

**Elektrische und strukturelle
Eigenschaften von Ge-Nanoclustern in
SiO₂ - Evaluation des
Anwendungspotentials für
nichtflüchtige Speicher**

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informatik der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Robby Peibst

geboren am 13.12.1979 in Werdau

2011

Referent Prof. Dr. K. R. Hofmann
Koreferent Prof. Dr. H. Pfnür
Tag der Promotion 19.11.2010

Kurzfassung

Die Substitution des zusammenhängenden Floating-Gates konventioneller Flash-Speicher durch diskrete Ge-Nanocluster (NC) verspricht viele Vorteile, insbesondere lange Löcherspeicherzeiten auch für sehr geringe Tunneloxiddicken. Dies würde einen Betrieb der Bauelemente auf der Basis des direkten Tunnelns ermöglichen, wodurch die heutigen Bauelementen auftretenden Degradationseffekte vermieden werden könnten. In der vorliegenden Arbeit wurde diese theoretische Vorhersage experimentell überprüft. Dazu wurde eine neuartige, auf PECVD basierende Methode zur Herstellung von in SiO_2 eingebetteten Ge-Nanoclustern entwickelt, welche eine exakte Definition der vertikalen Clusterposition ermöglicht, die Generation zusätzlicher Traps minimiert und aufgrund der CMOS-Kompatibilität des Temperaturbudgets in einen Standardbauelementeprozess integriert werden konnte. Nach umfangreichen strukturellen Untersuchungen konnten die treibenden Mechanismen der Selbstorganisationsprozesse während der Clusterformierung aufgeklärt und, darauf aufbauend, die strukturellen Clusterparameter optimiert werden. Für die elektrische Charakterisierung wurden eigene Messmethoden und Modelle zur Interpretation der Ergebnisse entwickelt. Es konnte gezeigt werden, dass das reale Ge-NC: SiO_2 /Si-System stark von den idealen Vorstellungen abweicht. Im besonderen werden die Ladungsträger überwiegend nicht in quantisierten Zuständen im Leitungsband bzw. im Valenzband der Cluster, sondern vielmehr in Trapzuständen in der Bandlücke der Ge-NC gespeichert. Auch die Trapdichten im Tunneloxid bzw. an der Tunneloxid/Substrat-Grenzfläche werden durch die Clusterherstellung erhöht, allerdings nur um ca. eine Größenordnung. Die theoretische Vorhersage langer Löcherspeicherzeiten wurde experimentell widerlegt. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist ein Elektronentunnelstrom aus dem Substrat in die Cluster während der Löcherspeicherung, der die positive Clusterladung kompensiert. Da dieser, in allen bisherigen Arbeiten nicht berücksichtigte Effekt auch im idealen Ge-NC: SiO_2 /Si-System auftreten sollte, können auch mit Ge-Nanoclustern prinzipiell keine nichtflüchtigen Speicher auf Basis direkten Tunnelns realisiert werden. Ein weiteres, im Rahmen dieser Arbeit entstandenes Konzept ist die Methode der „Templated self-organization“, mit der sich Fluktuationen der strukturellen Clusterparameter minimieren lassen. Diese Methode zur Erzeugung von Clustern mit definierter Größe an definierten vertikalen und lateralen Positionen verspricht ein weit über die Nanoclusterspeicher hinausgehendes Anwendungspotential.

Schlagwörter

Nichtflüchtige Speicher, Nanocluster, Germanium

Abstract

Among various potential advantages of Ge nanocrystal (NC) based memories, as compared to conventional flash or to Si-NC based memories, the theoretical prediction of extremely long hole retention times for very thin tunnel oxides is the most important one. This would enable a device operation in the direct tunneling regime, and thus would avoid degradation effects which occurs in conventional devices.

In this work, this prediction was evaluated experimentally. A new method for the preparation of Ge-NCs embedded in a SiO₂ matrix was developed. This method allows an exact definition of the vertical NC position. Furthermore, it minimizes the generation of additional traps, and it was successfully integrated into a standard device process by making use of the CMOS compatibility of its temperature budget. By extensive structural investigations, the driving mechanisms of the self-organization processes of the nanocrystal formation were identified. Based on this results, the structural NC parameters were optimized. For electrical characterization, new measurement methods had been developed. For the interpretation of the results, a self-developed quantum mechanical model had been used. It was shown that the real Ge-NC:SiO₂/Si-system significantly differs from the ideal picture. In particular, the charge carriers were obviously not stored in confined states in the conduction or valence band of the Ge-NCs, but rather in trap states energetically located in the band gap of the NCs. The volume trap density in the tunnel oxide, as well as the Si/SiO₂ interface trap density, was found to be increased due to the NC preparation by only one order of magnitude. Nevertheless, the theoretically predicted long hole retention times could not be confirmed. In the real device, they seem to be limited by an electron current from the substrate into the NCs, an effect disregarded in all previous works. This effect would also occur in an otherwise ideal Ge-NC:SiO₂/Si-system, i.e., it prevents non-volatile memory applications of the Ge-NCs in the direct tunneling regime.

In this work, the concept of „Templated self-organization“ was developed. This method minimizes the fluctuations of the structural NC parameters, i.e., it enables the generation of equal sized NCs with defined vertical and lateral positions. Its potential fields of application are not restricted to nanocrystal memories.

Keywords

Non-volatile memory, nanocrystal, Germanium

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeiner Rahmen der Arbeit	3
1.1. Motivation	3
1.1.1. Der konventionelle EEPROM-Speicher und seine Grenzen	6
1.2. Das Nanoclusterkonzept	9
1.2.1. Alternative Konzepte zum Vergleich	11
1.3. Ge-Nanocluster in SiO ₂	13
1.3.1. Stand der Forschung	18
1.3.2. Vergleich der verschiedenen Herstellungsmethoden	22
1.4. Offene Fragen und Zielsetzung der Arbeit	27
2. Experimentelles	30
2.1. Probenherstellung	30
2.1.1. Herstellung von im Gateoxid eingebetteten Ge-Nanoclustern	30
2.1.2. Integration der Clusterpreparation in den Bauelemente- Herstellungsprozess	42
2.2. Strukturelle Charakterisierungsmethoden	47
2.2.1. Transmissions-Elektronenmikroskopie	47
2.2.2. Raster-Elektronenmikroskopie	48
2.3. Elektrische Charakterisierungsmethoden	49
2.3.1. Grosssignalmessungen zur Untersuchung der Be- und Entlade- prozesse	49
2.3.2. Kleinsignalmessungen zur Bestimmung des Speicherortes der Ladungsträger	54
2.3.3. Charge-Pumping-Messungen zur Profilierung der Volumentrapp- dichte im Tunneloxid	58
2.3.4. Leitwertmethode zur Charakterisierung der Si/SiO ₂ -Grenzfläche	63
3. Theoretisches	66
3.1. Modellierungsansätze für die Be- und Entladung der Nanocluster	66
3.1.1. Allgemeine, idealisierte quantenmechanische Beschreibung	66
3.1.2. Kinetische quantenmechanische Modellierung	70
3.1.3. Weitere, aus der Literatur bekannte Modellierungsansätze	72
3.2. Eigene Kleinsignalentwicklung unter Berücksichtigung von Trappzuständen in den Clustern	75
3.2.1. Abschätzung der Dichte der quantisierten Clusterzustände	81

4. Ergebnisse	85
4.1. Strukturelle Untersuchungen	85
4.1.1. Aufklärung der Mechanismen der Clusterformierung	85
4.1.2. Minimierung der Fluktuationen der strukturellen Parameter - „Templated self-organization“	109
4.2. Elektrische Charakterisierung	114
4.2.1. Funktionstest / Parameterextraktion / Prinzipieller Nachweis der Modulierbarkeit der Clusterladung	114
4.2.2. Charakterisierung der Trapdichte im Tunneloxid	120
4.2.3. Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte zwischen Tunnel- oxid und Substrat	124
4.2.4. Bestimmung des Speicherortes der Ladungsträger	127
4.2.5. Vergleich der Be- und Entladecharakteristiken von Elektronen und Löchern	140
5. Zusammenfassung und Ausblick	156
A. Vertikal angeordnete Cluster auf Basis der „Templated self-organization“	160
B. Photolumineszenzuntersuchungen an den Ge-Nanoclustern	165
C. Herleitung des thermodynamischen Modells der Clusterformierung	167
D. Modellierung des MOS-Systems	170
Verzeichnis der verwendeten Symbole	177
Abkürzungsverzeichnis	184
Abbildungsverzeichnis	185
Tabellenverzeichnis	187
Literaturverzeichnis	188
Publikationsliste	206
Lebenslauf	207
Danksagung	208

1. Allgemeiner Rahmen der Arbeit

1.1. Motivation

Die Verkleinerung von mikroelektronischen Bauelementen entsprechend des „Moore’schen Gesetzes“¹ ist mehr als eine reine Marktstrategie der Halbleiterindustrie zur Sicherung stetigen Wachstums. Diese Skalierung ermöglicht die Realisierung immer leistungsfähigerer und schnellerer Mikroprozessoren sowie höherer Speicherdichten. Sie ist somit die Grundlage für die Weiterentwicklung der elektronischen Datenverarbeitung und Kommunikationsmedien, die inzwischen alle Bereiche unserer modernen Gesellschaft durchdrungen und teilweise stark verändert haben: industrielle Prozesse in ihrer heutigen Form und wissenschaftlicher Fortschritt sind z.B. ohne leistungsstarke Datenverarbeitung nicht mehr denkbar. Selbst die Gestaltung unseres Zusammenlebens, d.h. die Pflege unserer sozialen Kontakte und unsere politische Meinungsbildung erfolgt immer stärker über elektronische Kommunikationsmedien. Eine aktuelle Entwicklung ist die zunehmende Bedeutung von mobilen Applikationen. Hierbei wird in sehr kompakten Systemen eine große Menge an Daten abgerufen, verarbeitet und generiert. Dies impliziert einen steigenden Bedarf an nichtflüchtigen Speichern mit hoher Speicherdichte. Es ist daher das im Rahmen der International Technology Roadmap for Semiconductors (*ITRS*) erklärte Ziel der Halbleiterindustrie [2], mittelfristig an dem „Moore’schen Gesetz“ festzuhalten und die Miniaturisierung der Bauelemente weiter voran zu treiben („more Moore“ innerhalb der „short-term“-Prognose der *ITRS* bis 2015). Langfristig werden, wenn die physikalische Ausdehnung der Bauelemente nur noch wenige Atome beträgt, physikalische und ökonomische Grenzen eine weitere Skalierung verhindern, und eine Diversifikation der Bauelemente wird in den Mittelpunkt der Forschungsaktivitäten rücken („more than Moore“ entsprechend der „long-term“-Prognose der *ITRS* ab 2016).

Jedoch implizieren bereits die heute erreichten Strukturgrößen von wenigen 10 nm (Abb. 1.1) fundamentale Herausforderungen bei einer weiteren Verkleinerung der Bauelemente, nicht nur bezüglich der Herstellung dieser Strukturen, sondern auch bzgl. der Gewährleistung der korrekten Bauelementefunktion. Dazu sind entweder neue Materialien, eine Modifikation der Bauelementestruktur, neue Bauelementekonzepte oder eine Kombination dieser Ansätze nötig.

¹Das „Moore’sche Gesetz“ beschreibt eine Beobachtung von Gordon Moore aus dem Jahr 1965 [1], wonach sich die Komplexität integrierter Schaltkreise mit minimalen Komponentenkosten ca. alle zwei Jahre verdoppelt. Die koordinierte Entwicklungsarbeit der Halbleiter- und ihrer Zulieferindustrie [2] sorgte dafür, dass das „Moore’sche Gesetz“ bis heute eine selbsterfüllende Prophezeiung blieb.

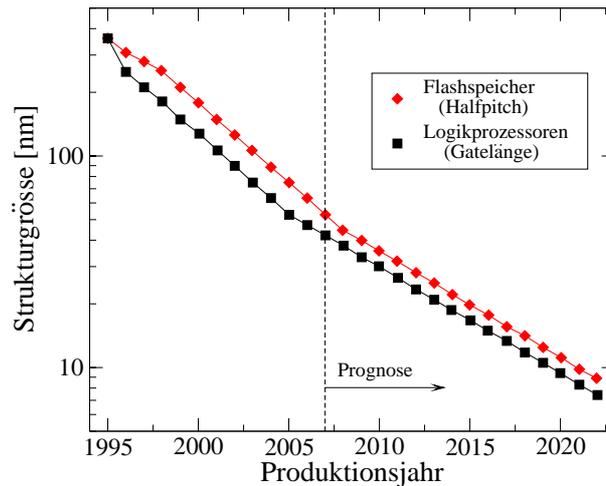


Abbildung 1.1: Zeitliche Entwicklung der minimalen Strukturgrößen von Logiktransistoren und Flashspeichern in Produktion. Die Daten wurden der 2007er Edition der ITRS [2] entnommen, d.h. alle Datenpunkte nach dem Jahr 2007 stellen Prognosen dar.

Diese allgemeine Entwicklung betrifft sowohl MOS-Transistoren für Logikanwendungen, als auch Speicherelemente. So wird z.B. schon bei den MOS-Transistoren in heute kommerziell erhältlichen Prozessoren [3] dem aus der Verringerung der Gateoxiddicke resultierenden Tunnelleckströmen durch die Verwendung von „high- k “-Dielektrika entgegengewirkt, deren physikalische Schichtdicke größer ist als die eines SiO_2 -Gateoxids mit gleicher Oxidkapazität. Der Übergang von planaren Bauelementstrukturen hin zu „Triple-Gate-“ bzw. „FINFETs“ [4] und in letzter Konsequenz zu Nanodrahttransistoren [5] soll ein gutes Abschaltverhalten auch bei extrem kurzen Gatelängen bewirken. Bei den nichtflüchtigen Speichern auf Basis des EEPROM-Konzeptes (siehe Abschnitt 1.1.1) ist die Verringerung der Zuverlässigkeit der Speicherelemente das Hauptproblem bei einer weiteren Skalierung. Der Grund dafür ist eine starke Zunahme der Wahrscheinlichkeit einer Entladung der Speicherzellen über Oxidtraps, wenn eine wichtige strukturelle Größe, die Tunneloxiddicke, auf Werte unterhalb von 8 nm reduziert wird (siehe Abschnitt 1.1.1).

Die Untersuchung eines möglichen Konzeptes zur Erhöhung der Zuverlässigkeit von nichtflüchtigen Speichern mit Tunneloxiddicken < 8 nm stellt den Hintergrund der vorliegenden Arbeit dar. Dieser Ansatz kombiniert eine Modifikation der im Abschnitt 1.1.1 beschriebenen konventionellen Speicherelementestruktur, d.h. die Aufteilung des zusammenhängenden Floating-Gates in diskrete Nanocluster, mit der Verwendung eines neuen Nanoclustermaterials (Germanium anstatt Silizium). Die Grundidee dieses Nanoclusterkonzeptes sowie die durch die Verwendung von Ge erhofften Vorteile ge-

genüber Si-Nanoclustern sind in Abschnitt 1.2 und in Abschnitt 1.3 beschrieben.

In SiO₂ eingebettete Ge-Nanocluster (Ge-NC) haben jedoch nicht nur Potential für Anwendungen in nichtflüchtigen elektrischen Speichern, sondern möglicherweise auch für optoelektronische [6, 7] und photovoltaische [8, 9] Applikationen. Die im nahen Infrarotbereich liegenden, über die Größe der Nanocluster durchstimmbaren Band-zu-Band-Übergänge in den Ge-Nanoclustern sind für diese Anwendungen interessant. Viele der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse, insbesondere bzgl. den treibenden Mechanismen der Selbstorganisationsprozesse während der Formierung der Nanocluster und bzgl. den Eigenschaften der Ge-NC/SiO₂-Matrix-Grenzfläche, sind grundlagenphysikalischer Natur und könnten somit auf diese Anwendungsfelder übertragen werden.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Der Stand der Forschung auf dem Gebiet der Ge-NC-Speicher ist in Abschnitt 1.3 dargelegt. Die noch offenen Fragen und die sich daraus ergebende Zielsetzung der Arbeit sind in Abschnitt 1.4 definiert. Die im Rahmen der Arbeit entwickelte neuartige Herstellungsmethode, welche gegenüber den in der Literatur beschriebenen Verfahren wesentliche Vorteile bietet (siehe Abschnitt 1.3.2), und deren Integration in einen Standard-Bauelementeprozess ist in Abschnitt 2.1.1 beschrieben. Die Untersuchungen der strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Ge-NC stellen den wissenschaftlichen Schwerpunkt der Arbeit dar. Die in Abschnitt 4.1.1 dargelegten experimentellen Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen wurden im Rahmen eines selbstentwickelten thermodynamischen Modells interpretiert. Für die elektrische Charakterisierung wurden neuartige Messmethoden entwickelt, die in Abschnitt 2.3 erläutert werden. Zur Interpretation der elektrischen Messergebnisse wurden eigene Modellierungsansätze entwickelt, die in Abschnitt 3.2, im Kontext zu den bereits aus der Literatur bekannten Ansätzen, beschrieben sind. In Abschnitt 4.2 sind die experimentellen Ergebnisse der elektrischen Untersuchungen dargestellt und anhand eines Vergleiches zu den theoretischen Erwartungen diskutiert. Die Ergebnisse der Arbeit sind in Abschnitt 5 zusammengefasst. In Anhang finden sich Details zu längeren Herleitungen und Ergebnisse von Experimenten, die (noch) nicht erfolgreich waren, jedoch wertvolle Hinweise für weiterführende Untersuchungen liefern könnten.

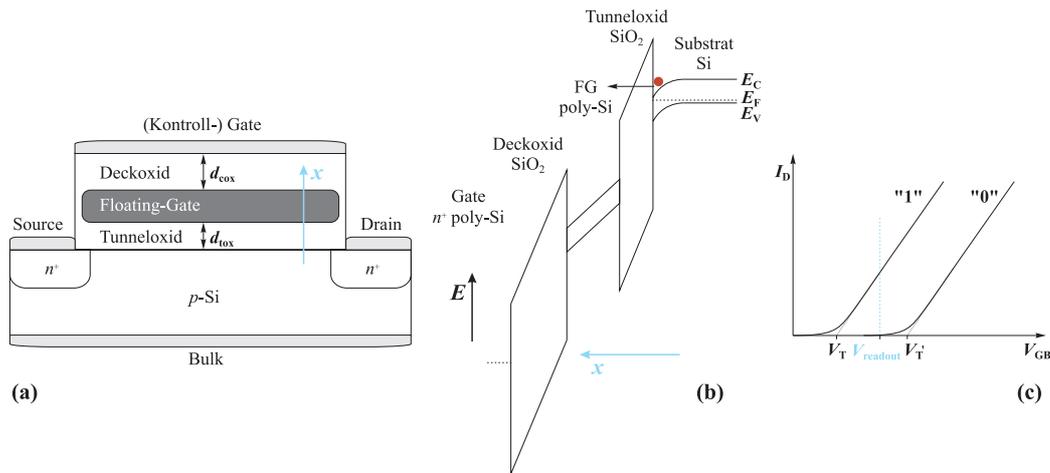


Abbildung 1.2: Aufbau und Funktionsweise eines konventionellen EEPROM-Speichers. (a) Vereinfachter schematischer Aufbau eines Floating-Gate-Elementes. (b) Energiebanddiagramm entlang der in (a) eingezeichneten Linie während der Beladung des Floating-Gates mit Elektronen auf Basis des Fowler-Nordheim-Tunnels ($V_{GB} \gg 0 \text{ V}$). (c) Transferkennlinie eines beladenen und eines unbeladenen Speicherelementes. Eingezeichnet ist ebenfalls die Spannung V_{readout} , bei der das Auslesen des Speicherzustandes erfolgt.

1.1.1. Der konventionelle EEPROM-Speicher und seine Grenzen

Ein wichtiges mikroelektronisches Bauelement sind Speicher. Speicherelemente lassen sich klassifizieren in flüchtige Speicher und nichtflüchtige Speicher, wobei nichtflüchtige Speicher im Gegensatz zu den flüchtigen Speichern die Information auch ohne anliegende Betriebsspannung halten. Aufgrund dieser Eigenschaft eignen sich nichtflüchtige Speicher u.a. für mobile Applikationen.

Nichtflüchtige Speicher durchliefen in der Vergangenheit eine Evolution vom *Read-Only-Memory* (ROM), bei dem die Speicherinformation herstellungsbedingt vorgegeben und unveränderlich war, zum *Erasable Programmable Read Only Memory* (EPROM) [10], dessen Speicherzellen aus Floating-Gate-Elementen bestehen [Abb. 1.2(a)]. Ein Floating-Gate-Element, welches auch die Basis des weiter unten beschriebenen EEPROM und Flashspeichers bildet, ist ein *n*-MOSFET, in dessen Gateoxid eine elektrisch leitende Schicht aus polykristallinen Silizium eingebettet ist. Diese Schicht ist gegenüber dem Substrat durch das Tunneloxid mit der Dicke d_{tox} und gegenüber dem Control-Gate durch das Deckoxid mit der Dicke d_{cox} isoliert. Diese Schicht hat daher kein festes Bezugspotential und wird als Floating Gate (FG) bezeichnet. Den Speicherzustand („0“ oder „1“) stellt die auf dem Floating Gate gespeicherte Ladung

Q_{FG} dar. Diese bewirkt eine Schwellspannungsverschiebung um $\Delta V_{\text{T}} = -Q_{\text{FG}}/C_{\text{cox}}$ gegenüber dem unbeladenen Zustand [Abb. 1.2(c)]. C_{cox} bezeichnet die Kapazität zwischen dem FG und dem Controlgate. Das Auslesen des Speicherzustandes erfolgt bei einer Spannung $V_{\text{GB}} \equiv V_{\text{readout}}$ mit $V_{\text{T}} < V_{\text{readout}} < V'_{\text{T}}$, bei der nur im unbeladenen Fall ein signifikanter Drainstrom I_{D} fließt. Das Schreiben der Information, d.h. die Beladung des Floating-Gates, erfolgt innerhalb der EPROM-Technologie durch die Injektion heißer Elektronen (CHE) [11]. Der Vorteil dieser Technologie besteht darin, dass zur Speicherung eines Bits jeweils nur ein Transistor benötigt wird und somit hohe Speicherdichten realisiert werden können. Der Nachteil dieser Technologie ist das Löschrinzip, welches auf einer ca. 20-minütigen Bestrahlung mit UV-Licht basiert. Dies impliziert die Notwendigkeit einer externen Strahlungsquelle, und das Löschen einer einzelnen Zelle ist nicht möglich. Vielmehr muss jeweils der gesamte Speicher gelöscht und anschließend neu beschrieben werden. Eine Weiterentwicklung war daher die Einführung von *Electrically Erasable Programmable Read Only Memories* (EEPROMs) [12, 13], die sowohl elektrisch beschrieben, als auch elektrisch gelöscht werden können. Harari *et al.* [13] schlug erstmals vor, sowohl das Schreiben als auch das Löschen der Zellen auf Basis des Fowler-Nordheim-Tunnelns [14] zu realisieren. Während des Schreibvorgangs, der anhand des Banddiagrammes in Abb. 1.2(b) dargestellt ist, wird an das Gate eine hohe Spannung $>10\text{ V}$ angelegt. Dadurch verformen sich die Bänder so stark, dass das extrapolierte Quasiferminiveau des Substrates das Leitungsband des Tunneloxides schneidet. Elektronen aus dem Kanal können diese dreiecksförmige Barriere durchtunneln und auf das Floating-Gate gelangen. Wird danach die Gatespannung abgeschaltet, stellt das Tunneloxid eine trapezförmig Barriere dar, welche die Elektronen aus dem Floating-Gate direkt durchtunneln müssten, um zurück ins Substrat zu gelangen. Dies ist für die üblicherweise verwendeten Tunneloxiddicken von 8 nm sehr unwahrscheinlich, so dass sich lange Speicherzeiten von >10 Jahren erreichen lassen. Der Löschrvorgang erfolgt durch Fowler-Nordheim-Tunneln vom Floating-Gate ins Substrat bei Anlegen einer hohen negativen Gatespannung. Neben dem Vorteil, dass das Löschen „im System“ erfolgen kann, bietet die EEPROM-Technologie die Möglichkeit, zum Schreiben und Löschen auf einzelne Bits zugreifen zu können. Der Nachteil dieser Technologie besteht darin, dass aufgrund der Symmetrie des Fowler-Nordheim-Tunnelmechanismus jeweils ein zusätzlicher Auswahltransistor pro Speicherelement notwendig ist, um ein unbeabsichtigtes Löschen oder Beschreiben von Nachbarzellen im Speicherarray zu vermeiden [10]. Somit können nur geringere Speicherdichten realisiert werden. Dies war ein wichtiger Grund für die Entwicklung der modernen *Flash*-Speicher. Flash-Speicher sind EEPROMs, bei denen der Schreibprozess auf der Injektion heißer Elektronen

(analog zum EPROM), der Löschvorgang jedoch auf Fowler-Nordheim-Tunneln beruht (analog zum EEPROM). Bei der Anordnung dieser Speicherelemente in einem Speicherarray (NOR- oder NAND-Architektur) sind keine zusätzlichen Auswahltransistoren notwendig.

Moderne Weiterentwicklungen der Flash-Speicher sind Multilevelspeicher [15]. Hierbei wird der lineare Zusammenhang zwischen der Ladungsmenge auf dem Floating-Gate, der entsprechenden Schwellspannungsverschiebung und dem bei V_{readout} gemessenen Drainstrom ausgenutzt. Mit einer entsprechenden Auswerteelektronik kann zwischen m verschiedenen Ladungsmengen Q_{FG}^m , die jeweils m verschiedenen Drainstromwerten entsprechen, unterschieden werden, so dass $n = \log_2(m)$ Bits pro Zelle gespeichert werden können. Dadurch kann die Speicherdichte weiter erhöht werden.

Wichtige Kenngrößen, die die „Güte“ einer Speicherzelle beschreiben, sind die Speicherzeit (retention), das „Durchhaltevermögen“ (endurance), welches die maximale Schreib- und Löschyklenzahl beschreibt, und die Dauer einer Schreib- und Löschoperation. Von heutigen Speicherelementen werden Speicherzeiten von mindestens 10 Jahren, eine Schreibzeit von weniger als $1 \mu\text{s}$, eine Löschozeit kleiner 10 ms, und eine minimale Schreib- und Löschyklenzahl von $>10^5$ gefordert [16].

Wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt, treten bei der Skalierung konventioneller Floating-Gate-Speicher (EEPROM, Flash) zunehmend Zuverlässigkeitsprobleme auf, da auch die Tunneloxiddicke d_{tox} verringert werden muss. Obwohl diese bei ausschließlicher Betrachtung direkten Tunnelns als Entlademechanismus und einer Anforderung von 10 Jahren Speicherzeit auf 4,3 nm reduziert werden könnte [17], werden heute Tunneloxiddicken von ca. 8 nm als untere Grenze angesehen [18, 19, 20]. Die Ursache für diese Diskrepanz ist, dass direktes Tunneln vom Floating-Gate in das Substrat nicht die Entladung dominiert, sondern dass vielmehr trapunterstützte Tunnelprozesse [21, 22] die Speicherzeit limitieren. Bei den beteiligten Störstellen handelt es sich um Sauerstofffehlstellen im SiO_2 -Tunneloxid. Diese können verschiedene Konfigurationen annehmen [23], u.a. indem eine gestreckte direkte Si-Si-Bindung die Sauerstofffehlstelle überbrückt. Auch die Anlagerung von Wasserstoff an diese Fehlstelle, z.B. in Form einer Wasserstoffbrücke, ist möglich. Die verschiedenen Konfigurationen der Sauerstofffehlstellen, die sich z.B. mit Elektronenspinresonanzmessungen [24] charakterisieren lassen, unterscheiden sich hinsichtlich ihrer energetischen Lage. Die Oxidstörstellen im Tunneloxid sind zum Teil intrinsisch vorhanden, da sich das amorphe SiO_2 nie defektfrei herstellen lässt. Zum großen Teil aber werden diese Defekte während des Bauelementebetriebs generiert, da sowohl die Injektion heißer Elektro-

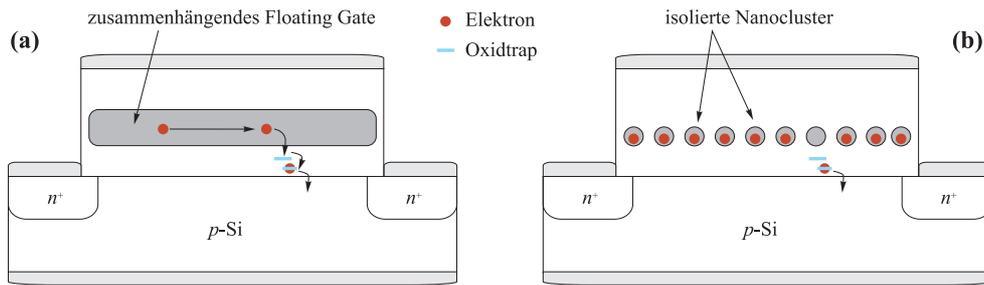


Abbildung 1.3: Illustration des Nanoclusterkonzeptes: Aufteilung des zusammenhängenden Floating-Gates eines konventionellen EEPROM-Speichers in isolierte Nanokristalle zur Minimierung der Empfindlichkeit des Bauelements gegenüber dem Einfluss von Traps im Tunneloxid.

nen, als auch Fowler-Nordheim-Tunneln zu einer Degradation des Oxides führt [23]. Der daraus resultierende trapunterstützte Tunnelstrom wird als *Stress Induced Leakage Current* (SILC) bezeichnet [25]. Das Auftreten dieser Degradationseffekte ist ein Nachteil aller konventionellen Floating-Gate-Speicher (EEPROM, Flash), der u.a. die maximale Schreib- und Löschzyklenzahl auf $\sim 10^6$ begrenzt.

1.2. Das Nanoclusterkonzept

Eine Weiterentwicklung des Floating-Gate-Konzepts, die auf eine Verringerung der Empfindlichkeit der Bauelemente gegenüber dem Einfluss von Oxidtraps abzielt, ist das Nanoclusterkonzept. Dieses wird in der Literatur häufig auf eine Arbeit von S. Tiwari *et al.* [26, 27] aus dem Jahr 1995 zurückgeführt. Allerdings wurden schon 1976 von Chang *et al.* [28] ähnliche Konzepte vorgestellt.

Das Nanoclusterkonzept beschreibt die Substitution des zusammenhängenden Floating-Gates einer konventionellen Floating-Gate-Zelle durch eine Vielzahl einzelner, voneinander isolierter Nanocluster (Abb. 1.3). Diese Diskretisierung der Speicherorte der Ladungsträger soll vor allem die laterale Ladungsumverteilung unterdrücken, aufgrund derer im Falle eines zusammenhängenden Floating Gates wenige Traps zur Entladung der gesamten Speicherzelle führen können [Abb. 1.3(a)]. Sind die NC weit genug voneinander separiert, so ist ein Ladungsträgeraustausch zwischen den Clustern auf der Basis des direkten Tunnelns nahezu ausgeschlossen. Oxidtraps würden dann nur zu einer Entladung weniger Cluster in der unmittelbaren Umgebung führen, während die restlichen Cluster ihre Ladung bewahren und aufgrund ihrer Vielzahl immer noch eine ausreichend große Schwellspannungsverschiebung sicherstellen [Abb. 1.3(b)]. Ein

weiterer Vorteil dieser Substitution sind die im Vergleich zum zusammenhängenden Floating-Gate reduzierten parasitären Kapazitäten, insbesondere gegenüber benachbarten Speicherzellen [29].

Die „idealen“ strukturellen Clusterparameter ergeben sich aus folgenden Überlegungen:

- Die Clusterflächendichte sollte möglichst hoch sein, sodass auch bei einer weiteren Skalierung der Bauelemente viele Cluster pro Bauelement vorhanden sind.
- Der Abstand L zwischen den Clustern sollte ausreichen, um direktes Tunneln zwischen den Clustern sicher zu unterdrücken. Hierfür wird häufig ein minimaler Wert von $L=5$ nm genannt.
- Der Clusterradius sollte nicht so klein werden, dass Quantisierungs- und Coulombblockadeeffekte eine Beladung verhindern. Signifikante Quantisierungseffekte ergeben sich für $r_{nc} < 2,5$ nm [siehe Abb. 1.4(b)].

Für $L=5$ nm und $r_{nc}=2,5$ nm ergibt eine einfach kubische Anordnung der Cluster eine Flächendichte von $1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$. Für diese Flächendichte würde selbst eine mittlere Clusterladung von nur einem Elektron pro Cluster zu einer Schwellspannungsverschiebung $>0,3$ V führen, die schaltungstechnisch sicher detektiert werden könnte [27].

Die verringerte Empfindlichkeit gegenüber dem Einfluss von Oxidtraps sollte es ermöglichen, die Tunneloxiddicke unter 5 nm zu skalieren [30]. Tiwari *et al.* [27] schlug in seiner Originalarbeit sogar vor, die Tunneloxiddicke auf unter 2 nm zu verringern, sodass die Cluster mit direkten Tunneln be- und entladen werden können. Dies hätte den Vorteil, dass wesentlich kleinere Betriebsspannungen benötigt würden, und dass die eventuell erhöhte Tunnelstromdichte² kürzere Schreib- und Löschzeiten ermöglichen würde. Vor allem aber umgeht ein Betrieb des Speicherelementes auf Basis des direkten Tunnelns die Degradationsprobleme, die durch Fowler-Nordheim-Tunneln bzw. durch die Injektion heißer Elektronen auftreten.

Allerdings wurde in Ref. [27] nicht schlüssig erklärt, wie sich die aus der Symmetrie der Transmissionswahrscheinlichkeit der Tunnelbarriere zu erwartende schnelle Entladung der Cluster für $d_{tox} < 2$ nm vermeiden lassen kann. Die in Ref. [27] bestimmten Speicherzeiten von $\simeq 1$ Woche sind, verglichen mit theoretischen Erwartungen [31], dennoch überraschend lang. Spätere Arbeiten, z.B. von Shi *et al.* [32], führten

²Die Tunnelstromdichte hängt im Bereich des direkten Tunnelns sehr stark von der Tunneloxiddicke ab. Eine Verringerung von d_{tox} um 0,15 nm erhöht die Stromdichte um ca. eine Dekade [27].

diese „langen“ Speicherzeiten auf ein Trapping der Ladungsträger in Grenzflächenzuständen zwischen den Clustern und der SiO₂-Matrix zurück. Inzwischen besteht weitestgehend ein Konsens darüber, dass nichtflüchtige, auf Si-Nanoclustern basierende Speicher nicht im Bereich des direkten Tunnelns betrieben werden können [29]. Daher wurden in den letzten Jahren verstärkt andere Clustermaterialien untersucht, u.a. Germanium (siehe diese Arbeit) und Metalle, z.B. Kobaltsilizide [33].

Obwohl die auf einem Nanocluster-Floating-Gate basierenden Speicherelemente eine höhere Zuverlässigkeit im Vergleich zu jenen mit zusammenhängendem Floating-Gate aufweisen, d.h. obwohl das Nanoclusterkonzept die Skalierbarkeit des Floating-Gate-Speichers zunächst verbessert, ist die auch Skalierbarkeit des Nanoclusterkonzeptes an sich begrenzt. Für eine untere Grenze der lateralen Bauelementestrukturgrößen werden unterschiedliche Werte prognostiziert: 45 nm [29] bzw. 20 nm [16]. Unterhalb dieser Grenze sind die Bauelemente einerseits so klein, dass nur noch wenige Cluster im Gateoxid jedes Bauelementes enthalten sind. Somit ist die Empfindlichkeit dieser Bauelemente gegenüber einer trapunterstützten Entladung von einem oder mehreren Clustern sehr hoch. Andererseits bewirken strukturelle Fluktuationen, d.h. eine gewisse Schwankung der Clustergröße, der lokalen Cluster-Flächendichte sowie die zufällige laterale Anordnung der Cluster, gerade bei einer geringen Zahl von Clustern pro Bauelement starke Fluktuationen in den elektrischen Bauelementecharakteristiken [34]. Die strukturellen Fluktuationen sind eine Konsequenz der ungeordneten Selbstorganisationsprozesse, auf denen die Clusterpreparation beruht. Mögliche Gegenmaßnahmen zur Steuerung der Clusterfomierungsprozesse, wie sie auch in dieser Arbeit untersucht wurden, verkomplizieren bzw. verteuern den Herstellungsprozess und verringern die Clusterflächendichte. Somit muss das Nanoclusterkonzept als Brückentechnologie angesehen werden, die bei einer Skalierung der Bauelemente unterhalb von 20 nm von einer anderen Technologie abgelöst werden muss (Abschnitt 1.2.1).

1.2.1. Alternative Konzepte zum Vergleich

Neben dem Nanoclusterkonzept gibt es weitere, konkurrierende Ansätze zur Weiterentwicklung bzw. zur Substitution des Floating-Gate-Konzeptes. Tabelle 1.1 listet die Skalierungseigenschaften der wichtigsten Konzepte auf. Neben diesen gibt es noch eine Vielzahl anderer Ansätze, z.B. gradierte Tunnelbarrieren [35] oder Speicher auf der Basis von Polymeren [36] bzw. einzelnen Molekülen [37].

Das *Silicon-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor*-(SONOS)-Konzept [45] ist dem Nanoclusteransatz sehr ähnlich, d.h. es basiert auf Floating-Gate-Elementen, in denen

	Nanocluster-Speicher	SONOS-Speicher	Ferroelektrischer Speicher	Phasen-Übergangsspeicher	Memristor
Skalierbarkeit	25 nm [16]	10 nm [16]	22 nm [38]	5 nm-10 nm [16]	5 nm*
Multilevelspeicherung möglich?	ja [39]	ja [40]	nein	wahrscheinlich [41]	fraglich*
Multibitspeicherung möglich?	ja [29]	ja [42]	nein	fraglich [43]†	fraglich*
Hauptnachteil	Begrenzte Skalierbarkeit [29]	Overerase (Speicherung von Löchern im FG) [44]	Alterungseffekte [44]	<ul style="list-style-type: none"> • Vielzahl an möglichen Phasen, schwer zu beherrschen [44] • spontane Rekristallisation amorpher Zellen [44] • Wärmeabführung unklar [44] 	Relaxationsprozesse möglich*

Tabelle 1.1: Das Nanoclusterkonzept im Vergleich mit alternativen Ansätzen zur Weiterentwicklung nichtflüchtiger Speicher. (*persönliche Einschätzung, da Aspekt in der Literatur noch nicht untersucht. †In dieser Referenz wird nicht klar zwischen Multilevel- und Multibitspeicherung unterschieden.)

die laterale Ladungsverteilung innerhalb des FG unterdrückt wird. Dazu wird hier das Floating-Gate aus einer Siliziumnitridschicht hergestellt, die intrinsisch eine hohe Dichte an energetisch tiefen Störstellen aufweist, innerhalb derer die gespeicherten Ladungsträger lokalisiert sind. Somit wird nicht nur die Empfindlichkeit gegenüber Traps im Tunneloxid verringert. Zusätzlich lässt sich, wie beim Nanoclusterspeicher auch, das FG durch die Injektion heißer Elektronen gezielt im Bereich des Source- und/oder des Drainkontaktes beladen und ortsaufgelöst auslesen, sodass mehrere Bits pro Zelle gespeichert werden können.

Ferroelektrische Speicher bestehen aus Materialien mit einem Dipolmoment, welches sich durch ein externes Feld ausrichten lässt, z.B. aus Pb(Zr, Ti)O-Verbindungen [46] oder aus Bi(La, Ti)O-Verbindungen [47]. Durch eine externe Spannung lassen sich in einem Kondensator mit diesen Dielektrika zwei stabile Polarisationszustände erzeugen, die auch ohne anliegende Betriebsspannung weitestgehend erhalten bleiben. Diese Speicherzustände werden ausgelesen, indem der Strom detektiert wird, der bei der Umladung des Kondensators fließt. Neben vielen Vorteilen, insbesondere den geringen

benötigten Betriebsspannungen, zeigen sich bei diesem Konzept auch viele Nachteile, insbesondere Alterungseffekte [46].

Ein Phasenübergangsspeicher basiert auf Materialien, deren amorphe Phase einen deutlich höheren spezifischen Widerstand aufweist als die kristalline Phase, und die durch Erwärmung von der amorphen in die kristalline Phase und vice versa transformiert werden können. Die kristalline und die amorphe Phase entsprechen somit den logischen Speicherzuständen. Hierfür bieten sich Verbindungen aus Ge, Sb und Te an, z.B. Ge₂Sb₂Te₅ [48]. Der Phasenübergang wird jeweils durch das Einprägen eines hohen Stromes induziert, der das Bauelement erwärmt.

Das (neben Kondensator, Spule und Widerstand) 4. fundamentale passive Bauelement, der **Memoryresistor**, konnte erst 2008 realisiert werden [49]. Wie 1971 erstmalig postuliert [50], stellt dieses Bauteil die Beziehung zwischen der Ladung, die es durchfließt, und den ihn umgebenden magnetischen Fluss her. Letzterer entspricht aufgrund des Faradayschen Induktionsgesetzes dem Zeitintegral über die anliegende Spannung. Somit ist der Widerstand dieses Bauelementes abhängig von dessen Vergangenheit. Dieses Verhalten zeigen Halbleiter dann, wenn neben den freien Ladungsträgern auch die Dotierstoffe durch ein anliegendes elektrisches Feld transportiert werden können. Im Falle von TiO₂, d.h. jenem Material, auf dem der von Williams *et al.* [49] vorgestellte Memristor basiert, sind die beweglichen Donatoren Sauerstofffehlstellen. Die möglichen Anwendungen gehen weit über nichtflüchtige Speicher hinaus. Hierfür eignen sich Memristoren vor allem wegen ihrer kompakten Bauweise an den Kreuzungspunkten von „Crossbar“-Strukturen. Bisher wurden die Speichereigenschaften dieses Systems noch nicht systematisch untersucht. Fraglich ist vor allem die Speicherzeit, die durch Diffusionsprozesse der Sauerstofffehlstellen begrenzt sein könnte.

1.3. Ge-Nanocluster in SiO₂

Wie bereits in Abschnitt 1.2 erwähnt, ist der Betrieb der Speicherelemente im Bereich des direkten Tunnelns zwar wünschenswert, jedoch mit auf Si-Nanoclustern basierenden Speicherelementen nicht zu realisieren. Der Grund hierfür ist, dass aufgrund der symmetrischen Transmissionswahrscheinlichkeit durch die Tunnelbarriere kurze Schreibzeiten auch kurze Speicherzeiten implizieren. Die Verwendung von Germanium als Clustermaterial hat das Ziel, die im Vergleich zu Si geringere Bandlücke von Ge auszunutzen, um einen Leitungsbandoffset $\Delta E_C = E_C^{\text{Ge-NC}} - E_C^{\text{Si}} < 0$ bzw. einen Valenzbandoffset $\Delta E_V = E_V^{\text{Ge-NC}} - E_V^{\text{Si}} > 0$ zwischen den Cluster und dem Si-Substrat

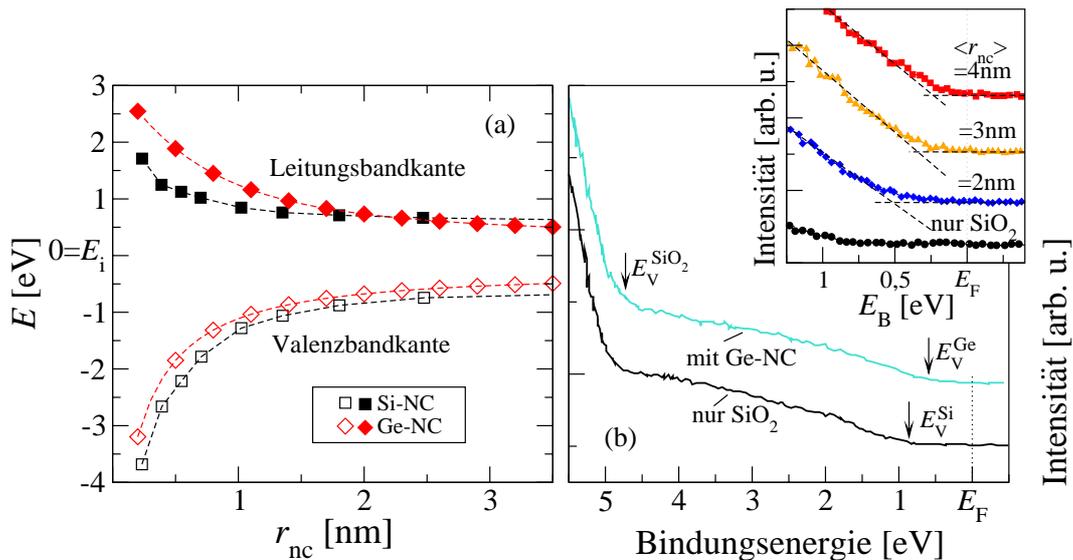


Abbildung 1.4: Fundamentale Eigenschaften des Ge-NC:SiO₂/Si-Systems. (a) Theoretische Berechnungen des Quantenconfinements in Si-NC und in Ge-Nanoclustern. Dargestellt ist jeweils die Änderung der energetischen Lage der Leitungs-(Valenz)bandkante als Funktion des Clusterradius, wobei die Position des intrinsischen Niveaus (für Bulkmaterial) den Nullpunkt darstellt. Die Daten basieren auf Tight-Binding-Rechnungen von Ren *et al.* [51] und Niquet *et al.* [52]. (b) Experimenteller Nachweis eines positiven, von der Clustergröße abhängigen Valenzbandoffsets zwischen den Ge-Nanoclustern und dem Si-Substrat. Die UPS-Spektren wurden der Arbeit von Konchenko *et al.* [53] entnommen. Der Inset zeigt den Energiebereich nahe des Fermi-niveaus für verschiedene mittlere Clusterradien.

zu erzeugen. Dieser soll auch für dünne Tunneloxiddicken, die eine schnelle Beladung auf der Basis des direkten Tunnelns erlauben, eine schnelle Entladung der Cluster verhindern.

