Temperatmosphäre vorhandenen Restsauerstoff einige Ångström SiO_x an der Grenzfläche Si/ Gd_2O_3 gebildet werden. Eine ausführliche Untersuchung des Verhaltens bei RTA-Temperungen ist in Kapitel 6.1 zu finden.

Die Regeneration der SE-Oxide wurde sehr ausführlich an Pulvern untersucht [150]. Thermogravimetrie (TG) und Digitalthermoanalyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (TDP-MS) zeigen klar drei Stufen der thermischen Zersetzung von luftgealtertem Lanthanoxid. Die ersten beiden Stufen bestehen aus Dehydratationsprozessen, während beim letzten Prozess allein CO_2 abgegeben wird. Die Stufen treten etwa bei 500-600 K, 673-773 K und 773-1073 K auf. Bei einkristallinen Schichten auf Si-Substraten sind aufgrund der gegenüber Pulvern sehr viel kleineren Oberfläche solche Reaktionen allerdings nicht nachweisbar.

Da SE-Oxide gewöhnlich in normaler Raumlauft gelagert und bearbeitet werden, sollten wahrscheinlich auftretende Alterungsprozesse immer in Betracht gezogen werden. Sie können sowohl Oberflächen- als auch Volumeneigenschaften signifikant ändern. Die Reaktion der SE-Oxide mit Wasser zum entsprechenden Hydroxid verläuft innerhalb der Lanthanoid-Serie langsamer und wenig intensiv. Leichte SE-Oxide wie Pr_2O_3 reagieren nach kurzer Zeit an Luft vollständig zum entsprechenden Hydroxid, während bei schweren SE-Oxiden wie Gd_2O_3 der Alterungsprozess nur an der Oberfläche stattfindet. Die Intensität und die Art der Alterungsprozesse sind kinetisch kontrolliert und können nicht allein auf Basis thermodynamischer Betrachtungen erklärt werden.

Aufgrund der geringeren Reaktivität an Luft sind schwere SE-Oxide wie Gd_2O_3 technologisch wesentlich einfacher handhabbar, da auf *in vacuo* Versiegelung verzichtet werden kann und die Zeit zum nächsten Prozessschritt kein kritischer Parameter ist. Etwaige Alterungseffekte beschränken sich weitgehend auf die Oberfläche und können durch eine thermische Behandlung bei 150 °C im UHV oder einen RTA-Schritt bei geringen Temperaturen von 500 °C beseitigt werden.

6.3 Thermische Ausdehnung

Eine durch Temperaturänderung hervorgerufene Deformation eines Kristalls kann durch den Dehnungstensor beschrieben werden (s. Gleichung (A.6)). Für kleine Temperaturänderungen ΔT ist die Dehnung homogen und alle Komponenten ε_{ij} sind proportional zu ΔT

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T, \quad (6.3)$$

wobei α_{ij} den thermischen Ausdehnungskoeffizienten entsprechen. Wenn der Dehnungstensor $[\varepsilon_{ij}]$ symmetrisch ist, ist auch der Tensor der thermischen Ausdehnung $[\alpha_{ij}]$ symmetrisch und Gleichung (6.3) reduziert sich auf

$$\varepsilon_1 = \alpha_1 \Delta T, \quad \varepsilon_2 = \alpha_2 \Delta T, \quad \varepsilon_3 = \alpha_3 \Delta T \quad (6.4)$$

mit α_1 , α_2 und α_3 als thermische Ausdehnungskoeffizienten entlang der Koordinatenhauptachsen. Der Tensor $[\alpha_{ij}]$ kann geometrisch durch eine Fläche 2. Ordnung, einen Ellipsoid, veranschaulicht werden,

$$\alpha_1 x_1^2 + \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_3^2 = 1. \quad (6.5)$$

Die Dehnung, die durch die thermische Ausdehnung hervorgerufen wird, ist an die Kristallsymmetrie gekoppelt (NEUMANN'sches Prinzip). Für kubische Systeme gilt

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha, \quad (6.6)$$

so dass der Tensor geometrisch durch eine Kugel beschrieben werden kann [151].

Solange im betrachteten Temperaturbereich keine Phasenumwandlungen auftreten, gilt für die Zunahme des Gitterparameters d eines kubischen Kristalls in Abhängigkeit von der Temperatur folgender Zusammenhang

$$d(T) = d_{(T=0)} (1 + \alpha(T) T). \quad (6.7)$$

6.3.1 Hochtemperatur-Röntgenbeugung

Die thermische Ausdehnung von epitaktisch gewachsenen Gd_2O_3 -Schichten wird mittels Hochtemperatur-Röntgenbeugung bestimmt. Ein Probenstück von etwa 1×1 cm wird aus dem Wafer herauspräpariert und auf einem beheizbaren Probenstisch befestigt, der im Zentrum des Goniometers montiert wird. Die Probe wird von einer halbkugelförmigen Kappe aus Poly-Ether-Ether-Keton (PEEK) abgedeckt. Das PEEK schwächt die detektierbare Röntgenintensität um etwa 30% ab. Das unter der Halbkugel entstandene Volumen wird mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Der minimal erreichbare Druck beträgt $1 \cdot 10^{-2}$ mbar [152]. Im Bereich zwischen Raumtemperatur (23°C) und der Wachstumstemperatur der Probe (600°C) wird alle 50 K ein XRD $2\theta/\omega$ -Scan aufgenommen, der den Bereich der Bragg-Reflexe von $\text{Gd}_2\text{O}_3(440)$ und $\text{Si}(004)$ umfasst. Die Heizrampe beträgt $0,1$ K/s. Die Aufnahme der Bragg-Peaks beginnt jeweils 20 min nach Erreichen der entsprechenden Temperatur.

Die Genauigkeit für die Positionierung von ω und 2θ beträgt laut Hersteller $0,0005^\circ$. Daraus ergibt sich ein maximaler zufälliger Größtfehler für die Messung des $\text{Gd}_2\text{O}_3(440)$ -Reflexes von $3,8 \cdot 10^{-5}$ Å und des $\text{Si}(004)$ -Reflexes von $1,7 \cdot 10^{-5}$ Å. Aus fünf hintereinander ausgeführten XRD-Scans bei 250°C erhält man dagegen einen maximalen zufälligen Größtfehler von $2,5 \cdot 10^{-3}$ Å. Bei der Arbeit mit der Temperkammer können außerdem eine Reihe von systematischen Fehlern auftreten. Diese werden vor allem dadurch verursacht, dass die Temperatur, die mittels Thermoelement auf der Rückseite des beheizbaren Probenstisches gemessen wird, von der tatsächlichen Temperatur der Probe abweichen kann. Die thermische Ausdehnung von Probenstisch und Substrat führt außerdem dazu, dass sich der detektierte Bragg-Reflex bei höheren Temperaturen zu größeren Winkeln verschiebt ([53], Seite 190). Hier wurde zwischen 23°C und 700°C aus der Ausrichtung des Z-Vorschubs eine thermische Ausdehnung von $130 \mu\text{m}$ detektiert, was für $\text{Gd}_2\text{O}_3(440)$ etwa einer Winkelzunahme von $\Delta 2\theta = 0,08^\circ$ bzw. $\Delta d = 0,014$ Å entspricht. Der Fehlschnitt des Si-Kristalls führt zusätzlich zu einem Winkel-Offset.

Für die exakte Bestimmung der thermischen Ausdehnung der epitaktischen Gd_2O_3 -Schicht empfiehlt es sich daher, das Si-Substrat als internen Kalibrationsstandard zu verwenden und den Gitterparameter von Gd_2O_3 relativ zum Substrat zu messen. Die Gitterkonstante von Silizium beträgt bei Raumtemperatur ($22,5^\circ\text{C}$) [153],

$$a_{\text{Si}} = 5,43102 \text{ \AA}. \quad (6.8)$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Silizium $\alpha_{\text{Si}}(T)$ ist gegeben durch folgenden Ausdruck [154]:

$$\alpha_{\text{Si}}(T) = (3,725(1 - \exp(-5,88 \cdot 10^{-3}(T - 124))) + 5,548 \cdot 10^{-4}T) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}. \quad (6.9)$$

Darin sind für die absolute Temperatur T Werte zwischen 120 und 1500 K zulässig. Nimmt man an, dass sich das Silizium-Substrat wie ein Volumenkristall verhält und die obigen Bedingungen (Gleichungen (6.8) und (6.9)) erfüllt sind, so kann man etwaige Abweichungen

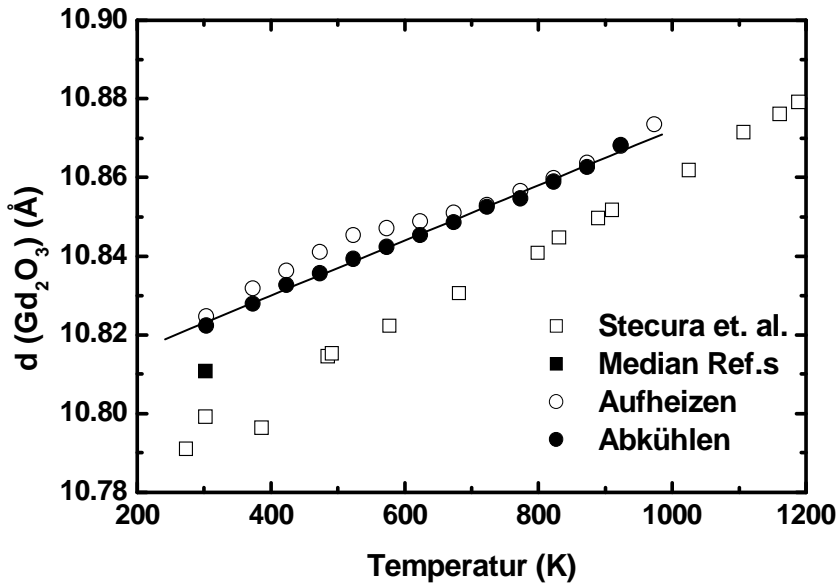


Abb. 6.10: Die Gitterkonstante d von kubischem Gd_2O_3 auf $\text{Si}(001)$ in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt aus Hochtemperatur-XRD-Messungen.

zwischen den Messwerten der Siliziumgitterparameter und den bekannten Literaturwerten nutzen, um die systematischen Fehler in der XRD-Messung zu korrigieren.

In Abbildung 6.10 ist die Gitterkonstante von kubischem Gd_2O_3 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Gitterkonstanten werden aus $\text{Gd}_2\text{O}_3(440)$ entsprechend Gleichung (2.24) berechnet. Die Korrektur erfolgte mit Hilfe der $\text{Si}(004)$ -Substratreflexe. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Gitterkonstante von Gd_2O_3 variieren zwischen 10,79-10,82 Å [155], die Ausdehnungskoeffizienten zwischen $(7,95\text{-}8,99) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [156, 157, 158]. Die Streuung wird vermutlich durch unterschiedliche Arten und Grade von Verunreinigungen, vor allem andere Seltene Erden, verursacht. Um einen Referenzwert für Gd_2O_3 zu erhalten, wird aus den 16 in [155] angegebenen Literaturstellen der Median berechnet

$$d_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 10,8122 \text{ \AA}. \quad (6.10)$$

Zum Vergleich der Temperaturabhängigkeit sind die aus Röntgenbeugungsexperimenten ermittelten Daten von S. STECURA und W.J. CAMPBELL eingefügt [159].

Für eine 14 nm dicke Gd_2O_3 -Schicht lassen sich eine Reihe von Abweichungen vom Verhalten eines Volumenkristalls beobachten. Die ermittelte Gitterkonstante bei Raumtemperatur ist um 0,2 % größer als der Referenzwert (Gleichung (6.10)). Das stimmt gut mit den Werten überein, die aus Reciprocal Space Maps extrahiert wurden (s. Abschnitt 5.4). In erster Näherung ist der thermische Ausdehnungskoeffizient im betrachteten Temperaturbereich linear. Aus dem Anstieg der linearen Regression (bei Abkühlung) wurde $\alpha_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ermittelt. Das ist signifikant geringer als in der Literatur angegeben. Qualitativ lässt sich der Effekt folgendermaßen erklären. Durch das epitaktische Wachstum ist die Gd_2O_3 -Schicht auf das Silizium „geklemmt“. Das Substrat besitzt einen etwa halb so großen mittleren Ausdehnungskoeffizienten. Beim Abkühlen kann sich die Schicht nicht so stark zusammenziehen, wie es ohne die Bindung an das Substrat möglich wäre. Man beobachtet einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Für die quantitative Analyse wäre die Messung verschiedener in-plane-Parameter nötig, die jedoch

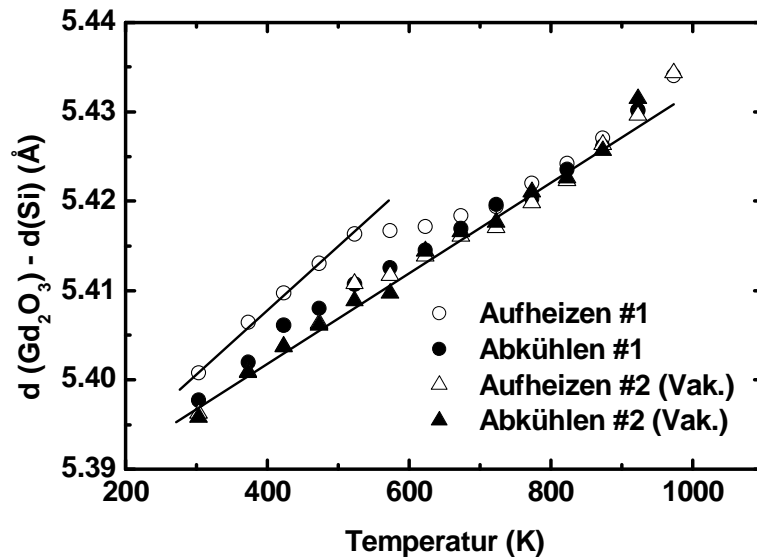


Abb. 6.11: Heiz-Kühl-Zyklus an einer in Umgebungsluft gelagerten Probe (#1) und Wiederholung ohne das Vakuum zu verlassen (#2).

wegen des epitaktischen Charakters der Schicht teilweise messtechnisch nicht zugänglich sind. Aufgrund der geringen Schichtdicke und der damit verbundenen geringen Intensität ist eine experimentelle Untersuchung am Synchrotron empfehlenswert.

6.3.2 Aufheiz-Abkühl-Zyklen

Weiterhin tritt zwischen Aufheizen und Abkühlen für den Gitterparameter des Gd_2O_3 ein Hysterese-Effekt auf. Beim Abkühlen verläuft die Ausdehnung des Kristalls linear ($\alpha_{Gd_2O_3} = 6,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Dagegen misst man beim Aufheizen bis etwa $250^\circ C$ einen deutlich größeren Ausdehnungskoeffizienten, zwischen 250 und $450^\circ C$ ist die Ausdehnung deutlich geringer. Oberhalb von $450^\circ C$ sind die Ausdehnungskoeffizienten beim Aufheizen und Abkühlen gleich. Die Hysterese tritt auf, wenn die Probe vorher an der Atmosphäre gelagert wurde. Der Prozess scheint selbstlimitierend zu sein. In Abbildung 6.11 sind zwei Aufheiz-Abkühl-Zyklen für eine Probe gezeigt. Der erste Zyklus zeigt die an Umgebungsluft gelagerte Probe. Der zweite Zyklus wurde danach aufgenommen, ohne das Vakuum zu verlassen. Die gealterte Schicht zeigt eine deutliche Hysterese. Wenn die Probe das Vakuum der Temperkammer nicht verlässt, kann keine Hysterese detektiert werden. Die Hysterese wird vermutlich durch eine reversible Reaktion der Schicht mit atmosphärischem H_2O und CO_2 verursacht. Aus gealtertem La_2O_3 wird Wasser größtenteils bei Temperaturen zwischen $230 - 330^\circ C$ entfernt, CO_2 erst zwischen 500 und $800^\circ C$ [150]. Die Reaktion von Gd_2O_3 mit CO_2 bleibt auf die Oberfläche beschränkt. Dabei entstehen wenige Monolagen amorphes Carbonat- oder Hydroxycarbonat [160, 161], die mit Röntgenbeugung nicht detektiert werden können.

Die Umwandlung der Schicht in eine hexagonale Hydroxid-Phase mit der Stöchiometrie $Ln(OH)_3$ ist nicht nachweisbar. Neben dem (440)-Peak für kubisches Gd_2O_3 werden keine weiteren Schichtreflexe beobachtet. Die Reflexe des Hydroxids liegen mindestens 2° auf der 2θ -Skala entfernt, so dass keine Überlagerung mit $Gd_2O_3(440)$ auftreten kann.

Allerdings ist der (300)-Reflex des monoklinen Oxohydroxides $GdO(OH)$ nur wenig zu

kleineren Winkeln verschoben. Aus dem (300)-Reflex von PrO(OH) ($2\theta = 45,42^\circ$) [162] lässt sich der (300)-Reflex des GdO(OH)(300) mit $2\theta = 46,88^\circ$ ableiten [163]). Dieser Wert liegt sehr nah beim (440)-Reflex des kubischen Gd₂O₃ bei Raumtemperatur ($2\theta = 47,53^\circ$). Bei einer teilweisen Umwandlung der Schicht in das Oxohydroxid kommt es zu einer Überlagerung von GdO(OH)(300) und Gd₂O₃(440)(FWHM = $0,7^\circ$), was zu einer Verschiebung des Peak-Schwerpunktes zu größeren Gitterkonstanten führt. GdO(OH) liegt in diesem Fall auch einkristallin vor, wobei die (300)-Netzebenen parallel zur Si-Oberfläche verlaufen.

7 Elektrische Eigenschaften von MIS-Strukturen mit kristallinem Gd_2O_3 und Metallelektrode

In der konventionellen CMOS-Technologie besteht die Gate-Elektrode für PMOS und NMOS aus hoch-dotiertem n-Typ- bzw. p-Typ-Poly-Silizium. Trotz der hohen Dotierung besitzt Poly-Si gegenüber einem echten Metall eine geringere Ladungsträgerdichte. Die daraus folgende Verarmung der Poly-Si-Gate-Elektrode trägt etwa 2 \AA zur kapazitätsäquivalenten Dicke (*CET*) bei. Um *CET* zu verringern, müssen als Gate-Material Metalle verwendet werden. Durch deren höhere Ladungsträgerdichte beträgt die Weite der Verarmungszone nur $0,5 \text{ \AA}$.

Ein technologisches Problem ist, dass High-*K*-Oxiden, wie z.B. HfO_2 oder ZrO_2 , in der reduzierenden Umgebung der zur Poly-Si-Herstellung üblichen SiH_4 -CVD Sauerstoff entzogen wird. In deren Folge bilden sich Silizide an der Grenzfläche Poly-Si/High-*K*, das Wachstum großer Poly-Si-Körner wird gefördert oder es treten andere unerwünschte Effekte auf, die letztendlich zu hohen Leckströmen führen [5, 164, 165]. Aufgrund dieser chemischen Instabilität ist man zu der Einsicht gelangt, dass High-*K*-Dielektrika nur zusammen mit Metall-Gate-Elektroden eingeführt werden können.

Im folgenden Kapitel werden die elektrischen Eigenschaften von kristallinen Gd_2O_3 -Schichten untersucht, die unter optimierten MBE-Wachstumsbedingungen hergestellt wurden. Als Gate-Materialien in den MIS-Strukturen werden echte Metalle oder vollständig silizidiertes Nickelsilizid (FUSI-NiSi) verwendet (vgl. Abschnitt 3.3).

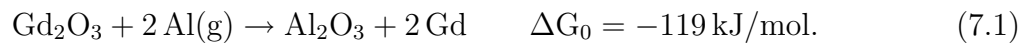
7.1 Wahl der Metallelektrode

Die Metalle für die Gate-Elektrode sollten idealerweise Austrittsarbeiten besitzen, die in der Nähe der Energien der Leitungsband- und Valenzbandkante von Silizium liegen ($4,05$ und $5,15 \text{ eV}$). Werte, die in der Mitte der Si-Bandlücke liegen, verschlechtern die Einschaltcharakteristik der Feldeffekttransistoren. Die Schwierigkeit besteht nun darin, Metalle oder metallische Verbindungen wie Silizide, Nitride oder Mischungen aus beiden zu finden, die neben der passenden Austrittsarbeit auch ausreichende chemische Stabilität im Kontakt mit dem darunter liegenden Oxid aufweisen und außerdem eine prinzipielle Prozesskompatibilität sicherstellen.

Die Suche nach passenden Metallen, die alle obigen Kriterien erfüllen, ist nicht Bestandteil dieser Arbeit. Stattdessen soll ein geeignetes Material für die Metall-Elektrode gefunden werden, um kristallines Gd_2O_3 elektrisch mit Hilfe einfacher MIS-Kondensator-Strukturen zu charakterisieren.

7.1.1 Stabilität im Kontakt mit Gd_2O_3

Wegen seiner leichten Strukturierbarkeit wird häufig Aluminium als Metall-Elektrode in MIS-Strukturen verwendet. Allerdings ist Aluminium, wie viele Metalle mit geringer Austrittsarbeit, sehr reaktiv. Wird Aluminium mittels ESV verdampft, so findet zwischen den Al-Atomen der Gasphase und der Gd_2O_3 -Oberfläche bereits bei Raumtemperatur ($T = 300 \text{ K}$) folgende Reaktion statt



Die Gibbs-Energie dieser Reaktion ist negativ, d.h. die Reduktion von Gd_2O_3 ist thermodynamisch begünstigt [166]. In Abbildung 7.1a ist der TEM-Querschnitt einer MIS-Struktur mit Al-Gate dargestellt. Zwischen Elektrode und dem kristallinen Gd_2O_3 hat sich bereits bei Raumtemperatur eine amorphe, etwa 2 nm dicke Al_2O_3 -Schicht gebildet. Al_2O_3 besitzt eine Dielektrizitätskonstante von 10 und reduziert somit, ähnlich wie eine SiO_x -Grenzflächenschicht zwischen Gd_2O_3 und Si, die Kapazität des Gate-Stapels (Abbildung 7.2) bzw. erhöht die kapazitätsäquivalente Dicke (CET). Al verhält sich im direkten Kontakt mit anderen High- K -Oxiden, wie etwa HfO_2 , ZrO_2 ähnlich. Somit eignet sich Al nicht als Gate-Material für diese Oxide [167].



Abb. 7.1: TEM-Querschnitt von MIS-Strukturen mit verschiedenen Metall-Gates. Al reduziert Gd_2O_3 und bildet eine Al_2O_3 -Zwischenschicht. W- und Pt-Elektroden sind im Kontakt mit Gd_2O_3 stabil.

Um chemische Umwandlungen an der Grenzfläche Oxid/Metall auszuschließen, werden für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Gd_2O_3 ausschließlich Metalle mit höherer Austrittsarbeit verwendet. Dazu werden Wolfram (5,25 eV [168]) oder Platin (5,65 eV [169]) bei Raumtemperatur mit einem ESV verdampft (vgl. Abschnitt 3.3). Das Problem der Ätzbarkeit von Edelmetallen wird hier durch die Verwendung einer Schattenmaske beim Herstellen der MIS-Strukturen ausgeblendet, spielt aber bei der lithographischen Strukturierung eine entscheidende Rolle. Hochleitfähige Nitride wie TiN oder TaN, die mittels PVD- oder CVD-Verfahren deponiert werden können, lassen sich deutlich besser strukturieren. Die Austrittsarbeit lässt sich über den Stickstoffgehalt des Nitrids, durch sehr dünne Deckschichten auf dem High- K -Dielektrikum oder durch Dotierung des Oxids und/oder der Gate-Elektrode einstellen [170, 171].

Eine weitere Möglichkeit Gate-Material mit höherer Austrittsarbeit zu integrieren, stellt der FUSI-Prozess dar, in dem eine auf das Gd_2O_3 aufgedampfte oder „gesputterte“ a-Si-Schicht durch Silizidierung mit Nickel in ein metallisches NiSi_x umgewandelt wird [172]. Der Vorteil des Materials ist, dass es mittels reaktiven Ionenätzens (RIE) strukturiert werden kann und dass bei der Prozessierung das Gd_2O_3 nur einer geringen thermischen Belastung von 500 °C für 30 s ausgesetzt wird. Eine Reaktion von NiSi mit Gd_2O_3 wird

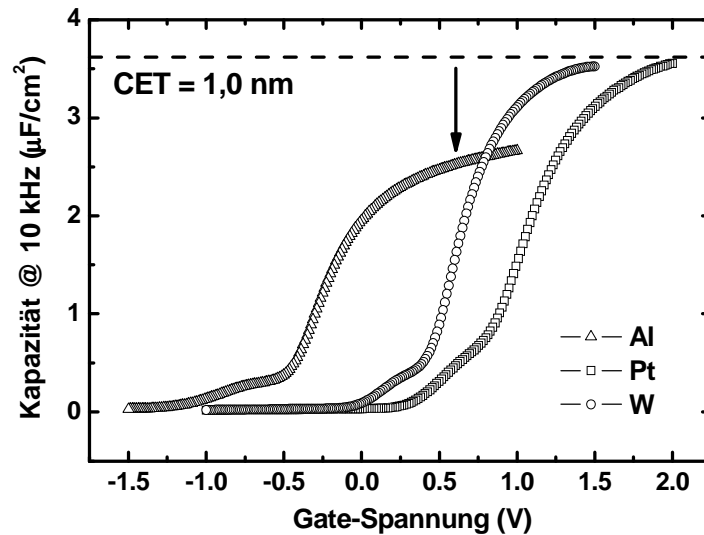


Abb. 7.2: CV-Kurven für unterschiedliche Gate-Materialien. Al-Elektroden reagieren mit Gd_2O_3 unter Bildung von Al_2O_3 , was die maximal erreichbare Kapazität begrenzt.

nicht beobachtet (s. Abbildung 3.5). Je nach Ni-Gehalt und Dotierung kann eine Austrittsarbeit zwischen 4,4 und 4,8 eV eingestellt werden, was ausreichend ist, um NiSi sowohl für PMOS als auch NMOS einzusetzen [173].

Problematisch ist die Temperaturstabilität von Metall-Gate-Stapeln. Da Gd_2O_3 nur unterhalb von 800°C stabil ist, reicht es prinzipiell, wenn die Metall-Elektrode ebenfalls bis zu dieser Temperatur stabil bleibt. Im Fall von NiSi-Elektroden führt eine RTA-Temperung bei 800°C zu extrem hohen Leckströmen. Die gewünschte Nickelmonosilizid-Phase geht verloren. Eine mehrminütige Temperung in N_2/H_2 (Formiergas), die in der konventionellen SiO_2 -basierten CMOS-Technologie zur Passivierung von Defekten an der Si/ SiO_2 -Grenzfläche üblich ist, führt für NiSi bereits bei 350°C zu einem Verlust der Leitfähigkeit [174]. Gate-Stapel mit Pt-Elektroden sind in N_2/H_2 nur unterhalb 550°C stabil [175]. Im Gegensatz dazu bleiben TiN-Elektroden für den gesamten relevanten Temperaturbereich funktional [174]. Da die konventionelle CMOS-Fertigung RTA-Temperungen von 1000°C und mehr für die Aktivierung der Dotierstoffe in Source-/Drain-Implantationsgebieten verwendet, lässt sich eine Kompatibilität mit High- K -Dielektrika und Metall-Gate-Elektroden nur durch Replacement-Gate-Technologien oder ähnlich schonende Prozesse mit geringem thermischen Budget realisieren¹.

7.1.2 Effektive Austrittsarbeit

Sind ein Metall und ein Halbleiter bzw. ein Dielektrikum in direktem Kontakt, so ist nach dem Schottky-Modell die Barrierenhöhe für Elektronen gegeben durch den Unterschied zwischen der Austrittsarbeit des Metalls im Vakuum $q\phi_{m,vac}$ und der Elektronenaffinität $q\chi_s$ des Halbleiters bzw. Dielektrikums [177], ohne dass an der Grenzfläche ein Ladungstransfer auftritt. Experimentell wird jedoch beobachtet, dass dieses Modell häufig nicht zutreffend ist. HEINE schlägt vor, dass die Wellenfunktionen der Elektronen des Metalls in den Halbleiter reichen, wodurch sich das Leitungsband des Metalls und die Bandlücke

¹ Tatsächlich hat Intel am 12.11.2007 den ersten Mikroprozessor mit High- K -Dielektrikum und Metall-Gate [176] ausgeliefert, hergestellt in 45 nm-Replacement-Gate-Technologie.

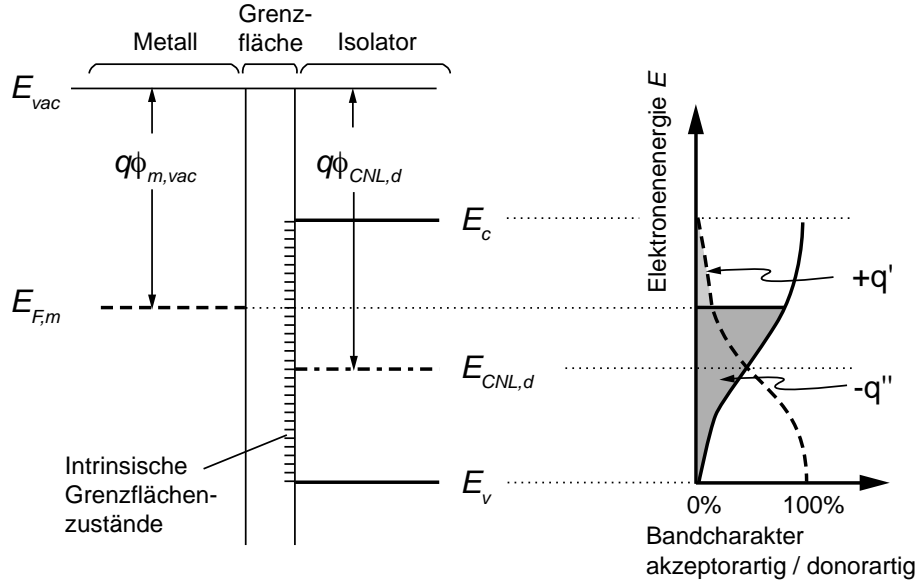


Abb. 7.3: Energiebanddiagramm (a) und Charakter der Grenzflächenzustände (b) für eine Metall-Dielektrikum-Grenzfläche. In Richtung E_c wirken die Zustände als Akzeptoren, in Richtung E_v wie Donatoren. Durch die Besetzung der Akzeptorzustände bildet sich eine negative Grenzflächenladung, die Entleerung der Donorzustände führt zu einer positiven Ladung.

des Halbleiters überlagern [178]. Die resultierenden Zustände in der Bandlücke sind als *metal-induced gap states* (MIGS) bekannt. Diese Zustände verhalten sich in der Nähe des Valenzbandes als Elektronendonatoren und in der Nähe des Leitungsbandes als Elektronenakzeptoren (Abbildung 7.3). Die Energie, von der sich das Verhalten der Zustände von donatorähnlich zu akzeptorähnlich ändert, wird *charge neutrality level* genannt (CNL) [179]. Ladungstransfer tritt üblicherweise durch das Vorhandensein von Grenzflächenzuständen auf. Die Beladung dieser Grenzflächenzustände führt zur Ausbildung eines Dipols, welcher den Bandverlauf so ändert, dass die Dipolladung null wird. Abbildung 7.3 illustriert den Fall, in dem das Fermi-Niveau des Metalls $E_{F,m}$ über dem CNL des Dielektrikums $E_{CNL,d}$ liegt, was einen Dipol erzeugt, der auf der Seite des Dielektrikums negativ geladen ist. Dadurch werden die Bänder so verschoben, dass $E_{F,m}$ sich in Richtung $E_{CNL,d}$ bewegt und sich eine effektive Austrittsarbeit des Metalls $q\phi_{m,eff}$ einstellt, die sich von der Vakuumaustrittsarbeit $q\phi_{m,vac}$ unterscheidet. Die Veränderung in der Austrittsarbeit ist proportional zur Differenz zwischen $E_{CNL,d}$ und $E_{F,m}$ bzw. der Differenz zwischen $\phi_{m,vac}$ und $\phi_{CNL} = ((E_{vac} - E_{CNL,d})/q)$. Somit ist $\phi_{m,eff}$ gegeben durch

$$\phi_{m,eff} = \phi_{CNL,d} + S(\phi_{m,vac} - \phi_{CNL,d}), \quad (7.2)$$

wo S als Slope-Parameter oder auch Pinning-Faktor bezeichnet wird, welcher letztendlich der spezifischen dielektrischen Abschirmung Rechnung trägt und somit vom elektronischen Anteil der dielektrischen Konstante ϵ_∞ abhängt [180]. Je höher die dielektrische Abschirmung ist, umso geringer ist S . Der Parameter S wird durch die empirische Beziehung

$$S = \frac{1}{1 + 0,1(\epsilon_\infty - 1)^2} \quad (7.3)$$

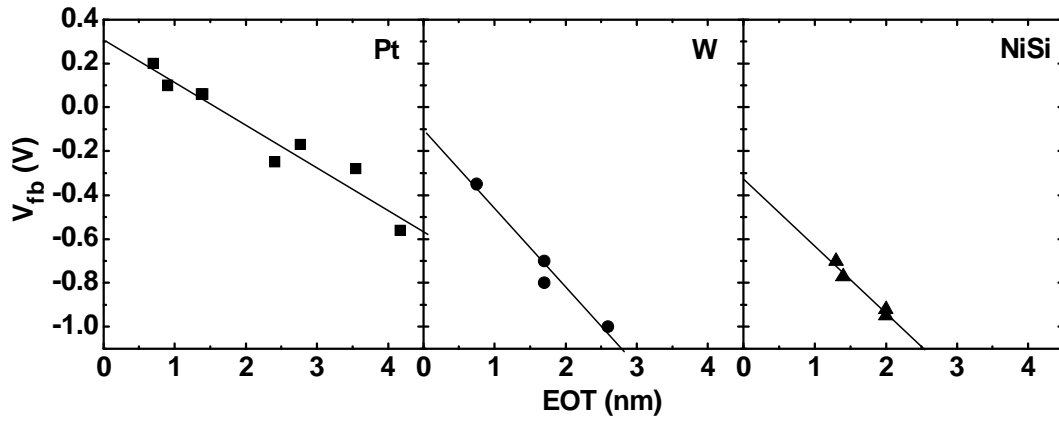


Abb. 7.4: Flachbandspannung V_{fb} in Abhängigkeit von EOT für Metall/ Gd_2O_3 /p-Si mit unterschiedlichen Gate-Materialien.

wiedergegeben. Materialien mit kleinem S , bei denen der elektronische Anteil der dielektrischen Konstante ϵ_∞ groß ist, ziehen das Fermi-Niveau des Metalls stärker in Richtung E_{CNL} . Diesen Effekt nennt man Fermi-Level-Pinning. Der größte Wert für S ist 1, was dem Fall ohne Fermi-Level-Pinning entspricht.

Für Gd_2O_3 beträgt der elektronische Teil der dielektrischen Konstante $\epsilon_\infty = n^2 = 3 \dots 3,5$ [70, 181]. Damit erhält man mit Hilfe von Gleichung (7.3) für den theoretischen Pinning-Faktor $S = 0,61 \dots 0,72$.

Für die experimentelle Bestimmung des Materialparameters S wird zunächst die effektive Austrittsarbeit (Effective Work Function, EWF) von verschiedenen Gate-Materialien auf Gd_2O_3 bestimmt. Die Austrittsarbeit eines Metalls ist ein Maß für die minimale Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus der Oberfläche zu entfernen. Typischerweise wird diese Energie im Vakuum mit Hilfe des photoelektrischen Effekts oder der thermischen Emission bestimmt. Die Energie unterscheidet sich je nach Orientierung der Oberfläche um mehr als 0,5 eV [182], weswegen in teil- oder polykristallinen Schichten die Austrittsarbeit je nach Häufigkeit bestimmter Orientierungen schwankt. In einem Metall-Dielektrikum-System wird die Austrittsarbeit mittels interner Photoemission oder durch Extraktion der Flachbandspannung aus der CV-Charakteristik von MIS-Strukturen bestimmt.

Für die CV-Methode werden für jedes Elektroden-Material MIS-Kondensatoren mit unterschiedlichen Gd_2O_3 -Dicken hergestellt. Aus HF-CV-Kurven lässt sich die Flachbandspannung V_{fb} aus dem Anstieg $d(1/(C_{hf}/C_{ox})^2)/dV_g$ ermitteln (s. Abschnitt 2.5.1). Die Position von V_{fb} ergibt sich aus der Austrittsarbeitendifferenz $q\phi_{ms}$ von Metall und Halbleiter und den verschiedenen Ladungen im Oxid. Dabei reicht es, die festen Ladungen im Oxid ($Q_f = qN_f$) zu betrachten. Die im Oxidvolumen eingefangene Ladungsmenge Q_{ot} ist klein, da die Hysterese zwischen Vor- und Rückmessung der CV-Kurve klein ist. Bei ausreichend hoher CV-Messfrequenz nimmt außerdem der Einfluss der Grenzflächenzustände D_{it} ab.

In Abbildung 7.4 ist für verschiedene Gate-Materialien V_{fb} in Abhängigkeit der äquivalenten Oxiddicke EOT aufgetragen. Aus dem Anstieg der Regressionsgeraden erhält man aus Gleichung (2.63) für die festen Oxidladungen N_f von Pt, W und NiSi entsprechend $4,2 \cdot 10^{12}$, $7,6 \cdot 10^{12}$ und $6,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Die hohe Zahl an festen Ladungen wird durch positiv geladene (Überschuss-)Sauerstoffvakanzan verursacht, welche unter reduzierenden Umgebungen, wie sie im UHV herrschen, leicht gebildet werden [183, 184]. Da die Oxid-

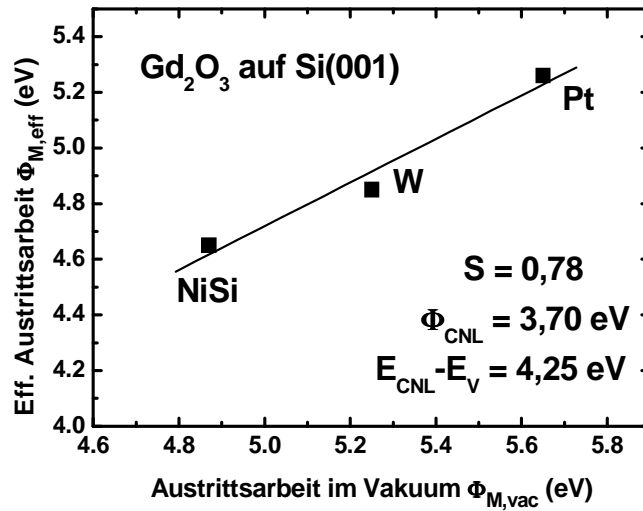


Abb. 7.5: Der Pinning-Faktor S (Slope parameter) für Gd_2O_3 .

schichten alle unter den gleichen Bedingungen gewachsen wurden, ist ein Unterschied in der ursprünglichen Menge fester Oxidladungen nicht zu erwarten. Jedoch kann ein Teil der positiven Ladung durch atmosphärischen Sauerstoff kompensiert werden, der entlang der Korngrenzen der Pt-Elektroden ins Oxid diffundiert [185] und dort als negativ geladenes Zwischengitteratom verbleiben kann [71]. Je nachdem, wie leicht atmosphärische Spezies die Metallschicht durchdringen, ist die Kompensation der positiven Oxidladungen für die einzelnen Gate-Materialien unterschiedlich stark, so dass verschiedene Oxidladungsdichten ermittelt werden.

Für $EOT = 0$ erhält man die Austrittsarbeitdifferenz zwischen Metall-Elektrode und Silizium $q\phi_{ms}$. Aus der Substratdotierung leitet man die Elektronenaffinität für Si ab [64] und erhält damit die effektive Austrittsarbeit $q\phi_{m,eff}$ für Pt, W und NiSi. Trägt man diese über der Austrittsarbeit im Vakuum auf, wie in Abbildung 7.5 dargestellt, so erhält man nach Gleichung (7.2) aus dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse $\phi_{CNL} = 3,70$ V bzw. $E_{CNL} - E_V = 4,25$ eV und aus dem Anstieg der Ausgleichsgeraden den Materialparameter $S = 0,78$. Dieser Wert liegt etwas über dem Bereich, der nach dem empirischen Modell zu erwarten ist (0,61-0,72). Die Ursache dafür scheint in der kristallinen Struktur der Gd_2O_3 -Schichten zu liegen. E. LIPP et. al. vergleicht das Pinning-Verhalten auf Gd_2O_3

Tabelle 7.1: Vergleich verschiedener High- K -Dielektrika hinsichtlich ihrer Pinning-Parameter S und Charge-Neutrality-Level E_{CNL} (nach [3])

	E_g (eV)	ϵ_∞	$E_{CNL} - E_V$ (eV)	S
SiO ₂	9,0	2,25	5,04	0,95
Si ₃ N ₄	5,3	3,8	2,79	0,59
Al ₂ O ₃	8,8	3,4	6,62	0,69
HfO ₂	6,0	4,0	3,64	0,52
ZrO ₂	5,8	4,8	3,82	0,52
Gd ₂ O ₃	6,0	3,5	4,25	0,78

mit unterschiedlicher Struktur [186]. Der Pinning-Faktor S wird dort aus der Differenz der Flachbandspannung ΔV_{fb} (oder einer anderen Referenzspannung) von zwei Metallen

bestimmt, die sich nebeneinander auf jeweils ein und derselben Schicht befinden. Aus Gleichung (7.2) lässt sich ableiten

$$\Delta V_{\text{fb}} = \Delta \phi_{\text{m,eff}} = S (\Delta \phi_{\text{m,vac}}), \quad (7.4)$$

wobei $\Delta \phi_{\text{m,vac}}$ der Differenz der Vakuumaustrittsarbeiten der Metall-Elektroden entspricht. Für domänenengewachsenes Gd_2O_3 auf $\text{Si}(001)$ wird mit dieser Methode ein Pinning-Faktor von $S = 0,75$ extrahiert. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der in dieser Arbeit benutzten Methode überein. Auf $\text{Si}(111)$ wächst Gd_2O_3 einkristallin und ohne Domänen auf. Dort ist das Fermi-Level-Pinning mit $S = 0,93$ sehr gering. Amorphes Gd_2O_3 dagegen zeigt deutlich stärkeres Pinning ($S = 0,57$), vergleichbar mit typischen amorphen High- K -Oxiden wie HfO_2 oder ZrO_2 (vgl. Tabelle 7.1).

7.2 Dielektrische Eigenschaften

Die statische dielektrische Konstante ist die Summe aus dem elektronischen Anteil und dem Gitterbeitrag $\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_1$. Der elektronische Anteil ε_e ist identisch mit der optischen dielektrischen Konstante ε_∞ , die dem Quadrat des Brechungsindex entspricht, $n^2 = \varepsilon_\infty$.

Typischerweise liegt ε_∞ bei High- K -Oxiden² zwischen 3 und 5. Somit kann dieser Anteil nicht die Ursache für das hohe ε sein. Die Quelle für die große dielektrische Konstante ist somit der Gitterbeitrag [187]

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \sum \frac{N e^2 Z_T^2}{m \omega_{\text{TO}}^2}, \quad (7.5)$$

wo N die Anzahl der Ionen pro Einheitsvolumen, e die Elementarladung, Z_T die transversale effektive Ionenladung, m die reduzierte Masse und ω_{TO} die Frequenz der transversalen optischen Phononen ist. Man erhält für ε_1 große Werte, wenn Z_T groß ist und/oder die Frequenz der optischen Phononen ω_{TO} klein ist. Materialien mit diesen Eigenschaften sind beginnende Ferroelektrika.

7.2.1 Bestimmung der dielektrischen Konstanten

Wenn High- K -Materialien mit Silizium in Kontakt kommen, bildet sich häufig an der Grenzfläche eine Schicht mit geringer dielektrischer Konstante, wie SiO_2 oder Silikate. Durch thermische Behandlung (s. Kapitel 6.1) kann dieser Effekt sogar noch verstärkt werden. Mitunter ist eine wenige Ångström dicke SiO_2 -Zwischenschicht sogar erwünscht, da an einem Si/SiO_2 -Übergang die Grenzflächenzustandsdichte geringer ist. Gleichzeitig wird durch die Entkopplung von High- K -Schicht und Si-Substrat die Ladungsträgerstreuung durch Phononen oder Grenzflächendipole im Kanal von MISFETs verringert [189]. Allerdings dürfte spätestens bei Forderungen von $CET < 1$ nm eine Zwischenschicht aus SiO_2 oder einem ähnlichen Material mit geringer Permittivität nicht mehr akzeptabel sein. Die dielektrische Konstante von SiO_2 (3,9) ist so gering, dass bereits eine geringe SiO_2 -Schicht den Vorteil der High- K -Schicht aufhebt.

²High- K -Dielektrika besitzen eine dielektrische Konstante, die höher ist als die von SiO_2 (3,9). In der Praxis werden allerdings erst Oxide mit $\varepsilon > 10$ als High- K -Dielektrika bezeichnet. Für Si_3N_4 mit $\varepsilon = 7$ ist die Bezeichnung eher unüblich.

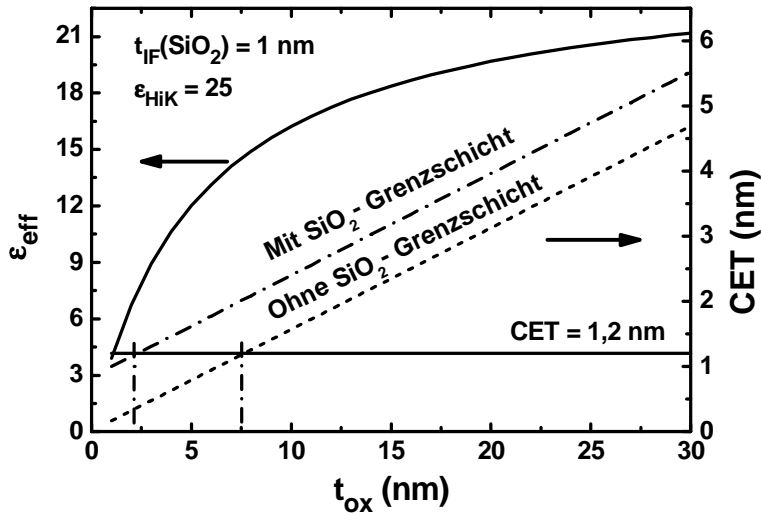


Abb. 7.6: Effektive dielektrische Konstante ϵ_{eff} und äquivalente Oxiddicke CET eines Schichtstapels aus High- K - und SiO_2 -Grenzflächenschicht. Um $CET = 1,2$ nm zu erreichen, kann das Dielektrikum 7,5 nm dick sein, wenn es nur aus der High- K -Schicht besteht und kein SiO_2 an der Grenzfläche vorhanden ist. Mit 1 nm SiO_2 beträgt die Gesamtdicke des Stapels nur noch 2,5 nm [188].

In Abbildung 7.6 ist als Beispiel der Fall illustriert, wo der Gate-Stapel aus einer 1 nm SiO_2 -Zwischenschicht ($\epsilon_{\text{IF}} = 3,9$) und einem High- K -Oxid mit $\epsilon_{\text{HiK}} = 25$ besteht. Die Gesamtkapazität ergibt sich aus der Serienschaltung der Einzelkapazitäten $1/C_{\text{ges}} = 1/C_1 + 1/C_2$ und man erhält daraus die effektive dielektrische Konstante des Gesamtstapels. Die äquivalente Oxiddicke ergibt sich entsprechend Gleichung (4.3). Man erkennt leicht, dass CET immer größer ist als die Dicke der Zwischenschicht t_{SiO_2} . Um $CET < 1$ nm zu erreichen, muss entweder die Zwischenschicht so beschaffen sein, dass sie ein $\epsilon_{\text{IF}} > \epsilon_{\text{SiO}_2}$ besitzt, oder das High- K -Oxid muss epitaktisch, ohne Zwischenschicht gewachsen werden. Besteht die Zwischenschicht aus einem Silikat mit beispielsweise $\epsilon_{\text{SiI}} \approx 8$ so reduziert sich nach Gleichung (4.3) t_{IF} um die Hälfte. Praktisch lässt sich $t_{\text{IF}} = 0$ nicht erreichen, da die Bindungskonfiguration Si-O-Me bereits ein Silikat von wenigen Ångström Dicke darstellt.

In Abbildung 7.7 ist CET für kristallines Gd_2O_3 und Nd_2O_3 in Abhängigkeit der physikalischen Oxiddicke aufgetragen. Der Anstieg der Ausgleichsgeraden entspricht gerade $3,9/\epsilon_{\text{HiK}}$ aus Gleichung (4.3). Der Y-Achsenabschnitt bei $CET = 0$ bezeichnet die Dicke der Grenzflächenschicht, wenn diese SiO_2 ist. Für Gd_2O_3 und Nd_2O_3 beträgt das CET der Grenzflächenschicht 0,6 bzw. 1,3 nm. In Abschnitt 4 wurde gezeigt, dass die Zwischenschicht silikatisch ist. J.A. GUPTA et. al. ermittelt für Orthosilikat (Ln_2SiO_5) ein ϵ_{GdSiO} von etwa 13 [190], wodurch nach Gleichung (4.3) eine physikalische Dicke der Grenzflächenschicht von $t_{\text{IF}} = 2$ nm zu erwarten ist. Allerdings beobachtet man mit TEM und XRR eine Dicke der Übergangsschicht von nur 1-1,5 nm (s. Kapitel 5). Das bedeutet, dass das Silikat an der Grenzfläche nur ein ϵ_{GdSiO} von etwa 6,5-9,8 aufweist. Das stimmt gut mit der dielektrischen Konstante jenes Silikats überein, das bei hohen Temperaturen unter Anwesenheit von Sauerstoff gebildet wird (s. Kapitel 6.1) und ein ϵ von etwa 8-9 hat. Vermutlich handelt es sich um das Si-reiche Ln_2SiO_7 [102]. Nd_2O_3 in Abbildung 7.7b zeigt ähnliche dielektrische Eigenschaften. Die scheinbar dickere Grenzflächenschicht wird

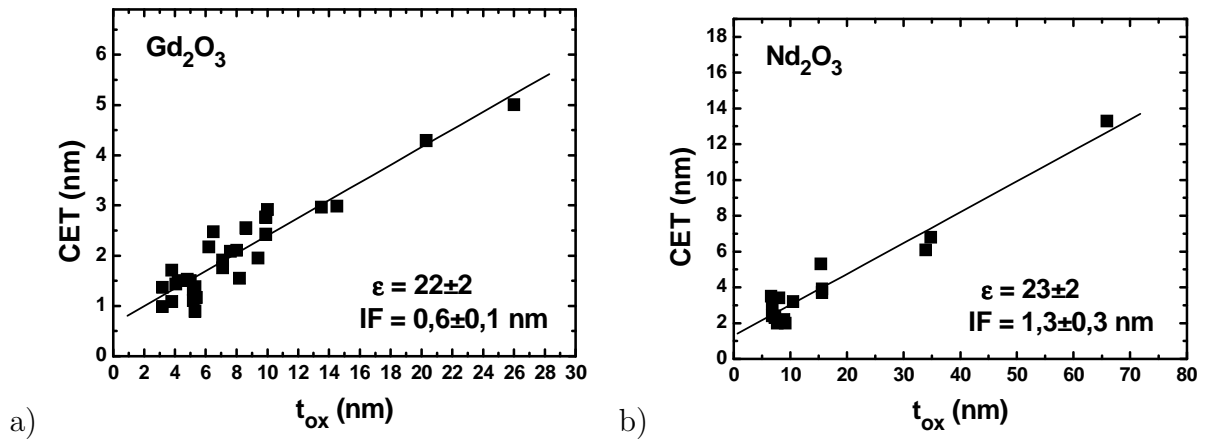


Abb. 7.7: Äquivalente Oxiddicke CET in Abhängigkeit von der aus XRR-Messungen extrahierten physikalischen Dicke t_{ox} . Dielektrische Konstante und Dicke der Grenzflächenschicht für kristallines Gd_2O_3 (a) und Nd_2O_3 (b). Das Gd_2O_3 wurde unter Standardbedingungen gewachsen ($T_s = 600^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar).

durch die etwa 1,5 nm Al_2O_3 (vgl. Abbildung 7.1a) zwischen Oxid und Al-Kontakt verursacht. Mit $\epsilon_{Al_2O_3} \approx 10$ wird CET um 0,6 nm erhöht, was gut mit dem gefundenen t_{IF} von Nd_2O_3 bei 1,3 nm übereinstimmt.