Dieses Konzept setzt einerseits ein geeignetes Bandalignment zwischen den Ge-Nanoclustern und der SiO₂-Matrix voraus. Andererseits muss hinterfragt werden, inwieweit das Quantenconfinement, welches für Ge-NC aufgrund des relativ größeren Bohrschen Radius besonders stark ausgeprägt sein sollte (s.u.), die geringere Bandlücke von Ge und somit einen Bandoffset zwischen Cluster und Substrat kompensiert. Diese Betrachtungen müssen für das Leitungs- und das Valenzband getrennt durchgeführt werden.

Wie von Afanas'ev *et al.* [54] mittels interner Photoemissionsmessungen gezeigt werden konnte, impliziert das im Vergleich zu Si (1,12 eV bei 300 K [11]) geringere Bandgap von Ge (0,67 eV bei 300 K [11]) nahezu ausschließlich eine Änderung des Valenz-

bandoffsets zum SiO₂. In SiO₂ eingebettete Ge-Schichten weisen einen um 0,55 eV ± 0,05 eV höheren Valenzbandoffset $E_V^{\text{Ge}} - E_V^{\text{SiO}_2}$ auf als in SiO₂ eingebettete Si-Schichten [54]. Dieser Unterschied ist größer als die gesamte Differenz der Bandlücken von Si und Ge, welche nur 0,45 eV beträgt. Somit ist zu erwarten, dass der Leitungsbandoffset $E_C^{\text{SiO}_2} - E_C^{\text{Ge}}$ zwischen Ge und SiO₂ um mindestens 0,05 eV kleiner ist als der Leitungsbandoffset zwischen Si und SiO₂ (3,13 eV, [11]). Eine genaue experimentelle Bestimmung des Leitungsbandoffsets zwischen Ge und SiO₂ ist sehr schwierig. Auf der Basis von Fowler-Nordheim-Tunnelstromcharakteristiken extrahierten Wu *et al.* [55] einen Wert von $E_C^{\text{SiO}_2} - E_C^{\text{Ge}} = 2,81$ eV. Obwohl Wu *et al.* ihr Ergebnis als von GeO_x-Zwischenschichten beeinflusst und somit zu klein für den „wahren“ Wert einschätzten [55], bestätigen diese Untersuchungen das Bild, dass der Leitungsbandoffset zwischen Ge und SiO₂ kleiner ist als der Leitungsbandoffset zwischen Si und SiO₂.

Ein ähnliches Ergebnis folgt aus theoretischen Betrachtungen. Es ist heute bekannt [56], dass sich das Bandalignment aus der Anpassung der Neutralitätspunkte der „Metal-Induced Gap States“ (MIGS) der unterschiedlichen Materialien ergibt. Deren theoretische Berechnung ist jedoch extrem kompliziert. Deshalb wird auch in aktuellen Arbeiten [31] als Näherung das Modell von Anderson [57] verwendet, welches den Leitungsbandoffset mit der Differenz der Elektronenaffinitäten korreliert. Aus den bekannten Werten der Elektronenaffinitäten von Si (4,05 V [11]) und Ge (4,0 V [11]), die als unabhängig von der Clustergröße angenommen werden, ergeben sich für die Bandoffsets zwischen einem unendlich großen Ge-NC (kein Quantenconfinement) und dem Si-Substrat Werte von $\Delta E_C = E_C^{\text{Ge}} - E_C^{\text{Si}} = 0,05$ eV und $\Delta E_V = E_V^{\text{Ge}} - E_V^{\text{Si}} = 0,5$ eV. Der theoretische Wert von $\Delta E_V = 0,5$ eV zwischen Ge-NC und Si-Substrat entspricht somit der von Afanas'ev *et al.* [54] gemessenen Differenz der Valenzbandoffsets zwischen Ge bzw. Si und SiO₂.

Da die Leitungsbandkante des Ge-NC somit energetisch höher liegt als die Leitungsbandkante des Si-Substrates, sind für auf Ge-Nanoclustern basierende Speicherelemente, im Vergleich zu auf Si-NC basierenden Strukturen, keine längeren Elektronenspeicherzeiten zu erwarten. Jedoch könnte der relativ große positive Valenzbandoffset längere Löcherspeicherzeiten implizieren, insofern er nicht durch Quantenconfinementeffekte kompensiert wird.

Abbildung 1.4(a) zeigt die von Niquet *et al.* [52] anhand von Tight-Binding-Rechnungen theoretisch bestimmte Verschiebung der Valenz- und Leitungsbandkante aufgrund von Quantenconfinementeffekten in Ge-Nanoclustern. Zum Vergleich dazu sind die Ergebnisse der Tight-Binding-Rechnungen von Ren *et al.* [51] für Si-Nanocluster dar-

gestellt. Man erkennt, dass insbesondere im Leitungsband das Quantenconfinement in Ge-Nanoclustern stärker ausgeprägt ist als in Si-Nanoclustern. Der Abstand zwischen Leitungs- und Valenzbandkante für sehr kleine Ge-Cluster mit $r_{nc} < 1,15$ nm ist größer als der entsprechende Wert für gleich große Si-Nanocluster. Für einen Clusterradius von $r_{nc}=2,8$ nm, einem typischen experimentellen Wert in Rahmen dieser Arbeit (siehe Abschnitt 2.1.2), beträgt die Verschiebung der Valenzbandkante (im Vergleich zu einem unendlich großen Ge-NC) ca. 0,22 eV. Der ursprüngliche Wert des Valenzbandoffsets zwischen Cluster und Substrat von 0,5 eV wird aufgrund des Quantenconfinements somit auf 0,28 eV reduziert.

Dieser verbleibende, positive Wert ist immer noch signifikant und kann experimentell nachgewiesen werden. Abbildung 1.4(b) zeigt die Photoelektronenemissionspektren von Konchenko *et al.* [53], die an Proben mit freiliegenden Ge-Nanoclustern auf einer sehr dünnen SiO₂-Schicht auf *n*-Si aufgenommen wurden. Für eine Referenzprobe ohne Ge-NC ist die Valenzbandkante des Si-Substrates bei einer Bindungsenergie von ca. 1 eV zu erkennen. Unterhalb dieser Energie wird kaum Intensität gemessen. Im Gegensatz dazu steigt für eine Probe mit Ge-Nanoclustern (mittlerer Radius $\langle r_{nc} \rangle = 3$ nm) die Intensität mit zunehmender Bindungsenergie bereits ab $E_B < 0,75$ eV signifikant an. Dieser Punkt kann der Valenzbandkante der Ge-NC zugeordnet werden, welche somit nachweislich energetisch höher liegt als die Valenzbandkante des Substrates. Der so gemessene Valenzbandoffset zwischen Ge-NC mit $\langle r_{nc} \rangle = 3$ nm und dem Si-Substrat entspricht näherungsweise dem oben genannten Wert von 0,28 eV, der sich aus dem Bandalignment von Ge und SiO₂ [54] und dem theoretisch berechneten Quantenconfinement [52] ergibt. Die gemessene energetische Lage der Ge-NC-Valenzbandkante ist, wie zu erwarten, abhängig von der Clustergröße: je kleiner die Cluster, desto größer das Quantenconfinement und desto kleiner der Valenzbandoffset zwischen Cluster und Substrat (Inset in Abb. 1.4).

Ausgehend von diesen Daten wurden allen Rechnungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Parameter für das Bandalignment zugrunde gelegt: Bandlücke von Ge 0,67 eV, Bandlücke von Si 1,12 eV, Bandlücke von SiO₂ 9 eV, Leitungsbandoffset zwischen Si und SiO₂ 3,13 eV, (Bulk-)Leitungsbandoffset zwischen Ge und SiO₂ 3,08 eV. Die Verschiebung der Leitungskante (Valenzbandkante) aufgrund des Quantenconfinements in den Ge-NC wurde für $r_{nc}=2,8$ nm entsprechend Niquet *et al.* [52] zu 0,24 eV (0,22 eV) berechnet. Abbildung 1.5 vergleicht die entsprechenden Banddiagramme für das ideale Si-NC:SiO₂/Si-System und für das ideale Ge-NC:SiO₂/Si-System. Die unterbrochenen Linien zeigen jeweils das Bandalignment ohne die Berücksichtigung von Quantenconfinement-Effekten. Hervorgehoben ist in Abb. 1.5(b) der positive Valenz-

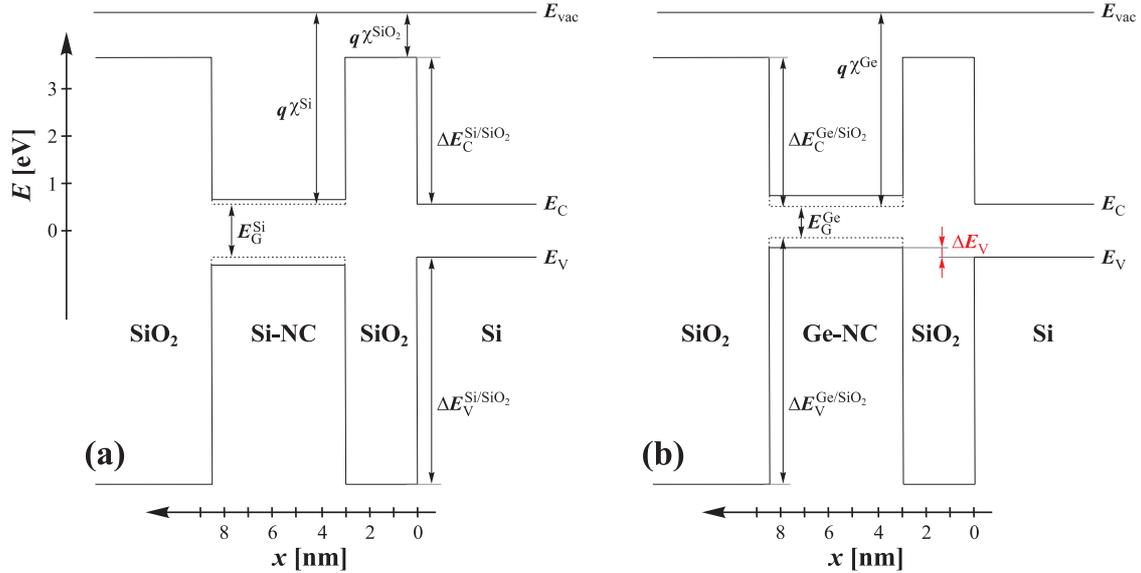


Abbildung 1.5: Quantitativer Vergleich der Banddiagramme des idealen Si-NC:SiO₂/Si-Systems und des idealen Ge-NC:SiO₂/Si-Systems, dargestellt für den Flachbandfall und für unbeladene Cluster. Das Quantenconfinement für einen Clusterradius von $r_{nc}=2,8$ nm ist in (a) entsprechend Ref. [51], in (b) entsprechend Ref. [52] berücksichtigt. Die unterbrochenen Linien zeigen jeweils den Bandverlauf ohne die Berücksichtigung des Quantenconfinements. Hervorgehoben ist in (b) der positive Valenzbandoffset zwischen dem Ge-NC und dem Si-Substrat.

bandoffset zwischen dem Ge-NC und dem Si-Substrat von 0,28 eV (für den Flachbandfall). Aus theoretischer Sicht hat der Valenzbandoffset zwischen Ge-NC und Substrat eine dramatische Auswirkung auf die Löcherspeicherzeiten. Anhand von dreidimensionalen, quantenmechanischen Simulationen (Details siehe Abschnitt 3.1.1) des Systems verglichen J. de Sousa *et al.* [31] die Speicherzeiten für Elektronen und Löcher für Si-NC und Ge-NC (Abb. 1.6). Berechnet wurde jeweils die Zeit τ , innerhalb derer ein zuvor auf den Cluster transferiertes Elektron bzw. Loch bei einer gegebenen Löschespannung ($V_{GB} - V_{FB}$) aus dem Cluster heraustunnelt. Die Simulationen bezogen sich jeweils auf einen halbkugelförmigen Cluster mit $d_{nc}=7$ nm und einer Tunneloxid-dicke von $d_{tox}=1,5$ nm. Als Matrix wurde HfO₂ betrachtet. Die in Abb. 1.6 schraffiert dargestellten Bereiche entsprechen der Situation $V_{GB}=0$ V, d.h. die jeweiligen Zeiten repräsentieren die Elektronen- und Löcherspeicherzeiten³. Für Elektronen ergeben sich keine signifikanten Unterschiede in den Speicherzeiten für Si-NC und für Ge-

³Als Speicherzeiten waren in Ref. [31] die Werte von τ für $(V_{GB} - V_{FB})=0$ V definiert. Sinnvoller scheint es jedoch, den Speicherprozess bei $V_{GB}=0$ V zu betrachten. Die in den Cluster gespeicherten Ladung (Elektron/Loch) impliziert einen Betrag der Flachbandspannung $V_{FB} \sim \pm 0,3$ V, abhängig von der Bauelementstruktur [Gl. (2.2)].

NC. In beiden Fällen tunneln die Elektronen innerhalb von $\sim 1 \mu\text{s}$ aus den Clustern in das Substrat, im Falle einer angelegten Löschspannung noch wesentlich schneller. Für Löcher ergeben sich für Si-NC Speicherzeiten von $\sim 10^{-4}$ s (leichte Löcher) bzw. $\sim 10^{-3}$ s (schwere Löcher). Für Ge-NC konnten, ohne dass eine ausreichend hohe Löschspannung angelegt wurde, numerisch keine endlichen Zeiten für das Heraustunneln der Löcher bestimmt werden. Es ergaben sich sowohl für schwere als auch für leichte Löcher im Rahmen der Theorie (siehe Abschnitt 3.1.1) unendlich lange Speicherzeiten. Der Grund dafür ist der positive Valenzbandoffset zwischen Cluster und Substrat. Die Autoren selbst sprechen von „extrem langen“ Löcherspeicherzeiten, die nur durch (ineffiziente) thermische Anregung der Löcher über den Valenzbandoffset auf einen (hohen) endlichen Wert begrenzt werden [31]. Dementsprechend sollte es möglich sein, nichtflüchtige Ge-NC-Speicher auf der Basis direkten Tunnelns zu betreiben. Dies würde einen qualitativen Vorteil gegenüber Si-NC-Speicher bedeuten, da so die Degradation der Bauelemente während des Betriebs minimiert werden könnte. Die Hypothese eines Vorteiles von Ge-Nanoclustern gegenüber Si-Nanoclustern basiert auf allgemeinen Annahmen bzw. auf theoretischen Vorhersagen. Experimentell nachgewiesen wurden bisher weder ausreichend lange Speicherzeiten von Ge-NC-Speichern, noch ein Vorteil von Ge-NC-Speichern gegenüber auf Si-NC basierenden Speicherelementen im direkten Vergleich (siehe Abschnitt 1.3.1).

1.3.1. Stand der Forschung

Nach den Veröffentlichungen von Tiwari *et al.* [26, 27, 58, 30] in den Jahren 1995/1996 wurden Nanoclusterspeicher ausführlich untersucht. Inzwischen zitieren 1675 Publikationen diese Originalarbeiten (Stand 01.02.2010). Einige vielbeachtete Veröffentlichungen sind z.B. die Entdeckung von Shi *et al.* [32], dass Traps eine wichtige Rolle bei der Ladungsspeicherung in Si-NC-Speichern zu spielen scheinen, die Realisierung eines 90 nm Si-NC-Speichers von Muralidhar *et al.* [59] und die Modellierung des Be- und Entladeverhaltens von Si-NC-Speichern auf der Basis eines Floating-Gate-Ansatzes von De Salvo *et al.* [60]. Ein aktueller Review-Artikel von Compagnoni *et al.* [29] fasst viele der bzgl. der Si-NC-Speicher gewonnenen Erkenntnisse zusammen. Insbesondere die Schwierigkeiten bei der Skalierung des Nanoclusterkonzepts unter 45 nm Halbpitch werden in dieser Arbeit aufgezeigt [34, 61]. In dem Kapitel „Emerging Research Devices“ der 2007er Edition der *ITRS* [62] sind die Nanoclusterspeicher, im Gegensatz zur 2005er Version [16], nicht mehr aufgeführt mit der Begründung, es gäbe diesbezüglich keine offenen Fragen mehr und die Speicher hätten Prototypenstatus erreicht. Tatsächlich meldete die Firma *Freescale* im Mai 2009 [63] die Einführung

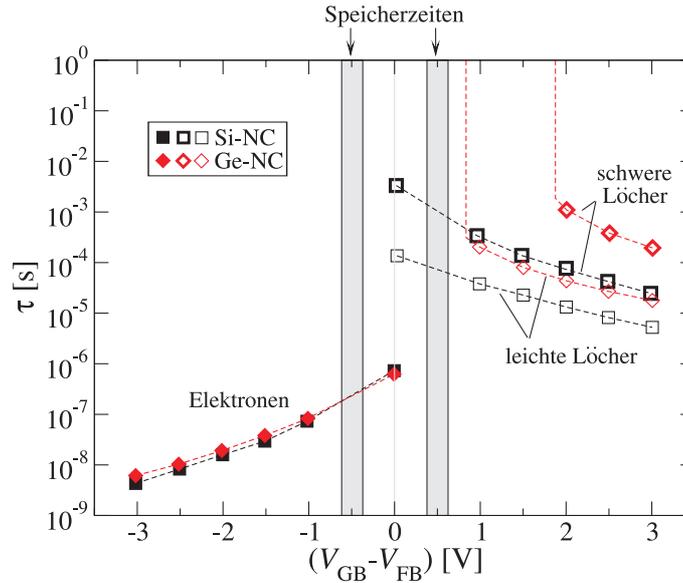


Abbildung 1.6: Vergleich der theoretischen Elektronen- und Löcherspeicherzeiten für Si-NC und Ge-NC, entnommen aus der Arbeit von de Sousa *et al.* [31]. Die dargestellten Werte von τ beziehen sich auf jene Zeit, innerhalb derer ein zuvor auf den Cluster transferiertes Elektron bzw. Loch bei einer gegebenen Löschspannung ($V_{GB} - V_{FB}$) aus dem Cluster her austunzelt. Die schraffierten Bereiche entsprechen dem Fall $V_{GB} = 0$ V (Speichermodus). Für $(V_{GB} - V_{FB}) < 2$ V (schwere Löcher) bzw. für $(V_{GB} - V_{FB}) < 1$ V (leichte Löcher) ergaben sich für Ge-NC keine endlichen Speicherzeiten mehr. Der Verlauf der unterbrochenen Linien in diesem Bereich soll diese Divergenz andeuten. Die Simulationen bezogen sich jeweils auf einen halbkugelförmigen Cluster mit $d_{nc} = 7$ nm und einer Tunneloxiddicke von $d_{tox} = 1,5$ nm.

von Si-Nanoclusterspeichern in die Produktion. Viele der bzgl. der Si-Nanocluster gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auf Ge-Nanoclusterspeicher übertragen.

Bei den Untersuchungen von in SiO₂ eingebetteten Ge-Nanoclustern standen zunächst mögliche optoelektronische Anwendungen im Vordergrund [6, 7, 64, 65, 66]. Hierbei konnten nur Takeoka *et al.* [7] eindeutig eine von den Clustergrößen abhängige Photolumineszenz im nahen Infrarotbereich nachweisen, während die meisten Gruppen eine nahezu größenunabhängige Lumineszenz um 2 eV beobachteten [6, 65, 66]. Letztere wird heute als defektbasiert angesehen [67].

Die Untersuchungen von in SiO₂ eingebetteten Ge-Nanoclustern in Hinblick auf Speicheranwendungen könnte man in vier Phasen einteilen:

Zu den ersten Arbeiten auf diesem Gebiet zählen die Veröffentlichungen von Hanafi *et al.* [30] aus dem Jahr 1996 und von King *et al.* [68] aus dem Jahr 1998. Charakte-

ristisch für diese erste Untersuchungsphase ist, dass schon komplette Speicherelemente, d.h. MOS-Transistoren mit im Gateoxid eingebetteten Ge-Nanoclustern, hergestellt und elektrisch charakterisiert wurden, aber kaum strukturelle Untersuchungen an dem Ge-NC:SiO₂/Si-System durchgeführt wurden. Entsprechend schwierig war eine physikalische Interpretation der elektrischen Eigenschaften, insbesondere da die verwendeten Verfahren zur Herstellung der Ge-NC (Ionenimplantation [30] und Oxidation einer Si_{1-x}Ge_x-Mischschicht [68]) eine Generation von Oxidtraps und SiO₂/Si-Grenzflächenzuständen aufgrund einer starken Ge-Diffusion im SiO₂ bzw. aufgrund einer Schädigung des Tunnel- und Deckoxides implizieren. Die elektrischen Eigenschaften der untersuchten Proben waren zwar sehr vielversprechend, werfen aber aus heutiger Sicht viele Fragen auf. Vor allem die Kombination einer sehr kurzen Elektronenschreibzeit von ~ 100 ns [68] mit einer sehr langen Elektronenspeicherzeit $> 10^5$ s [68] ist, insofern ausschließlich die Speicherung in den Clustern betrachtet wird, theoretisch nicht erklärbar [31]. Die Frage, ob Traps oder die Cluster die elektrischen Eigenschaften dominieren, wurde nicht untersucht. Ein Kritikpunkt an der Arbeit von King *et al.* [68] ist das Fehlen einer Beschreibung der Messmethode zur Bestimmung der Speicherzeiten. Gerade die dünne nominelle Tunnel- und Deckoxiddicke von 1,5 nm und 3 nm lässt eine Entkopplung von Messung und (Wieder-)Beladung fraglich erscheinen, d.h. es besteht der Verdacht, dass bei jeder Messung des Beladezustandes der Cluster neue Ladung in die Cluster bzw. in Traps eingebracht wurde.

In einer zweiten Untersuchungsphase wurden verschiedene alternative Herstellungsverfahren⁴ für Ge-NC in SiO₂ vorgestellt, wobei strukturelle Untersuchungen im Vordergrund standen: (i) Ionenimplantation von Ge in SiO₂ mit nachfolgendem thermischen Ausheilschritt zur Segregation von Ge-Nanoclustern [30, 65, 67, 69, 70], (ii) Cosputtern von Ge und SiO₂ mit nachfolgendem thermischen Ausheilschritt zur Segregation von Ge-Nanoclustern [6, 7, 71, 72]. Die Abscheidung des mit Ge angereicherten Oxides kann auch mittels PECVD erfolgen [73]. (iii) Thermisches Ausheilen einer zwischen dem Tunnel- und Deckoxid eingebetteten Si_{1-x}Ge_x-Mischschicht, abgeschieden entweder durch rf-Sputtern [74, 75] oder mittels PECVD [76, 77, 78]. (iv) Wachstum von Si_{1-x}Ge_x-Nanoclustern auf SiO₂, wobei zunächst Si-NC-Keime mittels LPCVD auf dem Tunneloxid abgeschieden und nachfolgend mit Ge ummantelt und mit SiO₂ abgedeckt wurden [79]. (v) Überführung einer geschlossenen, zwischen dem Tunnel- und Deckoxid eingebetteten Ge-Schicht in einzelne Nanocluster. Für die Abscheidung der Ge-Schicht wurden Sputterverfahren [80], Elektronenstrahlverdampfen [81, 82, 83, 84],

⁴Die direkte LPCVD-Abscheidung von Ge-Nanoclustern auf SiO₂ ist nicht möglich. Daher kann dieses für die Herstellung von Si-NC etablierte Standardverfahren nicht auf die Herstellung von Ge-NC übertragen werden.

Molekularstrahlepitaxie [85, 86] oder PECVD-Verfahren verwendet [87].

Die verschiedenen Herstellungsmethoden weisen jeweils spezifische Vor- und Nachteile auf (Abschnitt 1.3.2). In einigen dieser Veröffentlichungen wurden qualitativ die Selbstorganisationsprozesse während der Clusterformierung untersucht [88, 81, 89].

Die elektrische Charakterisierung beschränkte sich in der zweiten Untersuchungsphase zumeist auf einfache $C(V)$ -Messungen [74, 85, 80, 90, 91] und $I(V)$ -Messungen [69, 90] an MOS-Kondensatoren. Diese lieferten jeweils eine große Verschiebung der $C(V)$ -Kurven, sowohl zu positiven (Elektronenspeicherung), als auch zu negativen Gatespannungswerten (Löcherspeicherung). In einigen Arbeiten [83] wurde auch die Temperaturabhängigkeit der $C(V)$ -Hysterese untersucht und eine Abnahme mit steigender Temperatur beobachtet. Dies deutet auf den Einfluss von Traps auf das Speicherverhalten hin. Parallel zu den Herstellungsverfahren wurden in der zweiten Phase auch physikalisch grundlegende Eigenschaften der Ge-NC untersucht: in der theoretischen Arbeit von Niquet *et al.* [52] wurde anhand von Tight-Binding-Rechnungen das Quantenconfinement als Funktion der Clustergröße berechnet, anhand der UPS-Untersuchungen von Konchenko *et al.* [53] konnte dieses experimentell nachgewiesen werden. Des Weiteren wurde von Paine *et al.* [92] nachgewiesen, dass elementares Ge in SiO₂ thermodynamisch stabil ist.

Einer dritten Phase der Untersuchungen lassen sich jene Arbeiten zuordnen, in denen die elektrischen Eigenschaften des Ge-NC:SiO₂/Si-Systems tiefgründiger untersucht und im Rahmen einfacher Modelle interpretiert wurden. Hierbei waren transiente Kapazitätsmessungen die am häufigsten verwendete Charakterisierungsmethode [93, 94, 95, 96]. Es zeigte sich, dass sich eine hohe Zahl (~ 10) an Ladungsträgern pro Ge-Cluster speichern lassen. Es konnten allerdings nur geringe Speicherzeiten nachgewiesen werden [96, 93]. Die Modellierungsansätze in diesen Arbeiten betrachteten jeweils das ideale Ge-NC:SiO₂/Si-System, d.h. als Speicherort der Ladungsträger wurden ausschließlich die quantisierten Zustände in den Ge-Clustern angesehen.

In der aktuellen, vierten Untersuchungsphase zeigen sich zunehmend auch nichtideale Eigenschaften des realen Ge-NC:SiO₂/Si-Systems. So wiesen Koh *et al.* [97] auf die Bedeutung von Traps innerhalb der Ge-Nanocluster für die Ladungsträgerspeicherung hin. In dieser Arbeit wurde ein Shockley-Read-Hall-ähnliches Modell vorgestellt [98], welches von einer ausschließlichen Speicherung der Elektronen in Trapzuständen ausging. Chiang *et al.* [84] wiesen anhand von Kleinsignalimpedanzmessungen nach, dass die Dichte der Trapzustände an der Grenzfläche zwischen Tunneloxid und Substrat durch die Ge-Nanoclusterherstellung stark erhöht wird. Akca *et al.* [77] gingen

sogar soweit, ihre kurzen gemessenen Löcherspeicherzeiten mit der Ausbildung einer $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Mischschicht an der Si/SiO₂-Grenzfläche zu erklären, die aufgrund ihrer geringeren Bandlücke den Valenzbandoffset zwischen Cluster und Substrat kompensiert.

Ein Vorteil von auf Ge-Nanoclustern basierenden Speicherelementen gegenüber jenen basierend auf Si-Nanoclustern wurde erstmals von King *et al.* [99] erwähnt. Diese Behauptung basierte allerdings nicht auf einem direkten Vergleich, da in dieser Arbeit ausschließlich Bauelemente mit im Gateoxid eingebetteten Ge-NC untersucht wurden. Es scheint vielmehr, dass diese offenbar subjektive Einschätzung der Autoren die vielversprechenden elektrischen Eigenschaften der Bauelemente hervorheben sollte (wobei diese aus heutiger Sicht fragwürdig sind, siehe oben). Es wurde hier ausschließlich die Elektronenspeicherung untersucht, eine physikalische Interpretation des postulierten Vorteils von Ge-NC fehlte. Dennoch wurde diese Aussage von anderen Autoren übernommen [90] und mit der prinzipiellen Überlegung verknüpft, dass das im Vergleich zu Si geringere Bandgap von Ge einen tieferen Potentialtopf und somit längere Speicherzeiten implizieren würde. Eine Untermauerung erhielt die Hypothese des Vorteils der Ge-NC gegenüber Si-NC durch die theoretische Arbeit von J. de Sousa *et al.* [31], in der auf der Basis quantenmechanischer Rechnungen eine extrem lange Speicherzeit für Löcher in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanoclustern auch bei dünnen Tunneloxiden mit $d_{\text{tox}}=1,5$ nm bestimmt wurden. Diese theoretische Vorhersage einer extrem langen Löcherspeicherzeit auch bei dünnen Tunneloxiddicken, die eine Be- und Entladung der Cluster mittels direktem Tunneln erlauben, konnte bisher experimentell nicht nachgewiesen werden [96, 77]. Möglicherweise kompensieren die nichtidealen Effekte, d.h. die Generation zusätzlicher Traps im Tunneloxid bzw. an der Si/SiO₂-Grenzfläche während der Clusterherstellung [84] den positiven Effekt des Valenzbandoffsets. Ein belastbarer experimenteller Nachweis des Vorteils von Ge-Nanoclusterspeichern gegenüber Si-Nanoclusterspeichern steht daher noch aus.

1.3.2. Vergleich der verschiedenen Herstellungsmethoden

Die strukturellen Eigenschaften der in SiO₂ eingebetteten Ge-Nanocluster, deren chemische Zusammensetzung und insbesondere die elektrischen Eigenschaften des Ge-NC:SiO₂/ Si-Systems können je nach Herstellungsmethode variieren, da die verschiedenen Präparationstechniken jeweils spezifische, nichtideale Begleiterscheinungen implizieren. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neuartige Herstellungsmethode

für in SiO₂ eingebettete Ge-Nanocluster entwickelt, die diese nichtidealen Begleiteigenschaften, insbesondere die Generation zusätzlicher Traps im Tunneloxid, minimieren sollte. Diese Methode wird in diesem Abschnitt mit anderen, aus der Literatur bekannten Verfahren, hinsichtlich der jeweiligen Vor- und Nachteile verglichen (Tab. 1.2). Viele der alternativen Ansätze wurden zeitgleich mit der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methode entwickelt.

Allgemein sind allen Herstellungsansätzen die Ausnutzung von Selbstorganisationsprozessen, um die angestrebten Clustergrößen von 5 nm Durchmesser, die unterhalb der Auflösungsgrenze der konventionellen optischen Lithographie liegen, zu erreichen.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Herstellung von in SiO₂ eingebetteten Ge-Nanoclustern basiert auf dem von Heng *et al.* [83] vorgeschlagenen Prinzip, zunächst eine zusammenhängende, amorphe Ge-Ausgangsschicht zwischen dem Tunneloxid und dem Deckoxid einzubetten und diese dann in einem thermischen Ausheilschritt in diskrete, kristalline Cluster zu überführen (Abb. 1.7). Dieses Verfahren ermöglicht eine Definition der vertikalen Position der Nanocluster und damit eine exakte Definition der Tunneloxidstärke. Als Weiterentwicklung der Methode von Heng *et al.* [83] konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Abscheidung der *a*-Ge-Schicht mit Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) realisiert werden, welche gegenüber der Elektronenstahlverdampfung von Ge (Heng *et al.* [83]) den Vorteil bietet, die Ge-Schicht in situ mit dem SiO₂-Deckoxid abdecken zu können. Somit brauchte die Ge-Schicht beim Transfer nicht mehr der Umgebungsluft/Luftfeuchte ausgesetzt werden, wodurch eine Oxidation des Germaniums weitestgehend vermieden wurde und Schichten aus elementarem Ge hergestellt werden konnten (siehe Abschnitt 2.1.1). Die chemische Zusammensetzung der Ge-Schicht hat einen starken Einfluss auf das Clusterformierungsverhalten sowie auf die Diffusionsprozesse des Germaniums im SiO₂, da insbesondere GeO eine hohe Diffusionskonstante in SiO₂ aufweist [100]. Eine nahezu elementare Ge-Ausgangsschicht sollte somit die Ge-Eindiffusion in das Tunneloxid minimieren, und somit die Generation zusätzlicher Oxidtraps vermeiden.

Herstellungsmethode	Ge-Ionenimplantation in SiO_2 ¹	Cosputtern von Ge und SiO_2 ¹	Oxidation von in SiO_2 eingebetteten Si-NC-Schichten	CVD-Wachstum von SiGe-NC um Si-NC-Keime	Einbettung einer geschlossenen Ge-Schicht in SiO_2 ¹	Einbettung einer geschlossenen Ge-Schicht in SiO_2 ¹
Details/Referenzen	[30, 65, 67, 69, 70]	[6, 7, 88, 72]	[68, 99]	[90, 93, 94]	Ge-Abscheidung mit (i) Elektronenstrahlverdampfen [81, 82, 83, 84] (ii) MBE [85, 86]	Ge-Abscheidung mit PECVD [87]
erreichte strukturelle NC-Parameter	$\eta=3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (projiziert), $\langle r_{\text{nc}} \rangle \geq 1 \text{ nm}$ [100]	$\langle r_{\text{nc}} \rangle = 3 \text{ nm}$ [71]	$\langle r_{\text{nc}} \rangle \leq 5 \text{ nm}$ [99]	$\eta=6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $\langle r_{\text{nc}} \rangle = 3,5 \text{ nm}$ [90]	(i) $\eta=2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $\langle r_{\text{nc}} \rangle = 5 \text{ nm}$ [83], (ii) $\eta=3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $\langle r_{\text{nc}} \rangle = 2,3 \text{ nm}$ [85]	$\eta=7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $\langle r_{\text{nc}} \rangle = 2,7 \text{ nm}$ [87]
Kontrolle der vertikalen NC-Position	sehr gering	mäßig	mäßig	sehr gut	sehr gut	sehr gut

CMOS-Kompatibilität ²	ja	ja	nein	fraglich*	ja	fraglich*	ja	ja
Möglichkeit zur „Templated self-organization“ ³	fraglich [101]	fraglich*	fraglich*	fraglich*	fraglich*	fraglich*	ja*	ja
Hauptnachteil	<ul style="list-style-type: none"> •Schädigung des Tunneloxids •hoher verbleibender Anteil von im SiO₂ gelösten Ge und GeO_x •schlechte Kontrolle der vertikalen Clusterposition 	<ul style="list-style-type: none"> •hoher verbleibender Anteil von im SiO₂ gelösten Ge und GeO_x •mäßige Kontrolle der vertikalen Clusterposition 	<ul style="list-style-type: none"> •nur geringe Deckdickdicken realisierbar •hoher verbleibender Anteil von im SiO₂ gelösten Ge und GeO_x 	<ul style="list-style-type: none"> •eventuell Reifungsprozesse der Cluster während CMOS-Prozess 	<ul style="list-style-type: none"> •hoher verbleibender Anteil von im SiO₂ gelösten Ge und GeO_x 	<ul style="list-style-type: none"> •hoher verbleibender Anteil von im SiO₂ gelösten Ge 	<ul style="list-style-type: none"> •hoher verbleibender Anteil von im SiO₂ gelösten Ge 	

Tabelle 1.2: Vergleich der Vor- und Nachteile der verschiedenen Herstellungsmethoden für in SiO₂ eingebettete Ge-Nanocluster. Hervorgehoben (letzte Spalte) ist die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Herstellungsmethode. (¹ gefolgt von einem thermischen Ausheilschritt, ² insbesondere des Temperaturbudgets. ³ Die Methode der „Templated self-organization“ dient zur Minimierung der Fluktuationen der strukturellen Parameter, siehe Abschnitt 4.1.2. * Persönliche Meinung, da Aspekt in den entsprechenden Veröffentlichungen nicht untersucht.)

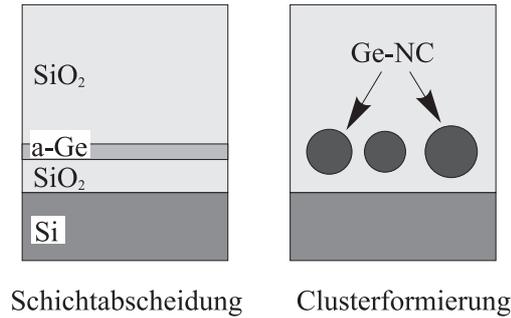


Abbildung 1.7: Illustration der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Herstellungsmethode von in SiO₂ eingebetteten Ge-Nanoclustern. In einem zwei-stufigen Prozess wird zunächst eine zusammenhängende Schicht aus amorphen, elementaren Germanium zwischen dem Tunnel- und dem Deckoxid eingebettet, und danach auf Basis von Selbstorganisationsprozessen während eines thermischen Ausheilschrittes in voneinander isolierte, kristalline Nanocluster überführt. Die Abscheidung der *a*-Ge-Schicht erfolgt dabei mit PECVD.

Wie in Tab. 1.2 zu erkennen ist, bietet die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode viele Vorteile und vergleichsweise wenig Nachteile und gehört, zusammen mit dem Ansatz von Kanoun *et al.* [90], zu den besten Methoden zur Herstellung von in SiO₂ eingebetteten Ge-Nanoclustern. Der Hauptnachteil ist die Volumenbilanz des ursprünglich in der *a*-Ge-Ausgangsschicht enthaltenen und nach der thermischen Ausheilung in den Clustern eingebauten Germaniums

$$d_0 = \eta \frac{4}{3} \pi \langle r_{\text{nc}} \rangle^3. \quad (1.1)$$

Hierbei bezeichnet d_0 die Dicke der Ge-Ausgangsschicht, η die Clusterflächendichte und $\langle r_{\text{nc}} \rangle$ den mittleren Clusterradius. Um bei den angestrebten Werten von $\eta^* = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und $\langle r_{\text{nc}} \rangle^* = 2,5 \text{ nm}$ das gesamte *a*-Ge-Volumen in kristalline Cluster zu überführen, wäre laut Gl. (1.1) eine Ge-Ausgangsschichtdicke d_0 von nur 0,65 nm nötig. Diese Werte konnten nicht erreicht werden, sodass immer ein hoher Anteil von $\sim 50\%$ des ursprünglich vorhandenen Germaniums in der SiO₂-Matrix gelöst blieb.

1.4. Offene Fragen und Zielsetzung der Arbeit

Den allgemeinen Rahmen dieser Arbeit bildete einerseits die Entwicklung der auf PECVD basierenden Herstellungsmethode für in SiO_2 eingebettete Ge-Nanocluster, die Optimierung der strukturellen Clusterparameter sowie die Integration der Ge-NC-Präparation in einen Standard-Bauelementeprozess, andererseits die Bestimmung der elektrischen Speicherkenngrößen, d.h. der Schreibzeit, Haltezeit und der maximal in den Clustern speicherbare Ladungsmenge. Insbesondere sollten die theoretischen Vorhersagen von langen Löcherspeicherzeiten auch für geringe Tunneloxiddicken [31], die eine Beladung auf der Basis des direkten Tunnelns ermöglichen würden, experimentell überprüft werden. Hierzu sollten die Elektronen- und Löcher- Entladecharakteristiken mit einer Methode gemessen werden, die eine Entkopplung von Messung und Entladeexperiment gewährleistet, so dass eine Wiederbeladung der Cluster beim Auslesen des Speicherzustandes ausgeschlossen werden kann. Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte das Potential der mit dieser Herstellungsmethode erzeugten Ge-NC für Speicheranwendungen bewertet werden.

Eine gezielte Optimierung der strukturellen Parameter sowie eine gesicherte Bewertung des Anwendungspotentials erfordert jedoch eine physikalische Interpretation der Messergebnisse und damit die Beantwortung grundlegender Fragestellungen, die im folgenden definiert sind. Die Konzentration auf diese, in der Literatur bisher nur wenig untersuchten Fragen impliziert auch, dass im Rahmen dieser Arbeit nicht nur den bereits bekannten Herstellungsverfahren ein weiteres hinzugefügt wurde. Vielmehr kann ein Großteil der gewonnenen Ergebnisse als für das Ge-NC: SiO_2 /Si-System allgemeingültig angesehen werden, auch wenn bestimmte Effekte je nach Herstellungsmethode unterschiedlich stark ausgeprägt sein können. Somit sind diese Ergebnisse auch für andere Applikationen von in SiO_2 eingebetteten Ge-NC jenseits der Speicheranwendungen relevant.

Die den strukturellen Untersuchungen zugrunde liegenden physikalischen Fragestellungen lauteten:

- (1) Was sind die treibenden Mechanismen der Selbstorganisationsprozesse während der Clusterformierung aus einer geschlossenen Ge-Ausgangsschicht und von welchen Parametern hängen sie ab?
(Das Verständnis dieser Mechanismen ist entscheidend für die Optimierung der strukturellen Clusterparameter sowie für die Integration des Herstellungsverfahrens in einen Standard-Bauelementeprozess. Sie wurden für vergleichbare Strukturen bisher in nur wenigen Veröffentlichungen qualitativ beschrieben [81]. Je-

doch wiesen die in Ref. [81] untersuchten Proben einen hohen GeO_x -Anteil auf, während es im Rahmen dieser Arbeit erstmals möglich war, die Clusterformierung aus nahezu elementaren Ge-Schichten quantitativ zu untersuchen.)

- (2) Gibt es eine Möglichkeit, die durch die Selbstorganisation implizierten Fluktuationen der strukturellen Parameter zu minimieren?

(Diese Fluktuationen können einen Grund für ein Scheitern des Nanoclusteransatzes darstellen (siehe Abschnitt 1.2). Bisher gibt es nur wenige Vorschläge zu deren Minimierung [101, 102, 103]. Darüber hinaus wäre es auch für andere nanoelektronische Anwendungen interessant, gleichgroße Cluster herstellen und bzgl. anderer Strukturen, z.B. elektrischen Kontakten, positionieren zu können.)

Die den elektrischen Untersuchungen zugrunde liegenden physikalischen Fragestellungen lauteten:

- (3) Inwieweit entspricht das reale $\text{Ge-NC:SiO}_2/\text{Si}$ -System dem idealen Bild der Cluster als Potentialtopf, in deren quantisierten Zuständen die Ladungsträger gespeichert werden? Gibt es Abweichungen aufgrund von Traps, die sich möglicherweise in den Clustern, an der Grenzfläche zwischen Ge-Cluster und der SiO_2 -Matrix, im Tunneloxid und an der SiO_2/Si -Grenzfläche befinden?

(Die Kenntnis dieser Abweichungen ist eine Grundvoraussetzung für eine fundierte Interpretation der elektrischen Messergebnisse. Eine hohe Dichte an Si/SiO_2 -Grenzflächenzuständen würde den Effekt des Valenzbandoffsets zwischen den Ge-NC und dem Si-Substrat kompensieren, da die Traps innerhalb der Si-Bandlücke freie Zielzustände für das direkte Heraustunneln der Löcher darstellen würden. Eine hohe Trapdichte im Tunneloxid würde ein trapunterstütztes Entladen der Cluster begünstigen, selbst wenn die Tunneloxidstärke auf über 3 nm erhöht würde. Ein solcher Effekt würde dem Grundgedanken des Nanoclusterkonzeptes, die Empfindlichkeit der Speicherelemente gegenüber dem Einfluss von Oxidtraps zu verringern, zuwiderlaufen. Die Kenntnis der Trapdichten in den Nanoclustern bzw. an der Ge-NC/SiO_2 -Grenzfläche ist auch für optoelektronische bzw. photovoltaische Anwendungen wichtig, da eine hohe Trapdichte effiziente nichtstrahlende Rekombinationsprozesse in den Clustern implizieren würde.)

- (3) Kompensieren diese nichtidealen Eigenschaften des realen $\text{Ge-NC:SiO}_2/\text{Si}$ -Systems die theoretisch vorhergesagten langen Löcherspeicherzeiten [31] im Bereich des direkten Tunnelns? Werden die Löcherspeicherzeiten im Experiment durch weitere Effekte beeinflusst, die in den Modellrechnungen nicht berücksichtigt wurden, z.B. parasitäre Stromkomponenten?

(Insbesondere für sehr dünne Tunneloxide, die direkt durchtunnelt werden können, könnten während des Speichervorgangs Ladungsträger vom Substrat in die Cluster tunneln und die dort gespeicherte Ladung entgegengesetzten Vorzeichens kompensieren. Dieser Effekt wurde bisher in allen Veröffentlichungen vernachlässigt [97, 78, 77].)

2. Experimentelles

2.1. Probenherstellung

2.1.1. Herstellung von im Gateoxid eingebetteten Ge-Nanoclustern

Wachstum des Tunneloxides

Das Tunneloxid wurde auf den gereinigten Wafern⁵ trockenthermisch bei 950 °C in einer *AST SHS 100* Rapid-Thermal-Processing-Anlage gewachsen. Dabei handelt es sich um einen Prozess bei Atmosphärendruck, bei dem der Reaktor während der Oxidation mit 2 Litern O₂ (5.0) pro Minute gespült wird. Durch eine Variation der Prozesszeit von 1,5 min-5 min konnten nominelle⁶ Tunneloxiddicken von 3 nm-5,5 nm realisiert werden. Da diese Anlage auch zur Temperung der Proben, d.h. zur Überführung der Ge-Ausgangsschichten in diskrete Nanokristalle, verwendet wurde, wurde auf die Kalibration der Temperaturmessung großen Wert gelegt (s.u.). Die elektrischen Eigenschaften des Tunneloxids (feste Oxidladungen, umladbare Zustände im Oxid, Trapdichte an der Si/SiO₂-Grenzfläche) wurden anhand von MOS- Kondensatoren untersucht. Es ergaben sich sehr niedrige Grenzflächenzustandsdichten im Bereich $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, und eine vernachlässigbar geringe Dichte an festen Oxidladungen bzw. an umladbaren Zuständen im Oxid. Die Messung der nominellen Tunneloxid-dicke mit spektraler Ellipsometrie wurde an einem *SENTECH SE 800*-Ellipsometer durchgeführt.

PECVD-Abscheidung der *a*-Ge-Ausgangsschicht

Die Entwicklung des PECVD-Prozesses zur Abscheidung der geschlossenen, ultradünnen Ge-Ausgangsschichten auf dem SiO₂-Tunneloxid stellte eine große Herausforderung dar. Da die Ge-Abscheidung sehr empfindlich gegenüber dem H₂O-Partialdruck im PECVD-Reaktor ist, wurde der Aufbau der Anlage modifiziert (Abb. 2.1). Zusätzlich zu dem Standard-Setup des *Oxford Plasma Lab 90*-Systems wurde eine Kühlfalle (*Leybold 85415*) in das Pumpsystem der Vorkammer integriert, um die beim Einschleusen der Probe eingebrachte Feuchtigkeit zu reduzieren. Des weiteren wurde zusätzlich eine *Edwards EXT 70 H* Turbomolekularpumpe installiert, mit der

⁵Eine Waferreinigung beinhaltete eine RCA-Reinigung zur Entfernung metallischer Verunreinigungen, eine Piranha-Reinigung zur Entfernung organischer Verunreinigungen sowie eine Reinigung in Flusssäure (HF-Dip) zur Entfernung des natürlichen Oxides [104].

⁶Die Tunneloxiddicke verringert sich während der Clusterformierung, da die Cluster teilweise in das Tunneloxid hineinwachsen.

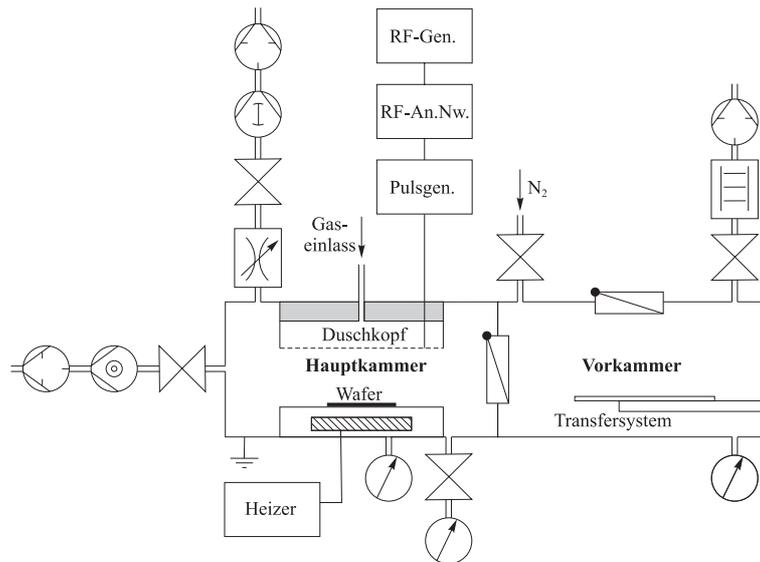


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der modifizierten *Oxford Plasma Lab 90*-Anlage zur PECVD-Abscheidung der amorphen Ge-Ausgangsschichten.

die Hauptkammer bis kurz vor Prozessbeginn abgepumpt wurde. Somit konnte ein Raumtemperatur-Basisdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mBar erreicht werden (gemessen mit einer *Alcatel CF2P* Pennig-Messröhre, die während des Prozesses durch ein Ventil von der Hauptkammer getrennt wurde). Ein Ausheizen der Reaktorwände beim Einschleusen der Probe minimierte die dortige H_2O -Adsorption. Eine weitere Modifikation war die Modulation des RF-Signals (13,56 MHz) mit einer Rechteckpulsfolge (4,7 kHz, 50% Duty-Cycle), um eine homogenere Schichtabscheidung zu erreichen. Dazu wurde ein *HP 8111* Pulsgenerator verwendet.

Zusätzlich zu den Modifikationen im Aufbau der Anlage wurden vor den eigentlichen Prozessen Belegungsfahrten mit Dummy-Wafern durchgeführt, u.a. um eine dicke Ge-Schicht als Getter für verbleibende H_2O -Moleküle abzuscheiden⁷. Für die Ge-Abscheidung wurde GeH_4 als Precursor verwendet (2%, verdünnt in He), und He diente als Feedstock-Gas. Das Deckoxid wurde mit SiH_4 (2%, verdünnt in He) und N_2O als Precursor abgeschieden. In der Zeit zwischen Ge-Abscheidung und der Abscheidung des Deckoxides, in der die Probe von 200 °C auf 400 °C geheizt wurde, wurde die Hauptkammer mit der Turbomolekularpumpe abgepumpt (Basisdruck bei 400 °C $4 \cdot 10^{-5}$ mBar). Als Prozesskontrolle während der Abscheidung wurde die Selbst-Biasspannung beobachtet, die sehr empfindlich auf Unregelmäßigkeiten im Prozess reagierte. Mit den in Tab. 2.1.1 aufgelisteten Prozessparametern konnte eine gute

⁷Bewährt hat sich hier eine 30-minütige SiO_2 Abscheidung (400 °C, 500 mTorr, 50 W/50%, 150 sccm He, 15 sccm SiH_4 :He, 15 sccm N_2O), gefolgt von 30 min Ge-Abscheidung (200 °C, 450 mTorr, 75 W/50%, 100 sccm He, 10 sccm GeH_4 :He), gefolgt von 3 min SiO_2 Abscheidung.

Schicht	Temperatur	Prozessdruck	Leistung	Gase/Flussmengen	Selbstbias	Abscheiderrate
<i>a</i> -Ge	200 °C	400 mTorr	75 W [†] /50%	100 sccm He 10 sccm GeH ₄ :He	≈-(70±5) V	≈ 0,8 nm/min
SiO ₂	400 °C	500 mTor	50 W/50%	150 sccm He 15 sccm SiH ₄ :He 15 sccm N ₂ O	≈-(30±5) V	≈ 3 nm/min

Tabelle 2.3: Prozessparameter für die PECVD-Abscheidung der *a*-Ge-Ausgangsschicht und der SiO₂-Deckschicht. (†Zum Zünden des Plasmas waren meist 150 W nötig.)

Reproduzierbarkeit der PECVD-Abscheidung erreicht werden.

Abbildung 2.2 zeigt Transmissions-Elektronenmikroskop-Querschnittsaufnahmen⁸ sowie die Ellipsometriespektren von zwei mit diesen Prozess hergestellten Schichtstapeln. Beide Proben unterscheiden sich bzgl. der Prozessdauer der *a*-Ge-Abscheidung: 5 min für die in Abb. 2.2(a),(b) dargestellte Probe, 3 min für die in Abb. 2.2(c),(d) dargestellte Probe. In beiden Fällen zeigte sich eine geschlossene Ge-Schicht mit relativ scharfen, glatten Grenzflächen zum darüber und darunter liegenden SiO₂. Die Ge-Schichten sind amorph: weder konnten in der direkten Abbildung Netzebenen identifiziert werden, noch zeigten sich in den Fouriertransformierten der TEM-Aufnahmen entsprechende Reflexe. Die Existenz sehr kleiner, in den TEM-Aufnahmen nicht auflösbarer kristalliner Keime kann jedoch nicht ausgeschlossen werden [105]. Durch die Verringerung der Ge-Abscheidedauer konnte die Dicke der Ge-Schichten von $d_0 \approx 4,8$ nm auf $d_0 \approx 2,6$ nm reduziert werden. Dies ist sehr wichtig, da aufgrund der Ge-Volumenbilanz für die angestrebten strukturellen Clusterparameter prinzipiell sehr geringe Ge-Schichtdicken < 1 nm notwendig wären [Gl. (1.1)]. Eine reproduzierbare Abscheidung wesentlich dünnerer Ge-Schichten war mit dem verwendeten PECVD-Verfahren jedoch nicht möglich. Bei einer Reduktion der Ge-Abscheidedauer von 3 min auf 2 min konnte weder im as-prepared-Zustand Germanium mit spektraler Ellipsometrie nachgewiesen werden, noch wurden in Querschnitts- und Aufsicht-TEM-Aufnahmen der getemperten Proben Ge-Nanocluster beobachtet. Darüber hinaus deuten die Untersuchungen der Mechanismen der Clusterformierung darauf hin, dass sich unterhalb einer gewissen Mindestdicke der Ge-Ausgangsschichten von ca. 1,5 nm-2 nm während der Temperung keine kristallinen Cluster mehr bilden (Abschnitt 4.1.1). Die geringste, im Rahmen dieser Arbeit realisierte Ge-Ausgangsschichtdicke, bei der während Temperung eine Clusterformierung beobachtet wurde, betrug $d_0 = 2,3$ nm

⁸Details zu den TEM-Messungen finden sich in Abschnitt 2.2.1.

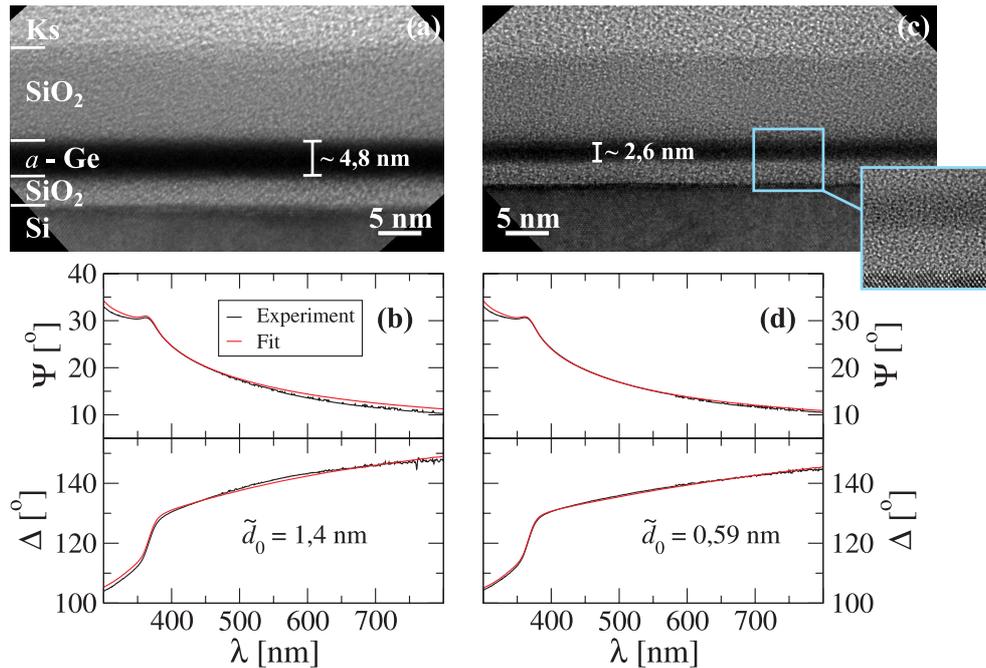


Abbildung 2.2: (a) TEM-Querschnittsaufnahme einer Probe mit einer relativ dicken Ge-Ausgangsschicht von $d_0 \approx 4,8$ nm. Die obere, mit „Ks“ bezeichnete Schicht besteht aus Klebstoff für die TEM-Probenpräparation. (b) Spektrale Ellipsometriemessung an der in (a) gezeigten Probe. Der Wert von $\tilde{d}_0 = 1,4$ nm ergab sich aus dem Fit der gemessenen Spektren mit dem Modell von Aspnes [106]. (c) TEM-Querschnittsaufnahme einer Probe mit $d_0 \approx 2,6$ nm. Ein kleiner Bereich ist vergrößert dargestellt (Hochauflösung). (d) Spektrale Ellipsometriemessung an der in (c) gezeigten Probe. Der Wert von $\tilde{d}_0 = 0,59$ nm ergab sich aus dem Fit der gemessenen Spektren mit dem Modell von Aspnes [106].

(Tab. 4.5). Trotz der relativ „dicken“ a -Ge-Schichten mit $d_0 \sim 2,5$ nm wurden durch die Optimierung des Temperprozesses strukturelle Clusterparameter erreicht, die den angestrebten idealen Werten sehr nahe kommen (s.u.). Dass dabei entsprechend der Ge-Volumenbilanz noch ein großer Anteil des ursprünglich in der Ge-Ausgangsschicht enthaltenen Germaniums nicht in die Cluster eingebaut wurde, ist, da sich die Ausgangsschichtdicken nicht weiter verringern lassen, ein unvermeidbarer Nachteil unserer Herstellungsmethode. Wie in Abb. 2.2(b),(d) zu sehen, bietet die spektrale Ellipsometrie die Möglichkeit einer zerstörungsfreien Kontrolle des PECVD-Abscheideprozesses. Allerdings unterschätzt das in der Auswertesoftware enthaltene Modell von Aspnes und Studna [106] für amorphes Germanium die tatsächliche Ge-Schichtdicke. Die Abweichungen zwischen den aus dem Fit der Ellipsometriespektren extrahierten und den mit TEM-Untersuchungen nachgewiesenen Werten steigen mit steigender Ge-Schichtdicke. Auch die Anpassung der Theorie an die tatsächlich gemessenen Spektren verschlech-

tert sich mit zunehmender Ge-Schichtdicke. Für eine Ge-Ausgangsschichtdicke von $d_0 \simeq 2,5$ nm liegt die Abweichung zwischen dem mittels Ellipsometrie ermittelten Wert \tilde{d}_0 und dem tatsächlichen (mit TEM bestimmten) Wert d_0 ca. 2 nm. Da unmöglich für alle hergestellten Proben die Ge-Ausgangsschichtdicke mit TEM bestimmt werden konnte (Aufwand, Zerstörung der Proben), erfolgte die Prozesskontrolle immer mit spektraler Ellipsometrie. Zu den so extrahierten Werten von d_0 wurde jeweils ein konstanter Offset von 2 nm addiert, wodurch sich die in Tab. 4.5 aufgelisteten Werte ergaben.

Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Proben

Abbildung 2.3(a) zeigt anhand von XPS-Tiefenprofilen die chemische Zusammensetzung der Proben im Ausgangszustand, d.h. vor der für die Clusterformierung notwendigen Temperung. Die Messungen wurden extern von I. Costina, IHP Frankfurt/O., an einem *Physical Electronics PHI 5600*-System durchgeführt. Die Profile für Sauerstoff, Silizium und Germanium wurden durch Messung der Intensität der O 2*p*, Si 2*p* und Ge 3*p*-Photoemissionspeaks ermittelt. Zwischen den einzelnen Messpunkten wurde jeweils für 60 s mit Ar⁺-Ionen bei 2 keV gesputtert. Die Konzentrationen wurden anhand von Empfindlichkeitsfaktoren der einzelnen Elemente berechnet, die in der Datenbank *Multipak 2.0* des Spektrometers hinterlegt waren. Es sollte angemerkt werden, dass diese Faktoren sich auf die jeweils reinen Elemente beziehen, und nicht auf chemische Verbindungen, z.B. Oxide. Daher können die wahren Konzentrationen leicht von den in Abb. 2.3 gezeigten Werten abweichen (ca. 5% max. Fehler). Da die Tiefenauflösung des Messverfahrens begrenzt ist, wurden sehr dicke Ge-Schichten ($d_0 \approx 15$ nm) untersucht, die auf Si-Substraten mit nativem Oxid abgeschieden wurden.

Den in Abb. 2.3(a) dargestellten XPS-Tiefenprofilen kann entnommen werden, dass die mit PECVD abgeschiedenen Ge-Schichten nahezu vollständig aus elementarem Ge bestehen, und nur einen kleinen Anteil von GeO_x aufweisen. Diese Eigenschaft ist sehr wichtig, u.a. für das Verständnis der Mechanismen der Clusterformierung (Abschnitt 4.1.1). Im Gegensatz zu den Proben von Heng *et al.* [83], in denen die überwiegend aus GeO_x bestehenden Ge-Ausgangsschichten zunächst durch vom Substrat her eindiffundierendes Si zu elementarem Ge reduziert zu werden scheinen, bevor sich kristalline Ge-Cluster bilden, scheinen chemische Reaktionen in unseren Proben eine untergeordnete Rolle zu spielen. Elementares Ge ist in SiO₂ thermodynamisch stabil [92]. Der geringe Oxidanteil in den Ge-Schichten ist einerseits auf die in situ-Abdeckung der Ge-Schichten zurückzuführen, andererseits auch durch die relativ hohe Abscheidetemperatur des Deckoxides (400 °C) bedingt. Aufgrund der niedrigen Sub-

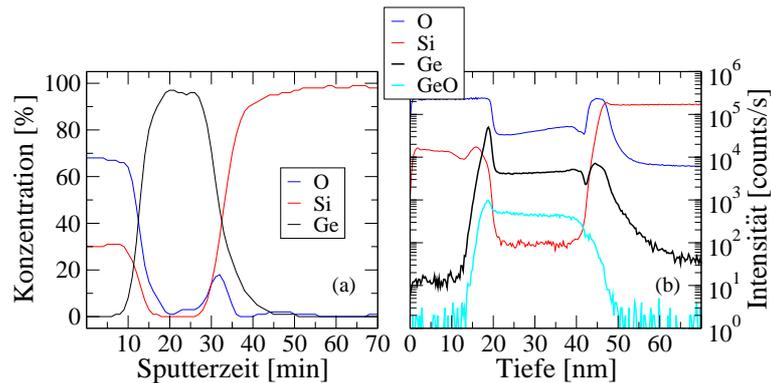


Abbildung 2.3: Chemische Zusammensetzung der Proben im Ausgangszustand, d.h. vor einer Temperung. (a) XPS-Tiefenprofil einer Probe mit einer 15 nm dicken Ge-Ausgangsschicht auf nativen Oxid. (b) TOF-SIMS-Tiefenprofil der gleichen Probe. Hervorgehoben dargestellt ist das Profil von ^{74}Ge und von GeO. Die Messungen wurden von I. Costina am IHP Frakfurt/O. durchgeführt.

limationstemperatur von GeO desorbiert eventuell vorhandenes Germaniummonoxid zum größten Teil während des Aufheizens der Probe (s.u.).

Ein geringer Sauerstoffanteil in den Ge-Schichten ist in den TOF-SIMS-Tiefenprofilen der gleichen Probe nachweisbar [Abb. 2.3(b)]. Diese wurden ebenfalls von I. Costina am IHP aufgenommen, wobei eine zweistrahlige *ION-TOF IV*-Messapparatur verwendet wurde. Der erste Strahl, bestehend aus auf 0,7 keV beschleunigten Cs^+ -Ionen, wird zum Sputtern (Tiefenprofil) verwendet, der zweite Strahl, bestehend aus auf 25 keV beschleunigten $^{69}\text{Ga}^+$ -Ionen, erzeugt die benötigten Sekundärionen. Es sollte angemerkt werden, dass Sauerstoff mit einer ca. 100 mal höheren Empfindlichkeit detektiert werden kann wie Ge. Des weiteren fällt auf, dass auch im Deckoxid Ge nachweisbar ist [Abb. 2.3(b)]. Dieses wird fast ausschließlich in elementarer Form detektiert, d.h. die Konzentration von GeO im Deckoxid liegt an der Nachweisgrenze der Messapparatur. Diese Beobachtung widerlegt jedoch nicht die Möglichkeit, dass Ge in Form von GeO in das Deckoxid eingebaut wurde, da der GeO-Komplex in das kovalent gebundene Netzwerk integriert wird [100]. Das „Herausschlagen“ eines zusammenhängenden GeO-Komplexes durch ein $^{69}\text{Ga}^+$ -Ion ist somit sehr unwahrscheinlich.

Um die geschlossene *a*-Ge-Ausgangsschicht in diskrete, kristalline Cluster zu überführen, wurden die Proben in der *AST SHS 100-RTP*-Anlage unter Argonatmosphäre getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrampen wurden jeweils konstant bei $60^\circ\text{C}/\text{s}$ gehalten. Die im folgenden angegebenen Temperzeiten beziehen sich auf die Zeit, innerhalb derer die Temperatur konstant auf dem Plateauwert (Ausheiltemperatur) gehalten wurde.

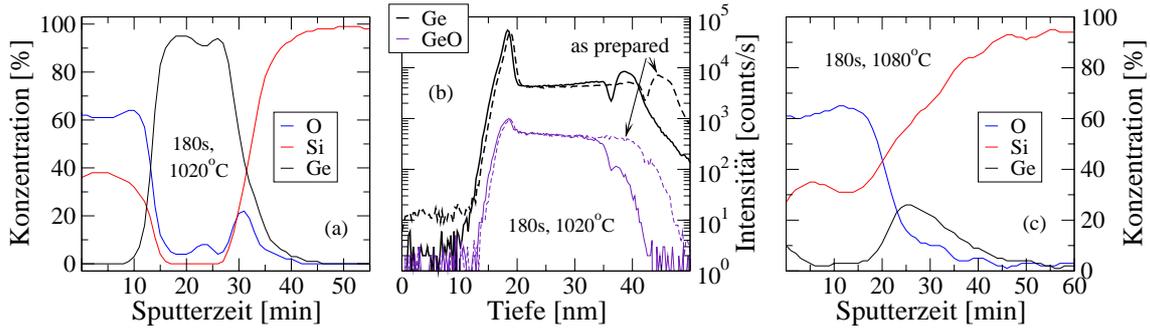


Abbildung 2.4: Chemische Zusammensetzung der Proben nach einer Temperung. (a) XPS-Tiefenprofil einer Probe mit einer 15 nm dicken Ge-Ausgangsschicht (auf nativen Oxid) nach 180s Temperung bei 1020 °C. (b) TOF-SIMS-Tiefenprofil der Elemente ^{74}Ge und GeO [gleiche Probe wie in (a)]. Ebenfalls eingezeichnet sind die entsprechenden Profile einer Probe im ungetemperten Zustand (unterbrochene Linien), welche eine geringfügig höhere Ge-Ausgangsschichtdicke aufwies. (c) XPS-Tiefenprofil einer äquivalenten Probe nach 180s Temperung bei 1080 °C. Die Messungen wurden von I. Costina am IHP Frankfurt/O. durchgeführt.

Die Temperaturmessung, die in dieser Anlage mit Hilfe eines unterhalb der Probe positionierten Pyrometers erfolgt, wurde mit Hilfe von Pt/Pt-Rd-Thermoelementen kalibriert. Diese waren auf einem Kalibrationswafer befestigt, welcher mit dem gleichen $\text{SiO}_2/\text{Ge}/\text{SiO}_2$ -Stack beschichtet war wie die eigentlichen Proben und daher vergleichbare Absorptions- und Emissionseigenschaften aufweisen sollte. Eine unabhängige Kontrolle der Temperaturkalibration erfolgte über den Vergleich der Schichtdicken von trockenthermisch gewachsenen Oxiden mit entsprechenden Modellvorhersagen [107]. Aus diesem Vergleich wurde ein maximaler Fehler in der Temperaturmessung von $\pm 5\text{ K}$ abgeschätzt, und es konnte eine sehr gute Wafer-zu-Wafer-Reproduzierbarkeit der Temperprozesse nachgewiesen werden.

Abbildung 2.4 zeigt anhand von XPS- und TOF-SIMS-Tiefenprofilen die chemische Zusammensetzung der Proben nach einer Temperung bei hohen Temperaturen. Auffällig ist der Unterschied zwischen einer Temperung bei 1020 °C [Abb.2.4(a),(b)] und 1080 °C [Abb.2.4(c)]. Obwohl beide Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes von Bulk-Ge (937 °C) liegen, zeigen sich in den XPS-Tiefenprofilen nach 180s Temperung bei 1020 °C keine signifikanten Unterschiede zu den Proben im Ausgangszustand [Abb. 2.3(a)]. Der Probenaufbau ist nahezu unverändert. Im Gegensatz dazu zeigt sich nach 180s Temperung bei 1080 °C eine starke Durchmischung der einzelnen Spezies [Abb. 2.4(c)]. Dieser Unterschied deutet darauf hin, dass im Falle der Temperung bei 1080 °C die Ge-Schicht geschmolzen war, im Falle der Temperung bei 1020 °C aber

noch nicht. Diese Interpretation ist konsistent mit der Beobachtung einer Schmelzpunkterhöhung von 160 K für in SiO_2 eingebettete Ge-Nanostrukturen [108]. Xu *et al.* [108] erklärten diese Beobachtung mit einem thermodynamischen Modell, basierend auf mechanischen Verspannungen aufgrund der Differenz der Dichten von geschmolzenen und festen Ge sowie den entsprechenden Grenzflächenenergien. Da alle folgenden Temperprozesse bei Temperaturen $\leq 1020^\circ\text{C}$ stattfanden, wurde jeweils angenommen, dass die Ge-Schichten nicht geschmolzen waren.

Der gegenüber dem Ausgangszustand nahezu unveränderte Aufbau der Probe nach einer Temperung bei 1020°C deutet darauf hin, dass sich aus der 15 nm dicken Ge-Ausgangsschicht keine diskreten Cluster bildeten, sondern dass die Schicht zusammenhängend rekristallisierte. Anderenfalls wäre ein Hineinwachsen der Ge-Cluster in das Deckoxid sowie eine Adaption der SiO_2 -Struktur, d.h. eine Durchmischung von Ge und SiO_2 , zu erwarten. Tatsächlich konnte in TEM-Querschnittsaufnahmen für diese „hohen“ Ge-Ausgangsschichtdicken eine zusammenhängende Rekristallisation der α -Ge-Schichten nachgewiesen werden (Abschnitt 4.1.1).

Der einzige signifikante Unterschied zwischen den Proben im Ausgangszustand und nach einer Temperung bei 1020°C zeigt sich in der Ge-Konzentration innerhalb des Deckoxides. Wie in den TOF-SIMS-Profilen [Abb. 2.4(b)] zu erkennen, ist die Ge-Konzentration dort in den getemperten Proben im Vergleich zu der Probe im Ausgangszustand stark verringert, insbesondere in der Nähe der SiO_2 -Oberfläche. Mit der geringen Diffusionslänge von elementarem Ge in SiO_2 ($L_D^{\text{Ge:SiO}_2}(180\text{ s}, 1020^\circ\text{C}) \approx 1\text{ nm}$) laut Minke *et al.* [109] ist diese starke Veränderung des Profils der Ge-Konzentration nicht zu erklären. Das Ge scheint in dem mit PECVD abgeschiedenen Deckoxid wesentlich mobiler zu sein. Neben der geringeren Dichte des Deckoxides ist eine mögliche Erklärung eine beschleunigte Ge-Diffusion aufgrund einer GeO-Komplexbildung [100]. Die SiO_2 -Oberfläche wirkt dabei als Ge-Senke, da das GeO hier sublimieren kann. Dieser Effekt kann allerdings nur bei Proben auftreten, deren Deckoxide bei der Temperung nicht mit einer zusätzlichen Schicht abgedeckt waren. Dies war jedoch bei allen Proben der Fall, die zu MOS-Transistoren prozessiert wurden, da hierbei eine n^+ -polykristalline Si-Schicht (als später Gate-Elektrode) vor der Temperung auf dem Deckoxid abgeschieden wurde (Abschnitt 2.1.2).

In Abbildung 2.5 ist zum einen die Möglichkeit demonstriert, mit unserer Herstellungsmethode auch $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Ge}/\text{SiO}_2$ -Supergitter zu erzeugen, indem die $\alpha\text{-Ge}/\text{SiO}_2$ -Abscheidung mehrfach hintereinander wiederholt wird. Zum anderen zeigte sich bei diesem Experiment auch indirekt der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der

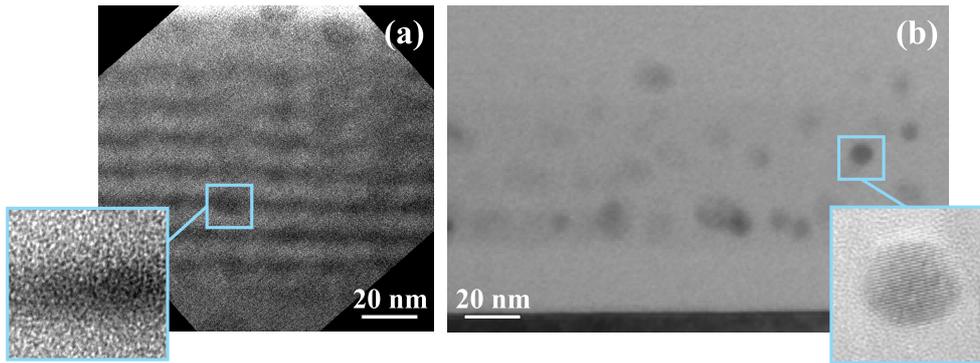


Abbildung 2.5: Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Ge-Ausgangsschicht auf das Clusterformierungsverhalten. (a) Querschnitts-TEM-Aufnahme eines für 7 s bei 1050 °C getemperten SiO₂/*a*-Ge/SiO₂-Supergitters, bei dem die Abscheidung der SiO₂-Zwischenschichten nicht, wie üblich, bei 400 °C, sondern bei 200 °C erfolgte. (b) Querschnitts-TEM-Aufnahme eines für 7 s bei 1000 °C getemperten SiO₂/*a*-Ge/SiO₂-Supergitters, bei dem die Abscheidung der SiO₂-Zwischenschichten bei der Standardtemperatur von 400 °C erfolgte.

Ge-Ausgangsschicht für die Clusterformierung. Bei der in Abb. 2.5(a) dargestellten Probe wurden aus Zeitersparnisgründen die SiO₂-Zwischenschichten nicht bei der Standardtemperatur von 400 °C, sondern bei 200 °C abgeschieden (wie die *a*-Ge-Schichten auch). Bei der in Abb. 2.5(b) gezeigten Probe erfolgte die Abscheidung der SiO₂-Zwischenschichten bei der Standardtemperatur von 400 °C. Die in Abb. 2.5(b) dargestellte Probe wurde für 7 s bei 1000 °C getempert. Es zeigte sich ein zu den Proben mit nur einer eingebetteten *a*-Ge-Schicht (Abb. 2.6) qualitativ vergleichbares Verhalten der Clusterformierung, d.h. die zusammenhängende, amorphe Ge-Ausgangsschicht wurde überführt in voneinander isolierte, kristalline Cluster mit $r_{nc} \gg d_0$ [Abb. 2.5(b)]. Im Gegensatz dazu konnten in der in Abb. 2.5(a) dargestellten Probe nach einer Temperung 7 s bei 1050 °C und 180 s bei 900 °C keine kristallinen oder amorphen Cluster mit $r_{nc} > d_0$ nachgewiesen werden. Der strukturelle Aufbau der Probe nach der Temperung unterschied sich nicht von dem (hier nicht gezeigten) Aufbau der Probe im Ausgangszustand⁹. Das Germanium liegt immer noch in geschlossenen Schichten vor. Dies ist war sehr überraschend, denn das Temperaturbudget der Temperung ist für die Clusterformierung völlig ausreichend (Abschnitt 4.1.1), und war insbesondere wesentlich höher als für die Probe in Abb. 2.5(b).

Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen starken Unterschied im Clusterformie-

⁹Die leichte Welligkeit der Ge-Schichten zeigte sich auch in den TEM-Querschnittsaufnahmen der Probe im Ausgangszustand.

rungsverhalten ist, dass ein Aufheizen der Proben auf 400 °C essentiell für die chemische Zusammensetzung der Ge-Schichten ist, da bei dieser Temperatur vorhandenes GeO_x sublimieren bzw. von Si zu elementarem Ge reduziert werden kann. Dieser „Reinigungseffekt“ der Ge-Schichten trat bei einer Deckoxidabscheidung von 200 °C anscheinend nicht auf, so dass die Ge-Schichten der in Abb. 2.5(a) dargestellten Probe anscheinend einen sehr hohen Oxidanteil aufwiesen und sich daher keine Cluster bildeten. Nach einer Erhöhung der Temperzeit auf 180 s (bei 1000 °C) zeigten sich auch bei der in Abb. 2.5(a) dargestellten Probe kristalline Ge-Nanocluster, allerdings fast ausschließlich in der Nähe der Si-Substrat/SiO₂-Grenzfläche. Diese Beobachtung entspricht den Resultaten von Choi *et al.* [88], dass eine Eindiffusion von Si-Atomen vom Si-Substrat her notwendig ist, um Germaniumoxid entsprechend



zu reduzieren. Bei Standardproben (Deckoxidabscheidung bei 400 °C) scheinen diese Reduktionsprozesse nicht notwendig zu sein [Abb. 2.5(b)]. Der Effekt, dass sich sauerstoffreiche Ge-Schichten nicht in kristalline Ge-Cluster überführen lassen, wurde auch in weiteren Experimenten beobachtet (siehe Anhang A).

Optimierung der strukturellen Clusterparameter

Die den Selbstorganisationsprozessen der Clusterformierung zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen wurden im Rahmen dieser Arbeit ausführlich untersucht (Abschnitt 4.1.1). An dieser Stelle sollen nur die für die Optimierung der strukturellen Clusterparameter bzw. die für die weitere Prozessierung der Proben relevanten Ergebnisse dieser Untersuchungen aufgeführt werden. Dies waren im einzelnen:

- Die Clusterformierung ist getriggert durch Rekristallisationsprozesse mit einer thermisch aktivierten Rekristallisationsrate. Eine hohe Cluster-Flächendichte pro Zeit lässt sich daher durch eine hohe Ausheiltemperatur ~ 1000 °C erreichen.
- Nach einer bestimmten Ausheilzeit setzen Ostwald-Reifungsprozesse ein, aufgrund derer die Clusterflächendichte wieder abnimmt, der mittlere Clusterradius sowie die Breite der Größenverteilung jedoch stark zunehmen. Daher muss die Clusterformierung auf kurze Ausheilzeiten beschränkt werden, innerhalb derer noch kein Übergang zu dem Reifungsstadium stattfindet (≤ 10 s für Temperaturen von ~ 1000 °C).
- Es existiert eine minimale Ausgangsschichtdicke d_0^{\min} von ca. 1,5 nm-2 nm, unterhalb derer sich keine diskreten, kristallinen Cluster bilden.

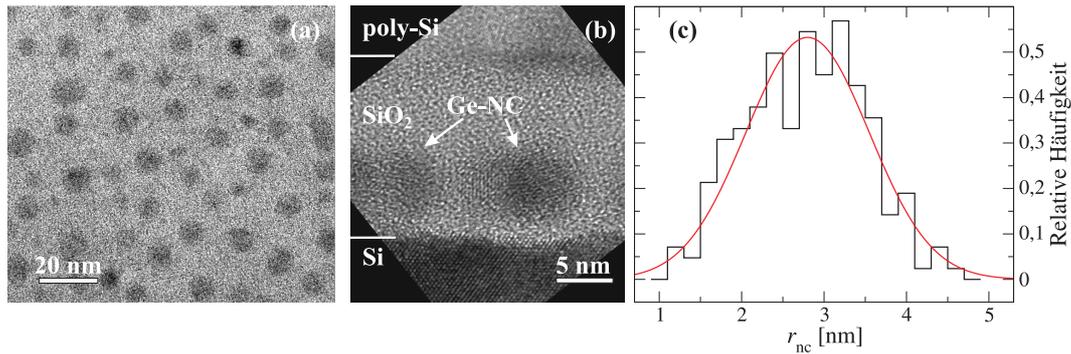


Abbildung 2.6: Optimierte strukturelle Clusterparameter, erreicht durch eine 7s-Temperung bei 1000 °C. (a) TEM-Aufsichtsaufnahme (nach Entfernung der poly-Si-Gatelektrode nach der Temperung), (b) TEM-Querschnittsaufnahme. (c) Normierte Häufigkeitsverteilung der Clusterradien, extrahiert aus den in (a) dargestellten TEM-Aufsichtsaufnahmen. Der mittlere Clusterradius betrug $\langle r_{nc} \rangle = 2,8$ nm, die Clusterflächendichte $\eta = 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen konnten die strukturellen Clusterparameter optimiert werden. Für eine Ausgangsschichtdicke von $d_0 = 2,5$ nm wurden durch eine 7s-Temperung bei 1000 °C eine relative hohe Clusterflächendichte von $\eta = 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und ein geringer mittlerer Clusterradius von $\langle r_{nc} \rangle = 2,8$ nm erreicht. Abbildung 2.6 zeigt die entsprechenden TEM-Aufsicht- und Querschnittsaufnahmen, die aus mehreren Aufsichtsaufnahmen extrahierte Größenverteilung sowie deren Approximation durch eine Normalverteilung. Die in Abb. 2.6 gezeigten TEM-Aufnahmen stammen von fertigen, zu MOS-Transistoren prozessierten Proben (Abschnitt 2.1.2). Bei diesen war während der Temperung das Deckoxid durch eine poly-Si Schicht (die spätere Gatelektrode) abgedeckt. Das Clusterformierungsverhalten unterscheidet sich offensichtlich nicht von den in unabgedeckten Proben (Abschnitt 4.1.1). Die strukturellen Clusterparameter liegen sehr nahe an den angestrebten „idealen“ Werten von $\eta^* = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $\langle r_{nc} \rangle^* = 2,5$ nm (Abschnitt 1.2). Für eine 10 s-Temperung bei 950 °C ergaben sich geringfügig bessere strukturelle Clusterparameter ($\eta = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $\langle r_{nc} \rangle = 2,7$ nm), jedoch wesentlich schlechtere *pn*-Charakteristiken der Source/Drain-zu-Bulk-Übergänge (Implantationsheilung und Clusterformierung in einem Schritt, s.u.).

Nichtideale Effekte während der Clusterformierung

Abbildung 2.7 zeigt die in strukturellen Untersuchungen beobachteten nichtidealen Effekte während der Clusterformierung, die für die Interpretation der elektrischen Eigenschaften der Proben relevant waren. Dazu gehörte einerseits eine signifikante Eindiffusion von Ge in das Deckoxid, und, wesentlich schwächer ausgeprägt, auch in

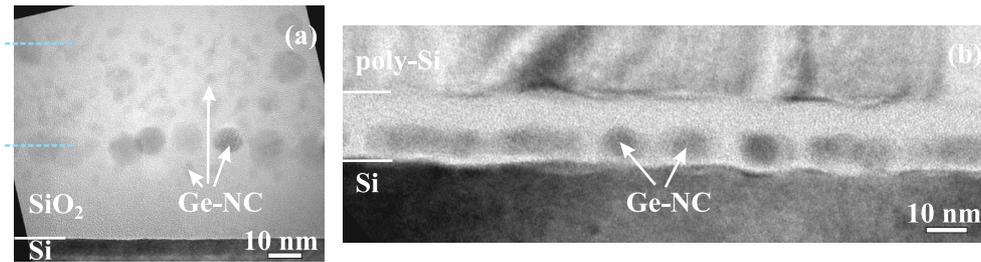


Abbildung 2.7: Nichtideale Effekte während der Clusterformierung. (a) TEM-Querschnittsaufnahme eines 3-fach SiO₂/*a*-Ge/SiO₂-Schichtstapels, der für 7 s bei 1000°C getempert wurde. Die farbigen, unterbrochenen Linien kennzeichnen die ursprüngliche vertikale Lage der unteren zwei *a*-Ge-Ausgangsschichten. (b) TEM-Querschnittsaufnahme (Übersicht) eines Transistor-Gatestacks nach 7 s Temperung bei 1000°C.

das trockenthermisch gewachsene (Tunnel-)Oxid. Abbildung 2.7(a) zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme der gleichen Probe wie in Abb. 2.6(b) dargestellt, jedoch mit einer höheren Vergrößerung. Diese Probe bestand ursprünglich aus einem 3-fach SiO₂/*a*-Ge/SiO₂-Schichtstapel. Nach der Temperung für 7 s bei 1000°C bildeten sich nicht nur bei den vertikalen Positionen der Ge-Ausgangsschichten kristalline Ge-Nanocluster. Kleinere Ge-NC sind auch innerhalb der PECVD-SiO₂-Zwischenschichten, und, seltener, leicht unterhalb der Position der untersten Ge-Schicht innerhalb des trockenthermischen Oxides zu finden. Dieser Effekt wurde in Proben mit nur einer *a*-Ge-Ausgangsschicht nie beobachtet, d.h. die vertikale Position der Clustermittelpunkte entsprach immer der der *a*-Ge-Ausgangsschicht. Eine wahrscheinliche Erklärung für diesen Unterschied ist, dass sich im Fall des SiO₂/*a*-Ge/SiO₂-Supergitters die Ge-Diffusionsprofile der Einzelschichten überlagern, so dass die Ge-Konzentration die Löslichkeitsgrenze in SiO₂ überschreitet und Ge aussegregiert. Obwohl dieser Effekt bei den elektrisch charakterisierten Proben mit *a*-Ge-Einfachschichten nicht auftrat, so belegt er doch eine effiziente Ge-Eindiffusion in die SiO₂-Matrix. Auch wenn in den elektrisch charakterisierten Proben die Ge-Konzentration im SiO₂ die Löslichkeitsgrenze nicht überschreitet, so könnte das Ge im Oxid zusätzliche Traps generieren (in Abschnitt 4.2.2 untersucht). Der scheinbare Widerspruch zu den in Abb. 2.4 gezeigten XPS- und TOF-SIMS-Tiefenprofilen, die auf eine vernachlässigbar geringe Eindiffusion von Ge in das Deckoxid hindeuten, könnte mit den unterschiedlichen *a*-Ge-Schichtdicken der untersuchten Proben erklärt werden. Diese betrug für die in Abb. 2.4 dargestellte Probe ca. 15 nm. Eine so dicke Ge-Schicht rekristallisiert während der Temperung zusammenhängend, anstatt diskrete Ge-Nanocluster auszubilden (Abschnitt 4.1.1). In diesem Fall wird das gesamte Ge, welches ursprünglich in der *a*-Ge-Schicht enthalten war, in der dann polykristallinen Ge-Schicht integriert. Für

alle Proben mit $d_0 \sim 2,5$ nm, bei denen die Formierung von diskreten Ge-Nanoclustern beobachtet wurde, war jeweils nur ein Anteil $< 50\%$ des ursprünglich vorhandenen Germaniums in den Clustern eingebaut. Das restliche, nicht in den Clustern integrierte Ge kann somit in das SiO_2 eindiffundieren.