7.2.2 Leckstrommechanismen und Bändermodell für Gd_2O_3

Der Ladungsträgertransport durch ein Dielektrikum wird von einer Reihe von Faktoren beeinflusst. So haben u.a. die Dichte und Art von Defekten oder das Vorhandensein von Grenzflächenschichten einen starken Einfluss auf das Leckstromverhalten. Diese Parameter sind häufig technologisch bedingt und werden maßgeblich von den Wachstumsbedingungen und eventuellen Temperungen beeinflusst. Obwohl verschiedene Leitungsmechanismen parallel auftreten, dominiert für bestimmte Temperatur- und Spannungsbereiche ein Leitungsmechanismus. Bei High- K -Dielektrika lassen sich mitunter die klassischen, auf Grundlage etablierter Materialien wie SiO_2 oder Si_3N_4 entwickelten Modelle für Ladungsträgertransport nicht anwenden, so dass man auf komplexere Modelle wie SCLC oder TAT (s. Tabelle 2.2) zurückgreifen muss.

Im folgenden Abschnitt wird die Art des Ladungsträgertransports für unterschiedliche Feldstärken in kristallinem Gd_2O_3 bestimmt. Auf Grundlage der elektrischen Ergebnisse und verschiedener optischer Methoden wird ein Bändermodell für Gd_2O_3 und Metall-Gate entwickelt. Die Untersuchungen zu Leckstrommechanismen werden an MIS-Kondensatoren mit kristallinem Gd_2O_3 und FUSI-NiSi-Elektrode durchgeführt. Die Strom-Spannungskennlinien werden mit einem HP4155C Parameter-Analyzer aufgenommen. Um dynamische Effekte durch Verschiebungsstromtransienten zu minimieren, wurde eine Verzögerungszeit von mindestens 250ms gewählt, bevor der entsprechende Stromwert gemessen wurde. Das elektrische Feld im Dielektrikum wurde aus dem Potentialabfall $E_{\text{ox}} = V_{\text{ox}}/t_{\text{ox}}$ ermittelt. Eine zusätzliche Grenzflächenschicht wird nicht berücksichtigt. Die TEM-Aufnahme des hier untersuchten Gate-Stapels (Abbildung 3.5) zeigt, dass diese Annahme legitim ist.

Durchbruchmessungen an NiSi/ Gd_2O_3 /p-Si-Stapeln mit 11,2 nm Oxid zeigen einen irreversiblen Durchbruch für Gate-Injektion bei $V_g = -4,5 \dots -4,8$ V, was einer Feldstärke von

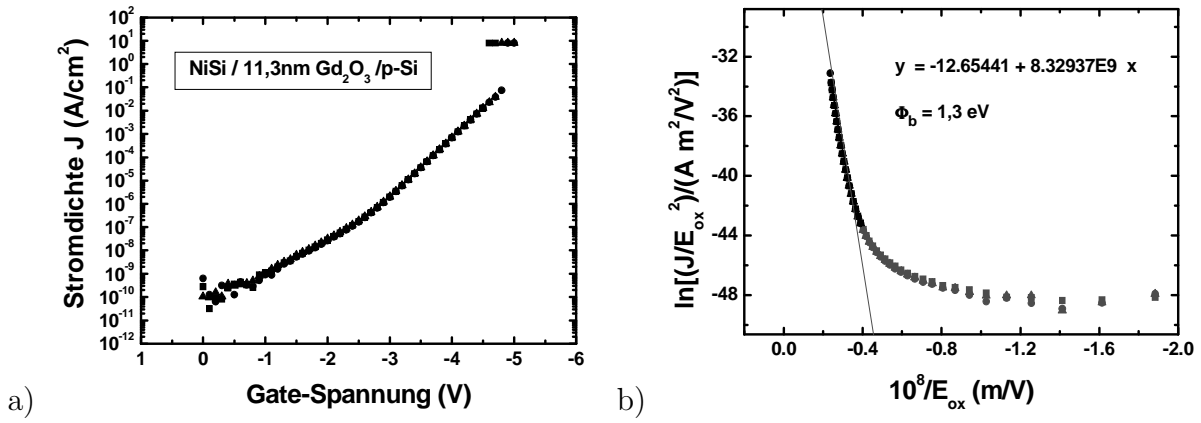


Abb. 7.8: Stromdichte für NiSi/Gd₂O₃/p-Si Gate-Stapel. Der Durchbruch erfolgt etwa bei einem E-Feld von $E_{bd} = 4,2$ MV/cm bzw. $E_{bd,eq} = 19,4$ MV/cm bei Skalierung auf SiO₂-Äquivalente (a), Fowler-Nordheim-Auftragung bei hohen E-Feldern (b).

etwa $E_{bd} = 4,2$ MV/cm entspricht (Abbildung 7.8a). Skaliert man mit $CET = 2,4$ nm auf SiO₂-Äquivalente, erhält man für die Durchbruchfeldstärke $E_{bd,eq} = 19,4$ MV/cm. Direkt unterhalb dieses Feldstärkebereichs finden Tunnelprozesse statt, bei denen die effektive Barriere durch das Dielektrikum stark verringert ist, so genanntes Fowler-Nordheim-Tunneln (FN) (vgl. Abbildung 2.19). Aus der FN-Auftragung der normierten Stromdichte $\ln(J/E_{ox}^2)$ über $1/E_{ox}$ kann aus dem Anstieg im linearen Bereich bei hohen E-Feldern die Barrierenhöhe $q\phi_B$ ermittelt werden (Abbildung 7.8b). Tatsächlich ist im Anstieg B das Produkt aus effektiver Elektronenmasse m^* und Barrierenhöhe enthalten

$$B = \frac{4\sqrt{m^*}(q\phi_b)^{(3/2)}}{3q\hbar} = 6,83 \cdot 10^9 \sqrt{\frac{m^*}{m_e}} \phi_b^3 \quad \left[\frac{V}{m} \right]. \quad (7.6)$$

Das heißt, mit dieser Methode lassen sich nicht beide Parameter experimentell bestimmen. Für die Masse der Elektronen werden in der Literatur Werte zwischen $m^* = 0,5...0,2m_0$ berichtet [191, 192]. Daraus erhält man für die Barrierenhöhe $q\phi_b = 1,4...2,0$ eV. Trotz der großen Schwankung liegt das Ergebnis in einem sinnvollen Bereich, wenn man annimmt, dass bei Gate-Injektion die Barriere für Elektronen durch den Offset zwischen der Fermi-Energie der NiSi-Elektrode ($E_{F,m} = 4,77$ eV) und dem Leitungsband von Gd₂O₃ gegeben ist entsprechend

$$q\phi_b = (E_{c,Si} - E_{c,GdO}) + (E_{F,m} - q\chi_{Si}). \quad (7.7)$$

Der Offset zwischen dem Si- und Gd₂O₃-Leitungsband beträgt $E_{c,Si} - E_{c,GdO} = 0,9...2,1$ eV [193], wonach mit $q\chi_{Si} = 4,05$ eV für die Barriere $q\phi_b = 1,6...2,8$ eV zu erwarten ist.

Bei sehr dünnen Schichten mit $CET = 0,86$ nm wird nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit beobachtet [172]. Die Schichtdicke ist gering genug, so dass die Wellenfunktionen der Elektronen aus der Metall-Gate-Elektrode bis ins Si-Substrat reichen und der Ladungstransport für alle Spannungen von direktem Tunneln bestimmt wird.

Für Gate-Stapel mit 5,9 nm kristallinem Gd₂O₃ und NiSi-Elektrode kann für geringere elektrische Felder die Art des Ladungsträgertransports durch das Dielektrikum bestimmt werden [194]. Für Temperaturen bis 400 K und Gate-Spannungen bis $V_g = -1$ V werden sehr geringe Stromdichten von $J = 10^{-6}$ A cm⁻² mit vernachlässigbarer Temperaturabhängigkeit beobachtet (Bereich 1 in Abbildung 7.9a). Bei höheren Feldstärken (Bereich

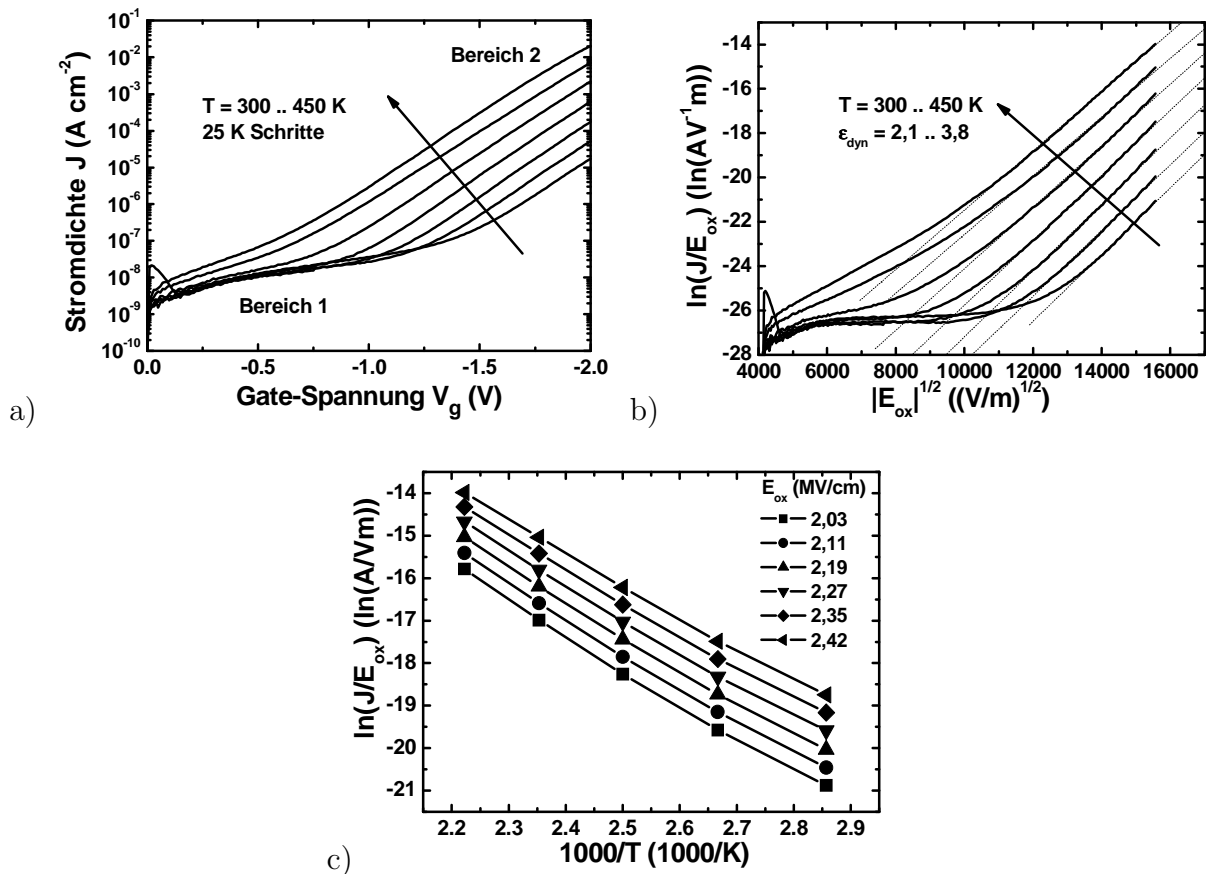


Abb. 7.9: Stromdichte in FUSI-NiSi/Gd₂O₃/p-Si Gate-Stapeln für unterschiedliche Temperaturen (a). Aus der Poole-Frenkel-Auftragung erhält man die dynamische Elektrizitätskonstante (b). Arrhenius-Auftragung der normierten Stromdichte $\ln(J/E_{\text{ox}})$ über der reziproken Temperatur $1/T$. Aus dem Anstieg erhält man entsprechend Gleichung (7.8) eine Störstellen-Energie von $q\phi_T = 1,2 \text{ eV}$ innerhalb der Bandlücke des Dielektrikums (c).

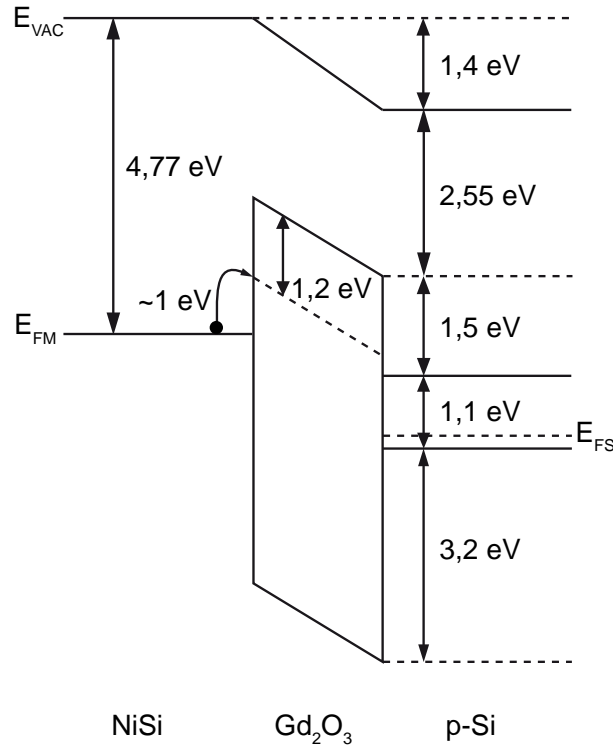


Abb. 7.10: Energiebanddiagramm für $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{NiSi}$ -Gate-Stapel auf p-Si.

2) zeigt die Stromdichte eine klare Temperaturabhängigkeit. Daraus konnte eindeutig Poole-Frenkel-Leitung (PF) als dominierender Leitungsmechanismus identifiziert werden. Der PF-Mechanismus wird mit folgendem exponentiellen Zusammenhang beschrieben

$$J \propto E_{\text{ox}} \exp \left(\frac{-q(\phi_{\text{T}} - \sqrt{qE_{\text{ox}}/\pi\epsilon_0\epsilon})}{kT} \right), \quad (7.8)$$

mit der Stromdichte J , dem effektiven elektrischen Feld E_{ox} , der Elementarladung q , der Permittivität des Vakuums bzw. des Dielektrikums ϵ_0 und ϵ , der Boltzmann-Konstante k und der absoluten Temperatur T . Während der erste Term ϕ_{T} die Tiefe des Störstellen-Niveaus beschreibt, entspricht der zweite Term der Verringerung der Energie der Störstellen, sobald am Dielektrikum ein elektrisches Feld anliegt. Abhängig von der Ladungsträgergeschwindigkeit im Material werden für die Permittivität ϵ die statischen oder die Hochfrequenzwerte verwendet [195].

Der aus dem Poole-Frenkel-Diagramm $\ln(J/E_{\text{ox}})$ über $\sqrt{E_{\text{ox}}}$ (Abbildung 7.9b) ermittelte elektronische Anteil der dielektrischen Konstante $\epsilon_{\infty} = \epsilon$ liegt im Bereich 2,1 bis 3,8, was für SE-Oxide vernünftige Werte darstellt. Aus der Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen, normierten Stromdichte $\ln(J/E_{\text{ox}})$ wurde eine Energie des Störstellen-Niveaus von $q\phi_{\text{T}} = 1,2$ eV extrahiert (Abbildung 7.9c). H.D.B. GÖTTLOB et. al. nehmen als Valenzband-Offset $\Delta\text{VB} = 2,0\text{-}2,2$ eV und Leitungsband-Offset $\Delta\text{CB} = 2,6\text{-}2,8$ eV entsprechend Ref. [196] an und schlussfolgern, dass sich das Störstellen-Niveau in der Nähe des Isolator-Valenzbandes befindet und Löcherleitung mit einem Poole-Frenkel-Mechanismus vorliegt [194].

In der Literatur werden allerdings für Gd_2O_3 auch deutlich größere Werte für den Valenzband-Offset zu Si $\Delta\text{VB} = 2,8\text{-}3,2$ eV berichtet [193, 113]. Die Ursache für die

Schwankungen können die unterschiedlichen Bindungskonfigurationen an der Grenzfläche Si/Gd₂O₃ sein. Diese führen zur Bildung eines Grenzflächendipols, was letztendlich eine Verschiebung der Bänder zur Folge hat [104]. A. LAHA et. al. hat für epitaktisches Gd₂O₃ mit Hilfe von XPS-Untersuchungen eine Bandlücke von 5,8 eV und ein Valenzband-Offset von 2,6 eV extrahiert. Für sauerstoffarme, silikatische Grenzflächen ist der Valenzband-Offset zum Substrat um 0,6 eV vergrößert, der Leitungsband-Offset entsprechend verkleinert [113]. Diese Werte konnten an ähnlichen Proben mit interner Photoemission (IPE) verifiziert werden. Mit IPE wurde eine Bandlücke von 5,9 eV und ein Valenzband-Offset von 2,8 eV ermittelt. Interessant ist, dass die Bandlücke unabhängig vom kristallinen Zustand ist. Für amorphes Gd₂O₃ erhält man $\Delta VB = 5,8 \text{ eV}$ [193].

In Abbildung 7.10 ist das Energiebanddiagramm für einen Gate-Stapel mit kristallinem Gd₂O₃ und FUSI-NiSi-Elektrode dargestellt. Für die Bandlücke $E_g = 5,8 \text{ eV}$ und $\Delta VB = 3,2 \text{ V}$ wurden die Werte für die silikatische Grenzfläche aus Referenz [113] verwendet, da diese Untersuchungen *in vacuo* durchgeführt wurden und somit eventuelle zusätzliche Effekte durch Exposition der Umgebungsluft ausgeschlossen werden können. Die Austrittsarbeit für NiSi wurde in Abschnitt 7.1.2 bestimmt ($E_{F,m} = 4,65 \text{ eV}$). Eingezeichnet ist außerdem das Störstellen-Niveau $q\phi_T = 1,2 \text{ eV}$. Die angelegte Gate-Spannung in der Zeichnung ist $V_g = -1,4 \text{ V}$, was dem Einsetzen der PF-Leitung bei Raumtemperatur aus Abbildung 7.9a entspricht. Die Bandverbiegung im Substrat wurde vernachlässigt.

Damit Ladungsträger unter den in Abbildung 7.10 skizzierten Bedingungen ins Defekt-Niveau gelangen können, müssen Elektronen vom Gate aus eine Barriere von etwa 1 eV überwinden. Würde man annehmen, dass sich das Störstellen-Niveau in der Nähe der Valenzbandkante befindet, so müssten Löcher vom Substrat aus etwa 2 eV überwinden. Eine thermische Anregung von Elektronen ist somit viel wahrscheinlicher. Daraus wird geschlussfolgert, dass sich das Störstellen-Niveau in der Nähe der Leitungsbandkante von Gd₂O₃ befindet und PF-Leitung von Elektronen stattfindet. Das stimmt mit theoretischen Ergebnissen überein, wonach sich in High-*K*-Oxiden Defekt-Niveaus im oberen Teil der Oxid-Bandlücke befinden. Diese Niveaus werden durch Sauerstoffvakanzan verursacht, dem häufigsten Defekt in High-*K*-Oxiden. Je nach Material und Besetzungszustand des Niveaus, liegt die Energie dieser Störstellen 1-3,5 eV unterhalb der Leitungsbandkante des Oxids und damit energetisch auch innerhalb der Si-Bandlücke [71, 183, 184].

7.3 Elektrisch aktive Defekte

Ein Problem bei High-*K*-Oxiden ist, dass sie deutlich mehr intrinsische Volumendefekte besitzen als SiO₂. In SiO₂ kommen Defekte wie Sauerstoffvakanzan wegen der hohen Bildungsenthalpie kaum vor. Außerdem besitzt SiO₂ kovalente Bindungen mit niedriger Koordinationszahl. Das SiO₂-Netzwerk kann somit leicht relaxieren, und Bindungen können neu geknüpft werden, wodurch etwaige „dangling bonds“ beseitigt werden. Das passiert besonders bei Defekten an der Grenzfläche Si/SiO₂. Die High-*K*-Oxide haben ionische Bindungen mit höherer Koordinationszahl [197]. Beides führt dazu, dass diese Oxide schlechtere Glasbildner sind. Als Konsequenz haben diese Oxide höhere Defektkonzentrationen, sowohl im Volumen als auch an der Grenzfläche zum Si-Substrat. Die Oxide haben eine sehr hohe Bildungsenthalpie, also sollte im Gleichgewicht die Konzentration an Defekten, die zu nicht-stöchiometrischen Verbindungen führen, gering sein. Allerdings ist die Nicht-Gleichgewicht-Konzentration hoch, da das Oxidgitter weniger re-

laxieren, Bindungen neu knüpfen und dadurch Defekte entfernen kann.

Unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen, wie z.B. Temperungen im Ultrahochvakuum, verlässt Sauerstoff die Oberfläche des High- K -Oxids und hinterlässt Vakanzen [198, 199]. Diese Sauerstoffvakanzen können als positiver Ionengitterplatz die Elektronen einfangen, die freigesetzt werden, wenn das Sauerstoffion als neutraler Sauerstoff die Oberfläche verlässt. Mit diesen eingefangenen Elektronen sind verschiedene Energieniveaus³ verbunden, die teilweise energetisch in der Bandlücke des Oxids liegen [200]. Die Energieniveaus wirken als Haftstellen (traps) und können Elektronen oder Löcher, die aus dem Substrat oder der Gate-Elektrode injiziert wurden, einfangen oder freisetzen. Die Haftstellen können über das gesamte Oxidvolumen verteilt sein. Be- und Entladeprozesse finden statt, wenn die Oxid-Traps sich in Tunneldistanz zur Grenzfläche Oxid/Si befinden [201]. Dadurch ändert sich die Ladungsbilanz im Oxid, so dass sich die Flachbandspannung von MIS-Strukturen reversibel verschieben lässt und in CV-Kurven eine Hysterese auftritt.

Weiterhin befinden sich energetische Zustände direkt an der Grenzfläche Oxid/Si. Diese Zustände werden durch den abrupten Gitterabbruch verursacht. Im Gegensatz zu den diskreten Zuständen im Oxidvolumen sind die Grenzflächenzustände kontinuierlich in der Bandlücke verteilt und können von Si aus sehr schnell be- und entladen werden.

Im Folgenden wird die Zustandsdichte an der Grenzfläche Gd_2O_3/Si und der Ladungseinfang im Volumen von Gd_2O_3 untersucht. Außerdem wird gezeigt, welchen Einfluss Temperungen oder das Anlegen eines Substratpotentials beim MBE-Wachstum auf die Punktdefektdichte im Oxid haben.

7.3.1 Grenzflächenzustände im System $Gd_2O_3/Si(001)$

Die Grenzfläche Gd_2O_3/Si wird mit $C(V)$ - und $G(\omega)$ -Messungen an $Pt/Gd_2O_3/p-Si$ - und $Pt/Gd_2O_3/n-Si$ -Strukturen untersucht. Die Schichten sind „as grown“, das heißt es wurden keine Temperungen nach dem Wachstum durchgeführt. Die Oxiddicke t_{ox} in den MIS-Strukturen beträgt 8,8 nm bzw. 9,6 nm, was ausreichend ist, um Leckströme vernachlässigen zu können. Die Annahme der Ersatzschaltbilder in Abbildung 2.22 ist somit zulässig.

Die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} wird mit der Leitwert-Methode von E.H. NICOLIAN und A. GOETZBERGER extrahiert [89]. Diese Methode erlaubt üblicherweise die Bestimmung von D_{it} zwischen Flachbandzustand und schwacher Inversion. Durch die Verwendung verschiedener Substrate kann D_{it} sowohl im oberen Teil als auch im unteren Teil der Si-Bandlücke detektiert werden.

Abbildung 7.11 zeigt das Ergebnis von CV-Messungen an $Pt/Gd_2O_3/Si$ -Strukturen bei unterschiedlichen Messfrequenzen. Auf p-Si und n-Si werden entsprechend bei -0,18 V bzw. 0,10 V Peaks mit starker Frequenzabhängigkeit beobachtet. Die Peaks zeigen, dass die Grenzflächenzustandsdichte in einem schmalen Energiebereich innerhalb der Bandlücke lokalisiert ist. Die höhere Intensität des Peak für n-Si ist ein Zeichen dafür, dass die Grenzflächenzustandsdichte im oberen Teil der Bandlücke höher ist. Hier soll darauf hingewiesen werden, dass die Variation der CV-Kurven für unterschiedliche Spannungen nicht durch Ladungseinfang im Oxidvolumen nach mehreren Sweeps verursacht wird. Für eine gegebene Gate-Spannung ist das Fermi-Niveau immer an der gleichen Stelle in der Bandlücke.

³Die Energieniveaus bestehen aus einem Grundzustand und mehreren angeregten Zuständen. Wenn die Zustände durch Energien $\hbar\omega$ aus dem optischen Spektrum getrennt sind, erscheint das SE-Oxid farbig.

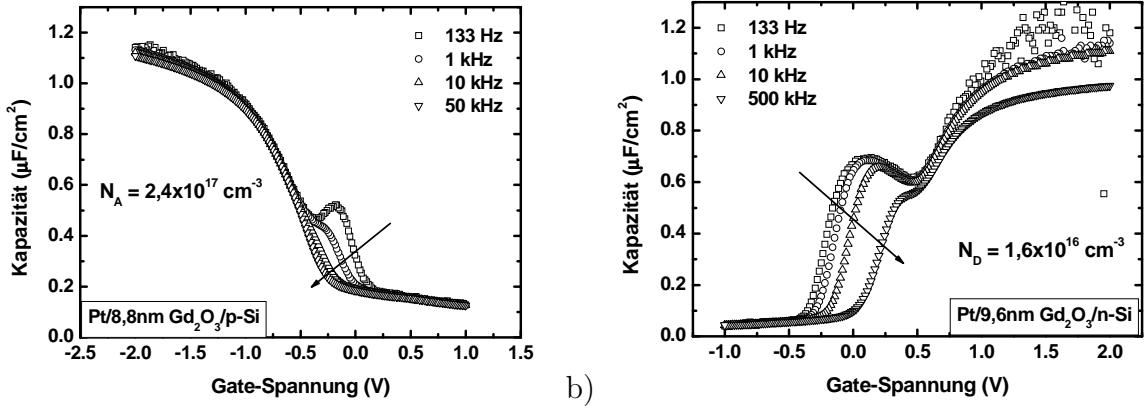


Abb. 7.11: CV-Kurven für unterschiedliche Frequenzen auf p-Si (a) und n-Si (b). Im betrachteten E-Feld-Bereich wird keine Hysterese beobachtet.