Ein weitere nichtidealer Effekt betrifft die strukturelle Veränderung der Si/SiO₂-Grenzfläche während der Clusterformierung. Es sollte angemerkt werden, dass dieser Effekt war nicht bei allen untersuchten Proben so stark ausgeprägt war wie in dem in Abb. 2.7(b) gezeigten Beispiel. Hier zeigen sich unterhalb der Ge-NC Vertiefungen in der Si/SiO₂-Grenzfläche, die aber jeweils mit SiO₂ ausgefüllt sind. Eine mögliche Erklärung ist die Eindiffusion des in geringer Konzentration vorhandenen GeO [Abb.2.3(b)] in das Tunneloxid. Wenn der GeO-Komplex die Si/SiO₂-Grenzfläche erreicht, so er wird dort laut Beyer *et al.* [100] zu elementarem Germanium reduziert [Gl. (2.1), $x=1$]. Neben der Änderung der Si/SiO₂-Grenzflächenstruktur könnte dieser Effekt auch die Dichte der Si/SiO₂-Grenzflächenzustände beeinflussen (in Abschnitt 4.2.2 untersucht).

2.1.2. Integration der Clusterpreparation in den Bauelemente-Herstellungprozess

Für die Integration der Ge-Nanocluster in MOS- Testtransistoren sind folgende, von einem Standardprozess abweichende Aspekte zu beachten, die sich teilweise aus der Verwendung von Ge als Clustermaterial ergeben:

- (i) Vereinbarkeit des Temperaturbudgets des Selbstorganisationsprozesses und des Bauelementeprozesses.
- (ii) Strukturierbarkeit des Gatestacks mit im Gateoxid eingebetteten Ge-Nanoclustern selektiv zum Si-Substrat.
- (iii) Schutz der Ge-Nanocluster vor chemischen Angriffen während allen auf die Gatestackstrukturierung folgenden Prozessschritte (z.B. Source/Drain- Metallisierung).

Während der Aspekt (i) allgemeingültig ist, sind die Aspekte (ii) und (iii) stark abhängig von der jeweils verwendeten Technologie. Die damit verbundenen Probleme lassen sich mit einer „state-of-the-art“ - Technologie anders lösen als in einer experimentellen Linie. Daher wird im folgendem nur der Aspekt (i) ausführlicher diskutiert.

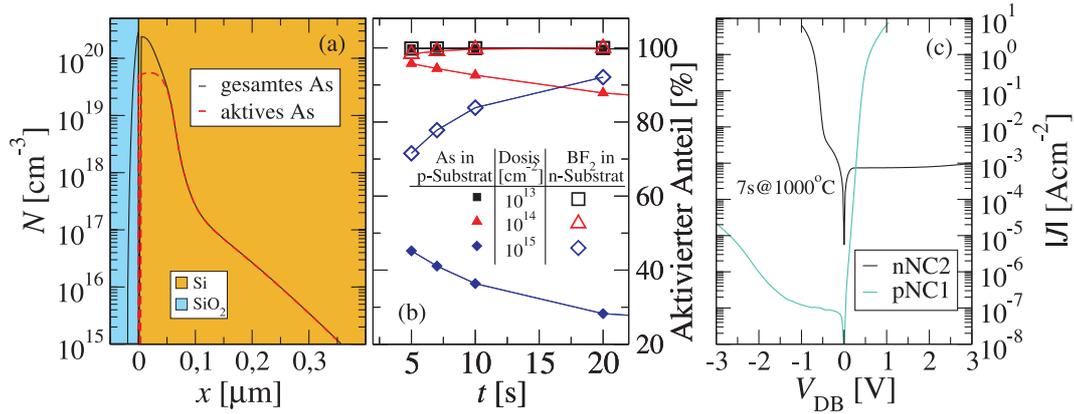


Abbildung 2.8: Ausheilung der Source- und Drain-Implantationen. (a) mit der Software *ATHENA* von *Silvaco* simuliertes Dotierprofil von Arsen in p -Si nach einer 7s-Temperung bei 1000°C (Dosis $1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$, Energie 40 keV). (b) Aus der numerischen Integration der Profile bestimmtes Verhältnis der aktivierten zur der gesamten Dotierstoffkonzentration für As in p -Substrat (gefüllte Symbole) und BF_2 in n -Substrat (offene Symbole). (c) Betrag der Stromdichten der Drain-zu-Bulk-Übergänge der n -Kanal-Probe nNC2 und der p -Kanal-Probe pNC1 (siehe Tab. 4.6). Sowohl für Probe nNC2 (As in p -Substrat), als auch für Probe pNC1 (BF_2 in n -Substrat) betrug die Dosis $1 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$, die Energie 40 keV, und die Temperparameter 7s, 1000°C . Die Substratdotierungen betrugen $1,6 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ (nNC2) und $4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ (pNC1).

Die Entfernung des Gatestacks auf den Source-Drain-Gebieten (Aspekt (ii)) erfolgte mit einer stark verdünnten $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}(1\%)$ -Lösung mit Volumenverhältnis 1:200. Die Source-Drain-Metallisierung wurde in Lift-Off-Technologie durchgeführt, um die Schädigung der Ge-NC durch einen nasschemischen Ätzschritt zu vermeiden.

Die kurze Temperzeit, auf die die Clusterformierung beschränkt werden muss (s.o.), limitiert das Temperaturbudget des Bauelemententeprozesses. Die Implantaktivierung und die Clusterformierung müssen daher in einem Gate-First-Prozess in einem gemeinsamen Schritt durchgeführt werden. Während die optimalen Temperaturen der Clusterformierung im Bereich von 1000°C liegen und somit auch geeignet für die Implantaktivierung sind, ist eine vollständige Aktivierung der Dotierstoffe bei den kurzen Ausheilzeiten ≤ 10 s fraglich. Erstaunlicher Weise gibt es in der Literatur nur sehr wenige Arbeiten zur Implantausheilung bei ultrakurzen Ausheilzeiten, z.B. Ref. [110]. Die entsprechenden Lehrbücher beziehen sich jeweils auf längere Temperprozesse. Daher wurde dieser Aspekt im Rahmen dieser Arbeit sowohl experimentell, als auch mit Hilfe von Simulationen untersucht. Das Ziel dieser Untersuchungen war die Optimierung der Sperrstromcharakteristik der Source/Drain-zu-Bulk pn -Übergänge durch eine ge-

eignete Wahl der Implantdosis und Implantenergie, wobei die Ausheildauer und Ausheiltemperatur gute strukturelle Clusterparameter implizieren sollte. Es wurden 14 Si- p^+n -Dioden (BF_2 -Implantation) und 14 Si- n^+p -Dioden (As-Implantation) hergestellt, wobei die Implantationsdosis, die Ausheilzeit und die Ausheiltemperatur variiert wurden. Die Modellierung der Ausheilprozesse erfolgte mit der Software *ATHENA* von *Silvaco*. Das in dieser Software implementierte *PLS-Modell* erlaubt die Untersuchung von transienten Aktivierungsprozessen [111]. Es berücksichtigt dabei alle relevanten Effekte, u.a. die Leerstellen- und Interstitial-Diffusion, die zeitabhängige Rekombination der Leerstellen- und Interstitialatome, eine beschleunigte Diffusion aufgrund des Streuoxides und ein eventuelles Clustern der Dotierstoffe im Si-Substrat [112]. Abbildung 2.8(a) zeigt am Beispiel einer As-Implantation in p -Si das mit dem *PLS-Modell* simulierte Profil der totalen und der elektrisch aktiven Dotierstoffkonzentration nach einer 7 s-Temperung bei 1000°C . Abbildung 2.8(b) zeigt, dass sich sowohl BF_2 als auch As bei 1000°C schon nach wenigen Sekunden nahezu vollständig aktivieren lassen, wenn die Implantdosis nicht zu hoch gewählt wird, d.h. die Dotierstoffkonzentration die Löslichkeitsgrenze nicht überschreitet. Bei As setzt bei hohen Dosen mit zunehmender Zeit eine reverse Aktivierung ein, die auf ein Clustern der As-Atome im Si-Substrat zurückgeführt werden kann [113]. Die (hier nichtdargestellten) experimentellen Ergebnisse der Sperrströme der p^+n - bzw. n^+p -Dioden bestätigten diesen Trend. Als bester Kompromiss zwischen guten strukturellen Clusterparametern (hohe Flächendichte $\sim 1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$, mittlerer Durchmesser $\sim 5 \text{nm}$, schmale Größenverteilung) und geringen Sperrströmen der pn -Übergänge wurde eine Temperzeit von 7 s bei 1000°C ermittelt. Abbildung 2.8(c) zeigt die damit erhaltenen Charakteristiken der Drain zu Bulk-Übergänge für die p -Kanal-Probe pNC1 und die n -Kanalprobe nNC2 (siehe Tab. 4.6). Die Implantenergien betragen jeweils 40keV , die Dosen $1 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$. Als Streuoxid wurde jeweils der Gatestack aus Tunneloxid, a -Ge-Schicht und Deckoxid mit einer Gesamtdicke von ca. 20nm verwendet. Während im Fall der Probe pNC1 das Bor nahezu vollständig aktiviert worden zu sein scheint ($|J|(-1 \text{V}) \approx 10^{-7} \text{A cm}^{-2}$), ist die As-Aktivierung bei der Probe nNC2 nach 7 s bei 1000°C noch nicht abgeschlossen. Bei einer Sperrspannung von 1V ergibt sich eine Stromdichte von $\approx 7 \cdot 10^{-4} \text{A cm}^{-2}$. Hier wäre eine noch geringere Dosis vorteilhaft gewesen. Trotzdem liegen auch bei diesen n -Kanal-Proben die Leckströme der Source/Drain-zu-Bulk-Übergängen mehrere Größenordnungen unter den typisch gemessenen Drainstromwerten und sollten daher einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Messungen haben. Die strukturellen Clusterparameter nach 7 s Temperung bei 1000°C wurden aus TEM-Messungen bestimmt (Abb. 2.6): mittlerer Clusterradius $\langle r_{\text{nc}} \rangle = 2,8 \text{nm}$, Clusterflächendichte $\eta = 6 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$. Diese Werte liegen sehr nahe an den besten jemals von uns erreichten strukturellen

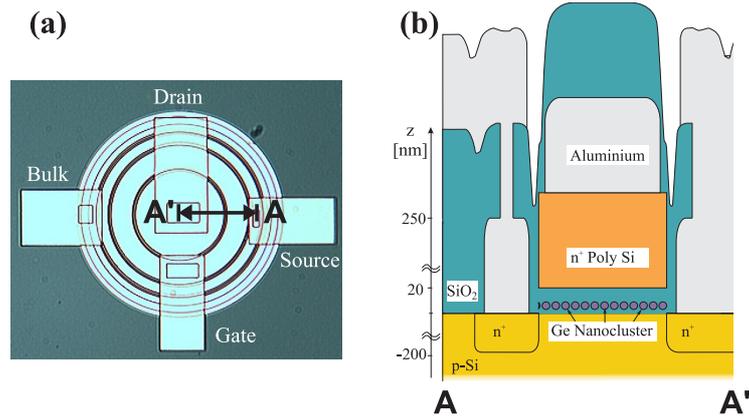


Abbildung 2.9: (a) Lichtmikroskopbild einer Ringtransistor-Teststruktur (Gatelänge $100\ \mu\text{m}$). (b) Schematischer Querschnitt der MOS-Transistor-Teststrukturen mit im Gateoxid eingebetteten Ge-Nanoclustern. Der Querschnitt bezieht sich auf die in (a) eingezeichnete Linie (A-A'), daher ist das Gatevia/Gatepad nicht dargestellt.

Clusterparameter von $\langle r_{nc} \rangle = 2,7\ \text{nm}$, $\eta = 7 \cdot 10^{11}\ \text{cm}^{-2}$ nach 10 s Temperung bei $950\ ^\circ\text{C}$ [87]. Für diese Temperparameter sind aber die Leckströme der pn -Übergänge wesentlich größer, so dass alle zu MOS-Transistoren prozessierte Proben für 7 s bei $1000\ ^\circ\text{C}$ ausgeheilt wurden. Die vollständige Aktivierung der in situ in die poly-Si-Elektrode eingebrachten Dotierstoffe (Phosphor) bei diesen Ausheilparametern wurde anhand von Schichtwiderstandsmessungen überprüft. Da der gemessene Schichtwiderstand gegenüber dem Wert nach 7 s Temperung bei $1000\ ^\circ\text{C}$ auch bei Erhöhung der Temperzeit auf 1 min nicht weiter absank, scheint das in der poly-Si-Elektrode enthaltene Phosphor bereits nach 7 s vollständig aktiviert zu sein.

Die MOS-Transistor-Teststrukturen wurden im Ringtransistordesign hergestellt (Abb. 2.9). Dieses Design vereinfacht zum einen den Prozess (kein LOCOS-Prozess notwendig) und stellt andererseits sicher, dass alle Nanocluster im Gatestack über dem Kanal liegen. Somit kann selbst bei einer möglicherweise auftretenden Querleitfähigkeit zwischen den Clustern eine laterale Ladungsverteilung während der Be- und Entladungsuntersuchungen ausgeschlossen werden. In Tabelle 2.1.2 ist der Herstellungsprozess der MOS-Transistor-Teststrukturen zusammengefasst.

Schrittnummer	Beschreibung	Details
1	Waferreinigung	RCA, Piranha, HF
2	Aufwachsen des Feldoxides	Feuchtoxidation bei 900 °C, Schichtdicke 150 nm
3	Feldoxidstrukturierung (freilegen der aktiven Bereiche)	Fotolithographie (Negativprozess), nasschemisches Ätzen mit Amoniumfluorid
4	Waferreinigung	Piranha, HF
5	Aufwachsen des Tunneloxides	trockenthermische Oxidation in RTP-Anlage, 1-5 min bei 950 °C, Schichtdicke 3,2 nm-6 nm
6, in situ 7	Abscheidung der <i>a</i> -Ge-Schicht Abscheidung des Deckoxides	PECVD-Prozess bei 200 °C, GeH ₄ als Precursor, Schichtdicke 2,5 nm PECVD-Prozess bei 400 °C, SiH ₄ und N ₂ O als Precursor, Schichtdicke 14 nm
8	Abscheidung von in situ <i>n</i> ⁺ -dotierten poly-Siliziums als Gate material	LPCVD-Prozess bei 580 °C, SiH ₄ und PH ₃ als Precursor, Schichtdicke 250 nm
9	Strukturierung des Polysiliziums	Fotolithographie (Positivprozess), RIE-Ätzen mit SF ₆ , (über den Source-Drain-Gebieten wurde nur das poly-Si entfernt, der SiO ₂ / <i>a</i> -Ge/SiO ₂ -Schichtstapel dient später als Streuoxid
10	Ionenimplantation der Source- und Draingebiete	As (<i>n</i> -Kanal-Proben) bzw. BF ₂ (<i>p</i> -Kanal-Proben), 40 keV, Dosis 1·10 ¹⁴ cm ⁻² , Rückseitenimplantation bei den <i>p</i> -Kanal-Proben (As, 40 keV, 1·10 ¹⁵ cm ⁻²) zur Erzeugung ohmscher Rückseitenkontakte
11	Implantaktivierung, Clusterformierung, Aktivierung des Polysiliziums	RTP-Prozess 7s bei 1000 °C, Ar-Atmosphäre, Rampen 60 °C/s
12	Streuoxidentfernung	HF-H ₂ O ₂ -H ₂ O-Lösung (1:2:100)
13	Source/Drain-Metallisierung	Lift-Off-Prozess nach Fotolithographie (Negativprozess) und Elektronenstrahlverdampfen von Aluminium (Schichtdicke 250 nm)
14	Passivierung	PECVD-Abscheidung von SiO ₂ bei 400 °C, SiH ₄ und N ₂ O als Precursor, Schichtdicke 300 nm
15	Viastrukturierung	Fotolithographie (Negativ-Prozess), RIE-Ätzen mit SF ₆
16	2. Metallisierung	Elektronenstrahlverdampfen von Aluminium, Schichtdicke 400 nm, Strukturierung mit Fotolithographie (Positivprozess) und nasschemischen Ätzen mit Phosphorsäure
17	Rückseitenmetallisierung	Elektronenstrahlverdampfen von Aluminium
18	Formiergastemperung	10 min Temperung in H ₂ /N ₂ bei 450 °C

Tabelle 2.4: Herstellungsprozess der MOS-Transistor-Teststrukturen mit im Gateoxid eingebetteten Ge-Nanoclustern.

2.2. Strukturelle Charakterisierungsmethoden

2.2.1. Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) war die wichtigste strukturelle Untersuchungsmethode im Rahmen dieser Arbeit. Nur mit Hilfe der daraus gewonnenen Erkenntnisse konnte die Ge-Nanocluster-Herstellungsmethode entwickelt, die treibenden Mechanismen der Clusterformierungsprozesse aufgeklärt und die strukturellen Clusterparameter optimiert werden.

Alle in der vorliegenden Arbeit dargestellten TEM-Aufnahmen wurden von Dr. E. Bugiel angefertigt, der auch die Probenpräparation durchführte. Die mechanische Probenpräparation begann mit dem Zuschneiden der Probe (Brechen) und dem Aufkleben der Probenstückchen auf einen Träger. Danach wurde die Probe ganzflächig durch Schleifen auf ca. 50 μm abgedünnt. Anschließend wurde mittels Kugelschleifen (Dimpeln) eine Vertiefung in der Mitte der Probe erzeugt (Probenrückseite), welche danach an ihrer dünnsten Stelle eine Dicke von ca. 5 μm aufwies. Nach diesem Schritt wurde die Probe vom Träger abgelöst und im Ultraschallbad gereinigt. In einem letzten Präparationsschritt erfolgte eine Ionendünnung mit Ar-Ionen, wiederum von der Si-Substratseite her. Die Ionendünnung wurde beendet, sobald in der Probenmitte ein ca. 1 μm großes Loch entstanden war. An dessen Rändern wies die Probe dann einen keilförmigen Querschnitt auf, d.h. die Probendicke verringerte sich in Richtung Probenmitte. Die Bereiche mit einer Dicke unterhalb von 200 nm können mit dem Elektronenstrahl durchstrahlt werden. Details zur Probenpräparation sind in Ref. [114] beschrieben.

Die TEM-Untersuchungen wurden an einem *JEOL JEM 2100F*-Elektronenmikroskop durchgeführt, wobei eine Beschleunigungsspannung von 200 kV angelegt wurde. Die Abbildungsmodii waren Hellfeld, Dunkelfeld und Hochauflösung.

Für die quantitative Auswertung der Aufnahmen, d.h. der Bestimmung der mittleren Clustergröße, der Clusterflächendichte, der Häufigkeitsverteilung der Clusterradien und der radialen Verteilung der Cluster, wurden von jeder Probe 4 Aufsichtsaufnahmen von verschiedenen Positionen analysiert. Zusammen zeigten diese Aufnahmen jeweils 400-500 Cluster, so dass statistisch aussagekräftige Ergebnisse gewonnen werden konnten. Der erste Schritt der computergestützten Auswertung bestand in einer Umwandlung der Graustufen-Bilder in binäre (schwarz/weiß-) Aufnahmen durch manuelle Festlegung eines bestimmten Graustufen-Schwellwertes. Anhand dieser Binärdaten konnte ein in der Software *ImageJ* des *National Institute of Mental Health, Maryland*,

USA enthaltener Algorithmus die Umrisse der Cluster detektieren. Die Genauigkeit dieser Clusterdetektion wurde für jede Aufnahme manuell überprüft. In einem zweiten Schritt wurden die projizierten Formen der Cluster als Kreise approximiert, um den jeweiligen Radius ($r_{nc} \approx \sqrt{A_{projected}/\pi}$) und die Position der Clustermittelpunkte zu extrahieren. Diese Approximation ist eine gute Näherung für die Form der Cluster in unseren Proben. Die Clusterflächendichte ergab sich für jede Probe aus der auf die Gesamtfläche der 4 Aufnahmen normierten Gesamtzahl der Cluster. Die radiale Verteilungsfunktion $g_r(r)$, die die Wahrscheinlichkeit beschreibt, innerhalb eines radialen Intervalls ($r, r + \Delta r$) um einen Cluster einen benachbarten Cluster zu finden, wurde wie folgt bestimmt: Für jeden Cluster wurde die Anzahl der Nachbarcluster in ($r, r + \Delta r$) um den Clustermittelpunkt bestimmt, wobei für Δr ein Wert von 1 nm gewählt wurde. Diese Zahl der Nachbarcluster wurde auf die Fläche $\Theta r \Delta r$ normiert, wobei Θ [rad] den Winkel des Kreissegments beschreibt, der innerhalb des Bildes lag. Auf diese Weise konnten Randeffekte korrigiert werden. Eine Mittelung über alle Cluster ergab schließlich die gesuchte radiale Verteilungsfunktion $g_r(r)$.

2.2.2. Raster-Elektronenmikroskopie

Zusätzlich zu den TEM-Untersuchungen wurden einige Proben auch mit Raster-Elektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. Für dieses oberflächensensitive Verfahren musste jeweils das Deckoxid über den Clustern entfernt werden. Die Untersuchung der Ge-NC mittels Rasterelektronenmikroskopie hatte, neben vielen Nachteilen (s.u.), zwei Vorteile gegenüber der Untersuchung mittels TEM. Zum einen bot die unterschiedliche Sekundärelektronenausbeute von SiO_2 [115] und Ge [116] die Möglichkeit, die laterale Verteilung des Germaniums zwischen den Clustern zu charakterisieren¹⁰. Somit konnten z.B. Ostwald-Reifungseffekte direkt beobachtet werden (Abschnitt 4.1.1). Zum anderen ist ohne eine „Focused Ion Beam“ (FIB)-Anlage die TEM-Probenpräparation unmöglich, wenn die Proben nicht großflächig mit den interessierenden Strukturen bedeckt sind, sondern sich diese nur innerhalb sehr kleiner Bereiche befinden. Dies war bei den nanostrukturierten Proben der Fall, die im Rahmen der „Templated self-organization“-Experimente (Abschnitt 4.1.2) untersucht wurden. Rasterelektronenmikroskopie bot hier einen Ausweg, da die strukturierten Bereiche mit REM relativ leicht zu finden waren.

¹⁰Diese Fragestellung wurde auch mit energieaufgelöster Transmissionmikroskopie untersucht. Hierbei trat aber das prinzipielle Problem auf, dass die Intensität der charakteristischen Ge-Röntgenlinien zu schwach ist und von dem Untergrund der Röntgenbremsstrahlung überdeckt wird.

Für die REM-Untersuchungen wurde ein *Zeiss DSM 982 Gemini*-Mikroskop verwendet. Die relative geringe Beschleunigungsspannung von 2 kV sollte Aufladungseffekte minimieren. Unter diesen Bedingungen hat SiO₂ eine wesentlich höhere Sekundärelektronenausbeute als Ge [116, 115], so dass Ge-reiche Bereiche (insbesondere Ge-NC) als dunkle Stellen zu erkennen waren. Diese Interpretation wurde an Proben überprüft (und bestätigt), bei denen mittels Fotolithographie und anschließender Strukturierung Ge an einigen Stellen vollständig entfernt wurde. Zur selektiven nasschemischen Entfernung des Deckoxides wurde eine 0.25% HF-Lösung verwendet, deren Ätzraten zuvor an Referenzproben zu 3,5 nm/min für SiO₂ und $\ll 0,1$ nm/min für Ge bestimmt wurden.

Der Nachteil dieser Methode lag zum einen in der begrenzten Ortsauflösung (~ 20 nm) des Gerätes, die etwas oberhalb der Clusterdurchmesser liegt. Zum anderen impliziert die nasschemische Deckoxidentfernung einige Unsicherheiten, z.B. die Möglichkeit der Oxidation der Ge-NC.

2.3. Elektrische Charakterisierungsmethoden

2.3.1. Grosssignalmessungen zur Untersuchung der Be- und Entladeprozesse

Eines der wichtigsten Ziele dieser Arbeit war der Vergleich der Be- und Entladecharakteristiken von Elektronen und Löchern (Abschnitt 1.4). Entsprechende Experimente anderer Gruppen [93, 94, 96] basierten auf transienten Kapazitätsmessungen ($C(t)$) an MOS-Kondensatoren. Diese Methode hat zwei prinzipielle Nachteile: (1) die erreichbaren Zeitauflösungen sind auf einige Millisekunden limitiert¹¹, und noch wichtiger, (2) die Messung der momentanen Clusterladung ist nicht von dem eigentlichen Be- und Entladeexperiment entkoppelt. So kann zum Beispiel der Entladevorgang üblicherweise nicht bei $V_{GB}=0$ V gemessen werden, da sich das Substrat dann entweder in Inversion (mit Löchern beladene Cluster, *p*-Substrat) oder Akkumulation (mit Elektronen beladene Cluster, *p*-Substrat) befinden würde und sich daher die MOS-Kapazität zeitlich kaum ändert. Das (kurzzeitige) Anlegen einer Spannung, bei der sich die zeitliche Änderung der Kapazität gut verfolgen lässt, birgt jedoch die Gefahr, die Cluster wieder zu beladen. Insbesondere bei Proben mit dünnen Tunneloxiden, bei denen auch bei kleinen Spannungen schnelle Beladeprozesse stattfinden, können so scheinbar sehr lange Speicherzeiten gemessen werden [117], obwohl eine vollständige Entladung der

¹¹Die zur Messung der MOS-Kapazität verwendeten Impedance-Analyser mitteln über viele Perioden des Wechselsignals.

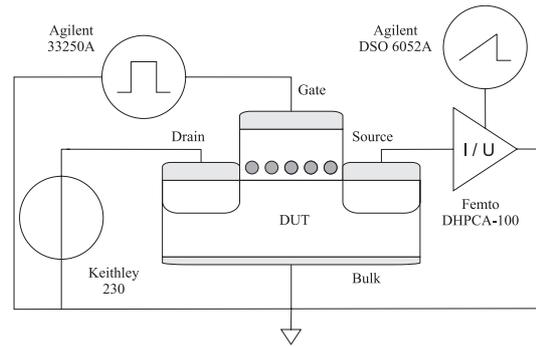


Abbildung 2.10: Aufbau zur Messung des transienten Drainstromes, bestehend aus einer *Keithley 230* Konstantspannungsquelle, einem *Agilent 33250A* Pulsgenerator, einem *Femto DHPCA-100* Strom-Spannungskonverter sowie einem *Agilent DSO 6052* Speicheroszilloskop.

Cluster zwischen den Messpunkten sehr wahrscheinlich ist. Die erfolgreiche Integration der Ge-NC in MOS-Transistoren bot die Möglichkeit, den transienten Drainsstrom als Sensor für die transiente Clusterladung zu nutzen (Abb. 2.10) und damit beide Nachteile der transienten Kapazitätsmessungen zu umgehen, d.h. hohe Zeitauflösungen zu erreichen und die Messung der Clusterladung von dem Be- und Entladeexperiment zu entkoppeln. Diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Messmethode soll im folgenden beschrieben werden.

Abbildung 2.11 illustriert das Messprinzip zur Untersuchung der Be- und Entladeprozesse am Beispiel einer n -Kanal-Probe. Es lässt sich jedoch auch analog für die Untersuchung der p -Kanal-Proben anwenden.

Im Falle von der Elektronenbeladung aus Inversion (n -Kanal) lässt sich der transienten Drainstrom $I_D(t)$ direkt während der Beladung messen [Abb. 2.11(a)]. Er nimmt mit zunehmender Beladezeit ab, da die zunehmende negative Ladung auf den Clustern die Flachbandspannung und damit die Schwellspannung zu positiven Werten hin verschiebt. Im Fall von Löcherbeladung aus Anreicherung (n -Kanal) lässt sich der Drainstrom nicht während der Beladung messen. Jedoch befindet sich direkt nach dem Beladepuls das Substrat aufgrund von $V_{GB}=0\text{ V}$ und $V_{FB} \ll 0\text{ V}$ in Inversion, so dass ein Drainstrom messbar ist. Dessen Wert I_{D0} direkt nach dem Puls ist charakteristisch für den Wert der Flachbandspannung für $t = t_{\text{charge}}$. Er steigt für zunehmende Beladezeiten an, da sich die Flachbandspannung immer weiter zu negativen Werten hin verschiebt [Abb. 2.11(b)]. Für die Untersuchung der Elektronenentladecharakteristik für n -Kanal-Proben, die sich nach vorangegangener Elektronenbeladung bei $V_{GB}=0\text{ V}$ in Anreicherung befinden ($V_{FB} \gg 0\text{ V}$), wurde ein „pump-and-probe“-Verfahren mit 2 Gatespannungspulsen verwendet. Der erste Puls mit konstanter Pulsdauer belädt die

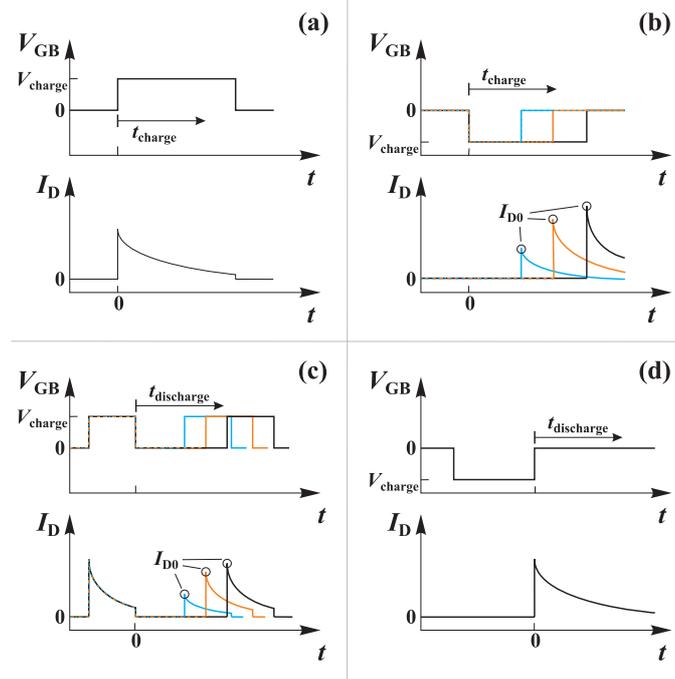


Abbildung 2.11: Messprinzip zur Untersuchung der Be- und Entladeprozesse für eine n -Kanal-Probe. (a) Beladung der Cluster mit Elektronen aus einer Inversionsschicht. (b) Beladung der Cluster mit Löchern aus Anreicherung. (c) Entladung der Cluster bei $V_{GB}=0$ V nach vorheriger Beladung mit Elektronen aus Inversion. (d) Entladung der Cluster bei $V_{GB}=0$ V nach vorheriger Beladung mit Löchern aus Anreicherung.

Cluster mit Elektronen, wobei sich die Flachbandspannung zu positiven Werten hin verschiebt und der Drainstrom abnimmt. Der zweite Puls, der nach einer variablen Entladezeit $t_{discharge}$ folgt, dient zur Detektion der Relaxation der Flachbandspannung während der Entladezeit. Diese führt zu einem Ansteigen des Drainstromes I_{D0} am Anfang des zweiten Pulses mit zunehmender Entladezeit. Nach der Beladung der Nanocluster mit Löchern aus Anreicherung befindet sich bei den n -Kanal-Proben bei $V_{GB}=0$ V das Substrat in Inversion, so dass der transiente Drainstrom direkt messbar ist.

Während den Messungen war der Source-Kontakt über den Strom-Spannungskonverter geerdet, während am Drain eine konstante Spannung $V_{DB}=0,1$ V (n -Kanal) bzw. $V_{DB}=-0,1$ V (p -Kanal) angelegt wurde. Dieser geringe Wert stellt einen geringen Potentialabfall über den Kanal und somit eine gleichmäßige Beladung der Cluster sicher. Aus den gemessenen zeitabhängigen Drainströmen $I_D(t)$ [Abb. 2.12(a)] lässt sich anhand der Gleichgewichtstransferkennlinie $I_{D0}(V_{GB} - V_{FB0})$ [Abb. 2.12(b)] der zeitliche Verlauf der Flachbandspannung $V_{FB}(t)$ berechnen, aus welcher sich die Ladung in den

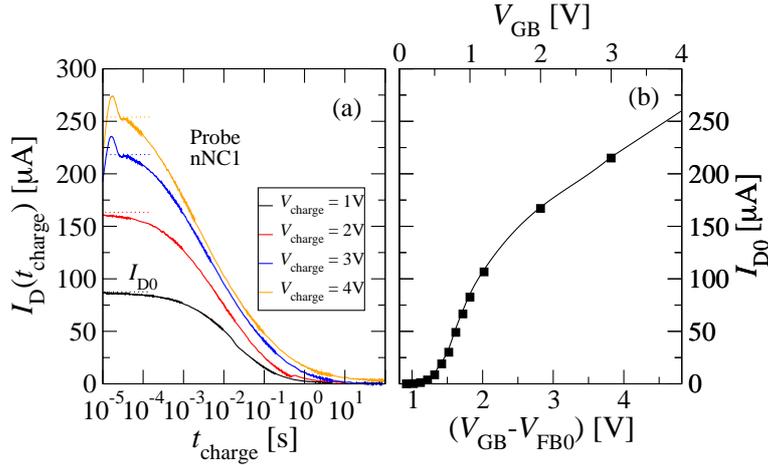


Abbildung 2.12: Prinzip der Datenauswertung. (a) Transienter Drainstrom während der Beladung der Cluster mit Elektronen aus Inversion bei verschiedenen Gatespannungen $V_{GB} \equiv V_{charge}$ (Probe nNC1, siehe Tab. 4.6). (b) Gleichgewichts-Transfercharakteristik der Probe nNC1, zusammengesetzt aus den Drainstromwerten I_{D0} , die zu Beginn des Beladeprozesses gemessen wurden. Für alle Messungen betrug V_{DB} 0,1 V.

Clustern abschätzen lässt. Dafür müssen folgende vereinfachende Annahmen getroffen werden:

- (i) In erster Näherung bewirkt eine Umladung der Cluster ausschließlich eine Verschiebung der Flachbandspannung und somit eine Verschiebung der Transfercharakteristik $I_D(V_{GB} - V_{FB})$. Effekte zweiter Ordnung, z.B. eine Reduktion der Elektronenbeweglichkeiten im Kanal aufgrund von Coulombstreuung an den zeitlich veränderlichen Potentialen der Clusterladungen, werden vernachlässigt.
- (ii) Der am Drainkontakt gemessene Strom wird dominiert durch den Kanalstrom, d.h. der zusätzliche Beitrag der Tunnelstroms aus den bzw. in die Cluster kann vernachlässigt werden.
- (iii) Auf den relativ großen Zeitskalen, auf denen die Be- und Entladecharakteristiken der Cluster untersucht wurden, liefern Verschiebungsströme keinen signifikanten Beitrag zum Gesamtstrom.

Im Rahmen des allgemeinen Flächenladungsmodells für den MOS-Transistor [118] hängt der Drainstrom I_D bei gegebener Source-zu-Bulk- und Drain-zu-Bulkspannung nur von der Differenz aus Gatespannung und Flachbandspannung ab, d.h. $I_D(t) = I_D([V_{GB} - V_{FB}](t))$ [Gl. (D.7)]. Die Differenz $[V_{GB} - V_{FB}]$ kann somit als reduzierter Parameter $V_{reduziert}$ aufgefasst werden. Wird zusätzlich zu der Messung der

Gleichgewichts-Transferkennlinie die Flachbandspannung V_{FB0} im Gleichgewicht bestimmt (Abschnitt 4.2.1), so ist der Zusammenhang $I_{\text{D0}}(V_{\text{reduziert},0})$ für die Clusterladung im Gleichgewicht bekannt. Die reduzierte Spannung $\tilde{V}_{\text{reduziert}}(t)$, die einem beliebigen, zum Zeitpunkt t gemessenen Wert $I_{\text{D}}(t)$ entspricht, ergibt sich entsprechend Annahme (i) aus der Bedingung $I_{\text{D}}(t) \equiv I_{\text{D0}}(\tilde{V}_{\text{reduziert}}(t))$. Da die Gatespannung während der Messung konstant gehalten wird, ergibt sich aus $\tilde{V}_{\text{reduziert}}(t)$ die gesuchte transiente Flachbandspannung.

Für eine weitere Auswertung der Messungen, z.B. zur Abschätzung der Ladung in den Clustern, wurde die in vielen Arbeiten verwendete Flächenladungsapproximation [27]

$$V_{\text{FB}}(t) - \phi_{\text{ms}} = \pm \frac{q \langle N(t) \rangle \eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r^{\text{SiO}_2}} \left(\langle d_{\text{cox}} \rangle + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_r^{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_r^{\text{Ge}}} \langle d_{\text{nc}} \rangle \right), \quad (2.2)$$

ausgenutzt, wobei ϕ_{ms} die Austrittsarbeitendifferenz zwischen der n^+ -poly Si Gate-Elektrode und dem Substrat, η die Nanocluster-Flächendichte, $\langle d_{\text{cox}} \rangle$ die mittlere Dicke des Deckoxides, $\langle d_{\text{nc}} \rangle$ den mittleren Clusterdurchmesser, $\varepsilon_r^{\text{SiO}_2}$ ($\varepsilon_r^{\text{Ge}}$) die reaktiven Permittivitäten von SiO_2 (Ge) und $\langle N \rangle$ die mittlere Anzahl der Elektronen/Löcher pro Cluster beschreibt. Das positive (negative) Vorzeichen gilt jeweils für in den Clustern gespeicherte Elektronen (Löcher). Da die hergestellten Bauelemente relativ großflächig waren und somit eine hohe Zahl von $\approx 2 \cdot 10^8$ Clustern pro Device beinhalteten, sollte Gl. (2.2) eine gute Näherung darstellen. Mögliche Fehler resultieren jedoch aus der Vernachlässigung von zusätzlichen Ladungen in Gl. (2.2), die sich eventuell im SiO_2 bzw. an der Si/ SiO_2 -Grenzfläche befinden. Folgende Argumente sprechen dafür, dass diese Fehler klein waren: Die Be- und Entladungsmessungen ergaben eine sehr große Änderung der Flachbandspannung um mehrere Volt, d.h. Ladungen befanden sich in umladbaren Zuständen (keine festen Oxidladungen). Die Trapdichte an der Si/ SiO_2 -Grenzfläche bzw. im Oxid selbst war aber bei den Ge-Nanoclusterproben sehr niedrig (Abschnitt 4.2.2). Dies deutet darauf hin, dass die Ge-Nanocluster selbst diese umladbaren Zustände darstellten, und somit die Flachbandspannungsverschiebung der Änderung der Clusterladung zugeordnet werden kann [Gl. (2.2)].

Diese Messmethode wurde im Rahmen einer Studienarbeit in Hinblick auf die erreichbare Zeitauflösung, die Gültigkeit der oben getroffenen Annahmen sowie möglicher Fehlerquellen, z.B. den Einfluß des Eingangswiderstandes des Strom-Spannungskonverters von $R_i = 50 \Omega$, ausführlich untersucht [119]. Es stellte sich heraus, dass die Zeitauflösung durch die großen Kanallängen und die damit verbundenen RC -Zeiten der Bauelemente auf ca. $5 \mu\text{s}$ limitiert wurde, d.h. die Schnelligkeit des *Femto DHCPA-100* Strom-Spannungskonverters von 2 ns Rise/Fall-Time konnte nicht voll

ausgenutzt werden. Jedoch war eine Zeitauflösung von $5 \mu\text{s}$ für die Untersuchungen der Be- und Entladeprozesse der Nanocluster völlig ausreichend, da diese auf wesentlich längeren Zeitskalen ablaufen. Der Eingangswiderstand R_i hat einen signifikanten Einfluß bei höheren Strömen im mA-Bereich. Da die Be- und Entladungsmessungen jedoch bei einer kleinen Drain-Bulk-Spannung von $0,1 \text{ V}$ durchgeführt wurden, ergaben sich Drainströme im μA -Bereich, so dass der Einfluß von R_i vernachlässigt werden konnte.

Des Weiteren wurden an den Proben konventionelle $C(t)$ -Messungen, vergleichbar mit den aus der Literatur bekannten Verfahren [93, 94, 96], durchgeführt und mit den Ergebnissen der neuen Messmethode verglichen. Aufgrund der begrenzten Zeitaufösungen der $C(t)$ -Messungen wurden die $V_{\text{FB}}(t)$ -Kurven jeweils für eine Beladezeit $t > 1 \text{ s}$ verglichen. Es ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden, d.h. die $V_{\text{FB}}(t)$ -Kurven wichen maximal $0,15 \text{ V}$ voneinander ab. Dieser Fehler, der bezogen auf die absoluten Werte der Flachbandspannungsverschiebungen sehr klein ist, kann als die Auflösungsgrenze der Methode angesehen werden, die sich aus den oben getroffenen Vereinfachungen ergibt.

2.3.2. Kleinsignalmessungen zur Bestimmung des Speicherortes der Ladungsträger

Eine wichtige Fragestellung im Rahmen der elektrischen Charakterisierung war, inwieweit das reale Ge-NC:SiO₂/Si-System dem idealisierten Bild entspricht (Abschnitt 1.4). Insbesondere die Betrachtung des Clusters als einen Quantentopf, in dessen diskreten Energieniveaus die Ladungsträger gespeichert werden, ist fraglich. Wahrscheinlich gibt es in den Clustern eine hohe Dichte an Traps, in denen ein Großteil der Ladungsträger gespeichert wird (Abschnitt 1.4). Zur Untersuchung dieser wichtigen, aber sehr komplexen Frage nach dem Speicherort der Ladungsträger ist aus der Literatur noch kein elektrisches Messverfahren bekannt. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine entsprechende Messmethode entwickelt. Die Grundgedanken dabei waren:

- Das Messverfahren sollte temperaturabhängige Untersuchungen erlauben, um Informationen über ein eventuell vorhandenes, thermisch aktiviertes Detrapping der Ladungsträger zu gewinnen [95].
- Um eine relativ einfache Interpretation der Messergebnisse zu ermöglichen, sollte die Kommunikation der Cluster entweder auf das Leitungsband des Si-Substrates,

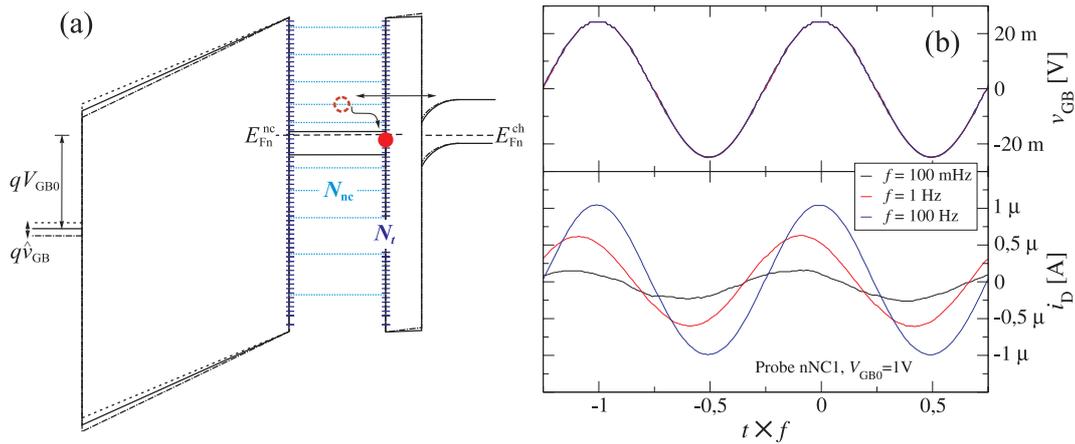


Abbildung 2.13: Veranschaulichung der Messprinzips der Kleinsignalmessungen. (a) Banddiagramm mit einer kleinen Modulation $\underline{v}_{GB}(t)$ der Gatespannung um einen großen Gleichanteil V_{GB0} . (b) Transiente Gatespannung und entsprechende Modulation $\underline{i}_D(t)$ des Drainstrom für verschiedene Frequenzen (Probe nNC1, siehe Tab. 4.6).

oder auf das Valenzband des Si-Substrates beschränkt werden. Bei den Grosssignalmessungen zeigte sich, dass die Cluster insbesondere während der Entladung mit beiden Bändern kommunizieren (Abschnitt 4.2.5), d.h. eine Interpretation eventueller Temperaturabhängigkeiten wäre bei dieser Methode extrem kompliziert.

- Ein Kleinsignal-Messverfahren hat den Vorteil, dass die Tunnelbarriere als konstant angenommen werden kann und somit eine linearisierte Beschreibung der Be- und Entladeprozesse möglich ist (Abschnitt 3.2).
- Das Verfahren sollte eine Messung bei kleinen Frequenzen erlauben, so dass die Be- und Entladeprozesse folgen können. Dies stellt hohe Anforderungen an die Empfindlichkeit der Methode. Verfahren, die auf der direkten Messungen von Tunnelströmen [120], oder, die wie Charge-Pumping-Methode [23], auf der direkten Messung von Rekombinationströmen beruhen, sind daher ungeeignet, da die zu messenden Ströme annähernd proportional zur Frequenz abnehmen. Einen Ausweg bietet wiederum die Nutzung des Drainstroms als Sensor für die Clusterladung.