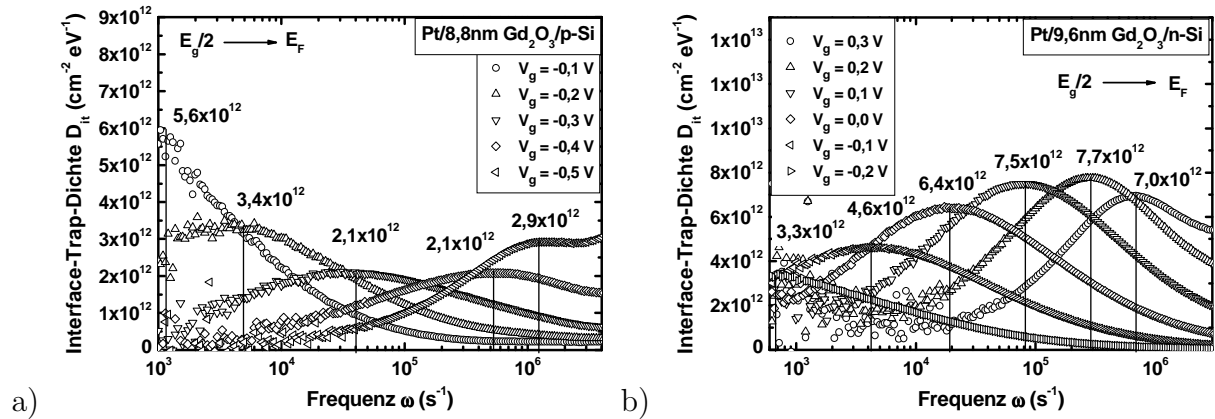


Abb. 7.12: Mit der Leitwert-Methode bestimmte Grenzflächenzustandsdichte D_{it} bei unterschiedlichen Gate-Spannungen auf p-Si (a) und n-Si (b).

Die Ladung Q_{it} befindet sich in Grenzflächenzuständen D_{it} . Bei hohen Frequenzen können nur Ladungen in Zuständen mit geringer Zeitkonstante $\tau_{it} = C_{it}R_{it}$ dem Messsignal folgen, so dass sich die Kapazität $C_{it} = dQ_{it}/d\psi_s$ und damit die Peak-Höhe verringert. Aus einer theoretischen HF-CV-Kurve mit einer Oxidkapazität, die gleich der gemessenen Akkumulationskapazität ist, erhält man für die Flachbandspannung für Gate-Stapel auf p-Si $V_{fb} = -0,55$ V bzw. für n-Si $V_{fb} = 0,26$ V. Die Flachbandspannung wird benutzt, um das Oberflächenpotential ϕ_s mit der angelegten Gate-Spannung zu verknüpfen.

Bei der Leitwert-Methode wird der Paralleleitwert G_p aus dem Ersatzschaltbild in Abbildung 2.22b über einen großen Frequenzbereich aufgenommen ($f = 10^2 \dots 10^6$ Hz). Die Gate-Spannung wird so variiert, dass sich das Oberflächenpotential zwischen dem intrinsischen Fermi-Niveau und dem Flachbandzustand bewegt. Die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} erhält man aus G_p/ω entsprechend Gleichung (2.67). In Abbildung 7.12 ist D_{it} über ω aufgetragen. Im Bereich der Verarmung ergibt sich für jede Gate-Spannung ein Maximum bei τ_{it} . D_{it} liegt im Bereich $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, was konsistent mit früheren Untersuchungen ist [202]. Allerdings ist D_{it} auf n-Si mehr als doppelt so hoch, vergleicht man D_{it} bei V_{fb} . Das bestätigt die Annahme aus der CV-Messung, nach der sich D_{it} hauptsächlich im oberen Teil der Bandlücke befindet.

In Abbildung 7.13 sind Grenzflächenzustandsdichte D_{it} und die Zeitkonstanten der

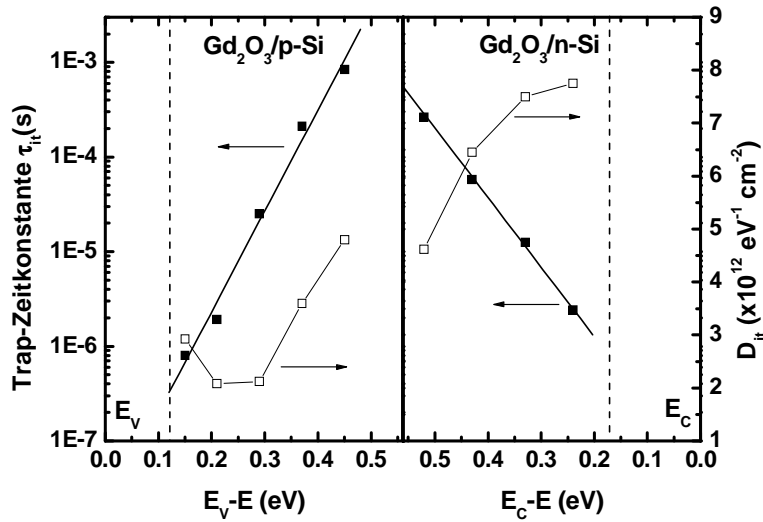


Abb. 7.13: Grenzflächenzustandsdichte (offene Symbole) und Einfangquerschnitt (geschlossene Symbole) innerhalb der Si-Bandlücke. Eingezeichnet sind außerdem die Fermi-Niveaus ϕ_{Fp} und ϕ_{Fn} im Volumen des p-Si bzw. n-Si (gestrichelte Linien).

Grenzflächenzustände $\tau_{it} = 1/\omega$ in Abhängigkeit von der Position in der Si-Bandlücke aufgetragen. Die Verteilung von D_{it} unterscheidet sich grundsätzlich von der U-förmigen Verteilung im System SiO_2/Si , wo D_{it} im Bereich der Bandkanten am größten ist und in der Mitte der Bandlücke am geringsten. Für Gd_2O_3 auf $\text{Si}(001)$ besitzt D_{it} ein Maximum etwa 0,2 eV unterhalb der Leitungsbandkante. Das deckt sich mit den Ergebnissen, die von B. RAEISSI et. al. an ähnlichen Proben ermittelt wurden [203].

Die Kurven für τ_{it} können mit folgenden Gleichungen angepasst werden,

$$\tau_{it} = \frac{1}{\bar{v}\sigma_h n_i} \exp\left(-\frac{q(\psi_{Fp} - \psi_s)}{kT}\right) \quad \text{für p-Si} \quad (7.9)$$

$$\tau_{it} = \frac{1}{\bar{v}\sigma_e n_i} \exp\left(-\frac{q(\psi_{Fn} + \psi_s)}{kT}\right) \quad \text{für n-Si} \quad (7.10)$$

worin σ_h und σ_e den Einfangquerschnitt für Löcher bzw. Elektronen und \bar{v} die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger bezeichnet. Aus der Ausgleichsgeraden erhält man $\sigma_h = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ und $\sigma_e = 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ [64]. Das ist deutlich höher als die Einfangquerschnitte im System SiO_2/Si , die dort im Bereich 10^{-16} liegen [204].

7.3.2 Haftstellen im Volumen von Gd_2O_3

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die beladbaren Defekte an der Grenzfläche zwischen Gd_2O_3 und Si untersucht. Allerdings können sich in High- K -Oxiden auch zahlreiche Defekte im Oxidvolumen befinden. Diese Defekte müssen eine Ladung tragen, um für kapazitive Methoden wie CV-Messungen zugänglich zu sein. Grundsätzlich können Defekte vom Substrat als auch vom Gate aus be- und entladen werden. Allerdings haben Ladungen in der Nähe des Substrats einen höheren Einfluss auf die Substratoberfläche. Im allgemeinen dauern die Be- und Entladevorgänge im Volumen länger als unmittelbar an der Grenzfläche.

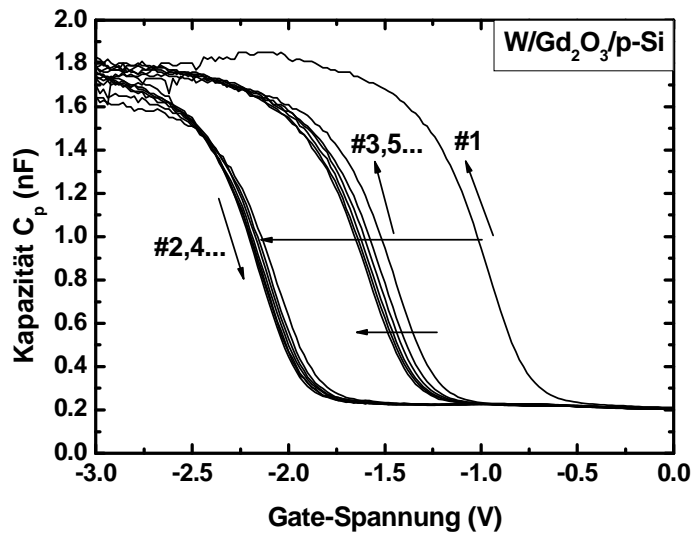


Abb. 7.14: Verschiebung der CV-Kurve bei 10 kHz bei mehreren Hin- und Rückmessungen. Die Hinmessung verläuft von Inversion nach Akkumulation.

Abbildung 7.14 zeigt eine typische CV-Kurve einer MIS-Struktur W/Gd₂O₃/p-Si(001) bei 10 kHz, die mehrfach von Akkumulation nach Inversion und zurück gemessen wurde. Aus der Differenz der Austrittsarbeiten von W und p-Si ist $V_{fb} = 0,22$ V zu erwarten. Die beobachtete Verschiebung der CV-Kurve (#1) zu deutlich negativeren Spannungen kann zwei unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen kann die Verschiebung durch feste Ladungen im Oxid verursacht werden, zum anderen durch eine hohe Grenzflächenzustandsdichte, die häufig auftritt, wenn nach dem Wachstum keine Temperung durchgeführt wird. Eine hohe Grenzflächenzustandsdichte in der Größenordnung $5 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ kann die HF-CV-Kurve um 1-2 V gegenüber der CV-Kurve bei niedrigen Frequenzen verschieben [205]. $G(\omega)$ -Messungen an MIS-Strukturen mit epitaktischem Gd₂O₃ (ungetempert) ergeben eine Grenzflächenzustandsdichte von $7,7 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (vgl. Abbildung 7.13).

Die starke Hysterese zwischen Hin- und Rückmessung der CV-Kurve (#1,#2) zeigt an, dass bei negativen Spannungen (starke Akkumulation) im Dielektrikum Beladungsprozesse auftreten. Wenn die CV-Charakteristik von Inversion nach Akkumulation und zurück aufgenommen wird (=1 Zyklus), so beobachtet man eine dem Uhrzeigersinn entgegengesetzte Hysterese. In MIS-Strukturen auf p-Si kann dieser Typ Hysterese nur auftreten, wenn in Akkumulation Haftstellen im Oxid substratseitig mit Löchern beladen werden und in Inversion die Löcher ins Substrat entladen werden. Gleichzeitig können bei negativen Spannungen aus dem Dielektrikum auch Elektronen (Minoritäten) ins Substrat emittiert und bei positiven Spannungen aus dem Substrat injiziert werden. Da bei negativen Gate-Spannungen an der Siliziumoberfläche Löcher akkumuliert sind, ist eine Substratinjektion von Löchern wesentlich wahrscheinlicher.

Ein interessanter Effekt ist, dass sich das Spannungsintervall der Hysterese nach dem ersten Zyklus drastisch ändert. Beim ersten Zyklus beträgt das Spannungsintervall der Hysterese 1,12 V. Beim zweiten Zyklus hat sich die Hysterese auf 0,58 V reduziert. Offenbar findet beim erstmaligen Erreichen der Akkumulation ein initialer Beladevorgang statt. Die eingefangene Ladung kann im weiteren Verlauf in Inversion nicht mehr aus dem Oxid entladen werden. Beginnt man das zyklische Aufnehmen der CV-Kurve in Akkumulation,

so findet die initiale Beladung sofort statt, so dass die erste CV-Messung der Kurve #2 in Abbildung 7.14 entspricht.

Grundsätzlich lassen sich Haftstellen schwerer be- und entladen, je mehr die Haftstellen im Oxidvolumen liegen und je tiefer die Energie des Haftstellen-Niveaus ist. Zur Erklärung des Effekts der initialen Beladung müssen mehrere Haftstellen-Niveaus betrachtet werden. Die initiale Beladung des Oxids mit Löchern beginnt in der Nähe der Grenzfläche zu Oxid/Si in Tunneldistanz zum Substrat. Die Löcher tunnelt auf die Haftstellen, sobald das Fermi-Niveau auf gleicher Höhe wie das Haftstellen-Niveau liegt (Abbildung 7.15a). Als Konsequenz verbiegen sich die Bänder im Oxid und V_{fb} verschiebt sich zu negativeren Spannungen. Löcher können nun Haftstellen weiter im Inneren des Oxides leichter besetzen. Mit stärkerer negativer Gate-Spannung verstärkt sich die Beladung von Haftstellen im Oxidvolumen (Abbildung 7.15b). Gleichzeitig verringert sich durch die Besetzung des Haftstellen-Niveaus dessen Energie, d.h. das Niveau wandert weiter Richtung Gd_2O_3 -Leitungsbandkante [71]. Das Niveau bildet nun eine tiefe Haftstelle (deep trap) [200]. Die strukturelle Ursache der Haftstellen-Niveaus können Sauerstoffvakanz sein, die sich besonders bei einer Prozessierung im UHV bilden können. Diese Punktdefekte können neutral sein oder ein oder zwei positive Ladungen tragen (V_O^0, V_O^+, V_O^{2+}).

Die durch positive Ladungen verursachte Bandverbiegung im Oxid führt dazu, dass die Energieniveaus der beladenen Haftstellen in Inversion teilweise nicht mehr zugänglich sind, so dass die Ladung nicht mehr vollständig aus dem Oxid entfernt werden kann (Abbildung 7.15c). Der Faktor 2 zwischen initialer Hysterese bei Zyklus 1 (1,12 V) und der Hysterese der nachfolgenden Zyklen (0,56 V) deutet darauf hin, dass die Haftstellen zunächst unbesetzt sind, was neutralen Vakanz (V_O^0) entspricht. Durch die initiale Beladung werden die Vakanz doppelt positiv geladen (V_O^{2+}). Beim Entladen in Inversion wird nur der Zustand V_O^+ erreicht, der offenbar energetisch günstiger ist. Aus der einfachen Verschiebung von $\Delta V_{fb} = 0,56$ V lässt sich die Haftstellendichte N_{ot} nach

$$N_{ot} = -\frac{\Delta V_{fb} C_{ox}}{q} \quad (7.11)$$

berechnen, wobei C_{ox} die auf die Fläche normierte Oxidkapazität und q die Elementarladung darstellt [84]. Man erhält daraus mit $C_{ox} = 1,6 \cdot 10^{-6}$ F/cm² für die Haftstellendichte $N_{ot} = 5,6 \cdot 10^{12}$ cm⁻².

Mit zunehmender Zyklenzahl verschieben sich, bei nahezu gleich bleibender Hysterese, die Hin- und Rückmessungen sukzessiv zu negativeren Werten, bis schließlich ein Minimum erreicht ist und V_{fb} sich nicht mehr verändert. Das zeigt, dass eine vollständige Beladung erst nach mehreren Zyklen erreicht ist. Hält man vor der Aufnahme der CV-Kurve die Spannung für unterschiedliche Zeiten konstant (Spannung-Zeit-Stress), so verschiebt sich für längere Zeiten bei konstanter Spannung die CV-Kurve ebenfalls zu negativeren Werten. Weder die mehrfachen Hin- und Rückmessungen noch der Spannung-Zeit-Stress führt zu einer irreversiblen Änderung der CV-Kurve, was zeigt, dass durch Stress keine neuen Haftstellen im Dielektrikum generiert werden und die Hysterese durch Be- und Entladungen bereits vorhandener intrinsischer Zustände verursacht wird [202].

Vergleicht man die Ergebnisse zu den Haftstellen mit der Verteilung der Grenzflächenzustände in der Si-Bandlücke und der Lage des Störstellen-Niveaus aus der Leckstrombestimmung, so ergibt sich folgendes Bild. Aus den Untersuchungen zum Leckstromverhalten (Abschnitt 7.2.2) wurde ein Störstellen-Niveau $\phi_T = 1,2$ eV unterhalb der Leitungsbandkante von Gd_2O_3 identifiziert (vgl. Abbildung 7.10). Dieses Defektniveau kann von

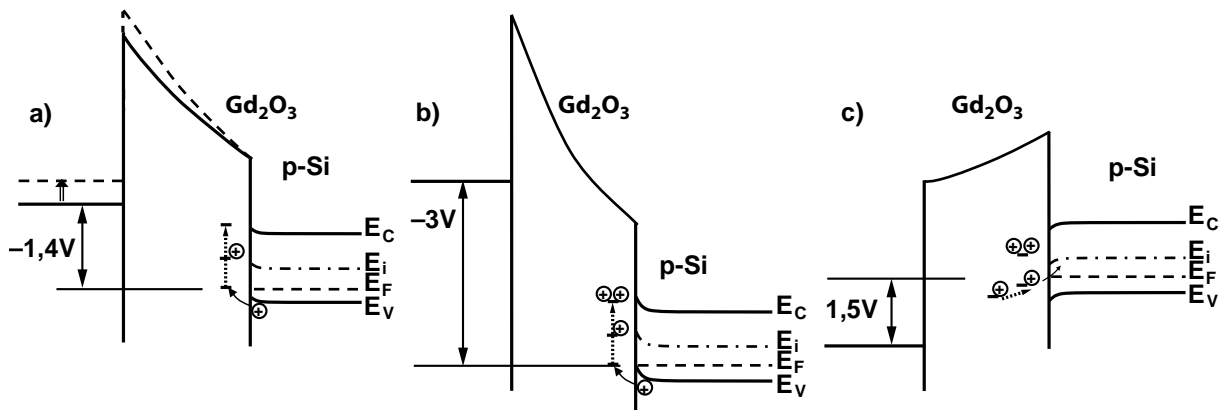


Abb. 7.15: Schematische Darstellung der Be- und Entladevorgänge von Haftstellen im Volumen von Gd_2O_3 .

Sauerstoffvakanzan stammen. Da der Leitungsmechanismus in Akkumulation bestimmt wurde, ist anzunehmen, dass es sich um V_{O}^{2+} handelt. Durch Entladung von Löchern relaxiert der Defekt und die Energie der Haftstelle bewegt sich in Richtung Gd_2O_3 -Valenzbandkante [71]. Das Haftstellen-Niveau V_{O}^+ liegt energetisch in der oberen Hälfte der Si-Bandlücke, was auch die hohe Grenzflächenzustandsdichte im oberen Teil der Si-Bandlücke erklären kann, wenn man annimmt, dass Volumendefekte und die starke Lokalisierung von D_{it} die gleiche Ursache haben.

7.3.3 Neutralisation von Defekten durch Temperung

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, können nach dem MBE-Wachstum an der Grenzfläche $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ eine hohe Dichte an Grenzflächenzuständen von $7 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ sowie Defekte im Oxidvolumen in ähnlichen Größenordnungen vorhanden sein. Dadurch treten Effekte wie Verschiebung der Flachbandspannung, Hysterese und erhöhte defekt-assistierte Leckströme auf. Im klassischen System SiO_2/Si können die Grenzflächenzustände durch eine Temperung in Formiergas (N_2 mit 10% H_2) bei niedrigen Temperaturen (450°C) passiviert werden, so dass ein D_{it} im Bereich $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ erzielt werden kann. Diese Temperung wird auf Gate-Stapel mit kristallinem Gd_2O_3 und Metallelektroden aus Platin oder Wolfram angewandt.

Für W-Elektroden wird nach einer Formiergastemperung (Forming Gas Anneal, FGA) die gewünschte, deutliche Verringerung der Defektdichte beobachtet [206]. Abbildung 7.16a zeigt die HF-CV-Kurven einer Kondensatorstruktur $\text{W}/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$. Im Zustand ohne FGA-Temperung wird bei der Messung von Inversion nach Akkumulation und zurück eine Hysterese von 550 mV beobachtet, was auf das Vorhandensein einer hohen Dichte beladbarer Zustände hinweist. Für V_{fb} erhält man aus dem Anstieg $d(1/(C_{\text{hf}}/C_{\text{ox}})^2)/dV_{\text{g}}$ -2,05 bzw. -1,31 V. Nach der Formiergas-Temperung (450°C , 10 min) ist V_{fb} stabil bei -0,70 V. Die Hysterese ist stark reduziert (40 mV), da die beladbaren Zustände im Oxidvolumen durch die Temperung passiviert wurden.

Im Gegensatz dazu beobachtet man für $\text{Pt}/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ -Stapel bei konventioneller Formiergastemperung lediglich eine Verringerung der Hysterese von 200 mV auf 150 mV. Die CV-Kurve verschiebt sich um etwa 1,3 V zu negativeren Spannungen (Abbildung 7.16b). Möglicherweise beeinflusst die katalytische Wirkung des Platins die H_2 -Dissoziation

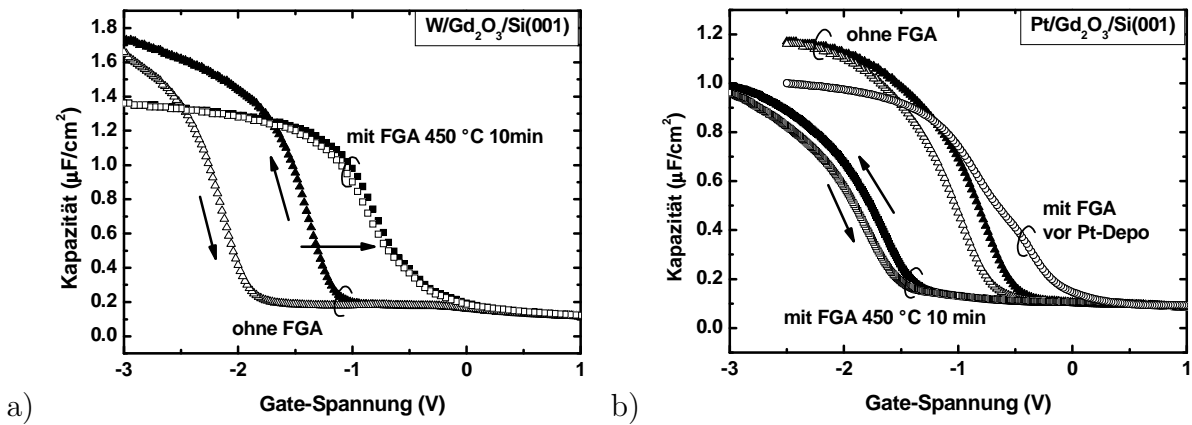


Abb. 7.16: CV-Charakteristik eines $\text{W}/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ -Stapels. Formiergastemperatur für 10 min bei 450°C passiviert beladbare Grenzflächenzustände (a). $\text{Pt}/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Stapel sind nicht mit FGA kompatibel (b).

und somit die Chemie bei der Passivierung der beladbaren Volumendefekte. Die Verschiebung der CV-Kurve entlang der Spannungs-Achse kann durch die Modifikation des Dipols an der Grenzfläche Oxid/Metall verursacht werden [207, 109]. Eine Temperung in einer sauerstoffarmen Atmosphäre wie FGA erhöht die Anzahl an Sauerstoffvakanz in unmittelbarer Nähe zur Gate-Elektrode und verschiebt V_{fb} zu negativen Werten, eine darauffolgende Temperung in verdünnter Sauerstoffatmosphäre in positive Richtung. Diese Methode wird zum Einstellen der Schwellspannung in MISFETs benutzt [208].

Um die beladbaren Volumenzustände in $\text{Pt}/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ zu passivieren, wurde die Formiergastemperatur direkt nach dem Oxidwachstum ohne Pt-Elektrode durchgeführt (Post Deposition Anneal, PDA). Die Kondensatorstruktur zeigt damit ein deutlich besseres CV-Verhalten mit $V_{\text{fb}} = -0,40$ V. Eine Hysterese ist nicht mehr nachweisbar (Abbildung 7.16b).

Unabhängig vom Elektrodenmaterial und davon, ob vor oder nach der Pt-Abscheidung getempert wird, verringert sich die Kapazität des Gate-Stapels um 15-20% gegenüber der ungetemperten Probe. Obwohl die FGA-Atmosphäre reduzierenden Charakter hat, reichen die bei Prozessen unter Atmosphärendruck immer vorhandenen geringen Sauerstoffreste dennoch aus, um das Wachstum einer SiO_x -Zwischenschicht an der Grenzfläche $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ zu fördern. E. CARTIER et. al. beobachtet beim Tempern von HfO_2 in Formiergas eine ähnliche Verringerung der Kapazität [208].

Für Gate-Stapel mit W- und Pt-Elektrode wird die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} mit der Leitwert-Methode entsprechend Gleichung (2.67) bestimmt [89]. Dazu wird als Referenz aus der $G(\omega)$ -Messung das Peak-Maximum G/ω_{max} an der Stelle von V_{fb} benutzt. Die Ersatzschaltbildkorrektur erfolgt mit Hilfe von Gleichung (2.68). Die von Q.Q. SUN et. al. beobachteten Defekte in der Nähe der Grenzfläche (NIOT) sind mit der Leitwert-Methode nicht zugänglich [209]. Niederfrequenz-CV- oder Charge-Pumping-Methoden sind dafür geeignet [201]. Die einzelnen D_{it} -Werte sind in Abbildung 7.17 zusammengefasst. Im ungetemperten Zustand wird für W- und Pt-Stapel $1,7 \cdot 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $4,8 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ extrahiert. Nach FGA-Temperung beträgt die Grenzflächenzustandsdichte für $\text{W}/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ $3,8 \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und für $\text{Pt}/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ $1,2 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Für Pt-Elektroden ist D_{it} dreimal höher als für W-Stapel.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Passivierung der Defekte nach unterschiedlichen Mechanismen erfolgt. Das Elektrodenmaterial hat maßgeblichen Einfluss auf die Effektivität

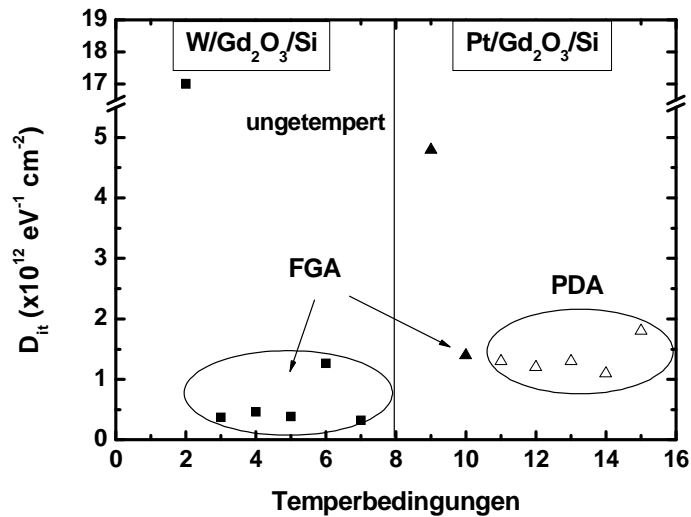


Abb. 7.17: Grenzflächenzustandsdichte für W/Gd₂O₃/Si(001) und Pt/Gd₂O₃/Si(001) vor und nach Formiergastemperung. Die Temperbedingungen entsprechen 1, 5, 7, 10 min bei 450 °C und 10 min bei 500 °C. Die Pt-Stapel wurden direkt nach dem Oxidwachstum getempert (PDA).

der Passivierung. Für die Deaktivierung von Volumendefekten eignen sich Temperungen direkt nach dem Oxidwachstum (PDA). Mit einer Formiergastemperung (FGA) kann die Flachbandspannung von Gate-Stapeln mit Pt-Elektroden eingestellt werden. Mit beiden Methoden wird die Grenzflächenzustandsdichte reduziert.