Das ausgehend von diesen Grundgedanken entwickelte Messprinzip besteht aus einer kleinen Modulation $\underline{v}_{GB}(t)$ der Gatespannung um einem hohen Gleichanteil V_{GB0} (Abb. 2.13). Der Gleichanteil für sich genommen generiert einen stationären Zustand, wie er in den oben vorgestellten transienten Grosssignalmessungen nach sehr langen

Beladezeiten erreicht wird (siehe Abschnitt 4.2.5). Dieser stationäre Zustand ist durch die Angleichung der Quasiferminiveaus der Cluster und des Substrates gekennzeichnet. Es befindet sich dann eine stationäre Ladungsmenge Q_{nc}^0 in den Clustern. Da der Drainstrom als Sensor für die Clusterladung genutzt werden soll, müssen die Messungen jeweils in Inversion erfolgen. Die folgende Beschreibung bezieht sich auf n -Kanal-Proben, d.h. V_{GB0} ist positiv, und die Clusterladung Q_{nc}^0 entspricht den in den Clustern gespeicherten Elektronen. Das Messprinzip lässt sich analog für die Untersuchung des Kleinsignalverhaltens der Löcherbe- und Entladung anwenden (in p -Kanal-Proben).

Aufgrund des kleinen überlagerten Wechselsignals $\underline{v}_{\text{GB}}(t)$ wird die Clusterladung abwechselnd leicht erhöht (durch Elektroneneinfang aus dem Si-Leitungsband) bzw. leicht verringert (Elektronenemission in das Si-Leitungsband). Eine Kommunikation mit dem Si-Valenzband kann vernachlässigt werden, da sich das Substrat im Arbeitspunkt in Inversion befindet und somit die Löcherkonzentration an der Si/SiO₂-Grenzfläche sehr klein ist.

Die Messgröße ist die durch $\underline{v}_{\text{GB}}(t)$ hervorgerufene Modulation $\underline{i}_{\text{D}}(t)$ des Drainstroms. Diese ist ein Maß für die frequenzabhängige Antwort (Response) der Clusterladung auf den Wechselanteil der Gatespannung. Für sehr kleine Frequenzen können die Be- und Entladeprozesse dem Wechselanteil folgen. Die Betrag der Clusterladung wird während der positiven Halbwelle leicht vergrößert, während der negativen Halbwelle leicht verkleinert, d.h. $Q_{\text{nc}} = Q_{\text{nc}}^0 + \underline{q}_{\text{nc}}$. Dadurch verschiebt sich auch die Flachbandspannung $V_{\text{FB}} = V_{\text{FBS}} + \underline{v}_{\text{FB}}$, wodurch wiederum der Kanal gegenüber dem Wechselsignal abgeschirmt wird. Daher ist die Modulation des Drainstromes für kleine Frequenzen sehr klein [Abb. 2.13(b)]. Für sehr hohe Frequenzen können die Be- und Entladeprozesse dem Wechselsignal nicht mehr folgen, die Clusterladung und die Flachbandspannung werden nicht moduliert. Daher kann das Wechselfeld direkt „auf den Kanal durchgreifen“ und den Drainstrom entsprechend der frequenzunabhängigen Transconductance g_{m}^{∞} des MOS-Transistors modulieren. Für Frequenzen zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt die Amplitude von $\underline{i}_{\text{D}}(t)$ zwischen dem Maximal- und Minimalwert, und es tritt eine Phasenverschiebung zwischen Gatespannung und Drainstrom auf. Diese kann durch die Definition einer komplexen Transconductance

$$\underline{g}_{\text{m}}(f) \equiv \frac{\underline{i}_{\text{D}}}{\underline{v}_{\text{GB}}} \quad (2.3)$$

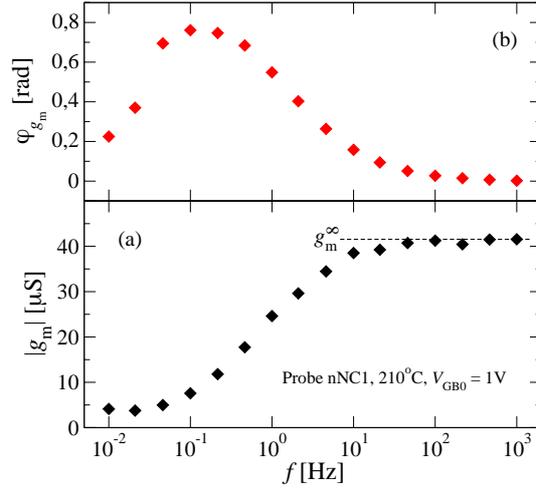


Abbildung 2.14: Typischer gemessener Frequenzverlauf der komplexen Transconductance $\underline{g}_m(f)$: (a) Betrag, (b) Phase. Die Messungen beziehen sich auf Probe nNC1 (siehe Tab. 4.6). V_{GB0} betrug 1 V, \hat{v}_{GB} 25 mV, V_{DB} 0,1 V, und die Messtemperatur betrug 210°C.

berücksichtigt werden. Abbildung 2.14 zeigt ein typisches Beispiel für den gemessenen Frequenzverlauf von des Betrags und der Phase von $\underline{g}_m(f)$ ¹². Wie im folgenden dargelegt, lässt sich aus der Modulation des Drainstromes auf die frequenzabhängige Modulation der Clusterladung schließen.

Eine Taylorentwicklung des Drainstroms I_D (erste Ordnung) an dem Arbeitspunkt (V_{GB0}, V_{FBS}) ergibt:

$$\begin{aligned} I_D(V_{GB}, V_{FB}) &\approx I_D^s(V_{GB0}, V_{FBS}) + \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_{GB}} \right|_{V_{GB0}, V_{FBS}} \underline{v}_{GB} + \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_{FB}} \right|_{V_{GB0}, V_{FBS}} \underline{v}_{FB} \\ &\equiv I_D^s + \underline{i}_D \end{aligned} \quad (2.4)$$

Die Ableitung von I_D nach V_{GB} bei fester Flachbandspannung entspricht der frequenzunabhängigen Transconductance g_m^∞ des Transistors. Da in die Gleichungen für I_D jeweils die Differenz ($V_{GB} - V_{FB}$) eingeht [Gl. (D.7)], ist die $\partial I_D / \partial V_{FB}$ gleich $-g_m^\infty$. Somit kann der Wechselanteil des Drainstroms beschrieben werden mit:

$$\underline{i}_D = \underline{g}_m \underline{v}_{GB} = g_m^\infty \underline{v}_{GB} - g_m^\infty \underline{v}_{FB}. \quad (2.5)$$

¹²Es sollte angemerkt werden, dass die Modulation des Drainstroms ausschließlich durch die leichte Veränderung der Potentiallandschaft verursacht wird, der Tunnelstrom aus bzw. in die Cluster liefert nur einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zu $\underline{i}_D(t)$.

Der linearisierte Zusammenhang zwischen dem Wechselanteil der Flachbandspannung und dem Wechselanteil der Clusterladung lautet [Gl. (2.2)]:

$$\underline{q}_{\text{nc}} = -C_{\text{cox}} \underline{v}_{\text{FB}} \quad (2.6)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.6) in Gl. (2.5) lässt sich eine Empfindlichkeit (Suszeptibilität)¹³ der Clusterladung gegenüber einer kleinen Modulation der Gatespannung wie folgt definieren:

$$\chi_{\text{nc}} \equiv -\frac{\underline{q}_{\text{nc}}}{\underline{v}_{\text{GB}}} = C_{\text{cox}} \left[1 - \frac{g_{\text{m}}}{g_{\text{m}}^{\infty}} \right] \quad (2.7)$$

Aus der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit von χ_{nc} konnten Rückschlüsse auf den Speicherort der Ladungsträger gewonnen werden (siehe Abschnitt 4.2.4). Die Interpretation der Messkurven erfolgte dabei auf Basis linearisierter quantenmechanischer Modelle (Abschnitt 3.2).

Die Messungen wurden mit dem in Abb. 2.10 dargestellten Aufbau durchgeführt, wobei zusätzlich ein *ERS SP 72* Thermochuck verwendet wurde. Anstatt des *Femto DHCPA-100* Strom-Spannungskonverters wurde ein *Femto DLPCA-200* Strom-Spannungskonverter verwendet, der Signale wesentlich rauschärmer verstärken kann. Dieses Gerät bietet für Messungen bei tiefen Frequenzen eine interne Tiefpassfilterung mit 10 Hz-Grenzfrequenz, die für alle Messungen mit $f < 1$ Hz verwendet wurde. Das *Agilent DSO 6052* Speicheroszilloskop verfügt über einen externen Trigger-Eingang und bietet damit die Möglichkeit, über sehr viele Messungen zu mitteln. Daher war trotz kleiner Amplituden von \dot{I}_{D} auch bei höheren Temperaturen das Signal-Rausch-Verhältnis sehr gut [siehe Abb. 2.13(b)]. Aus den digitalisierten Zeitverläufen von $I_{\text{D}}(t)$ und $V_{\text{GB}}(t)$ wurde mittels Fast-Fourier-Transformation die Amplitude von \dot{I}_{D} und der Phasenunterschied zwischen $\underline{v}_{\text{GB}}$ und \dot{I}_{D} extrahiert. Analog zu den Grosssignalmessungen wurde bei allen Messungen ein kleiner Wert von $V_{\text{DB}}=0,1$ V verwendet, um eine gleichmäßige Clusterbe- und Entladung entlang des Kanals sicher zu stellen.

2.3.3. Charge-Pumping-Messungen zur Profilierung der Volumentrappedichte im Tunneloxid

Eine weitere Fragestellung im Rahmen der elektrischen Charakterisierung der Bauelemente war, inwiefern die Volumentrappedichte im Tunneloxid bzw. die Si/SiO₂- Grenz-

¹³Genau genommen handelt es sich bei χ_{nc} um eine effektive Suszeptibilität, da sie keine intrinsische Eigenschaft der Nanocluster darstellt, sondern auch von den Parametern des Bauelementes, insbesondere der Tunneloxidstärke, abhängt.

flächenzustandsdichte durch die Ge-Nanoclusterherstellung erhöht wird (Abschnitt 1.4).

Charge-Pumping-Messungen [121] sind eine etablierte Methode für die Charakterisierung von Grenzflächenzuständen, und bieten auch die Möglichkeit, bis zu ca. 2 nm von der Si/SiO₂-Grenzfläche entfernt liegende Traps innerhalb des Oxides zu charakterisieren [122, 123]. Das Prinzip besteht aus dem Anlegen einer gepulsten Spannung am Gate, die bei geerdeten Source- und Drainanschlüssen zu einem am Substratanschluss messbaren Charge-Pumping-Strom I_{cp} führt. Dieser Strom ist die Folge von Rekombinationsprozessen in den Traps: die gepulste Gatespannung treibt den Transistor abwechselnd von Inversion in Akkumulation. Während der Anreicherung können die Traps Majoritätsträger einfangen, die dann dort mit den in Inversion eingefangenen Ladungsträgern rekombinieren. Die rekombinierten Majoritätsträger müssen vom Substratanschluss nachgeliefert werden. Von der Messfrequenz ist abhängig, ob nur schnelle Grenzflächenzustände zu den Rekombinationsprozessen beitragen können (hohe Frequenzen), oder ob auch tiefer im Oxid liegende, langsamere Traps Elektronen und Löcher einfangen können (niedrige Frequenzen).

Es gibt verschiedene Modii dieser Messmethode, mit denen eine Reihe von Informationen bzgl. der Grenzflächenzustände gewonnen werden können, u.a. die mittlere Grenzflächenzustandsdichte [124], die energetische Verteilung der Grenzflächenzustände innerhalb der Bandlücke und die räumliche Verteilung der Grenzflächenzustände in der Nähe der Source/Drain-Kontakte [125]. Die Anwendung dieser grenzflächensensitiven Verfahren, die sich jeweils in der Form der angelegten Gatespannungspulse unterscheiden, war in Bezug auf unsere Nanoclusterproben folgenden Einschränkungen unterworfen:

- Der zeitliche Mittelwert $\langle V_{GB} \rangle_t$ der gepulsten Gatespannung sollte null betragen, da sich anderenfalls die Cluster während der CP-Messung beladen. Ein Drift in der Clusterladung würde die Messergebnisse stark verfälschen.
- Der maximale Frequenz sollte 100 kHz nicht überschreiten. Diese Bedingung ergab sich aus der Größe der Bauelemente (minimale Gatelänge 50 μm), die eine große RC -Zeitkonstante von $\approx 1 \mu\text{s}$ des verteilten RC -Netzwerkes aus Kanalwiderstand und Oxidkapazität bedingte. Für höhere Frequenzen kann die Inversionsladung während des Umschaltvorgangs von Inversion zu Akkumulation nicht mehr vollständig über die Source- und Drainkontakte abfließen und würde zu den Rekombinationsprozessen beitragen (hohe geometrische Komponente [121]).

Aufgrund dieser Einschränkungen wurde die Charge-Pumping-Methode in dieser Arbeit nur für die Charakterisierung von Traps im Tunneloxid verwendet. Diese kann bei relativ niedrigen Frequenzen und bei $\langle V_{GB} \rangle_t = 0$ V erfolgen. Die Si/SiO₂-Grenzflächenzustände wurden mit dagegen mit der Leitwert-Methode (Abschnitt 2.3.4) untersucht. Nach der Klassifizierung von Fleetwood [126] von 1992 handelt es sich bei den mittels Chargepumping-Messungen charakterisierten Defekten im Tunneloxid um so genannte „Border-Traps“, da sie weniger als 3 nm von der Si/SiO₂-Grenzfläche entfernt liegen und vom Si-Substrat her beladen werden können. Eine andere gebräuchliche Bezeichnung dieser Oxidtraps ist „NIOT“, also „Near-Interface Oxide Traps“ bzw. grenzflächennahe Oxidstörstellen [127]. Da sich diese jedoch nicht prinzipiell von den tiefer im Oxid liegenden, üblicherweise als Volumentraps [128] bezeichneten Störstellen unterscheiden, wird zur besseren Unterscheidung von den Si/SiO₂-Grenzflächenzuständen im folgenden der Begriff „Volumentraps“ verwendet. Die Unterscheidung zwischen Bordertraps und Volumentraps ist in heutigen Bauelementen mit Oxiddicken von wenigen Nanometern hinfällig [23].

Die Bestimmung des Tiefenprofils der Volumentraps erfolgte mit der Methode von Bauza *et al.* [122, 123]. Diese basiert auf der Interpretation der Frequenzabhängigkeit der Charge-Pumping-Ladung $Q_{cp}(f) = I_{cp}(f) \cdot f$ anhand eines Shockley-Read-Hall-Ansatzes [98]. Im Gegensatz zur Auswertung der grenzflächensensitiven CP-Messungen [124] wird dabei die Emission von Elektronen (Löchern) aus den Traps in Leitungs-(Valenz-)band des Si-Substrates während des Umschaltens von Akkumulation in Inversion bzw. umgekehrt vernachlässigt. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da i.A. tiefe Frequenzen und vergleichsweise kurze, konstante Flankenzeiten verwendet werden, d.h. die Form der Gatespannungspulse entspricht sehr gut einem Rechtecksignal. Für einen *p*-Kanal-Transistor füllen sich während der Periodenhälfte in Akkumulation die Traps mit Elektronen

$$\frac{\partial n_{\text{ox},a}(E, x, t)}{\partial t} = [N_{\text{ox}}(E, x) - n_{\text{ox},a}(E, x, t)]c_n(E, x)n_s, \quad (2.8)$$

und während der Periodenhälfte in Inversion mit Löchern

$$\frac{\partial n_{\text{ox},i}(E, x, t)}{\partial t} = -n_{\text{ox},i}(E, x, t)c_p(E, x)p_s. \quad (2.9)$$

Die Gesamtdichte der Volumentraps bei einem Ort x und einem Energiewert E wird im folgenden mit N_{ox} bezeichnet, $n_{\text{ox},a(i)}$ bezeichnet die Dichte der mit Elektronen besetzten Traps in Akkumulation (Inversion), und $n_s(p_s)$ die als konstant angenommene Elektronen- (Löcher-)konzentration im Si-Substrat ($x=0$) während der Akku-

mulation (Inversion). Letztere können mit Standard-MOS-Gleichungen berechnet werden. Die Energieabhängigkeit der Elektronen-(Löcher-)einfangkoeffizienten $c_n(c_p)$ wird im folgenden vernachlässigt. Deren Abhängigkeit vom Abstand x von der Si/SiO₂-Grenzfläche ist entsprechend des Tunnelmodells von Heiman und Warfield [129] gegeben durch:

$$c_n(x) = \sigma_n v_{th} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_n}\right) \quad (2.10)$$

$$c_p(x) = \sigma_p v_{th} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_p}\right) \quad (2.11)$$

Hierbei bezeichnet v_{th} thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger im Si. Die Abklingkonstanten $\lambda_n = \lambda_p = 0,7 \cdot 10^{-10}$ m sowie die Einfangquerschnitte $\sigma_n(\sigma_p) = 6,5 \cdot 10^{-16}$ m² ($8,1 \cdot 10^{-15}$ m²) der Traps bei $x = 0$ wurden der Arbeit von G. Krause [23] entnommen. Im folgenden soll vereinfacht eine gleichmäßige energetische Verteilung der Traps angenommen werden. Aus den Lösungen von Gl. (2.8) und Gl. (2.9) mit den Randbedingungen $n_{ox,a}(x, 0) = n_{ox,i}(x, t_i)$ und $n_{ox,i}(x, 0) = n_{ox,a}(x, t_a)$ lässt sich die Änderung Δn_{ox} der Dichte der mit Elektronen besetzten Traps nach der Periodenhälfte in Inversion ($t = t_i$) und der Periodenhälfte in Akkumulation ($t = t_a$) berechnen aus:

$$\begin{aligned} \Delta n_{ox}(x) &= n_{ox,i}(x, t_i) - n_{ox,a}(x, t_a) \\ &= N_{ox}(x) \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{c_p(x)p_s}{2f}\right)\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{c_n(x)n_s}{2f}\right)\right]}{\underbrace{\left[1 - \exp\left(-\frac{c_p(x)p_s}{2f} - \frac{c_n(x)n_s}{2f}\right)\right]}_{\Delta F(x)}} \end{aligned} \quad (2.12)$$

In Gl. (2.12) wurde für t_i und t_a jeweils die Hälfte der Periodendauer $1/f$ eingesetzt. Die Füllfunktion $\Delta F(x)$ entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass ein Trap am Ort x während eines CP-Zyklus sowohl von einem Elektron, als auch von einem Loch besetzt wird und somit zur Rekombination beiträgt. Sie ist in Abb. 2.15 für $f=10$ Hz und $f=1$ kHz illustriert. Im allgemeinen wird $\Delta F(x)$ dominiert durch einen der beiden Ladungsträger mit der jeweils geringeren Einfangrate:

$$\Delta F(x) \simeq \begin{cases} \Delta F_p(x) = 1 - \exp\left(-\frac{c_p(x)p_s}{2f}\right) & c_p p_s \ll c_n n_s \\ \Delta F_n(x) = 1 - \exp\left(-\frac{c_n(x)n_s}{2f}\right) & c_n n_s \ll c_p p_s \end{cases} \quad (2.13)$$

Für den in Abb. 2.15 dargestellten Fall für Probe pNC1 (siehe Tab. 4.6) limitieren

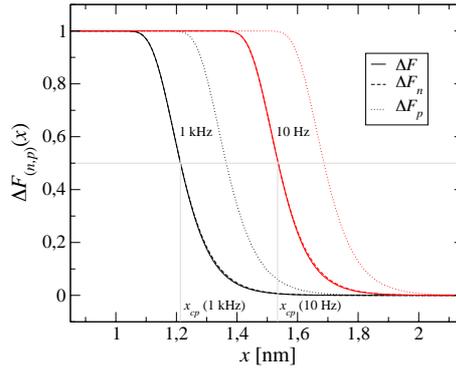


Abbildung 2.15: Nach Gl. (2.12) und Gl. (2.13) berechnete allgemeine und vereinfachte Füllfunktionen für $f=10$ Hz und $f=1$ kHz. Die Berechnungen beziehen sich auf Probe pNC1 (siehe Tab. 4.6) bei einer Gatespannung in Inversion (Akkumulation) von $-1,5$ V ($1,5$ V).

die Elektronen den Beitrag tiefer liegender Traps zu den Rekombinationsprozessen. Die vereinfachte Beschreibung von $\Delta F(x)$ entsprechend Gl. (2.13) erlaubt die Bestimmung der „Eindringtiefe“ eines CP-Pulses. Definiert man die Eindringtiefe der Elektronen (Löcher) mit $\Delta F_n(x_n)(\Delta F_p(x_p)) \equiv 0,5$, so ergibt sich aus Gl. (2.13):

$$x_n(f) = \lambda_n \ln \left[-\frac{\sigma_n n_s v_{th}}{2f \ln(0,5)} \right] \quad (2.14)$$

$$x_p(f) = \lambda_p \ln \left[-\frac{\sigma_p p_s v_{th}}{2f \ln(0,5)} \right] \quad (2.15)$$

Die maximale Tiefe x_{cp} , innerhalb der Traps noch zu den Rekombinationsprozessen beitragen können, ergibt sich aus:

$$x_{cp}(f) \equiv \min \{x_n(f), x_p(f)\} \quad (2.16)$$

Der limitierende Ladungsträgertyp mit der geringeren Eindringtiefe wird im folgenden mit dem Index l gekennzeichnet. Die Charge-Pumping-Ladung Q_{cp} ist gegeben durch:

$$Q_{cp} = qA\Delta E \int_0^{d_{ox}} N_{ox}(\tilde{x}) \Delta F(\tilde{x}) d\tilde{x} \quad (2.17)$$

Das zur Rekombination beitragende Energieintervall ΔE entspricht der Differenz der Positionen des Ferminiveaus innerhalb der Si-Bandlücke ($x=0$) in Akkumulation und Inversion, d.h. $\Delta E = q(\psi_{s,a} - \psi_{s,i})$. Ersetzen der oberen Integrationsgrenze in Gl. (2.17) durch $x(f)$ [Gl. (2.16)] sowie die Approximation von $\Delta F(\tilde{x}) \approx 1 - \Theta(\tilde{x} - x_{cp}(f))$ erlaubt die Bestimmung des Tiefenprofils der Volumentraps ent-

sprechend:

$$N_{\text{ox}}(x_{cp}) = -\frac{1}{q A \Delta E \lambda_l} \frac{dQ_{cp}}{d(\ln(f))} \quad (2.18)$$

Der frequenzabhängige Charge-Pumping-Strom $I_{cp}(f) = f \cdot Q_{cp}(f)$ wurde mit einem *Keithley 4200* Analyser gemessen, der mit *Keithley 4200 PA* Stromvorverstärkern ausgestattet war. Die gepulste Gatespannung wurde mit einem *HP 8110A* Pulsgenerator generiert. Während den Messungen waren die Source- und Drainkontakte geerdet.

2.3.4. Leitwertmethode zur Charakterisierung der Si/SiO₂-Grenzfläche

Die Untersuchung der Si/SiO₂-Grenzflächenzustände auf Basis der Leitwertmethode bot die Möglichkeit, deren Dichte $N_{\text{Si/SiO}_2}$ zumindest in der oberen Hälfte der Si-Bandlücke energieaufgelöst zu bestimmen, ohne dass ein Drift der Clusterladung während der Messung die Ergebnisse verfälscht (siehe Einschränkungen der CP- Messmethode). Des weiteren liefert die Leitwertmethode Informationen über eventuell vorhandene laterale Fluktuationen des Oberflächenpotentials, die bei den Nanoclusternproben umso größer sein sollten, umso mehr Ladung in den Clustern gespeichert ist. Eine Bestätigung dieser Vermutung wäre ein starker Hinweis darauf, dass die Ladungsträger nicht in lateral homogen verteilten Traps gespeichert werden, welche eventuell im Bereich der Ge-Ausgangsschicht vorhanden sind. Vielmehr würde dies auf die Cluster als Speicherort hindeuten.

Die von Nicollian und Goetzberger [130] entwickelte Methode nutzt den Effekt, dass im Bereich der Verarmung und der schwachen Inversion ein kleines, einem hohen Gleichspannungsanteil der Gatespannung überlagertes Wechselsignal die Grenzflächenzustände in der Nähe der Fermi-niveaus umlädt. Dabei werden jeweils die Majoritätsträger, z.B. Elektronen für *p*-Kanal-Proben, aus dem Leitungsband eingefangen bzw. aus den Traps in das Leitungsband emittiert. Dieser verlustbehaftete Prozess impliziert eine Phasenverschiebung zwischen Substratstrom und Gatespannung und kann durch einen Leitwert G_p parallel zur eigentlichen MOS-Kapazität berücksichtigt werden. Dessen Frequenzabhängigkeit lautet für ein einzelnes Trap bei einer bestimmten Energie [131]:

$$\frac{G_p(\omega)}{\omega} = \frac{q\omega\tau_{it}N_{\text{Si/SiO}_2}}{1 + (\omega\tau_{it})^2} \quad (2.19)$$

Hierbei ist $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz, und die Einfangszeitkonstante τ_{it} der Traps ist gegeben durch $\tau_{it} = [v_{th}\sigma_n N_D \exp(q\psi_s/k_B T)]^{-1}$. Der auf die Frequenz normierte Leitwert weist entsprechend [Gl. (2.19)] ein Maximum bei $\omega\tau_{it} = 1$ auf, aus dessen Höhe

sich Grenzflächenzustandsdichte an der entsprechenden Position des Ferminiveaus in der Bandlücke bei $x=0$ bestimmen ließe. In realen MOS-Systemen existiert jedoch eine kontinuierliche energetische Verteilung der Traps, die folgende Frequenzabhängigkeit von $G_p(\omega)$ bedingt [130]:

$$\frac{G_p(\omega)}{\omega} = \frac{qN_{\text{Si/SiO}_2}}{2\omega\tau_{it}} \ln [1 + (\omega\tau_{it})^2]. \quad (2.20)$$

Des weiteren weist das Oberflächenpotential ψ_s laterale Fluktuationen auf, die durch die ungleichmäßige laterale Verteilung der Grenzflächenzustände sowie durch laterale Inhomogenitäten der Substratdotierung bedingt werden. Bei den Nanoclusterproben wird dieser Effekt zusätzlich verstärkt, wenn sich in den diskreten Nanoclustern Ladungen befinden. Unter Annahme einer Normalverteilung der Fluktuationen des Oberflächenpotentials mit einer Standardabweichung ζ_s lässt sich Gl. (2.20) erweitern zu

$$\frac{G_p(\omega)}{\omega} = \frac{q}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_{\text{Si/SiO}_2}}{2\omega\tau_{it}(U_s)} \ln [1 + (\omega\tau_{it})^2] \frac{1}{\sqrt{2\pi\zeta_s^2}} \exp\left(-\frac{(U_s - \bar{U}_s)^2}{2\zeta_s^2}\right) dU_s, \quad (2.21)$$

wobei $U_s = q\psi_s/k_B T$ das normierte Oberflächenpotential bezeichnet. Brews [132] hat gezeigt, dass sich der Einfluß der lateralen Fluktuationen des Oberflächenpotentials sowie der kontinuierlichen energetischen Verteilung der Traps in einem Vorfaktor f_D^{-1} zusammenfassen lässt, dessen Wert sich graphisch bzw. numerisch aus der Breite des Peaks in $G_p(\omega)/\omega$ bestimmen lässt. Im Rahmen dieser vereinfachten Auswertung ergibt sich die Dichte der Si/SiO₂-Grenzflächenzustände bei der jeweiligen Position des Ferminiveaus aus

$$N_{\text{Si/SiO}_2} = \frac{f_D^{-1}(\zeta_s)}{q} \left[\frac{G_p}{\omega} \right]_{\max}. \quad (2.22)$$

Ein konventioneller Frequenzsweep bei einem festen Gleichspannungsanteil der Gate-spannung zur Bestimmung von $G_p(\omega)$ war für unsere Nanoclusterproben nicht möglich. Auf Basis direkter Tunnelprozesse würden sich die Cluster auch bei kleinen Spannungen während der Messung beladen, was einem Drift im Oberflächenpotential implizieren würde. Daher wurden $(C(V_{\text{GB}}), G_m(V_{\text{GB}}))$ -Hysteresemessungen bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt, wobei alle anderen Parameter (Minimal/Maximalspannung, Sweeprate, Delays) konstant gehalten wurden (Abb. 2.16). Während dieser Messungen wurden die Nanocluster kontinuierlich mit Elektronen und Löchern be- und entladen. Das Ziel dabei war jedoch, jeweils für verschiedene Frequenzen bei einem bestimmten Gatespannungswert die gleiche Ladungsmenge in den Clustern, und somit das gleiche Oberflächenpotential zu erhalten. Dafür musste der Einfluß der Anfangsbedingungen,

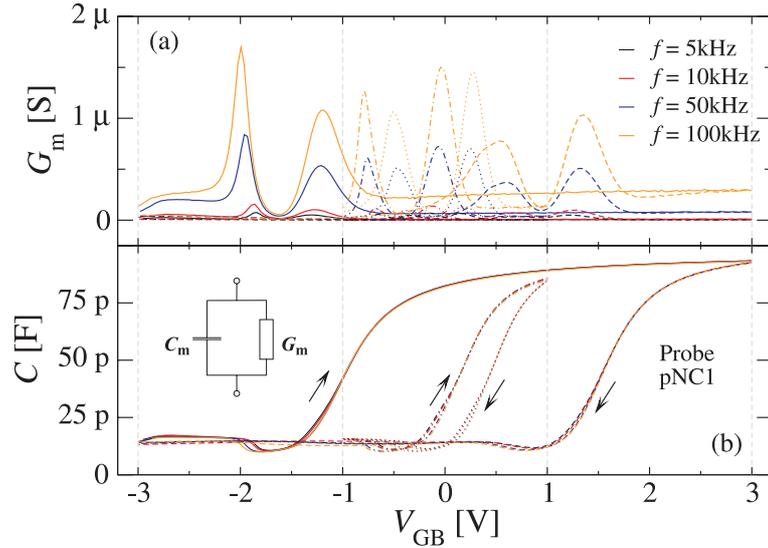


Abbildung 2.16: Auf Basis eines Zwei-Elemente-Ersatzschaltbildes gemessener (a) Kleinsignalleitwert G_m und (b) gemessene Kapazität C für Probe pNC1. Gezeigt ist jeweils der zehnte Zyklus zwischen -1 V, 1 V und -3 V, 3 V. Die Sweeprate betrug 0,1 V/s. Die Source/Drain-Kontakte waren floatend.

d.h. der Einfluß der zu Beginn jeder Messung in den Clustern vorhandenen Restladung auf die $(C(V_{GB}), G_m(V_{GB}))$ -Kurven, eliminiert werden. Dies wurde dadurch realisiert, dass für jede Frequenz 10 unmittelbar aufeinander folgende Hysteresesyklen aufgenommen wurden, wobei nur jeweils der letzte Zyklus ausgewertet wurde. Aufgrund der dann periodischen Be- und Entladevorgänge verschwindet der Einfluß der Ausgangsladung. Tatsächlich wurden für den 10. Zyklus nur sehr kleine Fluktuationen < 20 mV in den Flachbandspannungswerten beobachtet (Abb. 2.16). Aus den gemessenen Kleinsignalleitwerten G_m der jeweils 10. Zyklen bei unterschiedlichen Frequenzen wurden für jeweils gleiche Gatespannungswerte $G_p(\omega)$ -Kurven zusammengesetzt entsprechend

$$\frac{G_p(\omega)}{\omega} = \frac{\omega G_m C_{ox}^2}{G_m^2 + \omega^2 (C_{ox} - C)^2}. \quad (2.23)$$

Gleichung (2.23) korrigiert die Annahme des Zweielemente-Ersatzschaltbildes, anhand dessen G_m aus der gemessenen Kleinsignalimpedanz berechnet wurde, und berücksichtigt auch die Oxidkapazität als drittes ESB-Element [131]. Das diesen Gatespannungswert entsprechende Oberflächenpotential ψ_s wurde aus dem Vergleich der Hochfrequenzkapazität bei 100 kHz mit theoretisch berechneten $C(\psi_s)$ -Kurven bestimmt (siehe Anhang D).

Die Messungen wurden mit einer *Agilent 9294A* Impedanzmessbrücke durchgeführt. Während der Leitwertmessungen floateten die Source- und Drainkontakte.

3. Theoretisches

3.1. Modellierungsansätze für die Be- und Entladung der Nanocluster

Ohne einen Vergleich der experimentell bestimmten elektrischen Eigenschaften der Ge-Nanocluster mit entsprechenden Modellen ist eine Interpretation der Ergebnisse nicht möglich. Insbesondere die Frage nach dem Einfluss möglicherweise vorhandener Traps im NC bzw. an der NC/Matrix-Grenzfläche auf das Speicherverhalten ist ohne Modellierung, mit der das Verhalten des idealen Systems ohne Traps abgeschätzt werden kann, nicht zu beantworten. Da diese Frage einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit darstellte, wurden eigene Modellierungsansätze für das Kleinsignalverhalten der Be- und Entladung der Ge-Nanocluster entwickelt (Abschnitt 3.2). Diese basieren auf einer Linearisierung des Grosssignalverhaltens, dessen allgemeine quantenmechanische Beschreibung daher im ersten Abschnitt dieses Kapitels vorangestellt ist. In diesem Zusammenhang sind auch die aus der Literatur bekannten Modellierungsansätze dargestellt.

Darüber hinaus entwickelte sich im Rahmen dieser Arbeit eine Kooperation mit Prof. J. de Sousa von der Universidade Federal do Ceará in Brasilien. Prof. de Sousa verfügt über die einzigartige Möglichkeit, das ideale Ge-NC:SiO₂/Si-System dreidimensional quantenmechanisch simulieren zu können. Im Rahmen der Kooperation erweiterte er sein Modell, um die von uns gemessenen transienten Be- und Entladecharakteristiken kinetisch quantenmechanisch modellieren zu können. Die Grundgedanken dieser Erweiterung sind in Abschnitt 3.1.2 dargelegt. Erste Ergebnisse dieser Simulationen, die Prof. J. de Sousa speziell mit unseren Probenparametern durchführte, sind in Abschnitt 4.2.5 direkt mit den entsprechenden experimentellen Charakteristiken verglichen.

3.1.1. Allgemeine, idealisierte quantenmechanische Beschreibung

Im Rahmen der idealisierten Betrachtungsweise existieren in den Clustern, an der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche, in dem Tunneloxid und an der SiO₂/Si-Grenzfläche keinerlei Traps. Die Ladungsträger werden ausschließlich in quantisierten Zuständen im Leitungsband bzw. im Valenzband des Clusters gespeichert. Zur allgemeinen quantenmechanischen Beschreibung des idealen Systems, z.B. während der Beladung der Nanocluster mit Elektronen aus Inversion, müssen zunächst die diskreten Energieeigenwerte

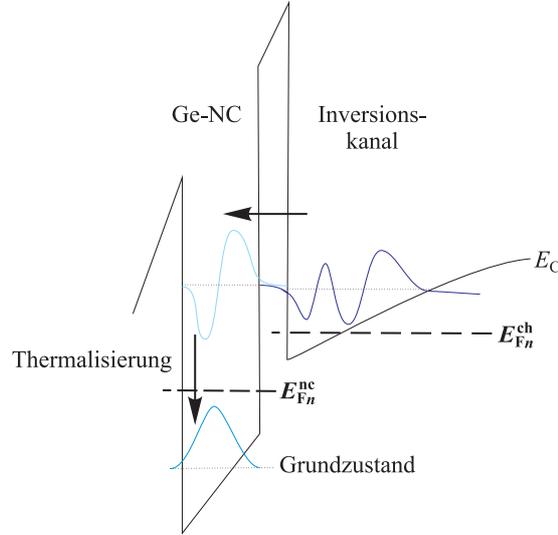


Abbildung 3.1: Ansatz zur quantenmechanischen Modellierung des Beladevorgangs, hier illustriert für die Beladung der Cluster mit Elektronen aus einem Inversionskanal. Dargestellt ist der ideale Fall, d.h. im Cluster existieren ausschließlich quantisierte Zustände im Leitungsband, und keine Traps.

E_m im Inversionskanal, die dazugehörigen Eigenfunktionen φ_m , sowie die Energieeigenwerte bzw. Eigenfunktionen E_n, φ_n im Ge-Nanocluster bekannt sein (Abb. 3.1). Dies setzt die Kenntnis des (dreidimensionalen) elektrischen Potentials $\psi(\vec{r})$ voraus, welches wiederum von $|\varphi_m|^2, |\varphi_n|^2$ abhängt. Daher muss die Poissongleichung

$$\nabla [\varepsilon(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r})] = -q [p(\vec{r}) - n(\vec{r}) - N_A^- + N_D^+] \quad (3.1)$$

und die (zeitunabhängige) Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m^*(\vec{r})} \nabla - q\tilde{\psi}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = E_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.2)$$

selbstkonsistent gelöst werden. In Gl. (3.1) bezeichnen n und p die Elektronen- und Löcherdichten, und N_A^- und N_D^+ bezeichnen die ortabhängige Dichte der ionisierten Akzeptoren und Donatoren. Da das gesamte Ge-NC:SiO₂/Si-System betrachtet wird, ist die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\vec{r})$ ortsabhängig. Das elektrische Potential $\tilde{\psi}(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) - E_C(\vec{r})/q$ in Gl. (3.2) berücksichtigt zusätzlich den räumlichen Verlauf des Leitungsbandes in den verschiedenen Materialien. Die effektive Elektronenmasse m^* ist ebenfalls ortsabhängig [Gl. 3.2)]. Dass in den Ge-NC eine effektive Masse definiert werden kann, ist nicht selbstverständlich [31]. Für Cluster mit $r_{nc} \geq 2,5$ nm stellt die effektive Masse des Bulk-Materials jedoch eine gute Näherung dar [133].

Die Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten (Repulsion, Austauschwechselwirkung) ist z.B. mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie [134] möglich, im Rahmen derer innerhalb des Clusters anstatt der Schrödingergleichung [Gl. (3.2)] die dreidimensionale Kohn-Sham-Gleichung [135]

$$-\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m^*(\vec{r})} \nabla \varphi_i(\vec{r}) + \left[-q \tilde{\psi}(\vec{r}) + \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) \right] \varphi_i(\vec{r}) = E_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.3)$$

gelöst werden muss. In dieser Schreibweise beinhaltet das Potential $\tilde{\psi}$ auch die Repulsion der Elektronen untereinander (Hartree-Potential). Der Korrelations-Austausch-Wechselwirkungsterm ist mit ϵ_{xc} bezeichnet. Im Rahmen des Modells von J. de Sousa [136] können diese Berechnungen in der hier dargestellten allgemeinen Form numerisch durchgeführt werden. Die Simulationsbox besteht dabei aus einem Segment des MOS-Systems mit den im Gateoxid eingebetteten Nanoclustern, in dem genau ein Nanocluster enthalten ist. Lateral werden periodische Randbedingungen angenommen. Die Substratdicke wird ausreichend dick gewählt, so dass am unteren Ende der Simulationsbox das elektrische Feld null ist (von Neumann-Randbedingung). Am oberen Ende der Simulationsbox wird die Gatelektrode als metallischer Kontakt angenommen, der auf dem Potential V_{GB} liegt (Dirichlet-Randbedingung).

Anhand der bekannten Energieeigenwerte und Eigenfunktionen kann in einem zweiten Schritt der Strom aus dem Kanal in einen Ge-NC berechnet werden [136, 137]

$$J_{\text{ch} \rightarrow \text{nc}}^{1 \text{ nc}} = 2q \sum_{\text{ch valley}} \sum_{\text{nc valley}} \left(\sum_m \sum_n \frac{1}{\tau_{m,n}} \right), \quad (3.4)$$

wobei der Beitrag aller möglichen Übergänge zwischen den m -ten Zustand im Kanal und den n -ten quantisierten Clusterzustand berücksichtigt werden muss. Des weiteren muss über alle äquivalenten Leitungsbandminima im Kanal (6 für Si) bzw. im Cluster (4 für Ge) aufsummiert werden. Der Faktor 2 in Gl. (3.4) berücksichtigt den Elektronenspin. Die einzelnen Übergangsraten sind entsprechend Fermi's Goldener Regel gegeben durch [136]

$$\frac{1}{\tau_{m,n}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} |M_{m,n}|^2 f_{2D}(E_m, E_{Fn}^{\text{ch}}) [1 - f_{0D}(E_n, E_{Fn}^{\text{nc}})] \cdot \delta(E_m - E_n) \quad (3.5)$$

Hierbei bezeichnen f_{0D} und f_{2D} die Fermi-Dirac-Besetzungswahrscheinlichkeit im null-dimensionalen Cluster bzw. zweidimensionalen Kanal¹⁴. Im allgemeinen Nichtgleich-

¹⁴Genaugenommen ist die Beschreibung der Besetzungswahrscheinlichkeiten im NC wesentlich kom-

gewichtsfall kann die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes im Kanal durch das Quasiferminiveau $E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}$, die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände im Cluster jedoch durch ein separates Quasiferminiveau $E_{\text{Fn}}^{\text{nc}}$ beschrieben werden. In Gl. (3.5) wird über alle transversalen Komponenten \vec{k}_{\parallel} des Wellenvektors im Kanal aufsummiert. Die Übergangsmatrixelemente $M_{m,n}$ ergeben sich im Rahmen von Bardeen's Formalismus [139] aus [136]:

$$rM_{m,n} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int_{\Omega} [\varphi_m^* \nabla \varphi_n - \varphi_n \nabla \varphi_m^*] d^2r. \quad (3.6)$$

In Gl. (3.6) wird über eine beliebige Fläche Ω innerhalb des Tunneloxides, parallel zur Si/SiO₂-Grenzfläche, integriert.

Um den Nettogesamtstrom J^{total} zwischen allen Clustern und dem Substrat zu bestimmen, muss der reverse Strom von den Clustern in das Substrat von Gl. (3.4) subtrahiert werden. Innerhalb der Beschreibung von Harrison [140] und unter Annahme der Erhaltung der transversalen Komponente des Impulses [137] ergibt sich der Nettogesamtstrom aus:

$$\begin{aligned} J^{\text{total}} &= \eta (J_{\text{ch} \rightarrow \text{nc}}^{\text{1 nc}} - J_{\text{nc} \rightarrow \text{ch}}^{\text{1 nc}}) \\ &= \frac{4\pi q \eta}{\hbar} \sum_{\text{ch valley}} \sum_{\text{nc valley}} \sum_m \sum_n \sum_{\vec{k}_{\parallel}} |M_{m,n}|^2 \cdot [f_{2D}(E_m, E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}) - f_{0D}(E_n, E_{\text{Fn}}^{\text{nc}})] \\ &\quad \cdot \delta(E_m - E_n) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Auf Basis dieses allgemeinen Ansatzes ist es in den Simulationen von J. de Sousa möglich, den Einfluss der Form der Nanocluster [136] bzw. den Einfluss der kristallographischen Orientierung der NC relativ zum Substrat [141] auf das Be- und Entladeverhalten zu untersuchen. Auch der Vergleich der Speicherzeiten von Elektronen und Löchern für Si_{1-x}Ge_x-Nanoclustern in Abhängigkeit des Ge-Anteils x ist damit möglich [31]. Insbesondere kann im Rahmen dieses Ansatzes der Einfluss des Valenzbandoffsets zwischen Cluster und Si-Substrat (für $x > 0$) auf die Speicherzeiten berücksichtigt werden. Die Speicherzeiten, d.h. jene Zeit, innerhalb derer ein einzelnes Elektron bzw. Loch aus dem Cluster heraustunnelt, wurden in Ref. [31] mit der Lebensdauer der quasigebundenen Zustände im Ge-NC gleichgesetzt. Diese berechnet sich aus $\tau_n = 2 \hbar / \text{Im}(E_n)$ [142]. Reale Energieeigenwerte, die sich für Ge-reiche Nano-

plizierter, da die Besetzung eines Zustandes die energetische Lage der anderen Zustände verändert. In Analogie zur Besetzung von Donator- bzw. Akzeptorniveaus im Halbleiter kann dieser Effekt jedoch durch einen Entartungsfaktor der Zustände berücksichtigt werden [138], der effektiv nur zu einer geringen Verschiebung der Energieniveaus führt.

cluster und $V_{\text{GB}} \rightarrow 0$ für die energetisch tiefsten Löcherzustände im Cluster ergeben [31], führen daher zu unendlich langen Lebensdauern.

Allerdings ist dieser Ansatz auf die Beschreibung des Einteilchenbildes beschränkt, da jeweils konstante Energieeigenwerte, Eigenfunktionen und Übergangsmatrixelemente angenommen werden. Im Experiment, wo die Cluster mit mehreren Elektronen beladen werden, ändern sich diese Größen jedoch als Funktion der Zeit, da sich mit zunehmender Zahl an Elektronen pro Cluster die elektrostatische Situation im System ändert und Vielteilcheneffekte berücksichtigt werden müssen.

3.1.2. Kinetische quantenmechanische Modellierung

Um den transienten Beladevorgang der Cluster mit mehreren Elektronen realistisch zu beschreiben, d.h. um die zeitliche Änderung der Übergangsmatrixelemente bzw. die der Energieeigenwerte und Eigenfunktionen korrekt zu berücksichtigen, erweiterte Prof. J. de Sousa sein Modell. Er orientierte sich dabei an dem Ansatz von Rana *et al.* [143], der im folgenden dargelegt werden soll. Im Rahmen dessen wird der quantenmechanische Zustand des Systems $|n_i, n_j\rangle$ durch eine spezielle Konfiguration der Besetzungszahlen $n_i, n_j \in \{0, 1\}$ aller diskreten Zustände im Kanal bzw. im Cluster beschrieben. Die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeit $p_N(t)$ dafür, dass sich im Cluster zum Zeitpunkt t genau N Elektronen befinden, muss folgender Mastergleichung genügen [143]:

$$\frac{dp_N(t)}{dt} = W_{N+1,N} p_{N+1}(t) + W_{N-1,N} p_{N-1}(t) - [W_{N,N-1} + W_{N,N+1}] p_N(t). \quad (3.8)$$

Die Übergangsraten zwischen den Zuständen mit N Elektronen pro Cluster und den Zuständen mit $N+1$ bzw. $N-1$ Elektronen pro Cluster sind wiederum durch Fermi's Goldene Regel gegeben:

$$W_{N+1,N} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m,n} |M_{m,n}|^2 f_{0D}(E_n, E_{\text{Fn}}^{\text{nc}}(N+1)) [1 - f_{2D}(E_m, E_{\text{Fn}}^{\text{ch}})] \cdot \delta[E_m - E_n + \tilde{\epsilon}_{xc}(N+1) - \tilde{\epsilon}_{xc}(N)] \quad (3.9)$$

$$W_{N,N+1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m,n} |M_{m,n}|^2 [1 - f_{0D}(E_m, E_{\text{Fn}}^{\text{nc}}(N))] f_{2D}(E_m, E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}) \cdot \delta[E_m - E_n + \tilde{\epsilon}_{xc}(N) - \tilde{\epsilon}_{xc}(N+1)] \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned}
 W_{N-1,N} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m,n} |M_{m,n}|^2 [1 - f_{0D}(E_m, E_{F_n}^{\text{nc}}(N-1))] f_{2D}(E_m, E_{F_n}^{\text{ch}}) \\
 &\quad \cdot \delta[E_m - E_n + \tilde{\epsilon}_{xc}(N-1) - \tilde{\epsilon}_{xc}(N)]
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

$$\begin{aligned}
 W_{N,N-1} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m,n} |M_{m,n}|^2 f_{0D}(E_n, E_{F_n}^{\text{nc}}(N)) [1 - f_{2D}(E_m, E_{F_n}^{\text{ch}})] \\
 &\quad \cdot \delta[E_m - E_n + \tilde{\epsilon}_{xc}(N) - \tilde{\epsilon}_{xc}(N-1)]
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Im Rahmen dieser Betrachtungsweise legt die Anzahl N der Elektronen pro Cluster die Lage des Quasiferminiveaus $E_{F_n}^{\text{nc}}$ im Cluster fest. Des weiteren sollte angemerkt werden, dass in dieser Schreibweise $\tilde{\epsilon}_{xc}(\tilde{N})$ die gesamte Wechselwirkungsenergie der \tilde{N} Elektronen im Cluster beschreibt, d.h. sowohl die Korrelations- Austauschwechselwirkung, als auch die elektrostatische Repulsion. Die Energieeigenwerte E_m, E_n , die Energieeigenfunktionen φ_m, φ_n und die Überlappmatrixelemente $M_{m,n}$ müssen für jeden Wert von N gesondert berechnet werden.

Die Mastergleichung (3.8) lautet dann in kompakter Matrixschreibweise

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = \mathbf{M}\vec{P}(t), \tag{3.13}$$

mit

$$\vec{P}(t) = [p_0(t) \ p_1(t) \ p_2(t) \ \dots \ p_{N_{\text{max}}}(t)]^T. \tag{3.14}$$

Die Maximalzahl N_{max} der Elektronen pro Cluster hängt u.a. von der Clustergröße, der Clusterform, dem Leitungsbandoffset zwischen Cluster und Matrix und der elektrostatischen Situation ab. Der exakte Zahlenwert ist nicht von Bedeutung, da p_N mit steigendem N schnell gegen null konvergiert. In den Simulationen kann N_{max} daher auf eine beliebige (aber ausreichend hohe) Zahl gesetzt werden. Die Matrix \mathbf{M} hat dann die Dimension $N_{\text{max}} \times N_{\text{max}}$. Eine sinnvolle Randbedingung zur Lösung von Gl. (3.13) während der Elektronenbeladung ist $p_0(t=0) = 1, p_\nu(t=0) = 0 \forall \nu \neq 0$. Die Zeitentwicklung der mittleren Elektronenzahl pro Cluster kann dann berechnet werden aus:

$$\langle N(t) \rangle = \sum_{\nu=0}^{N_{\text{max}}} \nu p_\nu(t). \tag{3.15}$$

Aus der so ermittelten durchschnittlichen Zahl $\langle N(t) \rangle$ der Elektronen pro Cluster kann entsprechend Gl. (2.2) die transiente Verschiebung der Flachbandspannung bestimmt werden.

3.1.3. Weitere, aus der Literatur bekannte Modellierungsansätze

Die Modellierung der elektrischen Eigenschaften der Ge-NC im Rahmen dieser allgemeinen Beschreibung ist sehr komplex und numerisch aufwendig. Daher gab es von verschiedenen Autoren Ansätze, Gl. (3.7) durch einfachere, analytische Ausdrücke zu ersetzen, wie sie z.B. im Rahmen der Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung hergeleitet werden können [137, 144]. Einige dieser Ansätze sind im folgenden dargelegt, wobei auch die Einschränkungen der Gültigkeit der Beschreibungsweisen angemerkt sind.

Beyer *et al.* [96] verwendete z.B. folgende von Schuegraf und Hu [145] eingeführte Näherungsformel für den direkten Tunnelstrom vom Substrat in die Cluster während des Beladevorgangs:

$$J_t \approx \frac{q^3 (m_{\text{Si}}^*/m_{\text{ox}}^*)}{8\pi h \Phi} \xi_{\text{tox}}^2 \Theta_{\text{tox}}, \quad (3.16)$$

mit

$$\Theta_{\text{tox}} = \exp \left(-\frac{8\pi\sqrt{2m_{\text{ox}}^*} [\Phi^{3/2} - (\Phi - |q\xi_{\text{tox}}|^{3/2})]}{3hq|\xi_{\text{tox}}|} \right). \quad (3.17)$$

Hierbei ist Φ die Barrierenhöhe, d.h. der Valenzbandoffset zwischen Si und SiO₂ im Falle von Löchertunneln bzw. der Si/SiO₂-Leitungsbandoffset im Falle von Elektronentunneln. Die Transmissionswahrscheinlichkeit Θ_{tox} durch das Tunneloxid bezieht sich somit auf Elektronen, deren energetische Lage der Si-Leitungsbandkante, bzw. auf Löcher, deren energetische Lage der Si-Valenzbandkante entspricht. Sie ergibt sich aus der Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung [137, 144]. Das elektrische Feld im Tunneloxid ist in Gl. (3.16) mit ξ_{tox} bezeichnet. Beyer *et al.* [96] bestimmten anhand der zeitlichen numerischen Integration von Gl. (3.16) die transiente Clusterladung während der Beladung der Cluster mit Löchern. Der wichtigste Kritikpunkt an diesem Ansatz ist, dass in die Formel von Schuegraf und Hu [145] weder die limitierte Zustandsdichte in den Clustern eingeht, noch die Besetzungswahrscheinlichkeiten im Substrat und im Cluster. Der Tunnelstrom verschwindet somit nicht, sobald sich die Fermi-niveaus im Cluster und im Substrat angeglichen haben, sondern nur im Falle eines verschwindenden elektrischen Feldes im Tunneloxid. Dies widerspricht nicht nur der grundlegenden physikalischen Definition des Gleichgewichts, sondern auch unseren experimentellen Ergebnissen. Die Elektronen- bzw. Löcherspeicherung wurde in Ref. [96] nicht modelliert.

Ein Ansatz zur Modellierung des Entladevorgangs (für Elektronen) wurde von Dâna *et al.* [78] vorgestellt. Der Elektronentunnelstrom während der Entladung ergibt sich

aus [78]:

$$J_t = q \int_{E > E_{\text{Ge}}^{\text{Ge}}} \Theta_{\text{tox}}(E) N_{\text{nc}}(E) f_{0D}(E) f_{\text{nc}} dE. \quad (3.18)$$

Hierbei bezeichnet $f_{\text{nc}} = \hbar\pi/2m_{\text{Ge}}^* d_{\text{nc}}^2$ die semi-klassische „Versuchs-Frequenz“ für ein Heraustunneln aus dem Cluster [146]. Die energetische Zustandsdichte $N_{\text{nc}}(E)$ der quantisierten Clusterzustände wurde aus der Größenverteilung der Cluster und dem von Niquet *et al.* [52] ermittelten Quantenconfinement für Elektronen bestimmt. Die Transmissionswahrscheinlichkeit $\Theta_{\text{tox}}(E)$ durch das Tunneloxid entspricht dem in Gl. (3.17) gegebenen Ausdruck, wobei die Barrierenhöhe für Elektronen in höherenergetischen Zuständen auf $\Phi - E$ reduziert ist. Durch Anpassungen der Barrierenhöhen ließen sich relativ gute Übereinstimmungen mit den Messkurven erreichen [78]. Dieser Ansatz geht von einer ausreichend hohen Zahl freier Zielzustände bei der jeweiligen Energie E aus. Daher ist er ungeeignet zur Beschreibung der Löcherentladung, wo aufgrund des Valenzbandoffsets zwischen Cluster und Substrat die Zielzustände innerhalb der Si-Bandlücke liegen würden. Ein weiterer zu hinterfragender Aspekt ist die Vernachlässigbarkeit des Einfluss von Traps, welche wahrscheinlich im Cluster bzw. an der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche liegen.

Die Mehrheit der theoretischen Betrachtungen der elektrischen Eigenschaften der in SiO₂ eingebetteten Si- bzw. Ge-Nanoclustern basieren auf einer idealisierten Beschreibung des Systems, im Rahmen derer Elektronen ausschließlich in quantisierten Zuständen im Cluster-Leitungsband bzw. Löcher in quantisierten Zuständen im Cluster-Valenzband gespeichert werden. Dies ist erstaunlich, da es bereits für Si-NC viele experimentelle Hinweise auf einen starken Einfluss von Traps in den Clustern auf das Speicherverhalten gibt [95, 32]. Zu den wenigen Veröffentlichungen, in denen der Einfluss von Traps in den Nanoclustern auf das Speicherverhalten theoretisch untersucht wurde, zählt die Arbeit von Koh *et al.* [97]. Entsprechend des Ansatzes von Koh *et al.* werden die Ladungsträger ausschließlich in Traps innerhalb der Cluster gespeichert. Die Elektronen sind demnach in Trapzuständen unterhalb der Ge-NC-Leitungsbandkante gespeichert, denen Koh *et al.* eine mittlere Trapenergie $\langle E_t \rangle$ zuordneten. Unter Verwendung der von McWhorter *et al.* [147] eingeführten Elektronenemissionsrate

$$e_n(E_t) \propto T^2 \exp\left(-\frac{q \langle E_t \rangle}{k_B T}\right) \quad (3.19)$$

berechneten Koh *et al.* [97] die Wahrscheinlichkeit $P(t)$ pro Zeit für das Heraustunneln der im Cluster gespeicherten Elektronen zu

$$P(t) = \int_{E > E_C^{Ge}} f_{\text{imp}} \rho(E) T_m(E) e_n \beta dE. \quad (3.20)$$

Hierbei ist $f_{\text{imp}} = E/h$ die „Impact“-Frequenz nach Weinberg [148] und β ein Fitparameter. Die Berechnung der Transmissionswahrscheinlichkeit $T_m(E)$ ist in Ref. [97] nicht näher erklärt. Ebenso wird in der Arbeit nicht deutlich, ob sich die Zustandsdichte $\rho(E)$ ausschließlich auf die quantisierten Zustände im Cluster-Leitungsband bezieht oder auch die Traps selbst mit berücksichtigt, und wie diese berechnet wurde. Anhand der numerischen Lösung der Beziehung $dQ_{\text{nc}}/dt = -P(t)Q_{\text{nc}}(t)$ konnten die Autoren das Entladeverhalten für Elektronen simulieren und an die gemessenen Charakteristiken anpassen. Es konnte ein Wert für die mittlere Trapenergie von $E_t=0,13\text{ eV}$ extrahiert werden. Der Ansatz von Koh *et al.* [97] bezieht sich auf die Beschreibung des elektrischen Grosssignalverhaltens der Cluster, d.h. nach der Elektronenbeladung aus Inversion bei einer relativ hohen Beladespannung wird diese abrupt abgeschaltet, und der Elektronenentladeprozess wird untersucht. Während dessen ändern sich die elektrostatischen Verhältnisse in der Probe stark, und somit auch die Form der Tunnelbarriere und die Transmissionswahrscheinlichkeit $T_m(E)$. Zu hinterfragen ist bzgl. dieser Arbeit, neben den fehlenden Details zur Rechnung, vor allem die Annahme, dass die Ladungsträger ausschließlich in Trapzuständen gespeichert werden. Des weiteren wurde angenommen, dass Löcher, die sich während der Elektronenspeicherung im Substrat an der Si/SiO₂-Grenzfläche anreichern, nicht in die Cluster tunneln können und somit den Elektronenentladeprozess nicht beeinflussen.

Unsere experimentellen Ergebnisse weisen darauf hin, dass dieser Prozess, und sein Analogon während der Löcherspeicherung, massiv die Grosssignal-Speichereigenschaften im Bereich des direkten Tunnels beeinflussen (Abschnitt 4.2.5). Es erschien uns daher vorteilhaft, zunächst das elektrische Kleinsignalverhalten der Cluster zu untersuchen, bei der die Kommunikation des Clusters auf das Leitungsband des Si-Substrates beschränkt ist (siehe Abschnitt 2.3.2).

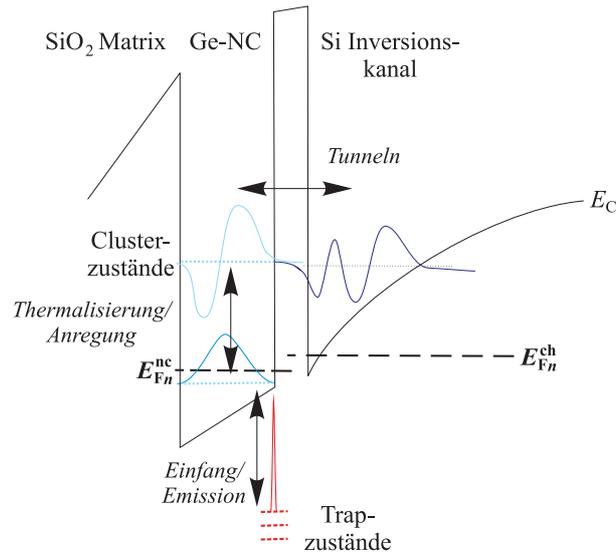


Abbildung 3.2: Erweiterung der quantenmechanischen Beschreibung der Be- und Entladevorgänge auf die Möglichkeit, dass sich in den Clustern bzw. an der Cluster/Matrix-Grenzfläche stark lokalisierte Trapzustände befinden

3.2. Eigene Kleinsignalentwicklung unter Berücksichtigung von Trapzuständen in den Clustern

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten theoretische Beschreibung des Kleinsignalverhaltens war die Abschätzung des Beitrages von Traps in den Nanoclustern bzw. an der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche zum Speicherverhalten, und eine Abschätzung der Dichte dieser Trapzustände. Dazu sollte ein Ausdruck für die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität $\chi_{nc}(f)$, d.h. der Empfindlichkeit der Clusterladung gegenüber einer kleinen Variation der Gatespannung (Abschnitt 2.3.2), gefunden werden. Dessen Herleitung basiert auf der Linearisierung der allgemeinen quantenmechanischen Beschreibung des Systems [Gl. (3.7)]. Diese Linearisierung führt auf einfache analytische Gleichungen, deren Parameter direkt aus den experimentellen Daten extrahiert werden können.

Das Kleinsignalmodell basiert auf folgenden Grundannahmen (Abb. 3.2):

- (i) Da sich während der Kleinsignalmessungen das Substrat immer in Inversion befindet, kann eine effiziente Kommunikation der Cluster mit dem Si-Valenzband ausgeschlossen werden.
- (ii) Der Ladungsaustausch zwischen den Clustern und dem Si-Leitungsband wird, auch in Anwesenheit von Traps im NC, durch die Kommunikation der quan-

tisierten Clusterzustände mit dem Kanal dominiert, während die Traps selbst kaum direkt mit dem Si-Leitungsband kommunizieren. Eine Motivation dieser Annahme ist, dass die Wellenfunktionen der Trapzustände viel stärker lokalisiert sind, während die Wellenfunktionen der Clusterzustände räumlich weiter ausgeht sind und einen stärkeren Überlapp zu den Zuständen im Kanal aufweisen (Abb. 3.2). Des Weiteren liegen die Trapniveaus viel tiefer als die Energiezustände im Inversionskanal.

- (iii) Die Trapzustände im Cluster sind mit den quantisierten Clusterzuständen im Gleichgewicht. Die geringe Bandlücke von Germanium impliziert sehr kurze Zeitskalen für den Elektroneneinfang aus dem Cluster-Leitungsband in die Traps bzw. für die Elektronenemission aus den Traps in die quantisierten Clusterzustände. Andererseits sind die Frequenzen, auf denen die Cluster dem Wechsel-signal noch folgen können, aufgrund der Tunneldistanz sehr klein, so dass diese Annahme gerechtfertigt scheint.
- (iv) Einzelelektroneneffekte aufgrund der Coulombblockade werden vernachlässigt. Somit ist eine Kontinuumsbeschreibung des Kleinsignalverhaltens möglich, d.h. eine infinitesimal kleine Änderung des Spannungsabfalls zwischen den Clustern und dem Substrat bewirkt auch eine infinitesimal kleine Änderung der Clusterladung. Diese Vereinfachung ist im wesentlichen dadurch gerechtfertigt, dass jeweils ein großes Ensemble an Clustern betrachtet wird. Je nach relativer Lage von $E_{F_n}^{\text{nc}}$ und $E_{F_n}^{\text{ch}}$ zueinander tauschen im statistischen Mittel nur einige Cluster Ladungsträger mit dem Substrat aus. Außerdem weisen die Cluster eine gewisse Größenverteilung auf. Aufgrund der sich somit ergebenden quasikontinuierlichen energetischen Zustandsdichte der quantisierten Clusterzustände (s.u.), sowie des Beitrages der kontinuierlich verteilten Traps befinden sich auf dem energetischen Niveau der Si-Leitungsbandkante bei $x = 0$ immer freie Zustände in den Clustern, so dass ein Ladungsträgeraustausch möglich ist.

Annahme (ii) ermöglicht es, die Be- und Entladungsdynamik weiterhin analog zum idealen System [Gl. (3.7)] zu beschreiben. Annahme (iii) erlaubt die Beschreibung der Besetzungswahrscheinlichkeit der quantisierten Clusterzustände und der Trapzustände mit einem Quasiferminiveau $E_{F_n}^{\text{nc}}$. Bezüglich Annahme (iv) gibt es in der Literatur weitere Argumente [96, 60]. So setzte Beyer *et al.* [96] die Kapazität eines Nanoclusters innerhalb eines Ensembles von Clustern in Relation zu der in Gl. (2.2) definierten Kapazität des Nanocluster-Floating-Gates (pro Cluster), und schloß aus der Übereinstimmung der Größenordnung, dass die Annahme eine Floating-Gate-ähn-

lichen Verhaltens gerechtfertigt sei. In diesen Arbeiten [96, 60] bezog sich die Vernachlässigung von Coulombblockadeeffekten jeweils auf die Beschreibung des Grosssignalverhaltens. Dass diese Annahme auch bzgl. der Beschreibung des Kleinsignalverhaltens gerechtfertigt ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell verifiziert (Abschnitt 4.2.4).

Die Linearisierung selbst basiert auf der Annahme, dass das kleine Wechselsignal $v_{\text{GB}}(t)$, welches dem hohen Gleichanteil $V_{\text{GB}0}$ der Gatespannung überlagert ist, die elektrostatische Situation im System nicht stark ändert. Daher können sowohl die Übergangsmatrixelemente $M_{m,n}$, als auch die Energieeigenwerte und Eigenfunktionen im Cluster bzw. im Kanal als konstant angesehen werden. Der Tunnelstrom, den das Wechselsignal impliziert, wird im wesentlichen durch die Verschiebung der Positionen des Quasiferminiveaus im Cluster und im Substrat hervorgerufen. Im Rahmen einer Taylorentwicklung erster Ordnung sind die Fermi-Dirac-Besetzungswahrscheinlichkeiten gegeben durch:

$$f_{2D}(E_m, E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}) \simeq f_{2D}(E_m, E_{\text{Fn}}^{\text{ch},0}) + \left. \frac{\partial f_{2D}}{\partial E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}} \right|_{E_{\text{Fn}}^{\text{ch},0}} \Delta E_{\text{Fn}}^{\text{ch}} \quad (3.21)$$

$$f_{0D}(E_n, E_{\text{Fn}}^{\text{nc}}) \simeq f_{0D}(E_n, E_{\text{Fn}}^{\text{nc},0}) + \left. \frac{\partial f_{0D}}{\partial E_{\text{Fn}}^{\text{nc}}} \right|_{E_{\text{Fn}}^{\text{nc},0}} \Delta E_{\text{Fn}}^{\text{nc}}, \quad (3.22)$$

wobei $E_{\text{Fn}}^{\text{ch},0} = E_{\text{Fn}}^{\text{nc},0} \equiv E_F^0$ die Lage der Quasiferminiveaus im stationären Zustand ohne Wechselanteil beschreibt ($V_{\text{GB}}(t) = V_{\text{GB}0}$). Einsetzen von Gl. (3.22) in Gl. (3.7) liefert eine Näherung des Tunnelstroms $\underline{J}^{\text{total}} \simeq J^{\text{total},0} + \underline{j}^{\text{total}}$ in erster Ordnung, wobei sich der Gleichanteil $J^{\text{total},0}$ aufgrund der Anpassung der Quasiferminiveaus im stationären Zustand zu null ergibt. Der Wechselanteil $\underline{j}^{\text{total}}$ ist gegeben durch:

$$\underline{j}^{\text{total}} = \frac{4\pi q\eta}{\hbar} \sum_{\text{ch valley}} \sum_{\text{nc valley}} \sum_m \sum_n \sum_{\vec{k}_{\parallel}} |M_{m,n}|^2 \frac{\exp\left(\frac{E_n - E_F^0}{k_B T}\right)}{k_B T \left[1 + \exp\left(\frac{E_n - E_F^0}{k_B T}\right)\right]^2} \cdot \delta(E_m - E_n) [\Delta E_{\text{Fn}}^{\text{nc}} - \Delta E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}] \quad (3.23)$$

$$\equiv g \frac{1}{q} [\Delta E_{\text{Fn}}^{\text{nc}} - \Delta E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}]. \quad (3.24)$$

Die Größe g kann als Kleinsignalleitwert aufgefasst werden, welcher unabhängig von der Frequenz f des Wechselsignals ist. Dieser kann entsprechend Gl. (3.23) quantenmechanisch berechnet werden. Es ist aber auch möglich, den Kleinsignalleitwert aus den Messergebnissen zu extrahieren (s.u.). Die Frequenzabhängigkeit der zu modellie-

renden Messgröße $\chi_{\text{nc}}(f)$ ergibt sich aus der Frequenzabhängigkeit der Differenz der Quasiferminiveaus $[\Delta E_{\text{Fn}}^{\text{nc}} - \Delta E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}]$.

Die Herleitung dieses Terms, die im folgenden dargelegt ist, erfolgt anhand einer Linearisierung der Standard -MOS -Gleichungen [Gl. (D.5), Gl. (2.2)]. Zugrunde gelegt wird dabei die Flächenladungsnäherung [Gl. (2.2)], die aufgrund der hohen Anzahl der Nanocluster pro Bauelement gerechtfertigt ist.

Für eine kleine Störung können, im Rahmen einer Näherung erster Ordnung, alle Größen des MOS-Systems in einen stationären Anteil und einen kleinen Wechselanteil zerlegt werde. Für die gesamte, in den Clustern gespeicherte Ladung Q_{nc} und für die im Si-Substrat induzierte Halbleiterladung Q_s ergibt diese Linearisierung:

$$\begin{aligned} Q_{\text{nc}}(E_{\text{Fn}}^{\text{nc}}) &\simeq Q_{\text{nc}}^0(E_{\text{Fn}}^{\text{nc},0}) + \left. \frac{dQ_{\text{nc}}}{dE_{\text{Fn}}^{\text{nc}}} \right|_{E_{\text{Fn}}^{\text{nc},0}} \Delta E_{\text{Fn}}^{\text{nc}} \\ &\equiv Q_{\text{nc}}^0 + \underline{q}_{\text{nc}} \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} Q_s(E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}, \psi_s) &\simeq Q_s^0(E_{\text{Fn}}^{\text{ch},0}, \psi_s^0) + \left. \frac{\partial Q_s}{\partial E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}} \right|_{E_{\text{Fn}}^{\text{ch},0}, \psi_s^0} \Delta E_{\text{Fn}}^{\text{ch}} + \left. \frac{\partial Q_s}{\partial \psi_s} \right|_{E_{\text{Fn}}^{\text{ch},0}, \psi_s^0} \Delta \underline{\psi}_s \\ &\equiv Q_s^0 + \underline{q}_s \end{aligned} \quad (3.26)$$

In Gl. (3.26) bezeichnet ψ_s^0 das Oberflächenpotential im stationären Zustand, und $\Delta \underline{\psi}_s$ die durch den Wechselanteil der Gatespannung hervorgerufene kleine Variation des Oberflächenpotentials. Umstellen von Gl. (3.25) und Gl. (3.26) ergibt für die Differenz der Quasiferminiveaus:

$$\Delta E_{\text{Fn}}^{\text{nc}} - \Delta E_{\text{Fn}}^{\text{ch}} = \frac{q_{\text{nc}}}{\alpha} - \frac{q_s}{\beta} + \frac{C_s \Delta \underline{\psi}_s}{\beta}, \quad (3.27)$$

mit

$$\alpha \equiv \left. \frac{dQ_{\text{nc}}}{dE_{\text{Fn}}^{\text{nc}}} \right|_{E_{\text{Fn}}^{\text{nc},0}} \quad (3.28)$$

$$\beta \equiv \left. \frac{\partial Q_s}{\partial E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}} \right|_{E_{\text{Fn}}^{\text{ch},0}, \psi_s^0} \quad (3.29)$$

$$C_s \equiv \left. \frac{\partial Q_s}{\partial \psi_s} \right|_{E_{\text{Fn}}^{\text{ch},0}, \psi_s^0} \quad (3.30)$$

Der Parameter α ist besonders interessant, da er Rückschlüsse auf die unbekannte gesuchte Dichte möglicherweise vorhandener Traps in den Nanoclustern bzw. an der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche zulässt. Da sich gesamte Clusterladung aufteilen lässt in den Teil der Ladungsträger, die in den quantisierten Clusterzuständen gespeichert werden,

und einen Anteil der in Traps gespeicherten Ladungsträgern

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{nc}} = & \underbrace{-q \int_{E_{NP}}^{\infty} N_t(E) f(E) dE}_{Q_t} \\
 & \underbrace{-q \int_{E_C^{\text{nc}}}^{\infty} N_{\text{nc}}(E) f(E) dE}_{Q_{\text{nc}}^{\text{ideal}}}, \tag{3.31}
 \end{aligned}$$

lässt sich auch α entsprechend zerlegen in:

$$\begin{aligned}
 \alpha = & \left. \frac{dQ_t}{dE_{Fn}^{\text{nc}}} \right|_{E_F^0} + \left. \frac{dQ_{\text{nc}}^{\text{ideal}}}{dE_{Fn}^{\text{nc}}} \right|_{E_F^0} \\
 \approx & -qN_t(E_F^0) + \alpha_{\text{nc}}. \tag{3.32}
 \end{aligned}$$

Der erste Term in Gl. (3.32) ergibt durch die Approximation der Fermifunktion im ersten Term von Gl. (3.31) mit einer Stufenfunktion $f(E) \approx (1 - \Theta(E - E_F))$. Der zweite Term in Gl. (3.32), α_{nc} , entspricht der Ableitung der Clusterladung nach dem Quasiferminiveau E_{Fn}^{nc} bei ausschließlicher Betrachtung des Beitrages der quantisierten Zustände im Leitungsband des Clusters. Er kann numerisch aus der abgeschätzten Dichte $N_{\text{nc}}(E)$ der quantisierten Clusterzustände bestimmt werden (s.u.).

Die Vorgehensweise bei der Auswertung der Kleinsignalmessungen bestand darin, den Parameter α aus den experimentellen Daten zu extrahieren und durch Subtraktion des Beitrags α_{nc} der quantisierten Clusterzustände auf die Dichte der Traps zu schließen (Abschnitt 4.2.4).

Der Wechselanteil \underline{q}_s der Halbleiterladung in Gl. (3.27) kann unter Ausnutzung der Spannungsbilanz der Kleinsignalanteile entsprechend Gl. (D.5) ersetzt werden:

$$\underline{v}_{\text{GB}} = \frac{-\underline{q}_s}{C_{\text{ox}}} + \Delta \underline{\psi}_s - \frac{\underline{q}_{\text{nc}}}{C_{\text{cox}}}, \tag{3.33}$$

wobei C_{ox} die Oxidkapazität bezeichnet. Unter Annahme einer harmonischen Modulation $\underline{q}_{\text{nc}} = \hat{q}_{\text{nc}} \exp[i(\omega t - \vartheta)]$ der Clusterladung kann die linke Seite von Gl. (3.27) ersetzt werden durch:

$$\Delta E_{Fn}^{\text{nc}} - \Delta E_{Fn}^{\text{ch}} = \frac{q}{g} j^{\text{total}} = \frac{q}{g} \frac{\partial \underline{q}_{\text{nc}}}{\partial t} = i\omega \underline{q}_{\text{nc}} \frac{q}{g}. \tag{3.34}$$

Einsetzen von Gl. (3.33) und Gl. (3.34) in Gl. (3.27) ergibt:

$$i\omega \frac{q}{g} \underline{q}_{\text{nc}} = \frac{q_{\text{nc}}}{\alpha} + \frac{C_{\text{ox}}}{\beta} \underline{v}_{\text{GB}} + \frac{C_{\text{ox}}}{\beta C_{\text{cox}}} \underline{q}_{\text{nc}} - \frac{1}{\beta} (C_{\text{ox}} - C_s) \Delta \underline{\psi}_s \quad (3.35)$$

Da sich das Oberflächenpotential als Funktion der Gatespannung im Zustand der Inversion, in dem sich das Substrat während der Kleinsignalmessungen befindet, nur schwach ändert, sollte die Modulation $\Delta \underline{\psi}_s$ sehr klein sein, so dass der letzte Term in Gl. (3.35) vernachlässigt werden kann.

Somit erhält man folgenden theoretischen Ausdruck für die Suszeptibilität $\chi_{\text{nc}} = -\underline{q}_{\text{nc}}/\underline{v}_{\text{GB}}$:

$$\chi_{\text{nc}} = \frac{C_{\text{ox}}}{\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{cox}}} + \frac{\beta}{\alpha} - \frac{i\omega\beta q}{g}} \quad (3.36)$$

Der Frequenzverlauf des Realteils und des Imaginärteils von χ_{nc} entsprechend Gl. (3.36) stimmt qualitativ mit den experimentell bestimmten Charakteristiken überein (siehe Abschnitt 4.2.4). Es ergibt sich für kleine Frequenzen ein Plateauwert im Realteil, sowie ein Peak im Spektrum des Imaginärteils bei der Frequenz f_p . Diese markanten Punkte des Spektrums sind durch Grenzwertbildung im Realteil von χ_{nc} bzw. durch Extremwertbetrachtung des Imaginärteils von χ_{nc} entsprechend Gl. (3.36) durch folgende einfache Gleichungen gegeben:

$$\text{Re} \{ \chi_{\text{nc}} (f \rightarrow 0) \} = \frac{\alpha C_{\text{ox}} C_{\text{cox}}}{\alpha C_{\text{ox}} + \beta C_{\text{cox}}} \quad (3.37)$$

$$2\pi f_p = -g \frac{\alpha C_{\text{ox}} + \beta C_{\text{cox}}}{q\alpha\beta C_{\text{cox}}} \quad (3.38)$$

$$\text{Im} \{ \chi_{\text{nc}} (f_p) \} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha C_{\text{ox}} C_{\text{cox}}}{\alpha C_{\text{ox}} + \beta C_{\text{cox}}} \quad (3.39)$$

Diese Gleichungen können zur Extraktion der Parameter aus den Messdaten verwendet werden. Gleichung (3.37) und Gleichung (3.39) sind linear abhängig: entsprechend des theoretischen Verlaufes von χ_{nc} entspricht der Plateauwert des Realteils für kleine Frequenzen dem Peakwert im Imaginärteil bis auf einen Faktor von minus zwei. Daher liefert Gl. (3.36) nur zwei unabhängige Bestimmungsgleichungen für die drei unbekannt Parameter α , β und g . Der Parameter β , der die Änderung der Halbleiterladung Q_s mit Änderung der Quasiferminiveaus $E_{\text{Fn}}^{\text{ch}}$ im Substrat beschreibt, kann

jedoch analytisch berechnet werden aus

$$\begin{aligned} \beta &\equiv \left. \frac{\partial Q_s(E_{Fn}^{\text{ch}}, \psi_s)}{\partial E_{Fn}^{\text{ch}}} \right|_{E_{Fn}^{\text{ch},0}, \psi_s^0} = -q \left. \frac{\partial Q_s}{\partial \psi_F} \right|_{\psi_F^0, \psi_s^0} \\ &= -\frac{\sqrt{2q\varepsilon_0\varepsilon_r^{\text{Si}}N_A}}{q} \frac{\exp\left(\frac{q(\psi_s^0 - 2\psi_F^0)}{k_B T}\right)}{\sqrt{\psi_s^0 + \frac{k_B T}{q} \exp\left(\frac{q(\psi_s^0 - 2\psi_F^0)}{k_B T}\right)}}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Die Größe $\psi_F \propto -E_{Fn}^{\text{ch}}/q$ bezeichnet das Fermipotential im Si-Substrat (siehe Anhang D). Der zur Herleitung dieser Gleichung benötigte Ausdruck für Q_s ist ebenfalls im Anhang D gegeben.

Um von den experimentell extrahierten Werten von α (Tab. 4.8) Rückschlüsse auf die Trapdichte N_t in den Nanoclustern, und damit auf den Speicherort der Ladungsträger, ziehen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine einfache Abschätzung der Zustandsdichte N_{nc} der quantisierten Clusterzustände, und damit eine Abschätzung des Anteils α_{nc} , durchgeführt. Diese basiert auf dem Modell des endlich tiefen, sphärischen Potentialtopfes und ist folgenden dargelegt.

3.2.1. Abschätzung der Dichte der quantisierten Clusterzustände

Die Bestimmung der Dichte N_{nc} der quantisierten Zustände in den Clustern anhand des Modells des endlich tiefen, sphärischen Potentialtopfes liefert nur eine grobe Abschätzung der wahren Zustandsdichte, da u.a. folgende Effekte vernachlässigt werden:

- Vielteilcheneffekte, z.B. die Repulsion der Elektronen untereinander und die Austauschwechselwirkung.
- Starkeffekt, d.h. der Einfluss des externen elektrischen Feldes auf die Energieeigenwerte.

Diese Näherungen sind zwingend notwendig, um eine einfache Berechnung von N_{nc} bzw. von α_{nc} zu ermöglichen. Eine exakte Berechnung der Zustandsdichte N_{nc} ist im realen System, aufgrund der Wechselwirkungen mit den in eventuellen Traps gespeicherten Elektronen, ohnehin nicht möglich. Zumindest die Größenordnung der abgeschätzten Werte sollte jedoch realistisch sein. Die Simulationen von J. de Sousa

verzichten auf beide Näherungen, d.h. die darin ermittelten Zustandsdichten beinhalten die aufgelisteten Effekte.

Die Berechnung der Energieeigenwerte in einem endlich tiefen, sphärischen Potentialtopf ist in vielen Lehrbüchern dargelegt, z.B. in Ref. [149]. Aufgrund der Radialsymmetrie des Problems lassen sich die gesuchten Eigenfunktionen im Rahmen eines Produktansatzes zerlegen in $\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = u_{nl}(r)/r Y_{lm}(\theta, \phi)$, wobei $u_{nl}(r)$ den Radialteil und $Y_{lm}(\theta, \phi)$ den Winkelanteil (Kugelflächenfunktionen) beschreibt. Für den Radialteil ergibt die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$u_{nl}(r) = \begin{cases} A k_{nl} r j_l(k_{nl} r) & r \leq r_{nc} \\ B i \kappa_{nl} r h_l^1(i \kappa_{nl} r) & r > r_{nc} \end{cases} \quad (3.41)$$

Hierbei bezeichnet k_{nl} den realen Wellenvektor innerhalb des Clusters, und κ_{nl} den imaginären Wellenvektor außerhalb des Clusters. Des weiteren bezeichnet j_l die sphärischen Besselfunktion und h_l^1 die Hankelfunktion. Die Forderung nach Stetigkeit von $u_{nl}(r)$ und von $1/m^*(r)du_{nl}/dr$ für $r = r_{nc}$ ergibt die Bestimmungsgleichung für die Wellenvektoren:

$$\frac{j_l(k_{nl} r_{nc}) + k_{nl} r_{nc} j_l'(k_{nl} r_{nc})}{r_{nc} j_l(k_{nl} r_{nc})} = \frac{h_l^1(i \kappa_{nl} r_{nc}) + i \kappa_{nl} r_{nc} h_l^{1'}(i \kappa_{nl} r_{nc})}{r_{nc} h_l^1(i \kappa_{nl} r_{nc})}. \quad (3.42)$$

Die Dispersionsrelation im Inneren des Clusters ($r < r_{nc}$) lautet:

$$E_{nl} - V_0 = \frac{\hbar^2}{2m_{Ge}^*} k_{nl}^2 \quad (3.43)$$

Die Lösung von Gl. (3.42) erfolgte numerisch mit dem Programm *Maple*. Als Leitungsbandoffset zwischen Ge und SiO₂ wurde ein Wert von $V_0=3,08$ eV angenommen, für die effektive Masse der Elektronen im Ge $0,12 \cdot m_0$ (aus Leitfähigkeit), und für die effektive Masse der Elektronen im SiO₂ $0,5 \cdot m_0$.

Abbildung 3.3(a) zeigt die im Rahmen dieses Ansatzes bestimmten Energieeigenwerte E_{nl} der Elektronen als Funktion des Clusterradius r_{nc} . Hervorgehoben dargestellt ist der energetisch tiefste Zustand $E_{n=1,l=0}(r_{nc})$, sowie als Vergleich dazu die Ergebnisse aus genaueren Tight-Binding-Rechnungen von Niquet *et al.* [52]. Man erkennt, dass das Modell des endlich tiefen Potentialtopfes eine sehr gute Abschätzung des Quantenconfinements in Ge-Nanoclustern liefert. In Abb. 3.3(b) ist die Summe aller Zustände mit einer Energie $\leq E$ für einen Cluster mit einem Radius von $r_{nc}=2,5$ nm dargestellt. Als Vergleich dazu sind Literaturwerte von Tiwari *et al.* [58] für einen

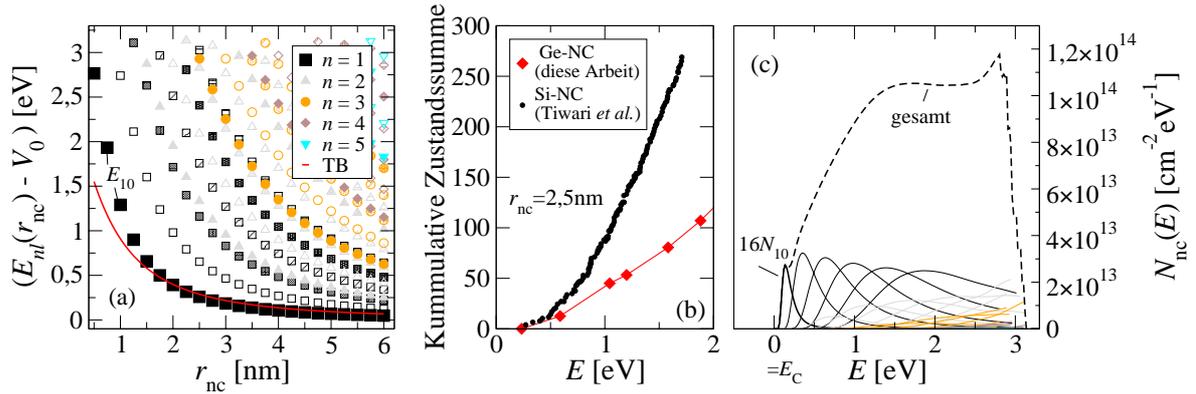


Abbildung 3.3: Abschätzung der Dichte der quantisierten Energiezustände für Elektronen im Ge-NC-Leitungsband anhand des Modells des endlich tiefen sphärischen Potentialtopfes. (a) Energieeigenwerte für alle möglichen Kombinationen der Quantenzahlen $n = 1, 2, 3, \dots$ und $l = 0, 1, 2, \dots$ als Funktion des Clusterradius. Unterschiedliche Quantenzahlen n sind jeweils durch verschiedene Farben und Symbolformen, unterschiedliche Quantenzahlen l durch verschiedene Symbolfüllungen illustriert. Der Verlauf von $E_{10}(r_{nc})$ (gefüllte schwarze Quadrate) wurde verglichen mit den Ergebnissen von Tight-Binding-Rechnungen von Niquet *et al.* [52] (rote Linie). (b) Vergleich der Summe aller Zustände mit einer Energie $\leq E$ für ein Ge-NC mit $r_{nc}=2,5$ nm mit entsprechenden Literaturwerten eines Si-Clusters gleicher Größe [58]. (c) Quasikontinuierliche projizierte energetische Zustandsdichte $N_{nc}(E)$, bestimmt aus $E_{nl}(r_{nc})$ und der Häufigkeitsverteilung der Clusterradien [Abb. 2.6(b)].

kubischen Si-Cluster mit 2,5 nm Kantenlänge dargestellt. Diese Daten basieren auf einer selbstkonsistenten Lösung der Schrödinger- und der Poissongleichung [150] und sollten wesentlich genauer sein als die Abschätzung anhand des Potentialtopfmodells. Der Vergleich soll verdeutlichen, dass das einfache Potentialtopfmodell bereits Ergebnisse in der richtigen Größenordnung liefert. Die Unterschiede können einerseits durch die unterschiedliche Geometrie der Quantenstrukturen (der kubische Si-NC in Ref. [58] hat ein größeres Volumen als der hier betrachtete sphärische Ge-NC), zum anderen durch das stärkere Quantenconfinement in Ge-Nanoclustern bedingt sein (siehe Abb. 1.4(a)).