7.3.4 Einfluss des MBE-Substratpotentials auf die Haftstellendichte

Die Ladungsdichte im Bereich der Grenzfläche Si/Gd₂O₃ kann beeinflusst werden, indem während des MBE-Wachstums die Substratoberfläche mit Ionen beschossen wird. Die Ionen werden durch Stoßprozesse zwischen dem Molekularstrahl und den Elektronen des Elektronenstrahlverdampfers (ESV) erzeugt. Der Ionisierungsgrad ist u.a. abhängig von der Verdampfergeometrie und vom verdampften Material. Durch das Anlegen eines Potentials am Substrat (bis 1 kV) können nun während des Wachstums ionisierte Teilchen auf das Substrat beschleunigt oder abgelenkt werden. Dadurch tritt an der Oberfläche ein „Sputter-Effekt“ auf. Dabei können je nach Stärke des elektrischen Feldes leicht gebundene Atome von der Oberfläche entfernt werden, es können Defekte induziert oder reduziert werden und bei ausreichend hohem Substratpotential sogar Implantationen auftreten [210, 211].

Treffen die Ionen (ohne angelegte Spannung) auf das Substrat bzw. den Substrathalter, so werden die Ionen neutralisiert und man misst einen Strom, der über den Manipulator abfließt. In Abbildung 7.18 ist der mittels Nanoampermeter gemessene Strom über der prozentualen Leistung des ESV aufgetragen. Der Strom und damit die Ionisierung ist im betrachteten Leistungsbereich des ESV in erster Näherung proportional zur Leistung. Bei eingeschalteter RHEED-Kanone wirkt das Substrat bzw. der Substrat-Manipulator als positive Anode, so dass der gemessene Strom auch ein positives Vorzeichen besitzt. Bei eingeschaltetem ESV ist das Vorzeichen des Stromes gerade umgekehrt. Das bedeutet, dass die Ionen, die im ESV erzeugt werden, überwiegend positiv geladen sind. Die Menge

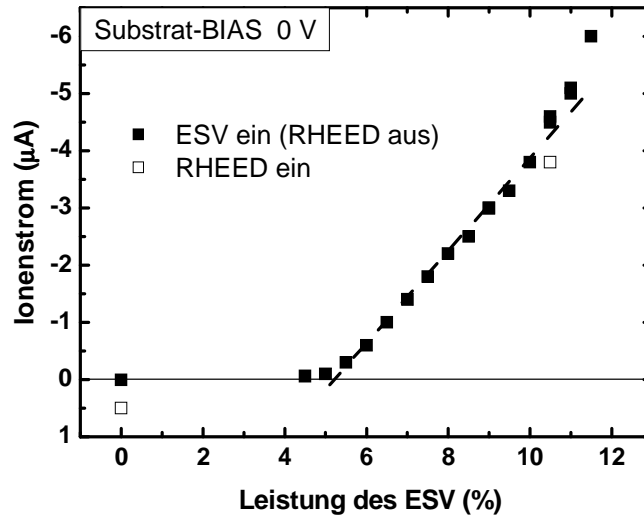


Abb. 7.18: Ionenstrom für unterschiedliche Leistungen des ESVs ohne angelegtes Substratpotential.

der erzeugten Ionen erhält man entsprechend

$$p = \frac{I(P_{\text{ESV}})}{\Phi_{\text{B}} \cdot A_{\text{sg}} \cdot q \cdot Z}. \quad (7.12)$$

Mit dem Ionenstrom $I = 4,5 \mu\text{A}$ bei einer typischen Leistung von $P_{\text{ESV}} = 10,5\%$ (s. Abbildung 7.18), dem Teilchenfluss $\Phi_{\text{B}} = 7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, der Fläche von Substrat, Substrathalter (Mo-Ring) und Gabel $A_{\text{sg}} = \pi/4(20^2 + (7/8(25 - 20))^2) \text{ cm}^2$ und der Elementarladung q erhält man unter Annahme einfacher Ionisierung ($Z = 1$) für den Ionisierungsgrad $p = 1,2\%$. Das stimmt sehr gut mit den vom Hersteller angegebenen Werten überein [212]. Aus technologischer Sicht bietet sich das Signal aus dem Ionenfluss zur Steuerung der Elektronenstrahlleistung bzw. der Wachstumsrate an und bildet damit eine Alternative zum Massenspektrometer.

Der Einfluss der Ionen lässt sich aus der Verschiebung der Flachbandspannung ΔV_{fb} bezüglich der Austrittsarbeitsdifferenz $q\phi_{\text{ms}}$ von MIS-Strukturen bestimmen. Die Verschiebung der Spannung durch Oxidladungen ist gegeben durch das GAUSS'sche Gesetz

$$\Delta V_{\text{fb}} = -\frac{1}{C_{\text{ox}}} \left(\frac{1}{t_{\text{ox}}} \int_0^d x \rho(x) dx \right), \quad (7.13)$$

wobei C_{ox} die Oxidkapazität pro Fläche, t_{ox} die Oxiddicke und $\rho(x)$ die Ladungsdichte pro Volumeneinheit bezeichnet. Die Auswirkung auf die Spannungsverschiebung ist gewichtet. Je näher sich die Ladung an der Grenzfläche Oxid/Si befindet, um so stärker der Einfluss auf das Oberflächenpotential und damit die Verschiebung. Der Unterschied in der Anzahl der eingebauten, festen Ladungen ΔN_{f} ergibt sich aus [84]

$$\Delta N_{\text{f}} = -\frac{\Delta V_{\text{fb}} C_{\text{ox}}}{q}. \quad (7.14)$$

Dabei wird davon ausgegangen, dass Ladungen anderen Ursprungs, wie mobile Ladungen (Q_{m}) oder eingefangene Ladungen (Q_{ot}) durch das Wachstum mit Substratpotential

Tabelle 7.2: Gemessene Flachbandspannungsverschiebung ΔV_{fb} und errechnete Dichte fester Ladungen N_f für unterschiedliche Substratpotentiale beim MBE-Wachstum

Potential (V)	ΔV_{fb} (V)	N_f (cm^{-2})
-500	-2,37	$8,4 \cdot 10^{12}$
0	-0,93	$4,7 \cdot 10^{12}$
+500	-0,66	$4,4 \cdot 10^{12}$

nicht beeinflusst werden und Unterschiede allein durch feste Ladungen $Q_f = qN_f$ verursacht werden. Eine Aussage über die Verteilung der Ladungen im Oxid ist nicht möglich. Außerdem ist es nicht möglich, allein aus der Verschiebung der Flachbandspannung auf die Art der Ladungen zu schließen. Befinden sich mehr positive Ladungen im Oxid, so wird die CV-Kurve entlang der Gate-Spannungs-Achse in negativer Richtung verschoben. Der gleiche Effekt tritt ein, wenn weniger negative Ionen im Oxid enthalten sind. Man kann lediglich eine Aussage über die Netto-Ladung machen. Auf Grundlage der Untersuchungen ohne angelegtes Substratpotential kann man davon ausgehen, dass Effekte vorwiegend durch positive Ionen verursacht werden.

In Tabelle 7.2 sind die anhand Gleichung (7.14) errechneten Werte für die festen Ladungen zusammengefasst. Die Menge der eingebauten Ladungen ist abhängig von der Polarität des während des Wachstums angelegten Substratpotentials.

Das Anlegen eines negativen Substratpotentials bewirkt die stärkste Verschiebung der Flachbandspannung ($V_{fb} = -2,37$ V). Ionen mit einer Energie von einigen Hundert eV werden beim Auftreffen auf das Substrat bereits in die Oberfläche implantiert. Aus SRIM-Simulationen [213] erhält man z.B. für Gd-Ionen mit einer Energie von 500 eV in Si- und Gd_2O_3 -Substraten eine signifikante Eindringtiefe von 4 bzw. 2 nm. Die kinetische Energie reicht aus, um Punktdefekte wie Leerstellen und Zwischengitteratome zu erzeugen. Vergleichsweise schwere Gd-Ionen generieren bei der Kollision mit der Substratoberfläche vor allem positiv geladene Sauerstoffvakanz im Oxid [200].

Bei positivem Substratpotential werden die Gd-Ionen vom Substrat abgelenkt. Die Flachbandspannung verschiebt sich kaum, da kein Bombardement mit schweren Gd-Ionen stattfindet und keine zusätzlichen Punktdefekte generiert werden.

Dass die positive Ladung der Gd-Ionen nach zahlreichen Stößen mit den Substratatomen erhalten bleibt, ist unwahrscheinlich. Nimmt man an, dass alle ankommenden Gd-Ionen ins Oxid eingebaut werden, so erhält man für die Anzahl der Ladungen N_{ox} , die sich im Oxidvolumen zwischen Pt-Elektrode und Substrat befinden

$$N_{ox} = \int_{t_0}^{t_1} \Phi_B(t) p A dt. \quad (7.15)$$

Mit dem konstanten, mittleren Fluss $\Phi_B = 7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, der Wachstumszeit $t = 900$ s, der Elektrodenfläche $A = 0,0061 \text{ cm}^2$ und dem Ionisationsgrad p aus Gleichung (7.12) kann man $N_{ox} = 4,6 \cdot 10^{11}$ abschätzen. Das ist eine Größenordnung kleiner als die Verschiebung, die bei negativem Substratpotential verursacht wird. Die Annahmen spiegeln den „worst case“ wieder, d.h. alle ankommenden Ionen werden eingebaut und tragen gleich stark zur Verschiebung bei, auch die Ionen, die weiter von der Grenzfläche Oxid/Si entfernt sind. Die tatsächliche Ladungsmenge, die zur Verschiebung der Flachbandspannung beiträgt, dürfte deutlich kleiner sein. Damit ist gezeigt, dass eine Verschiebung von V_{fb} durch etwaige eingebaute Ionen vernachlässigbar ist.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten Jahren wurde es notwendig, neue Materialien mit einer höheren Dielektrizitätskonstante als SiO_2 in Standard-CMOS-Prozesse einzuführen. Diese so genannten High- K -Materialien sollen eine geringere äquivalente Oxiddicke gewährleisten, im Gegenzug aber mit ihrer höheren physikalischen Dicke den Leckstrom nicht in dem Maße ansteigen lassen, wie es für herkömmliche Dielektrika der Fall wäre. Bei Transistoranwendungen zählen amorphe, Hafnium-basierte Dielektrika zu den High- K -Materialien der ersten Generation. Als möglicher Nachfolger gelten kristalline Oxide, die epitaktisch und ohne Zwischenschicht auf das Substrat aufgewachsen werden. Dadurch kann die elektrisch wirksame Oxiddicke weiter verringert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden kristallines Gadoliniumoxid (Gd_2O_3), und zum Teil vergleichend andere Seltene-Erden-Oxide wie Neodymoxid (Nd_2O_3) strukturell und elektrisch untersucht. Die SE-Oxid-Schichten wurden epitaktisch auf Si(001)-Substrate mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) in einer extrem reinen Ultrahochvakuum-Umgebung gewachsen. Dazu wurde ein modifizierter MBE-Prozess entwickelt und der Einfluss verschiedener Wachstumsparameter geklärt. Die genaue Kontrolle des Sauerstoffpartialdrucks während des Wachstumsprozesses ist von zentraler Bedeutung. Zuwenig Sauerstoff führt zur Bildung von Silizid-Einschlüssen und strukturellen Defekten. Dagegen wird bei zu hohem Partialdruck die Siliziumoberfläche oxidiert. Anders als bei Abscheidungsverfahren wie chemischer Dampfphasenabscheidung (CVD) oder Atomlagenabscheidung (ALD) wird bei MBE keine SiO_2 -Startoberfläche auf dem Siliziumsubstrat benötigt, um das Wachstum zu initiieren und eine homogene Schicht zu erzeugen. Solche SiO_2 -Zwischenschichten begrenzen das minimal erreichbare EOT und verhindern somit eine weitere Skalierung des Dielektrikums.

Die kristalline Struktur der Schichten wurde mit Methoden der Röntgen- bzw. Elektronenbeugung bestimmt. Dabei wurde beobachtet, dass auf Si(001) die SE-Oxid-Schichten aus zwei orthogonal zueinander orientierten (110)-Domänen der kubischen Bixbyit-Phase (Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$) bestehen. Die [001]-Richtung des (110)-orientierten SE-Oxids verläuft parallel zur [110]-Richtung des Si(001). Detaillierte XPS-Untersuchungen zeigen, dass Gd_2O_3 über Sauerstoff an das Si-Substrat bindet. Das bedeutet, dass beim beobachteten Wachstum in [110]-Orientierung in einer Richtung beinahe vollständige Gitteranpassung auftritt, während in der anderen Richtung drei Einheitszellen von Gd_2O_3 mit $a/2$ auf zwei Si-Einheitszellen passen. Die Konsequenz ist eine anisotrope Verzerrung des Kristallgitters der SE-Oxid-Schicht. Die Domänenorientierung wird von den Dimeren der rekonstruierten (2×1)-Si-Terrassen an der Substratoberfläche vorgegeben. Die einzelnen Domänen haben einen mittleren Durchmesser von etwa 30 nm und werden begrenzt durch Domänengrenzen, die sich orthogonal zur Substratoberfläche durch die gesamte Schicht ziehen und leicht den Leckstrom erhöhen.

Die Prozesskompatibilität mit Hochtemperaturprozessen wurde untersucht. Im Gegensatz zu amorphen High- K -Dielektrika unterliegen epitaktische Oxide nicht der Rekristallisation. Bei nicht abgedeckten Schichten führt allerdings die sehr schnelle Diffusion

von atmosphärischem Sauerstoff bereits bei geringen Prozesstemperaturen zur Oxidation der Grenzfläche unter Bildung einer SiO_x /Silikat-Doppelschicht. Dieser Effekt kann durch Aufbringen einer Versiegelungsschicht verhindert werden. Bei Temperaturen oberhalb von 800°C setzt wiederum Si-Diffusion ein, was zu einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften führt. Klassische Temperungen zur Aktivierung von Dotierstoffen ($1000^\circ\text{C}/30\text{ s}$) haben eine vollständige Umwandlung der Oxidschicht in ein Silikat zur Folge. Das bedeutet, dass vor der thermischen Behandlung von kristallinem Gd_2O_3 eine versiegelnde Deckschicht, vorzugsweise *in vacuo*, aufgebracht werden muss und eine kritische Temperatur von 800°C nicht überschritten werden darf. Die Versiegelung unterbindet auch etwaige Alterungsprozesse. Im Gegensatz zu leichten SE-Oxiden, wo sich die Oxidschicht nach kurzer Zeit vollständig in ein Hydroxid umwandeln kann, beschränkt sich für Gd_2O_3 die Reaktion mit atmosphärischem Wasser auf die Oberfläche und kann durch eine thermische Behandlung bei geringen Temperaturen beseitigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gate-Stapel mit sehr dünnen epitaktischem Gd_2O_3 ($t_{\text{ox}} < 5\text{ nm}$) als High- K -Dielektrikum und verschiedenen Metall-Gate-Elektroden hergestellt und elektrisch charakterisiert. Dabei wurde beobachtet, dass Gd_2O_3 im Kontakt mit Aluminium-Elektroden reduziert wird und sich eine Al_2O_3 -Zwischenschicht ausbildet. Aus Gate-Stapeln mit edleren Metall-Elektroden ließ sich für das Fermi-Level-Pinning von Gd_2O_3 ein Pinning-Faktor von $S = 0,78$ extrahieren. Das Pinning-Verhalten entspricht etwa dem von Si_3N_4 und ist geringer als für gebräuchliche High- K -Oxide wie HfO_2 oder ZrO_2 . Um für den Einsatz von Gd_2O_3 in p- und n-Kanal-MISFETs Elektrodenmaterialien mit passenden Austrittsarbeiten zu finden, ist weiteres Material-Screening nötig, das neben elementaren Metallen, auch Legierungen, sowie metallische Nitride und Silizide umfasst. Auch das Depositionsverfahren sollte dabei berücksichtigt werden.

Die SE-Oxid-Schichten zeigen exzellente Isolatoreigenschaften. Zwischen Dielektrikum und Siliziumsubstrat befindet sich keine parasitäre SiO_2 -Zwischenschicht. Stattdessen wird an der Grenzfläche Oxid/Si eine silikatische Bindungskonfiguration beobachtet. Die intrinsische Dielektrizitätskonstante der Gd_2O_3 -Schichten liegt bei $K = 22 \pm 2$. Damit hergestellte Gate-Stapel weisen extrem niedrige EOT-Werte von $0,6\text{ nm}$ auf. Dies ist einer der niedrigsten Werte, die in der Literatur berichtet werden. Die Schichten erfüllen die Anforderungen der ITRS Roadmap für Low-Standby-Power-Anwendungen bis 2012 und zeigen ein vielversprechendes Potential für die weitere Skalierung der CMOS-Technologie. In Zusammenarbeit mit Projektpartnern im Verbundprojekt KrisMOS (BMBF 01M3142D) konnten mit den hier gewachsenen epitaktischen Gd_2O_3 -Schichten erstmals funktionierende MOSFET-Demonstratoren sowohl in Gate-First-Technologie als auch in Replacement-Gate-Technologie hergestellt werden [118].

Für Schichten mit 4-6 nm Schichtdicke wurde Poole-Frenkel-Emission mit einer Störstellentiefe von $q\phi_{\text{T}} = 1,2\text{ eV}$ als dominierender Leckstrommechanismus identifiziert. Dieser Leckstrom wird nach dem Banddiagramm hauptsächlich von Elektronen getragen. Sauerstoffvakanzten stellen den häufigsten Defekt in SE-Oxiden dar. Diese Vakanzten bilden Energie-Niveaus innerhalb der Bandlücke von Silizium und wirken als Haftstellen, die Elektronen oder Löcher einfangen. Erste Versuche zeigen, dass die Haftstellendichte durch thermische Behandlungen in Formiergas reduziert werden kann.

Zusammenfassend zeigen die vorgestellten Untersuchungen, dass kristallines Gd_2O_3 ein geeignetes Material für die Integration in Feldeffektbauelementen ist. Im Gegensatz zu SiO_2 , das mit seinen hervorragenden Eigenschaften seit Jahrzehnten die Mikroelektronik bestimmt, sind bei Entwicklung von High- K -Dielektrika eine Reihe von Herausforderun-

gen zu bewältigen. Dazu zählen vor allem die weitere Reduzierung der Störstellen- bzw. Haftstellendichte und die Minimierung von störstellenunterstützten Leckströmen. Eine Verbesserung der thermischen Stabilität ist Voraussetzung für die Integration in Bauelemente, wenn kein schonender Replacement-Gate-Prozess eingesetzt wird. Erst komplexere Teststrukturen ermöglichen eine weiterführende elektrische Charakterisierung der SE-Oxid-Schichten mit Charge-Pumping-Methoden und die Untersuchung des Einflusses des High- K -Dielektrikums auf die Kanalbeweglichkeit von MISFETs.

Obwohl Ultrahochvakuumtechnik häufig als zu teuer und zu langsam für eine industrielle Anwendung angesehen wird, eignet sich MBE dennoch in hervorragender Weise für die Untersuchung grundlegender Materialparameter und Wachstumsmechanismen. Für eine industrielle Nutzung von Gd_2O_3 müssten allerdings geeignete MOCVD- oder ALD-Precursor entwickelt werden.

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AFM	A tomic F orce M icroscopy (Rastkraftmikroskopie)
ALD	A tomic L ayer D eposition (Atomlagenabscheidung)
a-Si	amorphes S ilizium
CET	C apacitance E quivalent T hickness (kapazitätsäquivalente Dicke)
CMOS	C omplementary M etal O xid S emiconductor
CNL	C harge N eutrality L evel
CV	Kapazitäts-Spannungs-Kurve oder -messung
CVD	C hemical V apor D eposition (Chemische Dampfphasenabscheidung)
DHF	Dilute HF (verdünnte Flusssäure)
DI-Wasser	Deionisiertes Wasser
EOT	E quivalent O xide T hickness (äquivalente Oxiddicke)
ESV	E lektronenstrahlverdampfer
EFW	E ffective W ork F unction
FET	F eldeffekttransistor
FGA	F orming G as A nneal (Formiergastemperung)
FN	F owler- N ordheim(-Leitungsmechanismus)
FUSI-NiSi	F ully- S ilicided N ickel S ilicide
FWHM	F ull W idth at H alf M aximum (Peak-Breite bei halber Peak-Höhe)
HBT	H etero B ipolar T ransistor
HF	Flusssäure
HF-CV	Hochfrequenz-Kapazitäts-Spannungs-Messung
High- <i>K</i>	hohe dielektrische Konstante
IV	Strom-Spannungs-Kurve oder -messung
LED	L ight E mitting D iode
MBE	M olecular B eam E pitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
MIGS	M etal I nduced G ap S tates
MIS	M etal I nsulator S emiconductor
MOCVD	M etal O rganic C hemical V apor D eposition
MOS	M etal O xid S emiconductor
NMOS	n-Kanal MOSFET
n-Si	n-Typ-Silizium
PDA	P ost D eposition A nneal

Abkürzungen

PEEK	P oly- E ther- E ther- K eton
PF	P oole- F renkel(-Leitungsmechanismus)
PMOS	p-Kanal MOSFET
PVD	P hysical V apor D eposition
p-Si	p-Typ-Silizium
RHEED	R eflection H igh E nergy E lectron D iffraction
RIE	R eactive I on E tch
RSM	R eciprocal S pace M ap
RTA	R apid T hermal A nnealing
SCLC	S pace C harge L imited C urrent (raumladungsbegrenzter Strom)
SE	S chottky E mission
SE-Oxid	S eltene- E rden-Oxid
SIMS	S econdary I on M ass S pectroscopy
SRIM	T he S topping and R ange of I ons in M atter
TiN	Titannitrid
TaN	Tantalnitrid
TAT	T rap A ssisted T unneling (fehlstellenunterstütztes Tunneln)
TEM	T ransmissionselektronen m ikroskopie
UPS	U ltra-violet P hoto E lectron S pectroscopy
XPS	X -ray P hoto E lectron S pectroscopy
XRD	X -ray D iffraction (Röntgendiffraktometrie)
XRR	X -ray R eflectometry (Röntgenreflektometrie)

Symbol	Beschreibung
α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	Absorptionskoeffizient für Röntgenstrahlung
δ	Dispersionskoeffizient für Röntgenstrahlung
ε	Relative dielektrische Konstante, Dielektrizitätszahl
ε_0	Permittivität des Vakuums
ε_∞	Dynamische Permittivität
ε_{ox}	Dielektrische Konstante des Oxids
ε_{S}	Dielektrische Konstante des Substrats
ε_{HiK}	Dielektrische Konstante des High-K-Oxids
ε_{IF}	Dielektrische Konstante der Grenzflächenschicht
θ	(Einfall-)Winkel
θ_{B}	Bragg-Winkel
θ_{e}	Einfallswinkel
θ_{c}	kritischer Winkel der Totalreflexion
λ	Wellenlänge (Cu K_α Röntgenstrahlung: $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$)
ω	Kreisfrequenz
ρ	Elektronendichte
ρ_{s}	Spezifischer elektrischer Widerstand
ϱ	Massendichte
σ_{e}	Einfangquerschnitt für Elektronen
σ_{h}	Einfangquerschnitt für Löcher
τ_{it}	Zeitkonstante der Grenzflächenzustände
Φ_{B}	Teilchenfluss
Φ_{G}	Restgasteilchenfluss
ϕ	Elektrisches Potential
$\phi_{\text{CNL,d}}$	Fermi-Potential für das CNL des Dielektrikums
ϕ_{F}	Fermi-Potential
ϕ_{FP}	Fermi-Potential im p-Typ-Halbleiter
ϕ_{Fn}	Fermi-Potential im n-Typ-Halbleiter
ϕ_{e}	Potentialbarriere für Elektronen
ϕ_{h}	Potentialbarriere für Löcher
ϕ_{m}	Austrittspotential des Metalls
$\phi_{\text{m,eff}}$	Effektives Austrittspotential des Metalls
$\phi_{\text{m,vac}}$	Austrittspotential des Metalls im Vakuum
ϕ_{ms}	Austrittspotentialdifferenz zwischen Metall und Halbleiter
ϕ_{T}	Potential der Störstelle relativ zur Leitungsbandkante
χ	Elektronenaffinität
ψ_{s}	Oberflächenpotential des Substrats
A	Fläche
A_{G}	Fläche der Gate-Elektrode
a_{L}	In-plane-Gitterkonstante der Schicht
a_{L}^{R}	In-plane-Gitterkonstante der relaxierten Schicht
a_{S}	(In-plane-)Gitterkonstante des Substrats
C_{HiK}	Kapazität des High-K-Materials
C_{acc}	Akkumulationskapazität

Symbol	Beschreibung
C_{hf}	Gemessene HF-CV-Kapazität
C_{inv}	Inversionskapazität
C_{ox}	Kapazität des Oxids
C_{p}	Parallelkapazität
C_{s}	Serienkapazität
C_{S}	Kapazität des Substrats
c_{L}	Out-of-plane-Gitterkonstante der Schicht
c_{L}^{R}	Out-of-plane-Gitterkonstante der relaxierten Schicht
D_{s}	Dissipationsfaktor
D_{it}	Grenzflächenzustandsdichte
D_{x}	Röntgendichte
d	Netzebenenabstand
E	Elektrisches Feld
E_{b}	Bindungsenergie
E_{c}	Leitungsbandkante
E_{CNL}	Fermi-Niveau für das CNL des Dielektrikums
E_{F}	Fermi-Niveau
E_{v}	Valenzbandkante
$E_{\text{F,m}}$	Fermi-Niveau im Metall
$E_{\text{F,s}}$	Fermi-Niveau im Halbleiter
E_{g}	Bandlücke im Halbleiter
E_{i}	Intrinsisches Fermi-Niveau im Halbleiter
E_{ox}	Elektrisches Feld im Oxid
G_{p}	Paralleleitwert
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum ($\hbar = h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ Js)
k_{B}	Boltzmann-Konstante ($k_{\text{B}} = 1,381 \cdot 10^{-23}$)
I	Elektrischer Strom
J	Elektrische Stromdichte
L_{D}	Debye-Länge
M	Molare Masse
m^*	Effektive Masse
m_0	Elektronenruhemasse
N_{av}	Avogadro-Zahl ($N_{\text{av}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
N_{A}	Akzeptorkonzentration
N_{D}	Donatorkonzentration
N_{f}	Dichte fester Ladungen
N_{ot}	Dichte der im Oxid eingefangen Ladungen
n	Brechungsindex
n_{i}	Intrinsische Ladungsträgerdichte
p_{i}	Partialdruck
Q_{f}	Feste Oxidladung
Q_{it}	Ladung in Grenzflächenzuständen
Q_{m}	Mobile Oxidladung
q	Elementarladung ($q = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C)
R	Relaxationsgrad

Symbol	Beschreibung
R_p	Parallelwiderstand
R_s	Serienwiderstand
S	Slope-Parameter (Pinning-Faktor)
T	absolute Temperatur
T_{Th}	Thermoelementtemperatur
T_s	Substrattemperatur
t_{ox}	Dicke des Oxids
t_{HiK}	Dicke der High- K -Schicht
V_{fb}	Flachbandspannung
V_g	Gate-Spannung
V_m	Volumen der Einheitszelle
\bar{v}	mittlere thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger
W	Weite der Raumladungszone
Y_p	Admittanz
Z_s	Impedanz

A Anhang

A.1 Aus der Elastizitätstheorie

Beim pseudomorphen Wachstum von heteroepitaktischen Strukturen wird die wachsende Schicht lateral auf die Gitterpositionen des Substrats gezwängt. Dadurch wird in lateraler Richtung eine Änderung der Gitterkonstanten des Schichtmaterials (relativ zum *bulk*-Wert) induziert. Gleichzeitig ändert sich auch die Gitterkonstante in vertikaler Richtung. Der Effekt wird quantitativ durch die klassische Elastizitätstheorie beschrieben. Die Verwendung des Poissonverhältnisses ν zur Beschreibung der Gitterkonstantenänderung senkrecht zur Grenzfläche ist für kubische Kristallgitter nur für das Wachstum auf (100)-Oberflächen zulässig. Für den hier vorliegenden Fall gestaltet sich die Beschreibung komplizierter. Hier ist die tensorielle Transformation der elastischen Konstanten nötig.

Spannungstensor (stress tensor)

Betrachtet man ein Volumenelement eines Körpers, der aus praktischen Gründen die Form eines Quaders hat, so lässt sich der mechanische Spannungszustand dieses Quaders durch die auf seine Seitenflächen wirkenden Kräfte beschreiben. Die Kanten des Quaders sind parallel zu den Grundvektoren eines kartesischen Koordinatensystems ausgerichtet (s. Abbildung A.1). Die Kräfte werden als homogen verteilt über die Fläche angenommen, so dass statt der Kräfte die Spannungen (=Kraft/Fläche) eingeführt werden können. Dabei steht positive Spannung für Zugkraft. An jeder Fläche kann die dort angreifende Spannung in eine normale Komponente σ_{ii} (Druck- und Zugspannungen) und zwei tangentielle Komponenten σ_{ij} ($i \neq j$) (Schub- oder Scherspannungen) zerlegt werden. Der erste Index gibt die Richtung der Kraft, der zweite die Normale der Fläche, an der die Kraft angreift an. Dabei brauchen nur drei der sechs Flächen des Quaders betrachtet zu werden. Die Spannungen an den jeweils gegenüberliegenden Flächen müssen jeweils genau entgegengesetzt sein. Die Komponenten σ_{ij} bilden einen Tensor zweiter Stufe, den Spannungstensor [214]. Aus der Forderung, dass an einem ruhenden Volumenelement kein resultierendes Drehmoment angreifen kann, folgt die Symmetrie des Spannungstensors [151]

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}. \quad (\text{A.1})$$

Dehnungstensor (strain tensor)

Die Deformation eines Körpers lässt sich messen, indem die Verschiebung zweier benachbarter Raumpunkte $P_1(x_1, x_2, x_3)$ und $P_2(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, x_3 + \Delta x_3)$ betrachtet wird. Die gegenseitige Lage wird durch den Vektor $\Delta \vec{x}$ beschrieben. Nach der Deformation

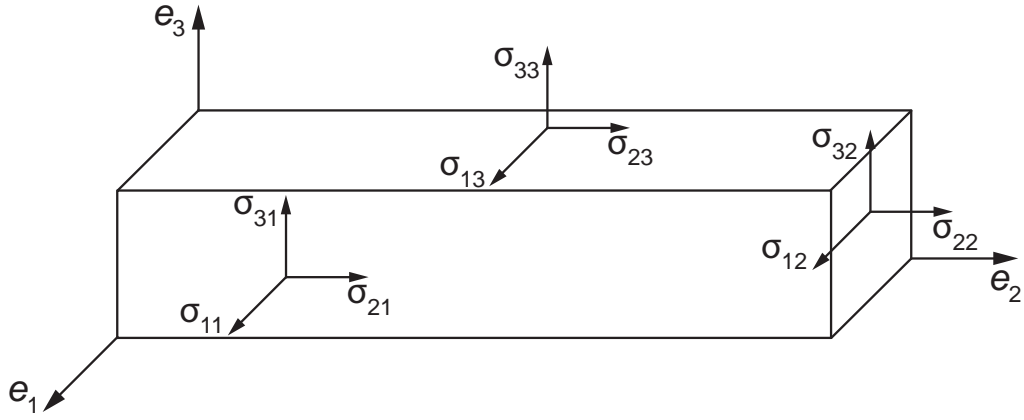


Abb. A.1: Definition der Spannungskomponenten. Auf jede Fläche wirken eine normale und zwei tangentielle Spannungen ε_{ij} . Der erste Index bezeichnet die Richtung der Kraft, der zweite, auf welcher Koordinatenrichtung die Fläche senkrecht steht.

gehen die Punkte in die Punkte P'_1 und P'_2 mit den Koordinaten

$$P'_1 = \begin{pmatrix} x_1 + u_1 \\ x_2 + u_2 \\ x_3 + u_3 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad P'_2 = \begin{pmatrix} x_1 + \Delta x_1 + u_1 + \Delta u_1 \\ x_2 + \Delta x_2 + u_2 + \Delta u_2 \\ x_3 + \Delta x_3 + u_3 + \Delta u_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

über. Der Abstand der Punkte ist nun $\Delta\vec{x} + \Delta\vec{u}$, wobei $\Delta\vec{u} = (\Delta u_1, \Delta u_2, \Delta u_3)$ den Verschiebungsvektor beschreibt. Diesen kann man als Taylor-Reihe nach den Komponenten von Δx entwickeln

$$u_i(\Delta\vec{x}) - u_i(0) = \Delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k} \Delta x_j \Delta x_k + \dots, \quad (\text{A.3})$$

wobei für viele Zwecke der lineare Teil ausreichend ist

$$\Delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta x_j = \frac{\partial u_i}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_i}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_i}{\partial x_3} \Delta x_3. \quad (\text{A.4})$$

Die Größen $\partial u_i / \partial x_j$ bilden die Komponenten eines Tensors zweiter Stufe¹. Dieser Tensor heißt Verschiebungstensor $[\varepsilon]$ und lässt sich in einen symmetrischen Anteil ε_{ij} und einen antisymmetrischen Anteil r_{ij} aufspalten [214]. Der antisymmetrische Teil entspricht einer starren Rotation des Körpers, die Information über die Deformation des Körpers steckt dagegen im symmetrischen Anteil

$$\varepsilon_{mn} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (\text{A.5})$$

Die Diagonalelemente ε_{ii} sind identisch mit den relativen Längenänderungen entlang der jeweiligen Koordinatenachsen e_i , während die nichtdiagonalen Elemente ε_{ij} mit $i \neq j$ die Scherungen des Körpers beschreiben. Spannungen und Dehnungen bilden symmetrische Tensoren zweiter Stufe mit jeweils neun Komponenten σ_{ij} bzw. ε_{ij}

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

¹Die Tensoreigenschaft lässt sich aus der Verknüpfung von $\Delta\vec{x}$ und $\Delta\vec{u}$ erkennen.

Elastizitätstensor

Der Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation hängt von den mechanischen Eigenschaften des Materials ab. Mit dem materialspezifischen Elastizitätsmodul E als Proportionalitätskonstante ist dies das bekannte HOOKE'sche Gesetz, für den eindimensionalen Fall

$$\sigma = E \varepsilon. \quad (\text{A.7})$$

Die allgemeine lineare Beziehung zwischen Spannungs- und Deformationstensor ist gegeben, wenn jede der neun Spannungskomponenten von jeder der neun Deformationskomponenten abhängt und umgekehrt, was neun Gleichungen mit neun unabhängigen Variablen entspricht

$$\sigma_{kl} = c_{klmn} \varepsilon_{mn}, \quad \varepsilon_{kl} = s_{klmn} \sigma_{mn}. \quad (\text{A.8})$$

Durch diese Definitionen sind c_{klmn} und s_{ijkl} Tensoren 4. Stufe mit jeweils $3^4 = 81$ Komponenten. Die zweite Gleichung in (A.8) stellt die Inversion der ersten und damit eine Vertauschung von Ursache und Wirkung dar. Die auftretenden Spannungen als Funktion der Dehnung zu betrachten, ist besonders bei Schwingungsvorgängen nützlich. Der Tensor c_{klmn} wird Elastizitätstensor genannt.

Aufgrund der Symmetrie von sowohl σ_{kl} und ε_{mn} sind auch c_{klmn} bzw. s_{klmn} symmetrisch in den ersten beiden und den letzten beiden Indizes

$$c_{klmn} = c_{lkmn} = c_{klnm}, \quad s_{klmn} = s_{lkmn} = s_{klnm}. \quad (\text{A.9})$$

Damit reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Variablen auf 36, die sich in einer 6×6 -Matrix anordnen lassen und deren Komponenten elastische Moduln (*elastic stiffnesses*) heißen. Zur einfacheren Schreibung wird häufig die Notation nach W. VOIGT benutzt [215]. Jedes Indexpaar kl wird entsprechend durch einen VOIGT'schen Index i nach folgendem Schema ersetzt:

$$\begin{array}{l} c_{klmn} : kl, mn = 11 \ 22 \ 33 \ 23 \ 31 \ 12 \\ c_{ij} : i, j = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \end{array} \quad (\text{A.10})$$

mit der zusätzlichen Vereinbarung

$$\varepsilon_i = \begin{cases} \varepsilon_{kl} & \text{für } k = l \\ 2 \varepsilon_{kl} & \text{für } k \neq l. \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

Zusätzlich zu Gleichung (A.9) ergeben sich Symmetrieeigenschaften aus der mit Deformationen und Spannungen verbundenen elastischen Energie. Während der Deformation verrichten Spannungen Arbeit am Körper. Die dabei in den Körper investierte elastische Energie U lässt sich wegen

$$dU = \sigma_{kl} d\varepsilon_{kl} = c_{klmn} \varepsilon_{mn} d\varepsilon_{kl} \quad (\text{A.12})$$

nach Integration als

$$U = \frac{1}{2} \varepsilon_{kl} c_{klmn} \varepsilon_{mn} \quad (\text{A.13})$$

schreiben. Vertauschbarkeit der Differentiation von U nach ε_{mn} ergibt dann

$$c_{klmn} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{mn}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{mn} \partial \varepsilon_{kl}} = c_{mnlk}, \quad s_{klmn} = s_{mnlk}. \quad (\text{A.14})$$

Diese Symmetrie bewirkt nun, dass $c_{ij} = c_{ji}$, was die Anzahl an unabhängigen elastischen Konstanten auf 21 reduziert. Durch Matrixinversion von (c_{ij}) erhält man die Matrix $(s_{ij}) = (s_{ji})$ der elastischen Koeffizienten (*elastic compliances*). Bei der VOIGT'schen Schreibweise sind folgende Vereinbarungen üblich:

$$s_{ij} = \begin{cases} s_{klmn} & \text{für } (i \leq 3 \text{ und } j \leq 3) \\ 2s_{klmn} & \text{für } (i \leq 3 \text{ und } j > 3) \text{ oder umgekehrt.} \\ 4s_{klmn} & \text{für } (i > 3 \text{ und } j > 3) \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

Man beachte, dass weder c_{ij} noch s_{ij} Komponenten eines Tensors sind, so dass zur Berechnung der elastischen Moduln in einem Bezugssystem auf die Tensoren 4. Stufe aus Gleichung (A.8) zurückgegriffen werden muss.

Die verbleibenden 21 elastischen Konstanten können in ihrer Anzahl noch weiter reduziert werden, wenn man die Symmetrie des betrachteten Kristalls berücksichtigt. Für alle kubischen Gitter verbleiben letztendlich nur noch drei unabhängige c_{ij} , nämlich c_{11} , c_{12} und c_{44} . Alle andern Komponenten sind null.

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{A.16})$$

Für die meisten Anwendungen wird die Dehnungen in Wachstumsrichtung ε_{\perp} angegeben als

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{c_{\text{L}} - c_{\text{L}}^{\text{R}}}{c_{\text{L}}^{\text{R}}} \quad (\text{A.17})$$

und in der in-plane-Richtung ε_{\parallel} , relativ zum relaxierten Substrat,

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\text{L}} - a_{\text{L}}^{\text{R}}}{a_{\text{L}}^{\text{R}}}, \quad (\text{A.18})$$

wobei ε_{\parallel} einer biaxialen Dehnung entspricht.

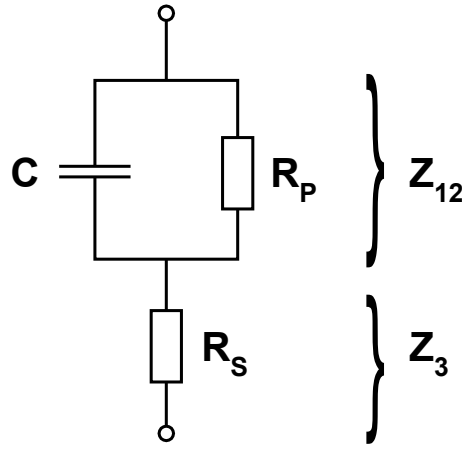


Abb. A.2: Ersatzschaltbild mit drei Elementen berücksichtigt Leckströme durch das Dielektrikum (R_p) und den Serienwiderstand des Substrats (R_s). Für die Bestimmung aller drei Elemente sind zwei CV-Messungen bei verschiedenen Frequenzen nötig.

A.2 Ersatzschaltbilder bei CV-Messungen

Für die Berechnung der Impedanz in einem Drei-Element-Ersatzschaltbild (Abbildung A.2) betrachten wir zunächst nur die parallel angeordneten Elemente. Für deren Impedanz ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Z_{12}} &= \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \\
 \frac{1}{Z_{12}} &= \frac{1}{R_p} + i\omega C \\
 Z_{12} &= \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i\omega C} \\
 Z_{12} &= \frac{R_p}{1 + i\omega C R_p} \cdot \frac{(1 - i\omega C R_p)}{(1 - i\omega C R_p)} \\
 Z_{12} &= \frac{R_p(1 - i\omega C R_p)}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2}. \tag{A.19}
 \end{aligned}$$

Zusammen mit dem Serienwiderstand R_s erhält man für die Impedanz der drei Elemente

$$\begin{aligned}
 Z_3 &= R_s + \frac{R_p(1 - i\omega C R_p)}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} \\
 Z_3 &= R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} - i \frac{\omega C R_p^2}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2}. \tag{A.20}
 \end{aligned}$$

Eine messbare physikalische Größe ergibt sich aus dem Betrag der Impedanz

$$|Z_3| = \sqrt{\left(R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega C R_p^2}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2}\right)^2}. \tag{A.21}$$

Arbeitet man bei der CV-Messung mit einem kapazitiven Rückseitenkontakt, so besteht das Ersatzschaltbild aus vier Elementen. Die Kapazität des Rückseitenkontakts C_b wird

in Serie geschaltet. Die Gesamtimpedanz setzt sich jetzt zusammen als

$$Z_4 = \frac{1}{G + i\omega C} + R_s + \frac{1}{i\omega C_b}. \quad (\text{A.22})$$

Der Betrag der Impedanz ergibt sich dann äquivalent zu A.21

$$|Z_4| = \sqrt{\left(R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega C R_p^2}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} - \frac{1}{\omega C_b}\right)^2}. \quad (\text{A.23})$$

Zur Fehlerabschätzung setzt man die tatsächliche Impedanz Z_4 gleich mit der gemessenen Impedanz in Parallelanordnung $1/Z' = G' + i\omega C'$

$$\underbrace{\frac{1}{G' + i\omega C'}}_{Z'} = \underbrace{\frac{1}{G + i\omega C}}_Z + \underbrace{R_s + \frac{1}{i\omega C_b}}_{\Delta Z}. \quad (\text{A.24})$$

Das Verhältnis aus ΔZ und Z entspricht dem relativen Fehler F

$$\begin{aligned} \Delta Z &= F \cdot Z \\ R_s + \frac{1}{i\omega C_b} &= F \frac{1}{G + i\omega C} \\ R_s - i \frac{1}{\omega C_b} &= \frac{F \cdot G}{G^2 + \omega^2 C^2} - i \frac{F \cdot \omega C}{G^2 + \omega^2 C^2}. \end{aligned}$$

Nach Gleichsetzen der Real- und Imaginärteile erhält man für den kritischen maximalen Serienwiderstand $R_{s,\max}$

$$R_{s,\max} = F \frac{G}{G^2 + \omega^2 C^2}. \quad (\text{A.25})$$

Die *minimale* Kapazität des Rückseitenkontakts ist

$$C_b = \frac{1}{F} \frac{G^2 + \omega^2 C^2}{\omega^2 C}. \quad (\text{A.26})$$

Für große ω ist $C_b \approx C/F$.

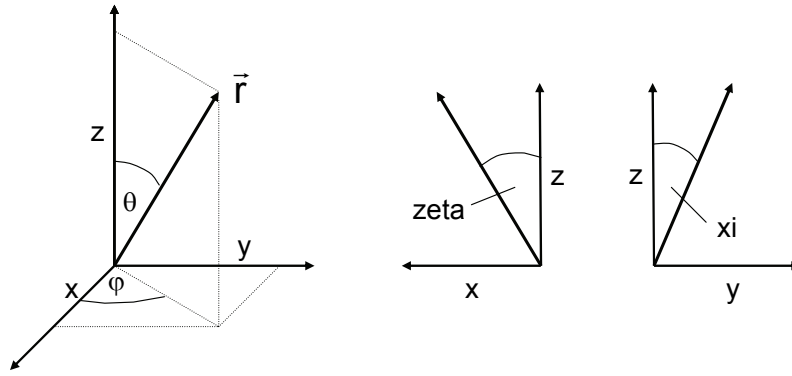


Abb. A.3: Skizze zur Darstellung der zusätzlichen Freiheitsgrade des Kipptisches (ξ , ζ) zur Ausrichtung der Probe für hochaufgelöste XRD-Messungen (z.B. Reciprocal Space Map).

A.3 Umrechnung der Kipptischfreiheitsgrade

Die Freiheitsgrade zeta (ζ) und xi (ξ) des Kipptisches (tilt stage) werden in die polaren Koordinaten θ und φ umgerechnet. Dabei beschreibt der Winkel θ die Verkippung des Normalenvektors der Netzebenen \vec{r} gegenüber der Oberflächennormalen der Probe \vec{z} . Der Winkel φ entspricht der azimuthalen Orientierung. Die Winkel ξ und ζ sind definiert als

$$\frac{x}{z} = \tan \zeta \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{y}{z} = \tan \xi. \quad (\text{A.28})$$

Für die Umrechnung von kartesischen in polare Koordinaten gilt

$$\begin{aligned} x &= r \cdot \cos \varphi \cdot \sin \theta \\ y &= r \cdot \sin \varphi \cdot \sin \theta \\ z &= r \cdot \cos \theta. \end{aligned}$$

Die maximale Verkippung erhält man folgendermaßen:

$$\begin{aligned} r \cdot \sin \theta &= \sqrt{x^2 + y^2} \\ r \cdot \sin \theta &= \sqrt{z^2 \tan^2 \zeta + z^2 \tan^2 \xi} \\ r \cdot \sin \theta &= r \cdot \cos \theta \sqrt{\tan^2 \zeta + \tan^2 \xi} \\ \tan \theta &= \sqrt{\tan^2 \zeta + \tan^2 \xi}. \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Die azimuthale Orientierung

$$\tan \varphi = \frac{y}{x} \quad (\text{A.30})$$

$$\tan \varphi = \frac{\tan \xi}{\tan \zeta}. \quad (\text{A.31})$$

Die Probe wird so ausgerichtet, dass der Normalenvektor der für den Wafer spezifizierten Kristallrichtung, also (100) oder (111), parallel zur z-Achse der Euler-Wiege verläuft (VB-Skript „align-bragg.vbs“).

Literaturverzeichnis

- [1] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony. High-kappa gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, 89(10):5243–5275, 2001.
- [2] S.-H. Lo, D. A. Buchanan, and Y. Taur. Modeling and characterization of quantization, polysilicon depletion, and direct tunneling effects in MOSFETs with ultrathin oxides. *IBM Journal of Research and Development*, 43(3):327–337, 1999.
- [3] J. Robertson. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 18(3):1785–1791, 2000.
- [4] R. S. Johnson, G. Lucovsky, and I. Baumvol. Physical and electrical properties of noncrystalline Al_2O_3 prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19(4):1353–60, 2001.
- [5] E. P. Gusev, E. Cartier, D. A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, and C. D’Emic. Ultrathin high-K metal oxides on silicon: processing, characterization and integration issues. *Microelectronic Engineering*, 59(1-4):341–349, 2001.
- [6] A. Dimoulas, G. Vellianitis, A. Travlos, V. Ioannou-Sougleridis, and A. G. Nassiopoulou. Structural and electrical quality of the high-k dielectric Y_2O_3 on Si (001): Dependence on growth parameters. *Journal of Applied Physics*, 92(1):426–431, 2002.
- [7] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, and D. G. Schlom. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO_3 . *Nature*, 430(7001):758–761, 2004.
- [8] K. J. Hubbard and D. G. Schlom. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *Journal of Materials Research*, 11(11):2757–2776, 1996.
- [9] R. Chau, J. Brask, S. Datta, G. Dewey, M. Doczy, B. Doyle, J. Kavalieros, B. Jin, M. Metz, A. Majumdar, and M. Radosavljevic. Application of high- κ gate dielectrics and metal gate electrodes to enable silicon and non-silicon logic nanotechnology. *Microelectronic Engineering*, 80:1–6, 2005.
- [10] M. Foëx and J. P. Traverse. Investigations about crystalline transformation in rare earths sesquioxides at high temperatures. *Revue Internationale Des Hautes Températures Et Des Refractaires*, 3(4):429, 1966.
- [11] G. Adachi and N. Imanaka. The Binary Rare Earth Oxides. *Chemical Reviews*, 98(4):1479–1514, 1998.

- [12] L. Gerward, J. S. Olsen, S. Steenstrup, M. Malinowski, S. Asbrink, and A. Waskowska. X-ray diffraction investigations of CaF_2 at high pressure. *Journal of Applied Crystallography*, 25(5):578–581, 1992.
- [13] S. Geller. Structure of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $(\text{Mn}_{0.983}\text{Fe}_{0.017})_2\text{O}_3$ and $(\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$ and relation to magnetic ordering. *Acta Crystallographica Section B*, 27(4):821–828, 1971.
- [14] H. J. Osten, J. P. Liu, E. Bugiel, H. J. Müssig, and P. Zaumseil. Growth of crystalline praseodymium oxide on silicon. *Journal of Crystal Growth*, 235(1):229–234, 2002.
- [15] B. G. Hyde, D. J. M. Bevan, and L. Eyring. On the Praseodymium+Oxygen System. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 259(1106):583–614, 1966.
- [16] K. G. Günther. Aufdampfschichten aus halbleitenden III-V-Verbindungen. *Naturwissenschaften*, 45(17):415–416, 1958.
- [17] A. Y. Cho. GaAs Epitaxy by a Molecular Beam Method: Observations of Surface Structure on the (001) Face. *Journal of Applied Physics*, 42(5):2074–2081, 1971.
- [18] J. R. Arthur. Interaction of Ga and As_2 Molecular Beams with GaAs Surfaces. *Journal of Applied Physics*, 39(8):4032–4034, 1968.
- [19] C. T. Foxon and B. A. Joyce. Interaction kinetics of As_2 and Ga on {100} GaAs surfaces. *Surface Science*, 64(1):293–304, 1977.
- [20] A. Y. Cho and H. C. Casey, Jr. GaAs– $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ double-heterostructure lasers prepared by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 25(5):288–290, 1974.
- [21] L. L. Chang, L. Esaki, and R. Tsu. Resonant tunneling in semiconductor double barriers. *Applied Physics Letters*, 24(12):593–595, 1974.
- [22] U. König, H. Kibbel, and E. Kasper. Si-MBE: Growth and Sb doping. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16(4):985–989, 1979.
- [23] E. Kasper, H. Kibbel, H.-J. Herzog, and A. Gruhle. Growth of 100 GHz SiGe-Heterobipolar Transistor (HBT) Structures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(4B):2415–2418, 1994.
- [24] D. G. Schlom, J. H. Haeni, J. Lettieri, C. D. Theis, W. Tian, J. C. Jiang, and X. Q. Pan. Oxide nano-engineering using MBE. *Materials Science and Engineering B*, 87(3):282–291, 2001.
- [25] A. R. Kortan, M. Hong, J. Kwo, J. P. Mannaerts, and N. Kopylov. Structure of epitaxial Gd_2O_3 films grown on GaAs(100). *Physical Review B*, 60(15):10913–10918, 1999.
- [26] J. Kwo, M. Hong, A. R. Kortan, K. T. Queeney, Y. J. Chabal, J. P. Mannaerts, T. Boone, J. J. Krajewski, A. M. Sergent, and J. M. Rosamilia. High ϵ gate dielectrics Gd_2O_3 and Y_2O_3 for silicon. *Applied Physics Letters*, 77(1):130–132, 2000.