Für einen einzelnen Cluster trägt jeder Energiewert E_{nl} mit einer Deltafunktion zur energetischen Zustandsdichte bei. Da sich in den Bauelementen eine hohe Zahl von Clustern mit einer kontinuierlichen Größenverteilung [Abb. 2.6(c)] befindet, sollten die makroskopischen elektrischen Eigenschaften durch eine quasikontinuierliche energetische Zustandsdichte bedingt werden. Diese wurde aus der gemessenen Größenverteilung der Cluster (approximiert durch eine Normalverteilung) sowie dem Zusam-

menhang $E_{nl}(r_{nc})$ berechnet, wobei sich die gesamte Zustandsdichte ergibt aus:

$$N_{nc}(E) = 2\eta M \sum_{n=1} \sum_{l=0} m N_{nc}^{nl}(E) \quad (3.44)$$

Hierbei ist $M=4$ der Entartungsfaktor des Ge-Leitungsbandes, der den Beitrag der $1/2 \cdot 8$ äquivalenten Minima in [111]-Richtung beschreibt, $m = 2l + 1$ die Anzahl der möglichen Quantenzahlen der z -Komponente des Drehimpulses, und N_{nc}^{nl} die quasi-kontinuierliche Dichte der Energiezustände E_{nl} entsprechend der normierten Größenverteilung. Durch die Multiplikation mit der Clusterflächendichte η werden alle Energiezustände im Cluster in eine Ebene parallel zur SiO_2/Si -Grenzfläche projiziert. Der Faktor 2 berücksichtigt den Elektronenspin.

Abbildung 3.3(c) zeigt die projizierte Zustandsdichte $N_{nc}(E)$ der Elektronenzustände in den Nanoclustern. Durch die hohe Zahl der möglichen Energieeigenwerte E_{nl} sowie durch die Breite der Größenverteilung der Cluster gibt es keine signifikanten Peaks in $N_{nc}(E)$. Vor allem für kleine Energien ist der Beitrag des Grundzustandes E_{10} dominierend.

Der Beitrag α_{nc} [Gl. (3.32)] der quantisierten Clusterzustände zur Änderung der Clusterladung bei Änderung der Lage des Quasiferminiveaus in den Clustern kann nun entsprechend

$$\alpha_{nc} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{-q}{\Delta E} \left[\int_{E_C^{nc}}^{\infty} N_{nc}(E) f_{0D}(E, E_{Fn}^{nc,0} + \Delta E) dE - \int_{E_C^{nc}}^{\infty} N_{nc}(E) f_{0D}(E, E_{Fn}^{nc,0}) dE \right] \quad (3.45)$$

numerisch berechnet werden, wobei die untere Integrationsgrenze der Leitungsbandkante eines unendlich großen Clusters entspricht.

Eine möglichst exakte Bestimmung von $E_{Fn}^{nc,0}$ ist wichtig für die Berechnung von α_{nc} entsprechend Gl. (3.45), da α_{nc} sehr empfindlich gegenüber dem Wert von $E_{Fn}^{nc,0}$ ist. Ein Fehler in $E_{Fn}^{nc,0}$ von ca. 50 meV impliziert einen Fehler in α_{nc} von einer Größenordnung. Die Lage von $E_{Fn}^{nc,0}$ relativ zur Leitungsbandkante der Ge-NC wurde im stationären Zustand aus der Extrapolation des Fermiveaus $E_{Fn}^{ch,0}$ des Si-Substrates bestimmt. Dazu wurde experimentell zunächst die stationäre Flachbandspannung V_{FBS} und somit die stationäre Clusterladung Q_{nc}^0 [Gl. (2.2)] bestimmt, und für diese Situation das eindimensionale Banddiagramm des Systems im Rahmen der Flächenladungsnäherung berechnet (siehe Anhang D).

4. Ergebnisse

4.1. Strukturelle Untersuchungen

4.1.1. Aufklärung der Mechanismen der Clusterformierung

Zur Optimierung der strukturellen Clusterparameter sowie zur Integration der Clusterformierung in einen Standard-Bauelementeprozess war das Verständnis der während der Clusterformierung ablaufenden Selbstorganisationsprozesse unverzichtbar [151]. Daher stellten diese Untersuchungen einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar (siehe Abschnitt 1.4). Die in diesem Abschnitt dargelegten Interpretationen der dabei ablaufenden Prozesse beziehen sich auf ein idealisiertes System, d.h. chemische Reaktionen, z.B. Reduktion von eventuell vorhandenen GeO_x zu Ge durch Si, und eine Eindiffusion des Germaniums in das SiO_2 werden vernachlässigt. Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, finden diese Prozesse zwar in geringem Umfang statt, dominieren jedoch nicht die Clusterformierung. In Tabelle (4.5) sind alle Proben mit den entsprechenden extrahierten Parametern aufgelistet, die im Hinblick auf die Aufklärung der Mechanismen der Clusterformierung untersucht wurden. Diese strukturellen Parameter wurden anhand umfangreicher TEM-Untersuchungen gewonnen. Details zu dieser Methode, d.h. zur Probenpräparation und zur Datenauswertung, sind in Abschnitt 2.2 beschrieben. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, scheinen unsere Ergebnisse die Beobachtung von Xu *et al.* [108], dass der Schmelzpunkt von in SiO_2 eingebetteten Ge-Nanoclustern gegenüber dem von Bulk-Ge (937°C) um ca. 160 K erhöht ist, zu bestätigen. Qualitativ zeigten Proben bei einer Ausheilung mit $750^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ das selbe Clusterformierungs-Verhalten wie jene Proben, die bei $950^\circ\text{C} \leq T \leq 1020^\circ\text{C}$ getempert wurden. Die Interpretation der Ergebnisse basieren somit auf der Annahme, dass in allen untersuchten Proben keine Schmelz- und Erstarrungsprozesse stattgefunden haben.

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ge-Ausgangsschichtdicke d_0 [nm]	2,3	2,3	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,7	2,7	8,4
Temperaturparameter	20 s, 1020 °C	20 s, 1030 °C	30 s, 950 °C	180 s, 750 °C	20 s, 850 °C	20 s, 900 °C	20 s, 950 °C	10 s, 950 °C	7 s, 1000 °C	5 s, 1020 °C	20 s, 1020 °C	600 s, 750 °C
zugeordnete Phase der NC-Formierung	2*	2*	2-3	1-2	2	2	2-3	2	2	2	3	**
Clusterflächendichte η [$10^{11} \cdot \text{cm}^{-2}$]	4,8	4,9	4,4	†	4,8	4,2	4,2	6,9	6,0	4,7	2,2	**
mittlerer Clusterradius $\langle r_{nc} \rangle$ [nm]	2,3	2,6	2,9	†	2,9	3,6	3,5	2,7	2,9	3,1	5,3	**
Zwischenclusterabstand L_{typ} [nm]	7,4	7,4	8,2	†	7,2	7,4	7,3	6,7	6,4	6,8	11,5	**
Abstand S_{typ} zwischen den NC-Mittelpunkten [nm]	12,7	12,8	15,6	†	13	14,3	13,9	13,4	13,1	13,4	24,5	**
Verhältnis a_1/a_2 der Peakflächen in $\nu(r_{nc})$	0,339	0,06	0,064	†	0,124	0,098	0,02	0,55	†	†	†	**
Position des ersten/zweiten Peaks in $\nu(r_{nc})$ [nm]	1,7/2,6	1,5/2,7	1,4/3	†	1,2/3	1,7/3,6	1,5/3,4	1,6/3,4	†	†	†	**

Tabelle 4.5: Zur Aufklärung der Mechanismen der Clusterformierung mit TEM untersuchte Proben, Temperaturparameter und bestimmte strukturelle Parameter. Eine Abschätzung des maximalen Fehlers ergab 0,3 nm für den mittleren Clusterdurchmesser, 0,2 nm für die Ge-Ausgangsschichtdicke, $0,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ für die Clusterflächendichte, 0,5 nm für die Clusterabstände L_{typ} , S_{typ} und 0,4 nm für die Peakpositionen in $\nu(r_{nc})$. Der maximale Fehler des Verhältnisses a_1/a_2 beträgt 25% des Absolutwertes. (* Erhöhung der Rekristallisationstemperatur vermutet, † keine diskreten Cluster auflösbar, ** keine Clusterformierung, ‡ keine bimodale Verteilungsfunktion beobachtet.)

Prinzipieller Ablauf der Clusterformierung

Die wichtigste experimentelle Beobachtung im Rahmen der strukturellen Untersuchungen war, dass innerhalb des in Tab. (4.5) aufgelisteten Parameterbereiches keine amorphen Cluster in den Proben nachgewiesen werden konnten. In allen Aufnahmen im Hochauflösungsmodus sind in den Clustern deutlich Netzebenen zu erkennen [z.B. Abb. 4.1(b,c,d)]. Ebenso zeigen sich im Elektronenbeugungsbild entsprechende Reflexe. In den TEM-Aufsichts-Aufnahmen [z.B. Abb. 4.1(c,d)] erscheinen die Cluster in unterschiedlichen Graustufen, je nach Orientierung der Nanokristalle relativ zum einfallenden Elektronenstrahl. Man kann nachweisen, dass in diesen Aufnahmen Beugungskontrast dominiert, indem man den Einfallswinkel des Elektronenstrahls ändert. Dies führt zu einer Änderung der Graustufen der einzelnen Cluster. Die Erkenntnis, dass die Ge-Nanocluster anscheinend ausschließlich in kristalliner Phase vorliegen, stellte den Ausgangspunkt für die Interpretation der Clusterformierungsprozesse dar. Die Clusterformierung kann somit nicht ausschließlich mit dem Bestreben des Systems, die Ge/SiO₂-Grenzfläche zu minimieren, erklärt werden. In diesem Fall würde man auch die Existenz von amorphen Clustern erwarten. Vielmehr scheint die Clusterformierung durch Rekristallisationsprozesse getriggert zu sein. Diese grundsätzliche Annahme lässt sich mit dem folgenden allgemeinen Argument untermauern: Angenommen, die Ge/SiO₂-Grenzflächenminimierung wäre der treibende Mechanismus der Clusterformierung. Ein Vergleich der Ge/SiO₂-Grenzflächenbilanzen für den Fall der Überführung der geschlossenen Ge-Ausgangsschicht in isolierte Cluster mit der alternativen Möglichkeit der zusammenhängenden Rekristallisation der Ausgangsschicht würde einen energetischen Vorteil der Nanoclusterformierung aufzeigen, wenn folgende Ungleichung erfüllt wäre:

$$2A > N4\pi \langle r_{nc} \rangle^2 \quad (4.1)$$

Hierbei bezeichnet A die Fläche eines beliebigen, hinreichend großen Segments der Ge-Ausgangsschicht mit der Dicke d_0 , welches überführt wird in N Nanocluster mit einem mittleren Radius $\langle r_{nc} \rangle$. Unter der Annahme der Ge-Volumenerhaltung

$$d_0 A = N \frac{4}{3} \pi \langle r_{nc} \rangle^3 \quad (4.2)$$

lässt sich $\eta = N/A$ eliminieren, und man erhält:

$$\langle r_{nc} \rangle > \frac{3}{2} d_0. \quad (4.3)$$

In den meisten unserer Proben, in denen diskrete Nanocluster nachgewiesen wurden, ist diese Bedingung (4.3) nicht erfüllt. Ganz allgemein entspricht der mittlere Clusterradius zum dem Zeitpunkt, an dem der Cluster aus der Ausgangsschicht heraus zu wachsen beginnt, ungefähr der Hälfte der Ausgangsschichtdicke ($\langle r_{nc} \rangle = d_0/2$). Somit wäre entsprechend Gl. (4.3) kein energetischer Vorteil der Clusterformierung zu erwarten. Es ist daher nicht möglich, die Umwandlung der geschlossenen Ausgangsschicht in diskrete Nanocluster ausschließlich mit der Minimierung der Ge/SiO₂- Grenzfläche zu erklären.

Aufbauend auf dieser Betrachtung und den umfangreichen experimentellen Daten lässt sich die Clusterformierung in drei einzelne Phasen unterteilen, die nacheinander mit fortschreitender Ausheilzeit durchlaufen werden:

- Ausgangszustand: Das amorphe Ge liegt in einer geschlossenen Schicht vor, deren Grenzflächen zum darüber- und darunterliegenden SiO₂ relativ glatt sind [Abb. 4.1(a)].
- Phase 1: Innerhalb der Ge-Ausgangsschicht bilden sich kristalline Keime [Abb. 4.1(b)], offensichtlich auf Basis von Homogenkeimbildung. Dieser Prozess reduziert die gesamte Gibbs'sche Freie Energie des Systems, da amorphes Ge in die energetisch günstigere kristalline Phase überführt wird.
- Phase 2: Die Größe der NC überschreitet die Ausgangsschichtdicke, und sie wachsen aus der Schicht heraus. Das SiO₂ kann sich offensichtlich gut der sich veränderten Ge-Struktur anpassen. Während des Herauswachsens scheint das kristalline Ge von dem SiO₂ durch eine Benetzungsschicht aus amorphen Ge separiert zu sein. Die Bildung dieser Benetzungs- bzw. Zwischenschicht kann mit einer damit verbundenen Minimierung der Ge/SiO₂-Grenzflächenenergie erklärt werden (s.u.). Gleichzeitig liefert diese α -Ge-Benetzungsschicht das Material, welches für das Herauswachsen der Cluster aus der Ausgangsschicht benötigt wird. Da fortlaufend Ge aus der Benetzungsschicht in die Cluster eingebaut wird, muss zur Aufrechterhaltung der Benetzungsschicht Material nachgeliefert werden. Die Vorstellung hierzu ist, dass das Ge einem gewissen Einfangbereich entnommen wird, der jeden Cluster umgibt [Abb. 4.1(c)]. Daher löst sich die Ge-Ausgangsschicht immer weiter auf, bis sie im Grenzfall für sehr lange Ausheilzeiten komplett in isolierte Cluster überführt ist.
- Phase 3: Sobald sich die Einfangbereiche von benachbarten Cluster zu überlappen beginnen, setzt ein Reifungsprozess der Cluster ein [Abb. 4.1(d)]. Größere

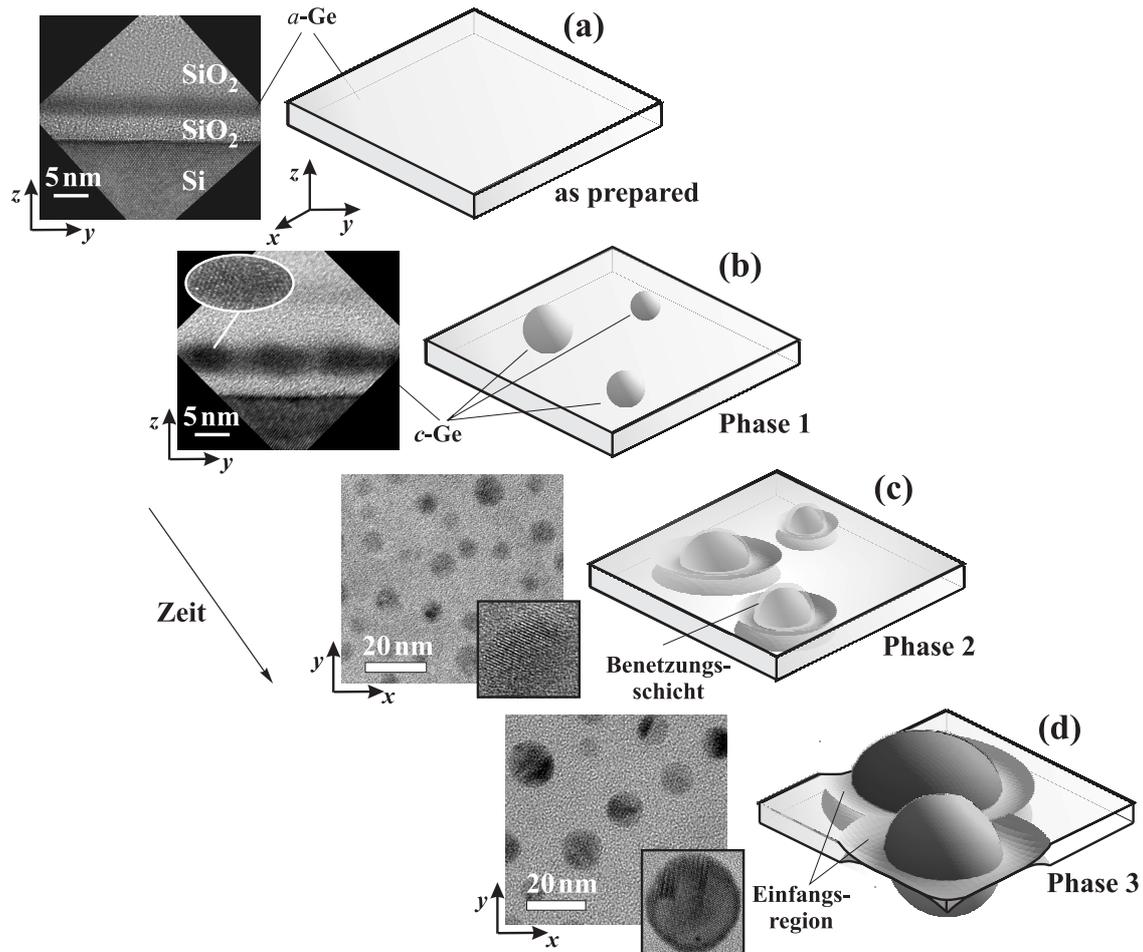


Abbildung 4.1: Die verschiedenen Stadien der Clusterformierung: (a) Ausgangszustand, dargestellt anhand einer TEM-Querschnittsaufnahme einer as-prepared Probe und anhand einer Illustration der geschlossenen amorphen Ge-Ausgangsschicht. (b) Phase 1 (Keimbildung innerhalb der Ge-Schicht), gezeigt an einer Querschnitts-TEM-Aufnahme der Probe 4. (c) Phase 2 (Herauswachsen der Cluster aus der Ausgangsschicht), gezeigt an einer Aufsicht-TEM-Aufnahme der Probe 10. (d) Phase 3 (Ostwald-Reifung), gezeigt an einer Querschnitts-TEM-Aufnahme der Probe 11. Die vergrößerten Bereiche in (c) und (d) zeigen jeweils einen kristallinen Cluster in Hochofflösung.

Cluster wachsen auf Kosten der Kleineren, da dadurch die gesamte Ge/SiO₂-Grenzfläche bzw. die gesamte Gibbs'sche Freie Energie des Systems minimiert werden kann. Dieser Prozess wird als Ostwald-Reifung [152] bezeichnet.

Dieser prinzipielle Ablauf der Clusterformierung unterscheidet sich stark von den aus der Literatur bekannten Ergebnissen für vergleichbare SiO₂/*a*-Ge/SiO₂- und SiO₂/*a*-Si/SiO₂- Systeme [153, 154, 81]. Während der thermischen Ausheilung von in SiO₂

eingebetteten *a*-Si-Schichten bilden sich auch Kristallite, die in ihrer vertikalen Ausdehnung allerdings auf die Ausgangsschichtdicke beschränkt bleiben, d.h. nicht aus dieser herauswachsen [153, 154]. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied ist, dass die für das Herauswachsen der Cluster anscheinend essentiellen Relaxationsprozesse der hohen spezifischen *c*-Ge/SiO₂-Grenzflächenenergie durch eine Adaption der Ge-Struktur (s.u.) im SiO₂/*a*-Si/SiO₂ weniger effektiv sind. Heng *al.* [81] beobachtete für in SiO₂ eingebettete *a*-Ge-Schichten auch die Bildung von amorphen Nanoclustern. Ein wesentlicher Unterschied zu unseren Proben war jedoch ein sehr hoher Anteil von GeO_x in den Proben von Heng *al.* [81]. Dieser ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass in deren Fall das Ge nach der Abscheidung der Umgebungsluft- und Luftfeuchte ausgesetzt wurde. Genau dieses Problem wird bei unserer Herstellungsmethode durch die in-situ- Abdeckung der Ge-Schichten verhindert. Scheinbar kann GeO_x auch Agglomerate bilden, die anschließend durch vom Substrat her eindiffundierendes Si zu elementarem Ge reduziert werden [81]. Aufgrund des sehr geringen Anteils von GeO_x sind diese Prozesse in unseren Proben weniger wichtig.

Keimbildung und Herauswachsen aus der Ausgangsschicht

Wie bereits erwähnt, stellt die Keimbildung innerhalb der amorphen Ge- Ausgangsschicht die erste Phase der Clusterformierung dar. Dieser Prozess wurde für Ausheiltemperaturen über 750 °C beobachtet. Die Hochauflösungs-TEM-Aufnahmen deuten darauf hin, dass die vertikale Position der Keime ungefähr der Mitte der Ge-Schicht entspricht, und sich diese nicht an den Ge/SiO₂-Grenzflächen bilden [siehe z.B. Abb. 4.1(b)]. Daher scheint Homogenkeimbildung vorzuliegen, d.h. die Keime bilden sich nicht an Defekten, Grenzflächen oder Verunreinigungen (keine heterogene Nukleation). Homogenkeimbildung in Bulk-Materialien kann im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie beschrieben werden (siehe z.B. Ref. [105]). Diese liefert einen näherungsweise linearen Zusammenhang zwischen der volumenbezogenen Keimdichte η_v und der Ausheilzeit. Unter Annahme einer thermisch aktivierten Rekristallisationsrate j (bezogen auf das Volumen) sollte die Clusterflächendichte daher folgender Gleichung genügen:

$$\eta = j_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_1^*}{k_B T}\right) d_0 t. \quad (4.4)$$

Die Größe ΔG_1^* entspricht der Aktivierungsenergie der Keimbildung. Abbildung 4.2 zeigt einen Arrheniusplot der normierten Clusterflächendichte $\eta_{\text{norm}} = \eta/(d_0 t)$. Dargestellt sind die Werte all jener Proben, von denen angenommen wird, dass noch keine Reifungsprozesse eingesetzt hatten [Tab. (4.5)]. Diese Klassifizierung basierte für jede Probe auf dem Vergleich der NC-Flächendichte mit den Werten für längere

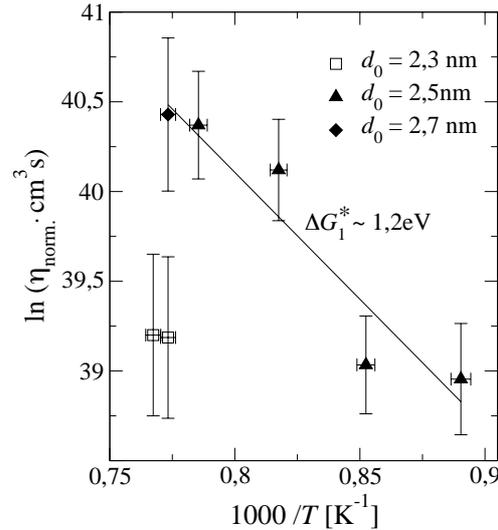


Abbildung 4.2: Arrhenius-Plot der Clusterflächendichte η , normiert auf die Ausheilzeit und die Ausgangsschichtdicke. Die dargestellten Daten stammen von den Proben 5, 6, 8, 9, 10 [Tab. (4.5)]. Von diesen Proben wird angenommen, dass noch kein Übergang zum Reifungsstadium (Phase 3) stattgefunden hat.

Ausheilzeiten für ansonsten gleiche Parameter, sowie auf der Form der Häufigkeitsverteilung der Clusterradien (s.u.). Für eine Ausgangsschichtdicke von $d_0 \geq 2,5$ nm, d.h. für die Proben 5, 6, 8, 9 und 10, zeigt η_{norm} Arrhenius-Verhalten. Der Anstieg der Regressionsgerade liefert eine Aktivierungsenergie von $\Delta G_1^* = (1,2 \pm 0,1)$ eV und einen Vorfaktor von $j_0 = (2,14 \pm 0,2) \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Für die Proben 1 und 2 mit $d_0 = 2,3$ nm sind die entsprechenden Werte von η_{norm} jedoch deutlich kleiner als jene, die man aus der Extrapolation der Werte der anderen Proben mit größerer Ausgangsschichtdicke erwarten würde. Diese Beobachtung stellt nicht unbedingt einen Widerspruch zu Gl. (4.4) dar. Vielmehr deutet sie auf einen Anstieg der Rekristallisationstemperatur mit abnehmender Schichtdicke d_0 hin, einem Effekt, der von Williams *et al.* [155] und Zacharias *et al.* [154] sowohl für sehr dünne Ge-Schichten in SiO_2 , als auch für sehr dünne Si-Schichten in SiO_2 beobachtet wurde.

In den Arbeiten von Williams *et al.* [155] und Zacharias *et al.* [154] wurde ausschließlich die Nukleation innerhalb der Schichten, jedoch nicht das Herauswachsen der Cluster aus der Schicht untersucht. Die experimentellen Beobachtungen bzgl. dieses Effektes, der im Fokus unserer strukturellen Untersuchungen stand, sind im folgenden dargestellt. Abbildung 4.3(a) zeigt eine HRTEM-Querschnittsaufnahme der Probe 4, die sich im Übergang zwischen Phase 1 (Wachstum in der Schicht) zu Phase 2 (Herauswachsen aus der Schicht) befindet. Die mittlere vertikale Ausdehnung der Kristallite

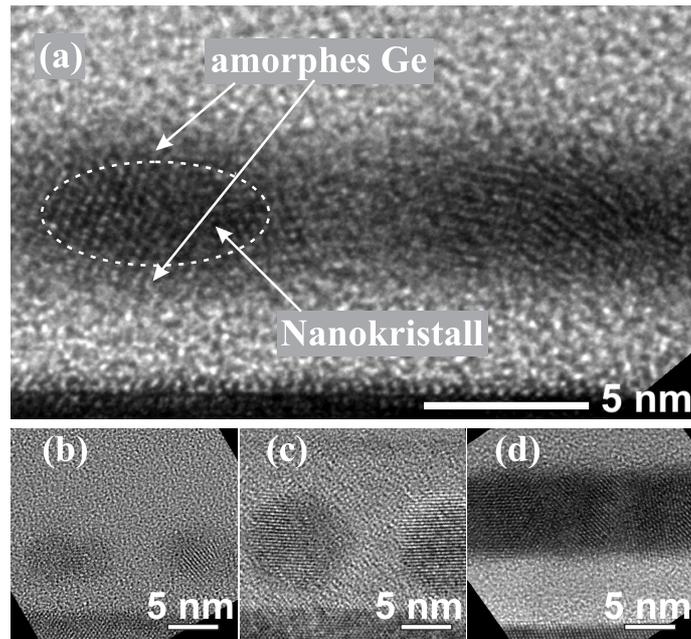


Abbildung 4.3: (a) Übergang vom Kristallwachstum innerhalb der Schicht zum Herauswachsen des Kristallits aus der Ausgangsschicht, gezeigt anhand einer Querschnitts-TEM-Aufnahme von Probe 4. (b-d) Einfluss der Dicke d_0 der Ge-Ausgangsschicht auf die Clusterformierung. Die Querschnitts-TEM-Aufnahmen stammen von (b) Probe 1 und (c) von Probe 11, beide 20 s getempert bei 1020 °C. Die Ge-Ausgangsschichtdicken betragen 2,3 nm bzw. 2,7 nm. (d) Querschnitts-TEM-Aufnahme von Probe 12 nach 600 s Temperung bei 750 °C ($d_0 = 8,4$ nm).

entspricht ungefähr der Ausgangsschichtdicke von 2,5 nm. Offensichtlich grenzt das kristalline Ge nicht direkt an das SiO₂, sondern ist von diesem separiert durch eine Zwischenschicht aus amorphen Ge, die das *c*-Ge umgibt. Diese lokale Ge-Anhäufung führt zu einer Aufräuhung der *a*-Ge/SiO₂-Grenzfläche. Diese Zwischenschicht aus amorphen Ge wurde auch in anderen Proben beobachtet, in denen sich kleine Cluster bildeten, konnte jedoch in Proben mit größeren Clustern nicht nachgewiesen werden. Des weiteren wurde eine starke Abhängigkeit der strukturellen Clusterparameter von der Dicke der Ge-Ausgangsschicht festgestellt. Abbildung 4.3(b) und (c) zeigen typische Nanocluster, die sich in den Probe 1 ($d_0=2,3$ nm) und Probe 11 ($d_0=2,7$ nm) nach jeweils 20 s Ausheilung bei 1020 °C bildeten. Während die Cluster in Probe 11 sehr groß sind, (der Durchmesser entspricht fast der Gesamtdicke der SiO₂-Matrix), sind die Cluster in Probe 1 sehr viel kleiner. Dieser starke Unterschied lässt sich nicht mit dem geringfügig größeren Ge-Reservoir in Probe 11 erklären. Für Probe 12 mit einer Ausgangsschichtdicke von 8,4 nm wurde nach einer 600 s Temperung bei 750 °C ei-

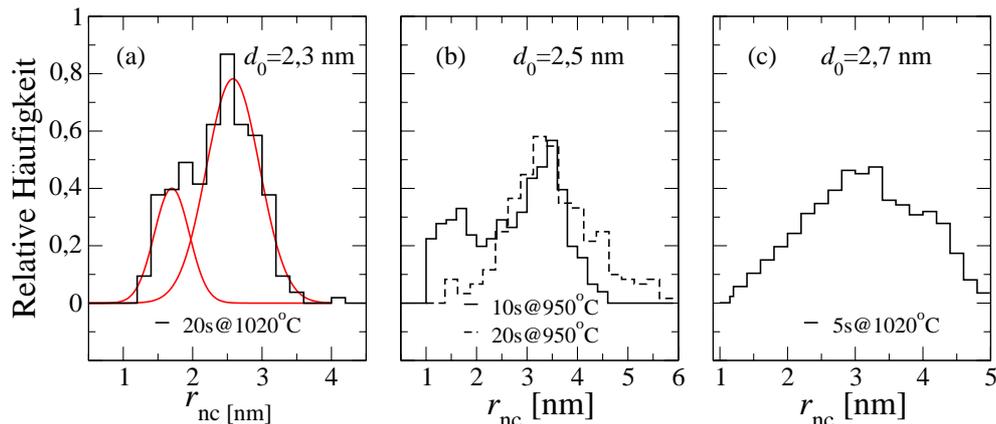


Abbildung 4.4: Normierte Häufigkeitsverteilung $\nu(r_{nc})$ der Clusterradien für (a) Probe 1 mit $d_0=2,3$ nm, (b) Probe 7 und 8 mit jeweils $d_0=2,5$ nm, und (c) Probe 10 mit $d_0=2,7$ nm. In Abbildung (a) ist die Zerlegung von $\nu(r_{nc})$ in zwei Normalverteilungen illustriert.

ne Rekristallisation der zusammenhängenden Ge-Schicht beobachtet, d.h. es bildeten sich keine voneinander isolierte Cluster [Abb. 4.3(d)].

Weitere Informationen konnten aus der Häufigkeitsverteilung $\nu(r_{nc})$ der Clusterradien gewonnen werden, die für verschiedene Ausgangsschichtdicken d_0 untersucht wurde (Abb. 4.4). Es stellte sich heraus, dass die Form von $\nu(r_{nc})$ stark von d_0 abhängt. Nach 20 s Temperung wurde für die Probe 1 mit $d_0=2,3$ nm eine bimodale Größenverteilung gefunden [Abb. 4.4(a)]. Im Gegensatz dazu ist erste Peak in $\nu(r_{nc})$ nach 20 s Temperung für die Probe 7 ($d_0=2,5$ nm) wesentlich schwächer ausgeprägt [Abb. 4.4(b)]. Allerdings kann auch für diese Ausgangsschichtdicke ein signifikanter erster Peak in $\nu(r_{nc})$ nachgewiesen werden, wenn die Ausheilzeit auf 10 s reduziert wird (Probe 8). Für eine größere Ausgangsschichtdicke von $d_0=2,7$ nm (Probe 10) konnte schon nach 5 s Temperung keine bimodale Verteilung mehr nachgewiesen werden [Abb. 4.4(c)].

Im folgendem soll ein einfaches thermodynamisches Modell dargelegt werden, in dessen Rahmen sich die experimentellen Beobachtungen erklären lassen. Insbesondere lässt sich die grundlegende Frage, warum die zusammenhängende *a*-Ge- Ausgangsschicht in diskrete Cluster überführt wird, anstatt zusammenhängend zu rekristallisieren, anhand des Modells beantworten. Das Modell basiert auf zwei grundlegenden Konzepten:

1. Dem „Quasi-Interface“-Konzept [154].
2. Der Annahme einer Relaxation der Ge/SiO₂-Grenzflächenenergie durch strukturelle Adaption.

Das „Quasi-Interface“-Konzept wurde erstmals von Zacharias *et al.* [154] vorgeschlagen, um den Anstieg der Rekristallisationstemperatur T_c in a -Si/SiO₂ und a -Ge/SiO₂-Supergittern zu erklären. Es basiert auf folgenden Überlegungen: Betrachtet man zwei Phasen A und B, zwischen denen eine dünne Schicht der Phase C eingebettet ist, so muss die Schichtdicke der Phase C größer als eine gewisse Abschirmlänge sein, um die atomaren Wechselwirkungen zwischen der Phase A und Phase B komplett abzuschirmen. Andernfalls, d.h. für Zwischenschichtdicken in der Größenordnung dieser Abschirmlänge, ist es nicht mehr möglich, den Grenzflächenenergien der A/C und C/B-Grenzflächen konstante spezifische Energiewerte zuzuordnen. Um auch solche Systeme, in denen die Zwischenschichtdicke nur wenige Zwischenatomabstände beträgt, weiterhin im Rahmen einer thermodynamischen Betrachtungsweise beschreiben zu können, schlugen Zacharias *et al.* [154] vor, die mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen den Phasen A und B durch die Annahme einer Abhängigkeit der spezifischen Grenzflächenenergien der A/C und C/B-Grenzflächen von der Dicke der Zwischenschicht C zu berücksichtigen. Dieser Ansatz war sehr erfolgreich hinsichtlich der Erklärung des exponentiellen Anstieges von T_c mit abnehmender Ausgangsschichtdicke d_0 [154]. Analog zu der Arbeit von Zacharias *et al.* [154] wurde in unserem Modell folgende Abhängigkeit der spezifischen Grenzflächenenergie der a -Ge/SiO₂- Grenzfläche von der Schichtdicke z der a -Ge-Zwischenschicht angenommen:

$$\gamma_{oa}^{\text{eff}}(z) = \gamma_{oa} \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{l_a}\right) \right], \quad (4.5)$$

während die spezifische Grenzflächenenergie der a -Ge/ c -Ge definiert wurde als:

$$\gamma_{ac}^{\text{eff}}(z) = \gamma_{ac} + (\gamma_{oc} - \gamma_{ac}) \exp\left(-\frac{z}{l_a}\right). \quad (4.6)$$

Hierbei bezeichnen γ_{oa} , γ_{ac} und γ_{oc} jeweils die spezifischen Grenzflächenenergien der ungestörten a -Ge/SiO₂-, a -Ge/ c -Ge- und c -Ge/SiO₂-Grenzflächen. Der Parameter l_a stellt dabei die für a -Ge charakteristische effektive Abschirmlänge dar. Die Annahme von exponentiellen Abhängigkeiten von $\gamma_{oa}^{\text{eff}}(z)$ und $\gamma_{ac}^{\text{eff}}(z)$ wird in der Arbeit von Zacharias *et al.*[154] ausführlich diskutiert und motiviert.

Für das mit $s1$ bezeichnete Segment der a -Ge-Ausgangsschicht, welches in Abb. 4.5(a) eingezeichnet ist, ergibt sich laut Gl. (4.5) eine Gesamtgrenzflächenenergie von $2\gamma_{oa}^{\text{eff}}(d/2)A_{oa}^{s1} = 2\gamma_{oa}A_{oa}^{s1}$ im Grenzfall einer sehr großen Schichtdicke d ($d \rightarrow \infty$). Betrachtet man aber den Grenzfall $d \rightarrow 0$, d.h. das Verschwinden der a -Ge-Ausgangsschicht, so verschwindet auch die Gesamtgrenzflächenenergie des Segments $s1$. Für das Segment $s2$

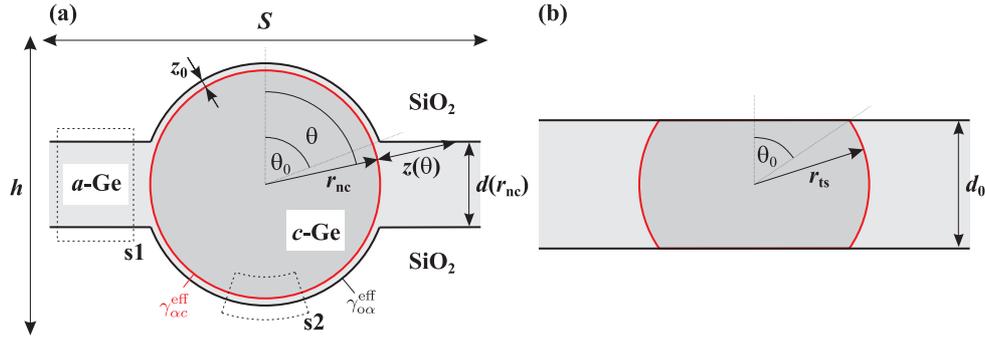


Abbildung 4.5: Definition der geometrischen Größen zur Modellierung der Clusterformierung (a) sowie zur Modellierung des auf die Ausgangsschicht beschränkten Kristallwachstums (b).

an der Grenze zwischen Cluster und Matrix [Abb. 4.5(a)] liefern Gl. (4.5) und Gl. (4.6) eine Gesamtgrenzflächenenergie von $\gamma_{ac}^{eff}(z_0)A_{ac}^{s2} + \gamma_{oa}^{eff}(z_0)A_{oa}^{s2} = \gamma_{ac}A_1^{s2} + \gamma_{oa}A_2^{s2}$ im Falle einer sehr dicken a -Ge-Zwischenschicht ($z_0 \rightarrow \infty$). Im Grenzfall einer vernachlässigbar dünnen a -Ge-Zwischenschicht ($z_0 \rightarrow 0$) erhält man eine Gesamtgrenzflächenenergie von $\gamma_{oc}A_1^{s2}$. Die exponentielle Interpolation zwischen diesen Grenzfällen stellt sicher, dass die effektiven spezifischen Grenzflächenenergie γ_{oa}^{eff} und γ_{ac}^{eff} nur dann signifikant von den jeweiligen ungestörten Werten abweichen, wenn die Dicke der a -Ge-Zwischenschicht in der Größenordnung der Abschirmlänge l_a liegt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die c -Ge/SiO₂-Grenzfläche eine relative hohe spezifische Grenzflächenenergie aufweist [154, 156]. Es gibt für das System im Prinzip zwei Möglichkeiten, diese hohe Grenzflächenenergie zu relaxieren: einerseits eine kurzreichweitige Adaption der Struktur des Oxides, und andererseits eine strukturelle Anpassung der ersten Monolagen des Germaniums. Es gibt in der Literatur Hinweise dafür, dass der erste Mechanismus eine Rolle für die mikroskopische Struktur der c -Si/SiO₂ Grenzfläche spielt [157]. Für die Erklärung der Situation im System Ge/SiO₂ scheint der zweite Mechanismus jedoch plausibler zu sein. In unseren Proben ist die Grenzfläche zwischen Ge-Cluster und SiO₂-Matrix im Kontakt mit der a -Ge-Ausgangsschicht, d.h. mit einem den Cluster umgebenden a -Ge-Reservoir. Dies ermöglicht die Ausbildung einer a -Ge-Benetzungsschicht, die aufgrund der Betrachtung der spezifischen Grenzflächenenergien ($\gamma_{oa} + \gamma_{ac} < \gamma_{oc}$, s.u.) zu erwarten ist. Tatsächlich lässt sich zum Zeitpunkt des Herauswachsens der Cluster aus der Ge-Ausgangsschicht eine solche a -Ge-Benetzungsschicht beobachten, die das c -Ge von dem darunter und darüber liegenden SiO₂ separiert [Abb. 4.3(a)]. Daher wurde im folgenden angenommen, dass das Herauswachsen der Cluster aus der Ge-Ausgangsschicht immer verbunden ist mit der Ausbildung einer a -Ge-Zwischenschicht zwischen dem

c-Ge und dem SiO₂ zur Relaxation der Grenzflächenenergie. Gleichzeitig liefert diese Zwischenschicht jenes Ge, welches für das weitere Wachstum des Clusters benötigt wird (kontinuierlicher Einbau von Ge aus der Zwischenschicht in den kristallinen Cluster). Zur Aufrechterhaltung der *a*-Ge-Benetzungsschicht muss daher ständig Ge aus der Ausgangsschicht nachgeliefert werden.

Basierend auf diesen zwei Grundkonzepten wurde das thermodynamische Modell wie folgt definiert:

Betrachtet wurde ein zylindrisches Volumenelement V mit einer beliebigen Höhe $h \gg d_0$ und einer kreisförmigen Grundfläche $\pi S^2/4$, die dem Einzugsgebiet eines einzelnen Clusters entspricht [Abb. 4.5(a)]. Der Parameter S entspricht somit dem mittleren Abstand zwischen den Mittelpunkten der Nanocluster. Für das Modell wurden folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- Annahme einer konstanten Cluster-Flächendichte, und damit eines konstanten Wertes für S [158].
- Annahme einer sphärischen Form der Nanocluster.
- Annahme von periodischen Randbedingungen in lateraler Richtung (benachbarte Cluster).
- Vernachlässigung des geringen Unterschiedes in den (Bulk-)Dichten von *a*-Ge und *c*-Ge.
- Erhaltung des gesamten, in V enthaltenen Ge- und SiO₂-Volumens.
- Vernachlässigung des energetischen Beitrages von mechanischen Verspannungen [154, 159] und Vernachlässigung eines Aufrauens der Oberfläche des Deckoxides [160], d.h. Annahme einer perfekten Adaption der SiO₂-Matrix auf die Ge-Struktur.

Die für das Modell benötigten Parameter waren die ungestörten Werte der spezifischen Grenzflächenenergien (γ_{ac} , γ_{oa} and γ_{oc}), die Differenz ΔG_v der Gibbs'schen freien Energie pro Volumen zwischen der amorphen Ge-Phase und der kristallinen Ge-Phase, der Zwischenclusterabstand S und die Abschirmlänge l_a . Da diese Parameter unbekannt sind, wurden folgende Näherungen getroffen: Die spezifische Grenzflächenenergie γ_{ac} zwischen amorphen und kristallinen Germanium wurde angenähert durch den Wert $\gamma_{LS} = 0,28 \text{ J/m}^2$ für die Grenzfläche zwischen flüssigen und festen (kristallinen) Ge [108]. Analog wurde für die spezifische Grenzflächenenergie γ_{oa} für die

a -Ge/SiO₂-Grenzfläche der Wert $\gamma_{oL}=0,7 \text{ J/m}^2$ für die Grenzfläche zwischen flüssigen Ge und SiO₂ verwendet [161]. Die spezifische Grenzflächenenergie $\gamma_{oc} = 1,14 \text{ J/m}^2$ für die c -Ge/SiO₂-Grenzfläche wurde aus dem von Zacharias *et al.* [154] bestimmten Zusammenhang $\gamma_{oc} - \gamma_{oa} = 1,57 \cdot \gamma_{ac}$ berechnet. Die verbleibende Parameter $\Delta G_v = G_{va} - G_{vc} > 0$ wurde aus den experimentellen Daten zu $\Delta G_v=1,47 \cdot 10^9 \text{ J/m}^3$ abgeschätzt (s.u.). Für den mittleren Zwischenclusterabstand wurden ein konstanter Wert von $S=13 \text{ nm}$ angenommen [158], was einem typischen experimentell bestimmten Wert entspricht (s.u.). Der vielleicht wichtigste Parameter des Modells war die effektive Abschirmlänge l_a für amorphes Ge. Dieser wurde im folgenden auf zwei Ge-Ge-Bindungslängen $l_a = 2 \cdot a_{\text{GeGe}}=0,488 \text{ nm}$ [162] fixiert, d.h. auf einen Wert ähnlich jenem, der von Zacharias *et al.* vorgeschlagen wurde (0,63 nm [154]).

Die Änderung $\Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}})$ der Gibbs'schen freien Energie des Systems während des Wachstums eines Nanoclusters mit dem Radius r_{nc} , bezogen auf den Fall der Abwesenheit eines Keims, wird durch Gl. (4.7) beschrieben. Deren Herleitung, die im wesentlichen auf einfachen geometrischen Betrachtungen der Grenzflächen mit den jeweiligen spezifischen Grenzflächenenergien beruht, ist im Anhang C dargelegt.

$$\Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}}) = \Delta G^{\text{volume,NC}} + \Delta G^{\text{interface,NC}} + \Delta G^{\text{interface,INITIAL}} \quad (4.7)$$

Der erste Term $\Delta G^{\text{volume,NC}} < 0$ beschreibt den Energiegewinn des Systems aufgrund des Phasenübergangs von amorphen zu kristallinen Ge. Das Entstehen einer Grenzfläche zwischen dem c -Ge und seiner Umgebung liefert einen positiven Beitrag zu ΔG^{NC} , der durch den zweiten Term in Gl. (4.7) beschrieben wird. Dieser berücksichtigt auch den Beitrag der Grenzfläche zwischen der a -Ge-Benetzungsschicht und dem SiO₂. Der dritte Term in Gl. (4.7) beschreibt ausschließlich die Änderung der Grenzflächenenergie zwischen dem SiO₂ und der verbleibenden a -Ge-Ausgangsschicht, die durch die Abnahme von deren Dicke d während des Clusterwachstums bedingt ist [Gl. (4.5)]. Die Dicke $d(r_{\text{nc}})$ der verbleibenden, den Cluster umgebenden a -Ge- Ausgangsschicht kann unter Ausnutzung der Ge-Volumenerhaltung berechnet werden (siehe Anhang C).