- [27] H. J. Osten, E. Bugiel, and A. Fissel. Epitaxial praseodymium oxide: a new high-k dielectric. *Solid-State Electronics*, 47(12):2161–2165, 2003.
- [28] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 2nd edition, 1996.
- [29] L. L. Ames, P. N. Walsh, and D. White. Dissociation energies of the gaseous monoxides of the rare earths. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(8):2707–2718, 1967.
- [30] H. J. M. Bowen. *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, Supplement 1956-1959*, volume 18 of *Special publication*. Chemical Society, London, 1965.
- [31] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4):399–459, 1984.
- [32] K. Ploog. *Molecular Beam Epitaxy of III-V Compounds*, volume 3 of *Crystals - Growth, Properties and Applications*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1980.
- [33] M. Volmer and A. Weber. Nuclei formation in supersaturated states. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 119:277–301, 1926.
- [34] F. C. Frank and J. H. van der Merwe. One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 198(1053):205–216, 1949.
- [35] J. N. Stranski and L. Krastanov. Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIb*, 146:797–810, 1937.
- [36] E. Bauer. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110:372–431, 1958.
- [37] S. Nishikawa and S. Kikuchi. The diffraction of cathode rays by calcite. *Proc. Imperial Academy of Japan*, 4:475–477, 1928.
- [38] W. Braun. *Applied RHEED: reflection high-energy electron diffraction during crystal growth*. Springer tracts in modern physics. Springer, Berlin, 1999.
- [39] Staib. User’s Manual RHEED System RH 35, 2002.
- [40] H. Hertz. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung. *Annalen der Physik*, 267(8):983–1000, 1887.
- [41] C. Nordling, S. Hagström, and K. Siegbahn. Application of electron spectroscopy to chemical analysis. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 178(5):433–438, 1964.
- [42] S. Hagström, C. Nordling, and K. Siegbahn. Electron spectroscopic determination of the chemical valence state. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 178(5):439–444, 1964.
- [43] J. G. Jenkin. The development of angle-resolved photoelectron spectroscopy; 1900-1960. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 23(2):187–273, 1981.

- [44] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben. *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 1993.
- [45] W. Friedrich, P. Knipping, and M. v. Laue. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. 346(10):971–988, 1913.
- [46] O. Brümmer and H. Stephanik. *Dynamische Interferenztheorie*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Potig, Leipzig, 1976.
- [47] S. Takagi. Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion. *Acta Crystallographica*, 15(12):1311–1312, 1962.
- [48] D. Taupin. Théorie dynamique de la diffraction des rayons x par les cristaux déformés. *Bulletin de la Société Française Minéralogie et de Cristallographie*, 87(4):469, 1964.
- [49] Z. G. Pinsker. *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, Berlin, 1978.
- [50] A. Authier. *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*. Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [51] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 1988.
- [52] P. F. Fewster. *X-ray Scattering From Semiconductors*. Imperial College Press, London, 2000.
- [53] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, and G. Teichert. *Moderne Röntgenbeugung*. Teubner, Wiesbaden, 1 edition, 2005.
- [54] P. Scherrer. *Göttinger Nachrichten*, 2:98, 1918.
- [55] P. F. Fewster. Reciprocal space mapping. In A. Authier, editor, *X-ray and Neutron Dynamical Diffraction: Theory and Applications*. Plenum Press, New York, 1996.
- [56] P. F. Fewster and N. L. Andrew. Strain analysis by X-ray diffraction. *Thin Solid Films*, 319(1-2):1–8, 1998.
- [57] A. H. Compton. The total reflection of X-rays. *Philosophical Magazine*, 45:1121–1131, 1923.
- [58] H. Kiessig. Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten. *Annalen der Physik*, 402(7):769–788, 1931.
- [59] L. G. Parratt. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Physical Review*, 95(2):359, 1954.
- [60] A. Ulyanenkov. Leptos: a universal software for x-ray reflectivity and diffraction. In *Advances in Computational Methods for X-Ray and Neutron Optics*, volume 5536, pages 1–15, Denver, CO, USA, 2004. SPIE.
- [61] T. N. Blanton and C. R. Hoople. X-ray diffraction analysis of ultrathin platinum silicide films deposited on (100) silicon. *Powder Diffraction*, 17(1):7–9, 2002.

- [62] L. Nevot and P. Croce. Characterization of surfaces by grazing x-ray reflection - application to study of polishing of some silicate-glasses. *Revue de Physique Appliquee*, 15(3):761–779, 1980.
- [63] S. Dietrich and A. Haase. Scattering of X-rays and neutrons at interfaces. *Physics Reports*, 260(1-2):1–138, 1995.
- [64] S. M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., 3rd edition, 2007.
- [65] B. E. Deal. Standardized terminology for oxide charges associated with thermally oxidized silicon. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 27(3):606–608, 1980.
- [66] Y. Nishi. Study of Silicon-Silicon Dioxide Structure by Electron Spin Resonance I. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(1):52–62, 1971.
- [67] C. R. Helms and E. H. Poindexter. The silicon-silicon dioxide system: Its microstructure and imperfections. *Reports on Progress in Physics*, 57(8):791–852, 1994.
- [68] S. Stemmer, J. P. Maria, and A. I. Kingon. Structure and stability of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ layers on Si(001). *Applied Physics Letters*, 79(1):102–104, 2001.
- [69] A. Y. Kang, P. M. Lenahan, Jr J. F. Conley, and R. Solanki. Electron spin resonance study of interface defects in atomic layer deposited hafnium oxide on Si. *Applied Physics Letters*, 81(6):1128–1130, 2002.
- [70] M. Houssa, editor. *High- κ Gate Dielectrics*. Series in Materials Science and Engineering. Institute of Physics Publishing, Bristol, 2004.
- [71] J. Robertson. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on Progress in Physics*, 69(2):327–396, 2006.
- [72] K. Xiong, J. Robertson, M. C. Gibson, and S. J. Clark. Defect energy levels in HfO_2 high-dielectric-constant gate oxide. *Applied Physics Letters*, 87(18):183505–3, 2005.
- [73] P. M. Lenahan and J. F. Conley, Jr. Magnetic resonance studies of trapping centers in high- κ dielectric films on silicon. *Device and Materials Reliability, IEEE Transactions on*, 5(1):90–102, 2005.
- [74] J. Dabrowski, A. Fleszar, G. Lippert, G. Lupina, A. Mane, and C. Wenger. Charge Traps in High- κ Dielectrics: Ab Initio Study of Defects in Pr-Based Materials. In M. Fanciulli and G. Scarse, editors, *Rare Earth Oxide Thin Films: Growth, Characterization, and Applications*, volume 106 of *Topics in Applied Physics*, pages 247–268. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [75] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, and E. L. Garfunkel. Ultrathin (< 4 nm) SiO_2 and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. *Journal of Applied Physics*, 90(5):2057–2121, 2001.
- [76] R. H. Fowler and L. Nordheim. Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society Series A*, 119:173–181, 1928.

- [77] K. L. Jensen. Electron emission theory and its application: Fowler-Nordheim equation and beyond. In *Papers from the 14th International Vacuum Microelectronics Conference (IVMC2002) and the 48th International Field Emission Symposium (IFES)*, volume 21, pages 1528–1544, Lyon, France, 2003. AVS.
- [78] C. R. Crowell and S. M. Sze. Current transport in metal-semiconductor barriers. *Solid-State Electronics*, 9(11-12):1035–1048, 1966.
- [79] J. Frenkel. On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semiconductors. *Physical Review*, 54(8):647, 1938.
- [80] J. G. Simmons. Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems. *Physical Review*, 155(3):657, 1967.
- [81] M. Lenski, T. Endoh, and F. Masuoka. Analytical modeling of stress-induced leakage currents in 5.1-9.6-nm-thick silicon-dioxide films based on two-step inelastic trap-assisted tunneling. *Journal of Applied Physics*, 88(9):5238–5245, 2000.
- [82] K.C. Kao and W. Hwang. *Electrical Transport in Solids*. International Series in the Science of the Solid State. Pergamon Press, 1981.
- [83] T. Hori. *Gate Dielectrics and MOS ULSIs: Principles, Technologies and Applications*. Springer Series in Electronics and Photonics. Springer, Berlin, 1997.
- [84] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd edition, 1998.
- [85] K. J. Yang and C. Hu. MOS Capacitance Measurements for High-Leakage Thin Dielectrics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 46(7):1500–01, 1999.
- [86] D. P. Norton. Capacitance-voltage measurements on ultrathin gate dielectrics. *Solid-State Electronics*, 47:801–805, 2003.
- [87] R. J. Hillard, J. M. Heddleson, D. A. Zier, P. Rai-Choudhury, and D. K. Schroder. Direct and rapid method for determining flatband voltage from non-equilibrium capacitance voltage data. In *Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials and Devices*, pages 261–274. Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1992.
- [88] B. Sell, D. Schumann, and W. Krautschneider. Fast Interface Characterization of Tunnel Oxide MOS Structures using CV-Measurements. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2002.
- [89] E. H. Nicollian and A. Goetzberger. MOS Conductance Technique for Measuring Surface State Parameters. *Applied Physics Letters*, 7(8):216–219, 1965.
- [90] R. H. Cox and H. Strack. Ohmic contacts for GaAs devices. *Solid-State Electronics*, 10(12):1213–1214, 1967.
- [91] B. P. Tinkham, M. Takahasi, B. Jenichen, T. Watahiki, W. Braun, and K. H. Ploog. Structure and stability of Pr₂O₃/Si heterostructures grown by molecular beam epitaxy using a high temperature effusion source. *Semiconductor Science and Technology*, 21(12):1552–1556, 2006. 0268-1242.

- [92] Y. Ota. Silicon molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films*, 106(1-2):1–136, 1983.
- [93] Martin Knudsen. Das Cosinusetz in der kinetischen Gastheorie. *Annalen der Physik*, 353(24):1113–1121, 1916.
- [94] E. B. Graper. Distribution and apparent source geometry of electron-beam-heated evaporation sources. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 10(1):100–103, 1973.
- [95] E. Ritter. Deposition of Oxide Films by Reactive Evaporation. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 3(4):225–226, 1966.
- [96] F. Deng, R. A. Johnson, P. M. Asbeck, S. S. Lau, W. B. Dubbelday, T. Hsiao, and J. Woo. Salicidation process using NiSi and its device application. *Journal of Applied Physics*, 81(12):8047–8051, 1997.
- [97] H. Iwai, T. Ohguro, and S.-I. Ohmi. NiSi silicide technology for scaled CMOS. *Microelectronic Engineering*, 60(1-2):157–169, 2002.
- [98] H. D. B. Gottlob, M. C. Lemme, M. Schmidt, T. J. Echtermeyer, T. Mollenhauer, H. Kurz, K. Cherkaoui, P.K. Hurley, and S.B. Newcomb. Gentle FUSI NiSi Metal Gate Process for High-K Dielectric Screening. *Microelectronic Engineering*, 85(10):2019–2021, 2008.
- [99] H. D. B. Gottlob. *CMOS-Prozessintegration von epitaktischen Seltenen-Erden-Oxiden als High-K-Dielektrika auf SOI-Substraten*. Dr.-ing., RWTH Aachen, 2007.
- [100] C. R. Ashman, C. J. Forst, K. Schwarz, and P. E. Blöchl. Chemistry of Ia on the si(001) surface from first principles. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 70(15):155330–10, 2004.
- [101] D. P. Norton, C. Park, Y. E. Lee, and J. D. Budai. Strontium silicide termination and silicate epitaxy on (001) Si. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20(1):257–262, 2002.
- [102] A. Fissel, Z. Elassar, O. Kirfel, E. Bugiel, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Interface formation during molecular beam epitaxial growth of neodymium oxide on silicon. *Journal of Applied Physics*, 99(7):074105–6, 2006.
- [103] F. P. Netzer. Rare earth overlayers on silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7(6):991–1022, 1995.
- [104] A. Fissel, J. Dabrowski, and H. J. Osten. Photoemission and ab initio theoretical study of interface and film formation during epitaxial growth and annealing of praseodymium oxide on Si(001). *Journal of Applied Physics*, 91(11):8986–8991, 2002.
- [105] M. E. Fleet and X. Liu. Rare earth disilicates $R_2Si_2O_7$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho$): type B. *Zeitschrift für Kristallographie*, 218:795–801, 2003.
- [106] H. Okudera, A. YoshiasaI, Y. MasubuchiII, M. HiguchiIII, and S. KikkawaII. Determinations of crystallographic space group and atomic arrangements in oxide-ion-conducting $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 219:27–31, 2004.

- [107] J. J. Chambers and G. N. Parsons. Physical and electrical characterization of ultrathin yttrium silicate insulators on silicon. *Journal of Applied Physics*, 90(2):918–933, 2001.
- [108] A. I. Becerro and A. Escudero. Revision of the crystallographic data of polymorphic $Y_2Si_2O_7$ and Y_2SiO_5 compounds. *Phase Transitions*, 77(12):1093 – 1102, 2004.
- [109] J. K. Schaeffer, L. R. C. Fonseca, S. B. Samavedam, Y. Liang, P. J. Tobin, and B. E. White. Contributions to the effective work function of platinum on hafnium dioxide. *Applied Physics Letters*, 85(10):1826–1828, 2004.
- [110] E. Bugiel, H.J. Osten, A. Fissel, O. Kirfel, and M. Czernohorsky. TEM investigations of epitaxial high-k dielectrics on silicon. In *Microscopy of Semiconducting Materials*, volume 107 of *Springer Proceedings in Physics*, pages 343–346. Springer, Berlin Heidelberg, 2005.
- [111] N. Miyata, T. Nabatame, T. Horikawa, M. Ichikawa, and A. Toriumi. Void nucleation in thin HfO_2 layer on Si. *Applied Physics Letters*, 82(22):3880–3882, 2003.
- [112] P. F. Lee, J. Y. Dai, K. H. Wong, H. L. W. Chan, and C. L. Choy. Study of interfacial reaction and its impact on electric properties of Hf-Al-O high-k gate dielectric thin films grown on Si. *Applied Physics Letters*, 82(15):2419–2421, 2003.
- [113] Apurba Laha, H. J. Osten, and A. Fissel. Influence of interface layer composition on the electrical properties of epitaxial Gd_2O_3 thin films for high-K application. *Applied Physics Letters*, 90(11):113508–3, 2007.
- [114] M. Czernohorsky, E. Bugiel, H. J. Osten, A. Fissel, and O. Kirfel. Impact of oxygen supply during growth on the electrical properties of crystalline Gd_2O_3 thin films on Si(001). *Applied Physics Letters*, 88(15):152905–3, 2006.
- [115] S. Stemmer, Z. Chen, R. Keding, J. P. Maria, D. Wicaksana, and A. I. Kingon. Stability of ZrO_2 layers on si (001) during high-temperature anneals under reduced oxygen partial pressures. *Journal of Applied Physics*, 92(1):82–86, 2002.
- [116] R. Lo Nigro, V. Raineri, C. Bongiorno, R. Toro, G. Malandrino, and I. L. Fragala. Dielectric properties of Pr_2O_3 high-k films grown by metalorganic chemical vapor deposition on silicon. *Applied Physics Letters*, 83(1):129–131, 2003.
- [117] ITRS. International Technology Roadmap for Semiconductors - Frontend processes. Public report, 2005.
- [118] H. D. B. Gottlob, T. Echtermeyer, T. Mollenhauer, M. Schmidt, J.K. Evaki, T. Wahlbrink, M.C. Lemme, H. Kurz, R. Endres, Y. Stefanov, U. Schwalke, M. Czernohorsky, E. Bugiel, A. Fissel, and H.J. Osten. Approaches to CMOS integration of epitaxial gadolinium oxide high-K dielectrics. pages 150–153. IEEE, 2006.
- [119] A. Fissel, D. Kuhne, E. Bugiel, and H. J. Osten. Cooperative solid-vapor-phase epitaxy: An approach for fabrication of single-crystalline insulator/Si/insulator nanostructures. *Applied Physics Letters*, 88(15):153105–3, 2006.

- [120] M. Nolan, S. Grigoleit, D. C. Sayle, S. C. Parker, and G. W. Watson. Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria. *Surface Science*, 576:217–229, 2005.
- [121] E. Bugiel. Persönliche Mitteilung, 2008.
- [122] S. Takagi, A. Toriumi, M. Iwase, and H. A. Tango H. Tango. On the universality of inversion layer mobility in Si MOSFET's: Part I-effects of substrate impurity concentration. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 41(12):2357–2362, 1994.
- [123] K. Harada, H. Nakanishi, H. Itozaki, and S. Yazu. Growth of Buffer Layers on Si Substrate for High- T_c Superconducting Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(Part 1):934–938, 1991.
- [124] X. Guo, W. Braun, B. Jenichen, and K. H. Ploog. Reflection high-energy electron diffraction study of molecular beam epitaxy growth of Pr_2O_3 on Si(001). *Journal of Crystal Growth*, 290(1):73–79, 2006.
- [125] A. Ichimiya and P. I. Cohen. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [126] K. Endo, K. Arima, K. Hirose, T. Kataoka, and Y. Mori. Atomic image of hydrogen-terminated si(001) surfaces after wet cleaning and its first-principles study. *Journal of Applied Physics*, 91(7):4065–4072, 2002.
- [127] B. M. S. Bist and O. N. Srivastava. Observation of anti-phase boundaries in gadolinium oxide. *Crystal Lattice Defects*, 5:137–139, 1974.
- [128] H. J. Osten, J. P. Liu, E. Bugiel, H. J. Müssig, and P. Zaumseil. Epitaxial growth of praseodymium oxide on silicon. *Materials Science and Engineering B*, 87(3):297–302, 2001.
- [129] Apurba Laha, E. Bugiel, J. X. Wang, Q. Q. Sun, A. Fissel, and H. J. Osten. Effect of domain boundaries on the electrical properties of crystalline Gd_2O_3 thin films. *Applied Physics Letters*, 93:182907, 2008.
- [130] A. Antons, J. B. Neaton, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt. Tunability of the dielectric response of epitaxially strained SrTiO_3 from first principles. *Physical Review B*, 71(2):024102, 2005.
- [131] Y. L. Li, S. Choudhury, J. H. Haeni, M. D. Biegalski, A. Vasudevarao, A. Sharan, H. Z. Ma, J. Levy, V. Gopalan, S. Trolrier-McKinstry, D. G. Schlom, Q. X. Jia, and L. Q. Chen. Phase transitions and domain structures in strained pseudocubic (100) SrTiO_3 thin films. *Physical Reviews B*, 73:184112, 2006.
- [132] H. J. Osten, E. Bugiel, M. Czernohorsky, Z. Elassar, O. Kirfel, and A. Fissel. Molecular beam epitaxy of rare-earth oxides. In M. Fanciulli and G. Scarsese, editors, *Rare Earth Oxide Thin Films: Growth, Characterization, and Applications*, volume 106 of *Topics in Applied Physics*, pages 101–114. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.

- [133] R. M. C. de Almeida and I. J. R. Baumvol. Reaction-diffusion in high-k dielectrics on Si. *Surface Science Reports*, 49(1-3):1–114, 2003.
- [134] V. Narayanan, S. Guha, M. Copel, N. A. Bojarczuk, P. L. Flaitz, and M. Gribelyuk. Interfacial oxide formation and oxygen diffusion in rare earth oxide–silicon epitaxial heterostructures. *Applied Physics Letters*, 81(22):4183–4185, 2002.
- [135] A. E. Miller and A. H. Daane. Preparation of a new type of nonstoichiometric rare-earth oxide. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 27(9):1955–1956, 1965.
- [136] M. F. Berard, C. D. Wirkus, and D. R. Wilder. Diffusion of Oxygen in Selected Monocrystalline Rare Earth Oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(11):643, 1968.
- [137] H. Ono and T. Katsumata. Interfacial reactions between thin rare-earth-metal oxide films and Si substrates. *Applied Physics Letters*, 78(13):1832–1834, 2001.
- [138] M. Copel. Selective desorption of interfacial SiO₂. *Applied Physics Letters*, 82(10):1580–1582, 2003.
- [139] S. Sayan, E. Garfunkel, T. Nishimura, W. H. Schulte, T. Gustafsson, and G. D. Wilk. Thermal decomposition behavior of the HfO₂/SiO₂/Si system. *Journal of Applied Physics*, 94(2):928–934, 2003.
- [140] J. J. Lander and J. Morrison. Low Voltage Electron Diffraction Study of the Oxidation and Reduction of Silicon. *Journal of Applied Physics*, 33(6):2089–2092, 1962.
- [141] S. Van Elshocht, C. Adelman, T. Conard, A. Delabie, A. Franquet, L. Nyns, O. Richard, P. Lehnen, J. Swerts, and S. De Gendt. Silicate formation and thermal stability of ternary rare earth oxides as high-k dielectrics. In *54th International AVS Symposium*, volume 26, pages 724–730, Seattle, Washington (USA), 2008. AVS.
- [142] A. Goryachko, J. P. Liu, D. Kruger, H. J. Osten, E. Bugiel, R. Kurps, and V. Melnik. Thermal stability of Pr₂O₃ films grown on Si(100) substrate. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 20(6):1860–1866, 2002.
- [143] R. G. Gordon, D. Hausmann, E. Kim, and J. Shepard. A kinetic model for step coverage by alternating layer deposition (ald) in narrow holes or trenches. In *ALD*, page 13, Korea, 2002.
- [144] G. Adachi, N. Imanaka, and Z. C. Kang. *Binary rare earth oxides*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [145] D. A. Johnson. Principles of Lanthanide Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 57(7):475–477, 1980.
- [146] R. Alvero, A. Bernal, I. Carrizosa, J. A. Odriozola, and J. M. Trillo. Lanthanide oxides: thermochemical approach to hydration. *Journal of Materials Science*, 22:1517–1520, 1987.
- [147] M. P. Rosynek and D. T. Magnuson. Preparation and characterization of catalytic lanthanum oxide. *Journal of Catalysis*, 46(3):402–413, 1977.

- [148] I. Khidirov and V. T. Om. Localization of hydrogen atoms in rare earth metal trihydroxides $R(OH)_3$. *Physica Status Solidi (A)*, 140(2):K59–K62, 1993.
- [149] R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, and A. Kotowski. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (Seltenerdenelemente, Teil C2)*. Sc, Y, La und Lanthanide (Verbindungen). Springer, Berlin, 8 edition, 1974.
- [150] S. Bernal, F. J. Botana, R. Garcia, and J. M. Rodriguez-Izquierdo. Behaviour of rare earth sesquioxides exposed to atmospheric carbon dioxide and water. *Reactivity of Solids*, 4(1-2):23–40, 1987.
- [151] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, New York, 1985.
- [152] Anton Paar. DHS900 Domed Hot Stage Instruction Handbook, 2001.
- [153] R. Hull. *Properties of Crystalline Silicon*. INSPEC, London, 1999.
- [154] Y. Okada and Y. Tokumaru. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. *Journal of Applied Physics*, 56(2):314–320, 1984.
- [155] W. Pies and A. Weiss. *Key Element: O. Part 1*, volume 7b1 of *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*. Springer, 1975.
- [156] P. T. Sawbridge and N. A. Waterman. On the Thermal Expansion and Crystallography of Cubic (C) and Monoclinic (B) Forms of Gd_2O_3 in the Temperature Range 20 to 900°C. *Journal of Material Sciences*, 3:15–18, 1968.
- [157] V. S. Rudenko and A. G. Boganov. Stoichiometry and phase transitions in rare earth oxides. *Inorganic Materials*, 6:1893, 1970.
- [158] D. Taylor. Thermal Expansion Data: III Sesquioxides, M_2O_3 , with the corundum and the A-, B- and C- M_2O_3 structures. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 83:92–98, 1984.
- [159] S. Stecura and W. J. Campbell. Thermal expansion and phase inversion of rare earth oxides. *US Bureau of Mines Report of Investigations*, (5847), 1961.
- [160] G. W. Beall and W. O. Milligan. Yttrium Carbonate Hydroxide. *Acta Crystallographica*, B32:3143, 1976.
- [161] Y. Xu, S.-H. Ding, W.-J. Feng, G.-P. Zhou, and Y.-G. Liu. Samarium(III) carbonate hydroxide. *Acta Crystallographica*, E62:i147–i149, 2006.
- [162] J. M. Haschke and L. Eyring. Hydrothermal Equilibria and Crystal Growth of Rare Earth Oxides, Hydroxides, Hydroxynitrates, and Hydroxycarbonates. *Inorganic Chemistry*, 10(10):2267–2274, 1971.
- [163] P.V. Klevtsov and L.P. Sheina. Thermal and x-ray studies of rare-earth and yttrium crystal hydroxides. *Inorganic Materials (Engl. Transl.)*, 1:838–842, 1965.

- [164] C. M. Perkins, B. B. Triplett, P. C. McIntyre, K. C. Saraswat, and E. Shero. Thermal stability of polycrystalline silicon electrodes on ZrO_2 gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, 81(8):1417–1419, 2002.
- [165] D. C. Gilmer, R. Hegde, R. Cotton, J. Smith, L. Dip, R. Garcia, V. Dhandapani, D. Triyoso, D. Roan, A. Franke, R. Rai, L. Prabhu, C. Hobbs, J. M. Grant, L. La, S. Samavedam, B. Taylor, H. Tseng, and P. Tobin. Compatibility of silicon gates with hafnium-based gate dielectrics. *Microelectronic Engineering*, 69(2-4):138–144, 2003.
- [166] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer, Berlin, 2nd edition, 1991.
- [167] F. Fillot, B. Chenevier, S. Maîtrejean, M. Audier, P. Chaudouët, B. Bochu, J. P. Sénateur, A. Pisch, T. Mourier, H. Monchoix, B. Guillaumot, and G. Passemard. Investigations of the interface stability in HfO_2 -metal electrodes. *Microelectronic Engineering*, 70(2-4):384–391, 2003.
- [168] R. W. Strayer, W. Mackie, and L. W. Swanson. Work function measurements by the field emission retarding potential method. *Surface Science*, 34(2):225–248, 1973.
- [169] D. E. Eastman. Photoelectric work functions of transition, rare-earth, and noble metals. *Physical Review B*, 2(1):1, 1970.
- [170] S. Guha, V. K. Paruchuri, M. Copel, V. Narayanan, Y. Y. Wang, P. E. Batson, N. A. Bojarczuk, B. Linder, and B. Doris. Examination of flatband and threshold voltage tuning of HfO_2/TiN field effect transistors by dielectric cap layers. *Applied Physics Letters*, 90(9):092902–3, 2007.
- [171] Y.-S. Suh, G. Heuss, and V. Misra. Characteristics of TaSi_xN_y thin films as gate electrodes for dual gate Si-complementary metal-oxide-semiconductor devices. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 22(1):175–179, 2004.
- [172] H. D. B. Gottlob, T. Echtermeyer, M. Schmidt, T. Mollenhauer, J. K. Efavi, T. Wahlbrink, M. C. Lemme, M. Czernohorsky, E. Bugiel, A. Fissel, H. J. Osten, and H. Kurz. 0.86-nm CET Gate Stacks With Epitaxial Gd_2O_3 High- K Dielectrics and FUSI NiSi Metal Electrodes. *Electron Device Letters, IEEE*, 27(10):814–816, 2006.
- [173] J. H. Sim, H. C. Wen, J. P. Lu, and D. L. A. Kwong D. L. Kwong. Dual work function metal gates using full nickel silicidation of doped poly-si. *Electron Device Letters, IEEE*, 24(10):631–633, 2003.
- [174] H. D. B. Gottlob, T. Echtermeyer, T. Mollenhauer, J. K. Efavi, M. Schmidt, T. Wahlbrink, M. C. Lemme, H. Kurz, M. Czernohorsky, E. Bugiel, H. J. Osten, and A. Fissel. CMOS integration of epitaxial Gd_2O_3 high-k gate dielectrics. *Solid-State Electronics*, 50(6):979–985, 2006.
- [175] E. Lipp, M. Eizenberg, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Thermal Stability of Pt/Epitaxial $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ Stacks. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, volume 996, pages H03–08, San Francisco, CA, USA, 2007.

- [176] R. Chau, S. Datta, M. Doczy, B. Doyle, J. Kavalieros, and M. Metz. High- κ /metal-gate stack and its MOSFET characteristics. *Electron Device Letters, IEEE*, 25(6):408–410, 2004.
- [177] W. Schottky. Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik*, 113(5-6):367–414, 1939.
- [178] V. Heine. Theory of Surface States. *Physical Review*, 138(6A):1689–1696, 1965.
- [179] J. Tersoff. Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles. *Physical Review B*, 30(8):4874, 1984.
- [180] W. Mönch. Electronic properties of ideal and interface-modified metal-semiconductor interfaces. In *The 23rd annual conference on physics and chemistry of semiconductor interfaces*, volume 14, pages 2985–2993, La Jolla, California (USA), 1996. AVS.
- [181] A. A. Dakhel. Optical constants of evaporated gadolinium oxide. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 3(6):452–454, 2001.
- [182] L. W. Swanson and L. C. Crouser. Total-Energy Distribution of Field-Emitted Electrons and Single-Plane Work Functions for Tungsten. *Physical Review*, 163(3):622, 1967.
- [183] A. S. Foster, V. B. Sulimov, F. Lopez Gejo, A. L. Shluger, and R. M. Nieminen. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia. *Physical Review B*, 64(22):224108, 2001.
- [184] A. S. Foster, F. Lopez Gejo, A. L. Shluger, and R. M. Nieminen. Vacancy and interstitial defects in hafnia. *Physical Review B*, 65(17):174117, 2002.
- [185] R. Schmiedl, V. Demuth, P. Lahnor, H. Godehardt, Y. Bodschwinn, C. Harder, L. Hammer, H. P. Strunk, M. Schulz, and K. Heinz. Oxygen diffusion through thin Pt films on Si(100). *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 62(3):223–230, 1996.
- [186] E. Lipp, M. Eizenberg, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Effect of oxide structure on the Fermi-level pinning at metal/ Gd_2O_3 interfaces. *Applied Physics Letters*, 93(19):193513–3, 2008.
- [187] X. Zhao and D. Vanderbilt. First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide. *Physical Review B*, 65(23):233106, 2002.
- [188] H. J. Osten, J. Dabrowski, H.-J. Müssig, A. Fissel, and V. Zavodinsky. High-K Dielectrics: The Example of Pr_2O_3 . In *Predictive Simulation of Semiconductor Processing*, volume 72 of *Springers Series in Material Science*, pages 259–293. Springer, Berlin Heidelberg, 2004.
- [189] M. V. Fischetti, D. A. Neumayer, and E. A. Cartier. Effective electron mobility in Si inversion layers in metal-oxide-semiconductor systems with a high-k insulator: The role of remote phonon scattering. *Journal of Applied Physics*, 90(9):4587–4608, 2001.

- [190] J. A. Gupta, D. Landheer, J. P. McCaffrey, and G. I. Sproule. Gadolinium silicate gate dielectric films with sub-1.5 nm equivalent oxide thickness. *Applied Physics Letters*, 78(12):1718–1720, 2001.
- [191] Z. A. Weinberg. On tunneling in metal-oxide-silicon structures. *Journal of Applied Physics*, 53(7):5052, 1982.
- [192] V. A. Gritsenko, K. A. Nasyrov, Yu N. Novikov, A. L. Aseev, S. Y. Yoon, Jo-Won Lee, E. H. Lee, and C. W. Kim. A new low voltage fast SONOS memory with high- k dielectric. *Solid-State Electronics*, 47(10):1651–1656, 2003.
- [193] M. Badylevich, S. Shamuilia, V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, A. Laha, H. J. Osten, and A. Fissel. Investigation of the electronic structure at interfaces of crystalline and amorphous Gd_2O_3 thin layers with silicon substrates of different orientations. *Applied Physics Letters*, 90(25):252101–3, 2007.
- [194] H. D. B. Gottlob, T. J. Echtermeyer, M. Schmidt, T. Mollenhauer, T. Wahlbrink, M. C. Lemme, and H. Kurz. Leakage Current Mechanisms in Epitaxial Gd_2O_3 High- k Gate Dielectrics. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11(3):G12–G14, 2008.
- [195] P. Li and T. M. Lu. Conduction mechanisms in BaTiO_3 thin films. *Physical Review B*, 43(17):14261, 1991.
- [196] T. Hattori, T. Yoshida, T. Shiraishi, K. Takahashi, H. Nohira, S. Joumori, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura, I. Kashiwagi, C. Ohshima, S. Ohmi, and H. Iwai. Composition, chemical structure, and electronic band structure of rare earth oxide/Si(100) interfacial transition layer. *Microelectronic Engineering*, 72(1-4):283–287, 2004.
- [197] G. Lucovsky. Transition from thermally grown gate dielectrics to deposited gate dielectrics for advanced silicon devices: A classification scheme based on bond ionicity. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19(4):1553–1561, 2001.
- [198] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, and J. Sauer. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surface Science Reports*, 62(6):219–270, 2007.
- [199] C. Tang and R. Ramprasad. Oxygen pressure dependence of HfO_2 stoichiometry: An ab initio investigation. *Applied Physics Letters*, 91(2):022904–3, 2007.
- [200] N. A. Chowdhury and D. Misra. Charge Trapping at Deep States in Hf-Silicate Based High- κ Gate Dielectrics. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2):G30–G37, 2007.
- [201] N. L. Cohen, R. E. Paulsen, and M. H. White. Observation and characterization of near-interface oxide traps with C-V techniques. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 42(11):2004–2009, 1995.
- [202] A. N. Nazarov, Y. V. Gomeniuk, Y. Y. Gomeniuk, H. D. B. Gottlob, M. Schmidt, M. C. Lemme, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Charge trapping in ultrathin Gd_2O_3 high- k dielectric. *Microelectronic Engineering*, 84(9-10):1968–1971, 2007.

- [203] B. Raeissi, J. Piscator, O. Engström, S. Hall, O. Bui, M. C. Lemme, H. D. B. Gottlob, P. K. Hurley, K. Cherkaoui, and H.J. Osten. High-k-oxide/silicon interfaces characterized by capacitance frequency spectroscopy. *Solid State Electronics*, 52:1274–1279, 2008.
- [204] E. H. Nicollian and A. Goetzberger. The Si-SiO₂ Interface-Electrical Properties as Determined by the MIS Conductance Technique. *Bell System Technical Journal*, 46:1055, 1967.
- [205] A. Goldenblum, I. Pintilie, M. Buda, A. Popa, M. Lisca, T. Botila, V. Teodorescu, A. Dimoulas, and G. Vellianitis. Electrical properties of as-grown molecular beam epitaxy high-k gate dielectrics deposited on silicon. *Journal of Applied Physics*, 99(6):064105–9, 2006.
- [206] Q.-Q. Sun, Apurba Laha, S.-J. Ding, D. W. Zhang, H. Jörg Osten, and A. Fissel. Effective passivation of slow interface states at the interface of single crystalline Gd₂O₃ and Si(100). *Applied Physics Letters*, 92(15):152908–3, 2008.
- [207] B. Flietner, T. Doll, J. Lechner, M. Leu, and I. Eisele. Reliable hybrid GasFETs for work-function measurements with arbitrary materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 22(2):109–113, 1994.
- [208] E. Cartier, F. R. McFeely, V. Narayanan, P. Jamison, B. P. Linder, M. Copel, V. K. Paruchuri, V. S. Basker, R. Haight, D. Lim, R. Carruthers, T. Shaw, M. Steen, J. Sleight, J. Rubino, H. Deligianni, S. Guha, R. Jammy, and G. Shahidi. Role of oxygen vacancies in V_{FB}/V_t stability of pFET metals on HfO₂. In F. R. McFeely, editor, *VLSI Technology, 2005. Digest of Technical Papers. 2005 Symposium on*, pages 230–231, 2005.
- [209] Q.-Q. Sun, Apurba Laha, S.-J. Ding, D. W. Zhang, H. J. Osten, and A. Fissel. Observation of near interface oxide traps in single crystalline Nd₂O₃ on Si(111) by quasistatic C-V method. *Applied Physics Letters*, 93(8):083509–3, 2008.
- [210] Y. Ota. Silicon molecular beam epitaxy with simultaneous ion implant doping. *Journal of Applied Physics*, 51(2):1102–1110, 1980.
- [211] A. Bousetta, J. A. Van den Berg, R. Valizadeh, D. G. Armour, and P. C. Zalm. Ultra low energy (100-2000 eV) boron implantation into crystalline and silicon-preamorphized silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 55(1-4):565–568, 1991.
- [212] Temescal. Single hearth e-beam evaporator instruction manual, 1990.
- [213] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler. *SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter* (<http://www.srim.org>). Lulu Press, Morrisville, 2008.
- [214] S. Haussühl. *Kristallphysik*. Physik-Verlag, Weinheim, 1983.
- [215] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Berlin, 1928.

Publikationen

- [1] H. J. Osten, E. Bugiel, O. Kirfel, M. Czernohorsky, and A. Fissel. MBE growth and properties of epitaxial metal oxides for high- κ dielectrics. *Journal of Crystal Growth*, 278(1-4):18–24, 2005.
- [2] E. Bugiel, H. J. Osten, A. Fissel, O. Kirfel, and M. Czernohorsky. TEM investigations of epitaxial high-k dielectrics on silicon. In *Microscopy of Semiconducting Materials*, volume 107 of *Springer Proceedings in Physics*, pages 343–346. Springer, Berlin Heidelberg, 2005.
- [3] M. Czernohorsky, E. Bugiel, H. J. Osten, A. Fissel, and O. Kirfel. Impact of oxygen supply during growth on the electrical properties of crystalline Gd_2O_3 thin films on $\text{Si}(001)$. *Applied Physics Letters*, 88(15):152905–3, 2006.
- [4] H. J. Osten, A. Fissel, O. Kirfel, Z. Elassar, E. Bugiel, and M. Czernohorsky. Interface formation during epitaxial growth of binary metal oxides on silicon. In *Defects in High-k Gate Dielectric Stacks*, volume 220 of *NATO Science Series*. Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
- [5] A. Fissel, Z. Elassar, O. Kirfel, E. Bugiel, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Interface formation during molecular beam epitaxial growth of neodymium oxide on silicon. *Journal of Applied Physics*, 99(7):074105–6, 2006.
- [6] A. Fissel, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Characterization of crystalline rare-earth oxide high-k dielectrics grown by molecular beam epitaxy on silicon carbide. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24:2115–2118, 2006.
- [7] H. J. Osten, M. Czernohorsky, E. Bugiel, D. Kuehne, and A. Fissel. Interface Engineering During Epitaxial Growth of High-K Lanthanide Oxides on Silicon. In *MRS Spring Meeting*, volume 917E of *Gate Stack Scaling – Materials Selection, Role of Interfaces, and Reliability Implications*, pages 0917–E10–04, San Francisco, 2006.
- [8] H. D. B. Gottlob, T. Echtermeyer, T. Mollenhauer, J. K. Efavi, M. Schmidt, T. Wahlbrink, M. C. Lemme, H. Kurz, M. Czernohorsky, E. Bugiel, H. J. Osten, and A. Fissel. CMOS integration of epitaxial Gd_2O_3 high-k gate dielectrics. *Solid-State Electronics*, 50(6):979–985, 2006.
- [9] H. D. B. Gottlob, T. Echtermeyer, M. Schmidt, T. Mollenhauer, J. K. Efavi, T. Wahlbrink, M. C. Lemme, M. Czernohorsky, E. Bugiel, A. Fissel, H. J. Osten, and H. Kurz. 0.86-nm CET Gate Stacks With Epitaxial Gd_2O_3 High-K Dielectrics and FUSI NiSi Metal Electrodes. *Electron Device Letters, IEEE*, 27(10):814–816, 2006.

- [10] H. D. B. Gottlob, T. Echtermeyer, T. Mollenhauer, M. Schmidt, J.K. Evaki, T. Wahlbrink, M.C. Lemme, H. Kurz, R. Endres, Y. Stefanov, U. Schwalke, M. Czernohorsky, E. Bugiel, A. Fissel, and H.J. Osten. Approaches to CMOS integration of epitaxial gadolinium oxide high-K dielectrics. pages 150–153. IEEE, 2006.
- [11] A. Fissel, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Growth and characterization of crystalline gadolinium oxide on silicon carbide for high-K application. *Superlattices and Microstructures*, 40(4-6):551–556, 2006.
- [12] H. J. Osten, E. Bugiel, M. Czernohorsky, Z. Elassar, O. Kirfel, and A. Fissel. Molecular beam epitaxy of rare-earth oxides. In M. Fanciulli and G. Scarese, editors, *Rare earth oxide thin Films: growth, characterization, and application*, volume 106 of *Topics in Applied Physics*, pages 101–114. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [13] A. Fissel, M. Czernohorsky, R. Dargis, and H. J. Osten. Growth and Properties of Gadolinium Oxide Dielectric Layers on Silicon Carbide for High-K Application. *Material Science Forum*, 556-557:655 to 658, 2007.
- [14] H. J. Osten, D. Kühne, A. Laha, M. Czernohorsky, E. Bugiel, and A. Fissel. Integration of functional epitaxial oxides into silicon: From high- k application to nanostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 25(3):1039–1043, 2007.
- [15] H. J. Osten, M. Czernohorsky, R. Dargis, A. Laha, D. Kuhne, E. Bugiel, and A. Fissel. Integration of functional epitaxial oxides into silicon: from high- k application to nanostructures. *Microelectronic Engineering*, 84(9-10):2222–2225, 2007.
- [16] E. Lipp, M. Eizenberg, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Thermal Stability of Pt/Epitaxial Gd₂O₃/Si Stacks. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, volume 996, pages H03–08, San Francisco, CA, USA, 2007.
- [17] A. N. Nazarov, Y. V. Gomeniuk, Y. Y. Gomeniuk, H. D. B. Gottlob, M. Schmidt, M. C. Lemme, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Charge trapping in ultrathin Gd₂O₃ high- k dielectric. *Microelectronic Engineering*, 84(9-10):1968–1971, 2007.
- [18] M. Czernohorsky, D. Tetzlaff, E. Bugiel, R. Dargis, H. J. Osten, H. D. B. Gottlob, M. Schmidt, M. C. Lemme, and H. Kurz. Stability of Crystalline Gd₂O₃ Thin Films on Silicon during Rapid Thermal Annealing. *Semiconductor Science and Technology*, 23:035010–035014, 2008.
- [19] A. Fissel, D. Kühne, E. Bugiel, A. Laha, M. Czernohorsky, R. Dargis, and H. J. Osten. Silicon in functional epitaxial oxides: A new group of nanostructures. *Microelectronics Journal*, 39:512–517, 2008.
- [20] H. J. Osten, A. Laha, M. Czernohorsky, E. Bugiel, R. Dargis, and A. Fissel. Introducing crystalline rare-earth oxides into Si technologies. *physica status solidi (a)*, 205:695–707, 2008.
- [21] E. Lipp, M. Eizenberg, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Effect of oxide structure on the Fermi-level pinning at metal/Gd₂O₃ interfaces. *Applied Physics Letters*, 93(19):193513–3, 2008.

Konferenzbeiträge

- [1] H. J. Osten, E. Bugiel, O. Kirfel, M. Czernohorsky, and A. Fissel. Growth and properties of epitaxial metal oxides for high-K dielectrics. In *International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE 2004)*, Edinburgh (UK), August 2004.
- [2] M. Czernohorsky, O. Kirfel, Z. Elassar, E. Bugiel, A. Fissel, and H. J. Osten. Interface Transitions during MBE Growth of Epitaxial Neodymium Oxide. In *13th EURO-MBE*, Grindelwald (Switzerland), March 2005.
- [3] E. Bugiel, H.J. Osten, A. Fissel, O. Kirfel, and M. Czernohorsky. TEM Investigations of Epitaxial High-k Dielectrics on Silicon. In *Microscopy of Semiconducting Materials XIV Konferenz*, University Oxford (UK), April 2005.
- [4] A. Fissel, O. Kirfel, Z. Elassar, E. Bugiel, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Interface formation during epitaxial growth of Neodymium Oxide on Si(001). In *ECS Meeting 2005*, Montreal (Canada), May 2005.
- [5] H. D. B. Gottlob, T. Echtermeyer, T. Mollenhauer, J. Efavi, M. Schmidt, T. Wahlbrink, M. C. Lemme, H. Kurz, M. Czernohorsky, E. Bugiel, H. J. Osten, O. Kirfel, and A. Fissel. Crystalline Gd₂O₃ High-K Gate Dielectrics with TiN Capped Fully Silicided (FUSI) NiSi Electrodes. In *36th IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference (SISC)*, Arlington, VA (USA), December 2005.
- [6] M. Czernohorsky, A. Fissel, and H. J. Osten. Characterization of crystalline rare-earth oxide high-k dielectrics grown by molecular beam epitaxy on silicon carbide. In *33rd Conference on the Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces (PCSI)*, Cocoa Beach, FL (USA), January 2006.
- [7] H.J. Osten, M. Czernohorsky, E. Bugiel, D. Kuehne, and A. Fissel. Interface Engineering During Epitaxial Growth of High-K Lanthanide Oxides on Silicon. In *MRS Spring Meeting*, San Francisco, CA (USA), April 2006.
- [8] A. Fissel, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Properties of crystalline rare-earth oxide high-k dielectrics grown by molecular beam epitaxy on silicon carbide. In *E-MRS Spring Meeting*, Nice (France), May 2006.
- [9] H. J. Osten, E. Bugiel, M. Czernohorsky, R. Dargis, D. Kühne, A. Laha, and A. Fissel. MBE Growth and Properties of Crystalline Oxide/Silicon/Oxide Nanostructures. In *ESF Exploratory Workshop*, Como (Italy), September 2006.
- [10] H. D. B. Gottlob, T. Echtermeyer, T. Mollenhauer, M. Schmidt, J. K. Efavi, T. Wahlbrink, M. C. Lemme, H. Kurz, R. Endres, Y. Stefanov, U. Schwalke, M. Czernohorsky, E. Bugiel, A. Fissel, and H. J. Osten. Approaches to CMOS integration of epitaxial

- gadolinium oxide high- K dielectrics. In *36th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC 2006)*, Montreux (Switzerland), September 2006.
- [11] A. Fissel, M. Czernohorsky, R. Dargis, and H. J. Osten. Growth and Properties of Crystalline Gadolinium Oxide Dielectric Layers On Silicon Carbide for High- K Application. In *6th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM 2006)*, Newcastle upon Tyne (UK), September 2006.
- [12] M. Czernohorsky, A. Fissel, R. Dargis, E. Bugiel, and H. J. Osten. Wachstum von kristallinem Gadoliniumoxid auf Silicium. In *Deutscher MBE Workshop*, Hamburg, September 2006.
- [13] H. J. Osten, D. Kühne, A. Laha, M. Czernohorsky, E. Bugiel, and A. Fissel. Integration of functional epitaxial oxides into silicon: From high- K application to nanostructures. In *24th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy*, Durham, NC (USA), October 2006.
- [14] H. J. Osten, D. Kühne, A. Laha, R. Dargis, M. Czernohorsky, E. Bugiel, and A. Fissel. Integration of Functional Epitaxial Oxides into Silicon: From High- K Application to Nanostructures. In *Jahrestagung der Deutsche Physikalischen Gesellschaft*, Regensburg, March 2007.
- [15] E. Lipp, M. Eizenberg, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Thermal Stability of Pt/Epitaxial Gd_2O_3 / Si Stacks. In *MRS Spring Meeting (Symposium H)*, San Francisco, CA (USA), April 2007.
- [16] A. Fissel, D. Kühne, E. Bugiel, A. Laha, M. Czernohorsky, R. Dargis, and H. J. Osten. Silicon in functional epitaxial oxides: A new group of nanostructures. In *6th International Conference on Low Dimensional Structures and Devices (LDSD)*, San Andres (Colombia), April 2007.
- [17] H. J. Osten, M. Czernohorsky, R. Dargis, A. Laha, D. Kühne, E. Bugiel, and A. Fissel. Integration of functional epitaxial oxides into silicon: From high- k application to nanostructures. In *15th Conference on Insulating Films on Semiconductors (INFOS)*, Athens (Greece), June 2007.
- [18] A. N. Nazarov, Y. V. Gomeniuk, Y. Y. Gomeniuk, H. D. B. Gottlob, M. Schmidt, M. C. Lemme, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. Charge trapping in ultrathin Gd_2O_3 high- k dielectric. In *15th Conference on Insulating Films on Semiconductors (INFOS)*, Athens (Greece), June 2007.
- [19] T. Wietler, A. Laha, E. Bugiel, M. Czernohorsky, R. Dargis, A. Fissel, and H.J. Osten. Epitaxial growth of Gd_2O_3 on Ge films grown by surfactant-mediated epitaxy on Si(001) substrates. In *4th International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM 2008)*, Taiwan, May 2008.
- [20] M. C. Lemme, H. D. B. Gottlob, T. J. Echtermeyer, H. Kurz, R. Endres, U. Schwalke, M. Czernohorsky, and H. J. Osten. CMOS Integration of Epitaxial Gd_2O_3 . In *5th Workshop on Dielectrics in Microelectronics (WoDiM)*, Bad Saarow, June 2008.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich bei der Bearbeitung des Themas unterstützt und somit direkt oder indirekt zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. H. Jörg Osten für die Übertragung des äußerst interessanten Themas, für das entgegengebrachte Vertrauen und die jederzeit schnelle und unkomplizierte Unterstützung auch über das Promotionsthema hinaus.

Prof. Dr. Herbert Pfnür danke ich für die Übernahme des Korreferats und Prof. Dr. Wolfgang Mathis für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein besonderer Dank gilt auch meinen Kollegen am Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik und am Laboratorium für Informationstechnologie der Leibniz Universität Hannover für die angenehme Arbeitsatmosphäre und für manch angeregte Diskussion, vor allem Tobias Wietler, Prof. Dr. Andreas Fissel und Dr. Apurba Laha. Für die Unterstützung bei der Prozessierung der Proben danke ich Dr. Olaf Kirfel, Dr. Rytis Dargis und Oliver Kerker, außerdem Dominik Schwendt für die Durchführung einiger später XRD-Messungen. Desweiteren danke ich allen Studienarbeitern und Diplomanden für eine Reihe von ergänzenden Arbeiten. Bei Dr. Eberhard Bugiel bedanke ich mich für die Einblicke in die Geheimnisse der Elektronenmikroskopie und die zahlreichen TEM-Abbildungen, die in dieser Arbeit Verwendung fanden.

Meine Dankbarkeit geht auch an das nichtwissenschaftliche Personal in den LfI-Support-Bereichen, den Werkstätten und der Probenvorbereitung, vor allem an Guido Glowatzki und Hartmut „Habbu“ Schwarz.

Den Partnern in den BMBF-Projekten KrisMOS und MegaEpos danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit, besonders den Kollegen der AMO GmbH in Aachen für den FUSI-NiSi-Prozess und Prof. Dr. Udo Schwalke, TU Darmstadt, für seine Bereitschaft, in der Prüfungskommission mitzuwirken. Außerdem danke ich Eran Lipp, Technion (Israel), thanks for the extensive email discussions, the Matlab code, and your friendship.

Ein herzlicher Dank geht auch an meine Familie, meine Frau Livia und meinen Sohn Laurin. Ohne ihr Verständnis, ihre Geduld und Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Lebenslauf

Name	Malte Czernohorsky
Geburtsdatum	28.09.1977
Geburtsort	Freiberg/Sa.
1984 - 1986	Oberschule Karl Liebknecht in Freiberg
1986 - 1992	Oberschule W. I. Lenin in Freiberg (R-Klasse)
1992 - 1996	Rüleingymnasium in Freiberg
1996	Abitur
11/1996 - 08/1997	Grundwehrdienst
10/1997 - 02/2003	Technische Universität Bergakademie Freiberg, Studium Angewandte Naturwissenschaft, Vertiefung Stoffe der Mikroelektronik
05/2003 - 12/2007	Leibniz Universität Hannover, Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik
ab 03/2008	Fraunhofer-Center Nanoelektronische Technologien in Dresden