Wie bereits erwähnt, wurde die Ausbildung einer a -Ge-Zwischenschicht zwischen dem c -Ge und dem SiO₂ angenommen, die auf das Bestreben des Systems, die c -Ge/SiO₂-Grenzflächenenergie zu relaxieren, zurückzuführen ist. Zu diesem Zweck muss die Benetzungsschichtdicke z_0 mindestens in der Größenordnung der effektiven Abschirmlänge l_a liegen, da sonst die Wechselwirkungen zwischen dem c -Ge und dem SiO₂ nicht effektiv abgeschirmt werden [Gl. (4.6)]. Andererseits führt bei gegebenen NC-Radius

r_{nc} eine größere Dicke z_0 der a -Ge-Zwischenschicht zu einer größeren Grenzfläche zwischen dem a -Ge und dem SiO_2 , die wiederum die gesamte Energie $\Delta G^{\text{interface,NC}}$ der Grenzfläche erhöht. Daher gibt es eine optimale Dicke $z_0^* > \max(d/2 - r_{\text{nc}}, 0)$ der Benetzungsschicht, die bestimmt werden kann aus:

$$\left. \frac{\partial \Delta G^{\text{interface,NC}}(r_{\text{nc}}, z_0^*)}{\partial z_0} \right|_{r_{\text{nc}}} = 0 \quad (4.8)$$

Es wurde im folgenden angenommen, dass das System für jeden NC-Radius r_{nc} die Grenzflächenenergie $\Delta G^{\text{interface,NC}}$ minimieren kann, indem die Dicke der a -Ge-Benetzungsschicht dem jeweils optimalen Wert $z_0^*(r_{\text{nc}})$ angepasst wird. Dies setzt voraus, dass die für die Anpassung der a -Ge-Schichtdicke notwendigen Ge-Diffusionsprozesse wesentlich schneller ablaufen als das Clusterwachstum selbst, d.h. schneller als der Ge-Einbau in den Cluster. Für diese Annahme sprechen die Ergebnisse der Untersuchungen der Reifungsprozesse, die anscheinend nicht durch Diffusion, sondern durch den Ge-Einbau in die Cluster limitiert werden (s.u.).

Für die numerische Lösung von Gl. (4.7) wurde folgender Algorithmus verwendet:

1. Inkrementation des Nanoclusterradius auf $r_{\text{nc},i}$.
2. Berechnung der optimalen Benetzungsschichtdicke $z_{0,i}^*(r_{\text{nc},i})$ für diesen Cluster-radius entsprechend Gl. (4.8).
3. Berechnung von $\Delta G_i^{\text{NC}}(r_{\text{nc},i}, z_{0,i}^*)$ entsprechend Gl. (4.7).

Neben der Überführung der Ausgangsschicht in isolierte Cluster wäre eine einfache Rekristallisation der zusammenhängenden Ge-Schicht ein alternativer kinetischer Pfad des Systems. Bei der Betrachtung dieser Möglichkeit ist es notwendig anzunehmen, dass keine a -Ge-Benetzungsschicht zwischen dem c -Ge und dem SiO_2 ausgebildet wird. Anderenfalls würde Ge aus der Benetzungsschicht fortlaufend in den Kristallit eingebaut werden, d.h. der Kristallit würde auch in vertikaler Richtung und somit aus der Schicht heraus wachsen. Aufgrund des Bestrebens des Systems, die Benetzungsschicht aufrecht zu erhalten, würde fortlaufend a -Ge aus der Ge-Ausgangsschicht nachgeliefert werden, so dass diese nach genügend langer Zeit komplett in isolierte Cluster überführt wäre. Aufgrund der Beschränkung des vertikalen Kristallwachstums auf die Dicke der Ausgangsschicht entspricht die Clusterform für $r_{\text{ts}} > d_0/2$ näherungsweise einem Kugelsegment [Abb. 4.5(b)]. Der Grenzfall $r_{\text{ts}} \rightarrow S/2$ entspricht dann der vollständigen Rekristallisation der zusammenhängenden Ge-Schicht.

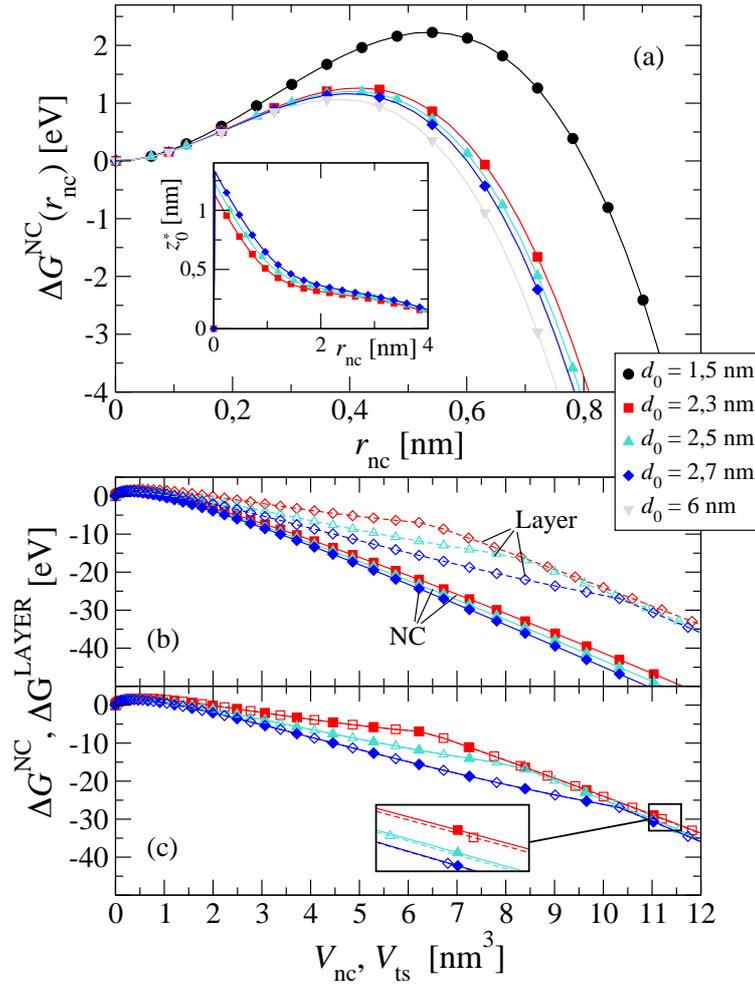


Abbildung 4.6: (a) Änderung der Gibbs'schen freien Energie ΔG^{NC} als Funktion des Clusterradius r_{nc} für verschiedene Ausgangsschichtdicken d_0 . Der Inset zeigt die optimale Dicke z_0^* der amorphen Benetzungsschicht für $d_0=2,3$ nm, 2,5 nm and 2,7 nm. (b) Vergleich von ΔG^{NC} (gefüllte Symbole) und ΔG^{LAYER} (offene Symbole) bei jeweils gleichem c -Ge Volumen V_{nc} bzw. V_{ts} . (c) Vergleich von ΔG^{NC} und ΔG^{LAYER} ohne Berücksichtigung der Minimierung der Ge/SiO₂-Grenzflächenenergie durch die Formierung einer a -Ge-Zwischenschicht zwischen dem Ge-Kristallit und der SiO₂-Matrix. Vergrößert dargestellt ist der Bereich $11 \text{ nm}^3 \leq V_{\text{nc}}, V_{\text{ts}} \leq 12 \text{ nm}^3$.

Die Änderung der freien Energie $\Delta G^{\text{LAYER}}(r_{\text{ts}})$ (bezogen auf die Abwesenheit eines Kristallits) während des Kristallwachstums entsprechend dieses Pfades ist gegeben durch:

$$\Delta G^{\text{LAYER}}(r_{\text{ts}}) = \Delta G^{\text{volume,TS}} + \Delta G^{\text{interface,TS}} \quad (4.9)$$

Die Herleitung beider Terme ist wiederum in Anhang C dargelegt. Im Unterschied zu Gl. (4.7) fehlt in Gl. (4.9) der dritte Term, der die Änderung der freien Energie

aufgrund der Abnahme der Dicke a -Ge-Ausgangsschicht beschreibt, denn diese ist im Falle der Ge-Rekristallisation als zusammenhängende Schicht konstant ($d=d_0$).

Abbildung 4.6(a) zeigt den simulierten Verlauf von $\Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}})$ für verschiedene Ausgangsschichtdicken d_0 . Es zeigt sich das aus der klassischen Nukleationstheorie [105] bekannte Verhalten: zunächst nimmt die freie Energie des Systems mit größer werdenden Clusterradius zu, da sich eine energetisch ungünstige Grenzfläche zwischen der kristallinen und der amorphen Ge-Phase ausbildet. Ab einem kritischen Radius r_{nc1}^* wird der Anstieg von ΔG^{NC} überkompensiert durch den Energiegewinn, der mit der Überführung von a -Ge in die energetisch günstigere kristalline Phase verbunden ist. Daher sind alle Keime mit $r_{\text{nc}} > r_{\text{nc1}}^*$ stabil und können weiter wachsen. Die zu überwindende Energiebarriere $\Delta G_1^* = \Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc1}}^*)$ entspricht der Aktivierungsenergie der Keimbildung. Wie man sieht, hängt sowohl die Höhe der Barriere ΔG_1^* , als auch deren Position r_{nc1}^* von der Dicke d_0 der Ge-Ausgangsschicht ab. Diese Abhängigkeit ist stärker ausgeprägt für kleinere Werte von d_0 , während ΔG_1^* für größere Werte von d_0 bei dem Bulk-Wert sättigt. Der Anstieg von ΔG_1^* mit abnehmenden d_0 ist eine Konsequenz des Quasi-Interface-Konzeptes und führt zu einem exponentiellen Anstieg der Rekristallisationstemperatur mit abnehmender Ge-Ausgangsschichtdicke [154]. Die physikalische Ursache hierfür sind die zunehmenden interatomaren Wechselwirkungen zwischen dem Oxid und dem kristallinen Ge, die zu einer Erhöhung der effektiven Grenzflächenenergie des Kristallits führen. Im Grenzfall von $d_0/2 \gg l_a$ erhält man aus der klassischen Nukleationstheorie für die Keimbildungsenergie [105]:

$$\Delta G_1^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma_{ac}^3}{\Delta G_v^2} \quad (4.10)$$

Da unser experimentell bestimmter Wert $\Delta G_1^*=1,2$ eV anhand von Proben mit $d_0=2,5$ nm-2,7 nm bestimmt wurde, war es nicht möglich, den Parameter ΔG_v direkt aus ΔG_1^* und dem Literaturwert für γ_{ac} [108] entsprechend Gl. (4.10) zu bestimmen. (Dies würde einen Wert von $\tilde{G}_v=1,38 \cdot 10^9$ J/m³ ergeben.) Vielmehr zeigt Abb. 4.6(a), dass die Keimbildungsenergien für $d_0=2,5$ nm und $d_0=2,7$ nm voneinander zwar nicht stark abweichen, gegenüber dem Bulk-Wert jedoch signifikant erhöht sind. Der Parameter ΔG_v wurde daher so angepaßt, dass das Modell für $d_0=2,5$ nm den experimentellen Wert von $\Delta G_1^*=1,2$ eV liefert. Dies ist der Fall für $\Delta G_v=1,47 \cdot 10^9$ J/m³. Das Modell liefert einen starken Anstieg der Keimbildungsenergie für die geringste experimentell untersuchte Ausgangsschichtdicke von $d_0=2,3$ nm. Dies erklärt, warum in diesen Proben der Clusterformierungsprozess scheinbar langsamer abläuft als in Proben mit dickerer Ge-Ausgangsschicht (Abb. 4.3). Für $d_0=1,5$ nm ist ΔG_1^* gegenüber dem Bulk-

Wert ungefähr um den Faktor 2 erhöht. Daher kann Homogenkeimbildung für diese geringe Ausgangsschichtdicke als sehr unwahrscheinlich angesehen werden, selbst wenn die Ausheiltemperatur weiter erhöht würde. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Williams *et al.* [155] und Zacharias *et al.* [154], dass für die Rekristallisation eine gewisse Mindestschichtdicke von $\sim 1,5$ nm erforderlich ist. Die Modellvorhersagen für den kritischen Radius r_{nc1}^* waren $r_{nc1}^* = 2 \gamma_{ac}/\Delta G_v = 0,38$ nm im Grenzfall von $d_0/2 \gg l_a$, und $0,42$ nm für $d_0 = 2,5$ nm. Diese Werte sind etwas kleiner als jene, die Bording *et al.* [163] aus Molekulardynamik-Simulationen extrahierten ($r_{nc1}^* = 1$ nm). Allerdings scheinen die von uns bestimmten Werte plausibler zu sein, da ein Kristallit mit einem kritischen Radius von $r_{nc1}^* = 1$ nm schon fast an das SiO₂ grenzen würde und somit eine starke Zunahme der *c*-Ge/SiO₂-Wechselwirkungen bzw. der Keimbildungsenergie zu erwarten wäre.

Der Inset in Abb. 4.6(a) zeigt die optimale Dicke z_0^* der *a*-Ge-Benetzungsschicht zwischen dem Kristallit und dem SiO₂, die jeweils einer minimalen Grenzflächenenergie $\Delta G^{\text{interface,NC}}$ entspricht. Bereits für Clusterradien $r_{nc} < d_0/2$ ist es für das System vorteilhaft, zwischen dem *c*-Ge und dem SiO₂ eine *a*-Ge-Zwischenschicht mit $z_0^* > d_0/2 - r_{nc}$ auszubilden, d.h. über dem Kristallit zusätzliches amorphes Ge anzuhäufen. Durch diese strukturelle Anpassung kann das System die Grenzflächenenergie minimieren, auch wenn der Clusterradius die Ausgangsschichtdicke noch nicht erreicht hat. Für $r_{nc} > d_0/2$ bleibt z_0^* nahezu konstant bei einem Plateauwert, der im wesentlichen durch die Abschirmlänge l_a bestimmt ist. Eine dickere Zwischenschicht würde die *c*-Ge/SiO₂-Wechselwirkungen nicht viel stärker abschirmen, andererseits aber die effektive Grenzfläche des Nanoclusters vergrößern. Die Vergrößerung der *a*-Ge/SiO₂-Grenzfläche durch die endliche Dicke der *a*-Ge-Benetzungsschicht wird umso bedeutsamer, je größer der Cluster wird. Daher nimmt die optimale Dicke z_0^* der *a*-Ge-Benetzungsschicht mit zunehmendem Clusterradius immer weiter ab. Dies ist eine mögliche Erklärung dafür, dass die *a*-Ge-Benetzungsschicht bei Proben mit größeren mittleren Clusterradien nicht in TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden konnte. Abbildung 4.6(b) vergleicht für $d_0 = 2,3$ nm, $2,5$ nm und $2,7$ nm die Änderung der freien Energie für den Fall der Bildung eines sphärischen Clusters, der für $r_{nc} > d_0/2$ aus der Ge-Ausgangsschicht heraus wächst [Gl. (4.7)], mit dem auf die Ausgangsschicht beschränktem Kristallwachstum [Gl. (4.9)]. Die Änderung der freien Energie entsprechend beider möglicher Pfade wurde jeweils für Kristallite verglichen, die das gleiche *c*-Ge-Volumen aufweisen. Speziell für $V_{nc}, V_{ts} \sim 4/3\pi(d_0/2)^3$, d.h. zu dem Zeitpunkt, wenn der Durchmesser des Kristallits die Dicke der Ausgangsschicht erreicht, ist der Betrag von ΔG^{LAYER} kleiner als der entsprechende Betrag von ΔG^{NC} . Somit

ist die totale freie Energie des Systems im Falle der Clusterformierung kleiner als im Falle der Rekristallisation der zusammenhängenden Schicht, d.h. das Herauswachsen des Clusters aus der Schicht bietet einen energetischen Vorteil. Die Annahme der strukturellen Adaption zur Grenzflächenenergieminimierung, d.h. die Annahme der Ausbildung der α -Ge-Benetzungsschicht, ist für diesen energetischen Vorteil essentiell. Wenn dieser Effekt nicht berücksichtigt wird ($z_0^* = 0 \forall r_{nc}$), wäre das Herauswachsen aus der Ausgangsschicht energetisch ungünstiger als das weitere Wachstum des Kristallits innerhalb der Schicht [Abbildung 4.6(c)]. Somit kann die Überführung der zusammenhängenden α -Ge-Ausgangsschicht in isolierte NC mit $r_{nc} > d_0/2$ nur durch die strukturelle Adaption zur Relaxation der c -Ge/SiO₂-Grenzflächenenergie erklärt werden.

Man erwartet jedoch auch die Existenz einer maximalen Ausgangsschichtdicke $d_0 = d_0^{\max}$, oberhalb derer sich keine NC bilden, sondern die α -Ge-Schicht zusammenhängend rekristallisiert. Der Wert von d_0^{\max} wird sicherlich von den Temperparametern abhängen. Eine Rekristallisation als zusammenhängende Schicht wurde für Probe 12 mit $d_0=8,4$ nm nach Temperung 600 s bei 750 °C beobachtet [Abb. 4.3(d)]. Verstehen lässt sich der Übergang von Clusterformierung zu Schichtrekristallisation für sehr große d_0 anhand der Betrachtung der Menge an α -Ge, die jedem Keim für das Wachstum zur Verfügung steht. Da die Rekristallisationsrate mit dem Volumen der α -Ge-Ausgangsschicht skaliert, bilden sich in dickeren Schichten eine viel höhere Zahl von Keimen pro Flächeneinheit [Gl. (4.4)]. Das wenige amorphe Ge, was sich zwischen benachbarten Kristalliten befindet, reicht nicht mehr für ein Herauswachsen der Kristallite aus der Schicht, insbesondere nicht für die Ausbildung und Aufrechterhaltung der α -Ge-Zwischenschicht zwischen dem c -Ge und dem SiO₂.

Die bisher dargestellten Modellvorstellungen erklären zwar das Herauswachsen der Cluster aus der Ausgangsschicht, nicht jedoch die bimodale Form der Größenverteilung $\nu(r_{nc})$ der Clusterradien, die in einigen Proben beobachtet wurde.

Daher scheint das Modell nicht alle für die Clusterformierung wichtigen Mechanismen zu berücksichtigen. Eine mögliche Erklärung der bimodalen Größenverteilung wäre die Existenz einer zweiten Barriere ΔG_2^* bei $r_{nc2}^* > r_{nc1}^*$ im realen Verlauf von $\Delta G^{\text{NC}}(r_{nc})$, die durch einen bisher im Modell vernachlässigten Effekt verursacht sein könnte. Entsprechend dieses Ansatzes könnte der erste Peak in $\nu(r_{nc})$ jenen Clustern zugeordnet werden, die zwar die erste Energiebarriere ΔG_1^* , nicht jedoch die zweite Barriere ΔG_2^* überwunden haben. Deren Größe sollte dann ungefähr einem Radius r_{nc}^{\min} entsprechen, an dem sich das lokale Minimum in $\Delta G^{\text{NC}}(r_{nc})$ zwischen beiden Barrieren befindet. Der zweite Peak wäre dieser Vorstellung nach jenen Clustern zuzuordnen,

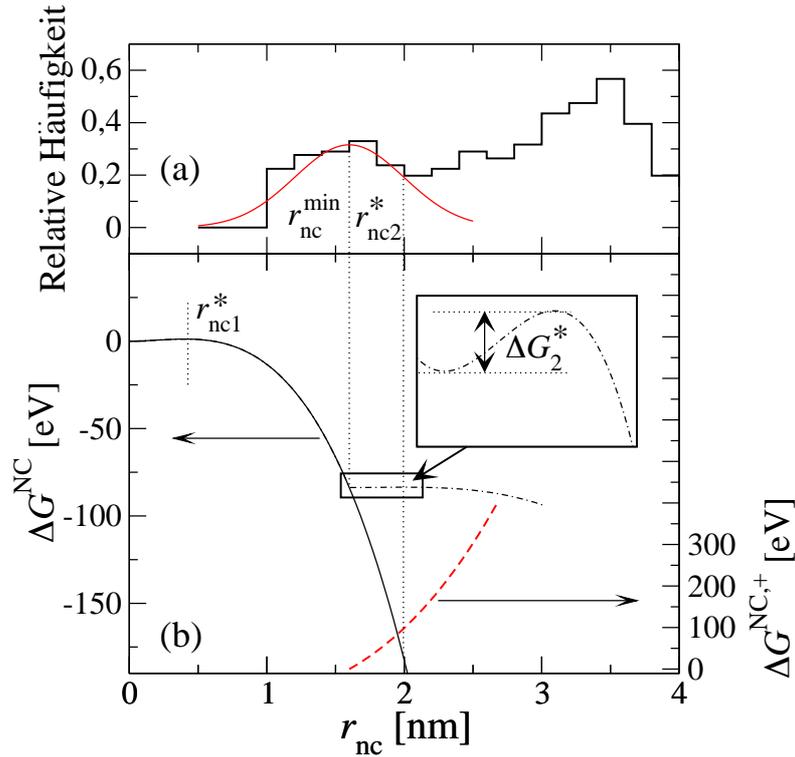


Abbildung 4.7: (a) Relative Häufigkeitsverteilung $\nu(r_{nc})$ der Clusterradien für Probe 7 mit $d_0=2,5$ nm. (b) Simulierte Änderung der freien Energie während der Clusterformierung für $d_0=2,5$ nm (durchgezogene Linie). Der Inset zeigt eine Vergrößerung im Bereich der vermuteten zweiten Barriere ΔG_2^* , deren Existenz die bimodale Form der Häufigkeitsverteilung $\nu(r_{nc})$ erklären könnte. Der dafür notwendige zusätzliche positive Beitrag $\Delta G^{NC,+}$ als Funktion des Clusterradius (gestrichelte Linie) und der Verlauf der gesamten Änderung der freien Energie $\Delta G^{NC} + \Delta G^{NC,+}$ (Strich-Punkt-Linie) wurden auf Basis einfacher Analysis aus der Position und den Werten der lokalen Maxima und Minima in $\nu(r_{nc})$ abgeschätzt.

die beide Energiebarrieren überwunden haben. Da mit zunehmender Ausheilzeit die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Cluster auch die zweite Barriere ΔG_2^* überwindet, ansteigt, verschwindet der erste Peak in $\nu(r_{nc})$. Dies wäre eine Erklärung dafür, warum nach längeren Ausheilzeiten keine bimodale Größenverteilung mehr beobachtet wurde [Abb. 4.4(b)].

Um Aussagen bzgl. der Effekte treffen zu können, die dieser hypothetischen zweiten Barriere zugrunde liegen könnten, wird im folgendem zunächst deren Höhe aus den experimentellen Daten abgeschätzt.

Die Wahrscheinlichkeit pro Zeit, dass ein Keim die erste Barriere ΔG_1^* überwindet,

kann angenommen werden zu $p_1 \propto \exp(-\Delta G_1^*/k_B T)$ [105]. Wenn die erste Barriere überwunden ist, gilt für die Wahrscheinlichkeit pro Zeit für die Überwindung der zweiten Barriere $p_2 \propto \exp(-\Delta G_2^*/k_B T)$.

Der relative Anteil der NC, die zu dem ersten Peak in der normierten Häufigkeitsverteilung $\nu(r_{\text{nc}})$ gehören, entspricht dessen Fläche a_1 . Diese sollte korreliert sein mit der Wahrscheinlichkeit, dass die Cluster zwar die erste, nicht jedoch die zweite Barriere in $\Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}})$ während der Ausheilzeit t überwunden haben. Analog dazu sollte der relative Anteil der Nanocluster, die zum zweiten Peak in $\nu(r_{\text{nc}})$ gehören, dessen Fläche a_2 entsprechen und mit der Wahrscheinlichkeit korreliert sein, dass innerhalb der Ausheilzeit t beide Barrieren überwunden wurden. Daher sollten folgende Proportionalitäten gelten:

$$\begin{aligned} a_1 &\propto p_1 \bar{p}_2 = p_1 (1 - p_2) \\ a_2 &\propto p_1 p_2 \end{aligned} \quad (4.11)$$

Daraus folgt, dass das Verhältnis der Peakflächen ausschließlich durch die Wahrscheinlichkeit p_2 bestimmt wird:

$$\frac{a_1}{a_2} + 1 = \frac{1}{p_2} \propto \exp\left(\frac{\Delta G_2^*}{k_B T}\right). \quad (4.12)$$

Somit lässt sich für eine bestimmte Ausgangsschichtdicke d_0 die gesuchte Energiebarriere ΔG_2^* aus dem experimentell bestimmten Temperaturverhalten von $a_1/a_2 + 1$ ermitteln. Die Peakflächen a_1 und a_2 wurden aus der Zerlegung von $\nu(r_{\text{nc}})$ in die Summe zweier Gaussverteilungen bestimmt [siehe z. B. Abb. 4.4(a)]. Ein Arrheniusplot der Werte von $a_1/a_2 + 1$ der Proben 5, 6 und 7 ergab eine Höhe der zweiten Barriere von $\Delta G_2^* = (0,1 \pm 0,05)$ eV (für $d_0 = 2,5$ nm). Diese Bestimmung war aufgrund der wenigen Datenpunkte relativ ungenau, d.h. der Wert ist lediglich eine Abschätzung von ΔG_2^* .

Das Modell, welches auf den oben genannten Vereinfachungen basiert, sagt jedoch eine monotone Abnahme von $\Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}})$ für alle Clusterradien $r_{\text{nc}} > r_{\text{nc1}}^*$ und alle Werte der Ausgangsschichtdicke d_0 voraus. Sollte die Vermutung, dass während des Clusterwachstums eine zweiten Energiebarriere in $\Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}})$ existiert, korrekt sein, so ist zumindest eine der getroffenen Vereinfachungen unzulässig. Unter diesen Annahmen scheint die Vernachlässigung des Einflusses von mechanischen Verspannungen jene zu sein, die am stärksten hinterfragt werden sollte. Während des Herauswachsens der Cluster aus der Schicht ist eine starke Anpassung des SiO₂ an die Ge-Struktur erfor-

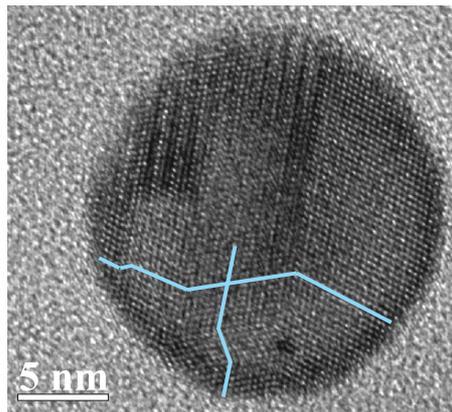


Abbildung 4.8: Hochauflösungs-TEM-Querschnittsaufnahme eines verzwilligten Ge-NCs. Farblich markiert ist der Verlauf der (111)-Ebenen zur Verdeutlichung der Korngrenzen.

derlich, die wahrscheinlich nicht vollkommen widerstandsfrei erfolgt. Von Zacharias *et al.* [154] wurde eine exponentielle Zunahme der Verspannungen während der Rekristallisation von *a*-Si-Schichten mit abnehmender Schichtdicke beobachtet. In unseren Experimenten wiederum zeigte sich die bimodale Verteilungsfunktion $\nu(r_{\text{nc}})$ am deutlichsten in den Proben mit den geringsten Ausgangsschichtdicken. Dies scheint auf eine Korrelation der zweiten Barriere mit mechanischen Verspannungen hinzudeuten. Für $d_0=2,5$ nm befindet sich der erste Peak in $\nu(r_{\text{nc}})$, dessen Position ja der Lage des lokalen Minimums in $\Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}})$ entsprechen sollte, bei $r_{\text{nc}}^{\text{min}}=1,6$ nm [Abb. 4.7(a)]. Die Position der zweiten Barriere, die dem lokalen Minimum in der Größenverteilung $\nu(r_{\text{nc}})$ entsprechen sollte, befindet sich bei $r_{\text{nc}2}^*=2$ nm. Um eine zweite Barriere $\Delta G_2^* = \Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}2}^*) - \Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}}^{\text{min}})$ mit der experimentell bestimmten Höhe von $\Delta G_2^*=0,1$ eV für diese Werte von $r_{\text{nc}}^{\text{min}}$, $r_{\text{nc}2}^*$ zu erhalten, ist ein zusätzlicher Beitrag $\Delta G^{\text{NC},+}$ von ≈ 100 eV zur freien Energie nötig, um deren Abnahme zwischen $r_{\text{nc}}^{\text{min}}$ und $r_{\text{nc}2}^*$ auszukompensieren [Abb. 4.7(b)]. Ein solcher zusätzlicher Beitrag von $\Delta G^{\text{NC},+} \approx 100$ eV würde bei einem Clustervolumen von $V_{\text{nc}}(r_{\text{nc}}^{\text{min}})$ einem Druck von ≈ 1 GPa entsprechen. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie jene Verspannungswerte, die von Sharp *et al.*[159] in mit Ionenimplantation hergestellten Ge-Nanoclustern in SiO_2 beobachtet wurde. Des weiteren lässt sich die Abhängigkeit des zusätzlichen Beitrages $\Delta G^{\text{NC},+}$ von r_{nc} abschätzen, indem man $\Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}}) + \Delta G^{\text{NC},+}(r_{\text{nc}})$ durch ein Polynom kleinstmöglicher Ordnung approximiert und die Werte und die Positionen der lokalen Maxima und Minima mit Hilfe einfacher Funktionsanalyse analysiert. Dies ergab einen signifikanten Term dritter Ordnung, d.h. $\Delta G^{\text{NC},+}$ skaliert mit r_{nc}^3 und somit mit dem Volumen des Nanoclusters [Abb. 4.7(b)]. Auch dieses Ergebnis spricht für Spannungseffekte als Ursache der 2. Barriere. Ein weiterer Hinweis darauf, dass

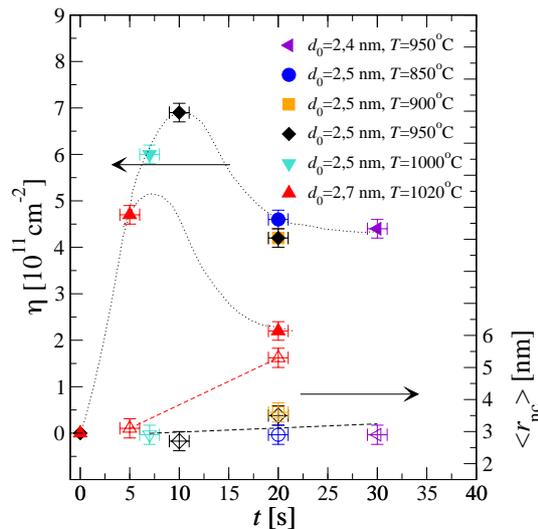


Abbildung 4.9: Nanocluster-Flächendichte η (gefüllte Symbole) und mittlerer Cluster-radius $\langle r_{nc} \rangle$ (offene Symbole) als Funktion der Ausheilzeit für verschiedene Temperaturen und Ge-Ausgangsschichtdicken. Die Linien dienen zur Blickführung.

Verspannungseffekte während der Clusterformierung auftreten, liefert die kristallographische Struktur der Cluster. Einige der Ge-NC liegen (mehrfach) verzwilligt vor, d.h. sie bestehen aus zwei oder mehr Kristallen, die an Korngrenzen 180° gegeneinander verdreht sind (Abb. 4.8). Es ist bekannt [164, 165], dass Verspannungen in Ge zu solchen Defekten führen können. Die alternative Interpretation, dass diese Cluster aus mehreren benachbarten und später zusammengewachsenen Keimen hervorgegangen sind, liefert keine Erklärung für den definierten Winkel zwischen den Kristallebenen aneinandergrenzender Körner (die kristallographische Orientierung der Keime zueinander ist zufällig). Allerdings konnte im Rahmen dieser Arbeit keine Korrelation zwischen der Stärke der Verspannungseffekte, sichtbar z.B. an der Ausgeprägtheit der bimodalen Verteilungsfunktion, und der relativen Häufigkeit von verzwilligten Clustern nachgewiesen werden.

Da die mechanischen Verspannungen von Ge-NC in SiO_2 während des Ausheilvorgangs relaxieren [159], wird die zusätzliche Energie anscheinend während des Clusterwachstums im System dissipiert, d.h. die Verspannungen scheinen mit inelastischen Verformungen korreliert zu sein.

Reifung der Nanocluster

Wie bereits erwähnt, wurden für längere Ausheilzeiten Reifungsprozesse der Nanocluster beobachtet. In dieser Phase nimmt die Clusterflächendichte η mit steigender

Ausheilzeit t ab, während der mittlere Clusterradius $\langle r_{nc} \rangle$ weiter zunimmt [Abb. 4.9]. Der Übergang zwischen der Phase des Herauswachsens der Cluster aus der Ausgangsschicht und dem Reifungsstadium ist fließend, der entsprechende Zeitpunkt hängt von der Ausheiltemperatur ab. Umso höher die Temperatur, umso schneller setzen die Reifungsprozesse ein.

In den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen [Abb. 4.10(a)] lassen sich die Ostwald-Reifungsprozesse, d.h. das Wachstum der größeren Cluster auf Kosten der kleineren, direkt beobachten [Abb. 4.10(a)]. In diesen Aufnahmen, für die das Deckoxid der Proben nasschemisch entfernt wurde, führt die unterschiedliche Sekundärelektronenausbeute von Ge und SiO₂ [116, 115] dazu, dass Ge-reiche Gebiete dunkler und an Ge verarmte Gebiete heller erscheinen. Wie in Abb. 4.10(a) zu erkennen ist, sind nur die größeren Cluster von einem hellen Ring, d.h. von einem an Ge verarmten Gebiet, umgeben. Die kleineren Cluster zeigen dieses Merkmal nicht. Diese Beobachtung zeigt offensichtlich, dass die kleineren Cluster Ge an die Umgebung abgeben und dadurch schrumpfen. Die entsprechende Häufigkeitsverteilung der Clusterradien von Probe 11 ist in Abb. 4.10(b) dargestellt. Man sieht, dass diese Verteilung sehr breit und nicht symmetrisch ist. Es ist jedoch sehr schwer, anhand ihrer Form Aussagen darüber zu treffen, ob die Reifungsprozesse diffusionslimitiert sind oder durch die Einbaurrate in die Cluster limitiert werden. Für diese beiden Fälle gibt es theoretische Vorhersagen bzgl. der Form der Verteilungsfunktion, z.B. entsprechend des Modells von Lifshitz, Slyozow und Wagner [166, 167]. Allerdings basiert dieses auf mehreren Annahmen, die für unsere Proben nicht erfüllt sind. So können z.B. während des Reifungsprozesses zusätzliche Cluster entstehen, da zum Zeitpunkt des Übergangs zwischen Phase 2 und Phase 3 noch ein Großteil des α -Germaniums nicht in Nanokristalle überführt ist. Des Weiteren ist die räumliche Ge-Verteilung sehr stark inhomogen, da das Ge vertikal auf der Höhe der Ge-Ausgangsschicht konzentriert ist, und die Ge-Konzentration ist an diesen Stellen sehr hoch. Dies erklärt die starke Abweichung der experimentell bestimmten Form von $\nu(r_{nc})$ von den idealisierten theoretischen Vorhersagen, sowohl für den Fall der Diffusionslimitierung, als auch für den Fall der Reaktionslimitierung.

Um nun trotzdem Aussagen über die Mechanismen der Reifungsprozesse treffen zu können, wurden die Zwischenclusterabstände $L(t, T, d_0)$ analysiert. Es gibt eine Arbeit von Takeoka *et al.* [7], in der diese Zwischenclusterabstände korreliert werden mit der Diffusionslänge von Ge in SiO₂ (diese Arbeit bezieht sich auf mittels Cosputtern von Ge und SiO₂ hergestellte Ge-NC). Diese Aussage wurde von Riabinina *et al.* [168] aufgegriffen und auf die Situation für Si-NC in SiO₂ angepaßt, in der eher die

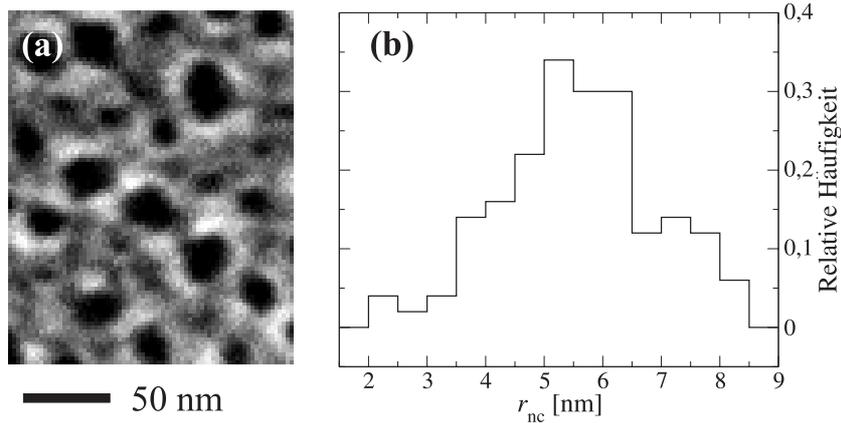


Abbildung 4.10: (a) REM-Aufsicht-Aufnahme von Probe 11 (nach Deckoxidentfernung mittels Flusssäure nach der Clusterformierung). Die Umgebung der größeren Cluster (schwarz) ist an Ge verarmt (hellere Bereiche, siehe Text), während die Ge-Konzentration in der Umgebung der kleineren Cluster höher ist (dunklere Regionen). Es sollte angemerkt werden, dass die NC etwas kleiner sind als die Auflösung des Instrumentes. (b) Relative Häufigkeitsverteilung $\nu(r_{nc})$ der Clusterradien für Probe 11. Diese wurde auf Basis von TEM-Aufnahmen ermittelt, d.h. die Clusterradien konnten wesentlich genauer bestimmt werden und weichen daher von den in (a) gezeigten scheinbaren Größen ab.

Abstände S zwischen den Clustermittelpunkten mit den (Si)-Diffusionslängen korreliert zu sein scheinen. Um nun die Abhängigkeit von L und S von Ausheilzeit, Ausheiltemperatur und Ausgangsschichtdicke für unsere Proben zu untersuchen, wurde die radiale Häufigkeitsverteilung $g_r(r)$ von L und S bestimmt. Die Verteilungsfunktion $g_r(r)$ kann interpretiert werden als die Wahrscheinlichkeit $g_r(r) 2\pi r \Delta r$, innerhalb des Intervalls $(r, r + \Delta r)$ einen benachbarten Cluster zu finden. Details zu deren Bestimmung sind in Abschnitt 2.2 dargelegt. Wie Abb. 4.11(a) zeigt, ist die radiale Verteilung der Nanocluster nicht komplett zufällig. Es gibt vielmehr eine gewisse Nahordnung zwischen den Clustern, zumindest im Bereich der nächsten Nachbarn. Daher gibt es in $g_r(r)$ einen signifikanten Peak, dessen Position dem Abstand zwischen den Nanoclustern und deren nächsten Nachbarn entspricht. Diese Peakposition in der radialen Verteilung von L und S kann als typischer Zwischenclusterabstand L_{typ} und als typischer Abstand S_{typ} zwischen den Clustermittelpunkten angesehen werden (siehe Tab. 4.5). Der Wert von $(\pi S_{typ}^2/4)^{-1}$ entspricht ungefähr der Clusterflächendichte η . In Abbildung 4.11(b) ist die Abhängigkeit von L_{typ} von der Ausheilzeit t dargestellt, mit verschiedenen Werten von T und d_0 als Parameter. Auffällig ist, dass die Abhängigkeit des Zwischenclusterabstandes von der Temperatur sehr schwach ist, da alle Proben mit gleichen d_0 bei einer bestimmten Ausheilzeit nahezu den gleichen Wert

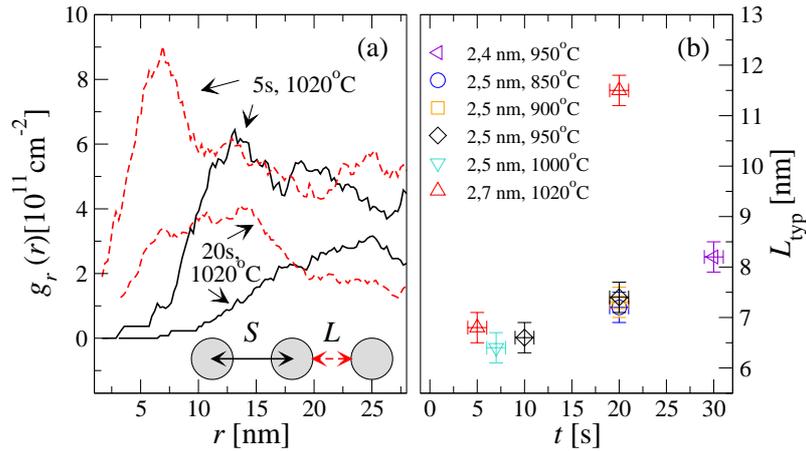


Abbildung 4.11: (a) Radiale Verteilungsfunktion $g_r(r)$ der Zwischenclusterabstände L und der Abstände S zwischen den Clustermittelpunkten für die Proben 10 und 11. (b) Typische Zwischenclusterabstände L_{typ} als Funktion der Ausheilzeit für verschiedene Ausheiltemperaturen und Ausgangsschichtdicken.

von L_{typ} aufweisen. Diese Beobachtung widerspricht der Annahme, dass der Zwischenclusterabstand durch die Diffusionslänge des Ge bestimmt ist. Unabhängig davon, ob die Ge-Diffusion hauptsächlich durch das SiO_2 , entlang der Ge/ SiO_2 -Grenzflächen oder innerhalb der a -Ge-Ausgangsschicht stattfindet, sollte die sich ergebende effektive Diffusionskonstante thermisch aktiviert sein. Ein möglicher Grund für die gegenteiligen Ergebnisse von Takeoka *et al.* [7] könnte die hohe Ge-Konzentration in unseren Proben sein (nahezu $\approx 100\%$ im Bereich der Ausgangsschicht), aufgrund derer immer genügend Material für das Clusterwachstum bzw. für die Clusterreifung zur Verfügung steht. Die Beobachtung der anscheinend sehr schnellen und effizienten Ge-Diffusionsprozesse untermauert die oben getroffene Annahme, dass sich die Dicke der a -Ge-Zwischenschicht zwischen dem c -Ge und dem SiO_2 immer jenem Wert z_0^* anpassen kann, der für den jeweiligen Clusterradius zu einer minimalen Grenzflächenenergie führt.

4.1.2. Minimierung der Fluktuationen der strukturellen Parameter - „Templated self-organization“

Die auf Selbstorganisation basierenden Clusterformierungsprozesse implizieren Fluktuationen der strukturellen Clusterparameter. Die Cluster weisen eine signifikant breite Größenverteilung auf (Abb. 4.4), es gibt lokale Fluktuationen in der Clusterflächendichte [Abb. 4.1(c,d)], und die lateralen Positionen der Cluster sind zufällig

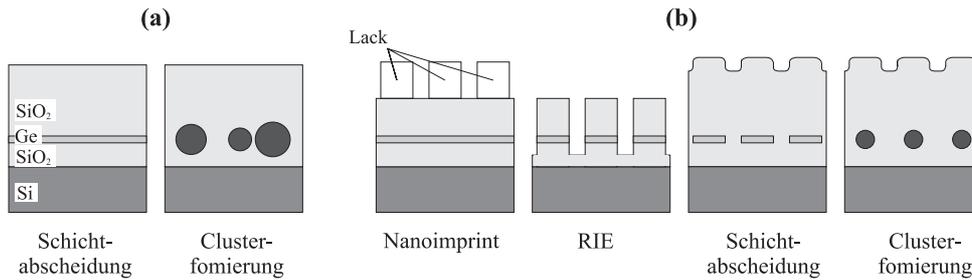


Abbildung 4.12: Illustration der Nanoclusterherstellung mittels: (a) Ungeordneter Selbstorganisation, (b) „Templated self-organization“.

[Abb. 4.11(b)]. Die zunehmende Bedeutung dieses Problems mit fortschreitender Bauelementeskalierung und die sich daraus ergebenden Nachteile für die elektrischen Bauelementeeigenschaften sind in Abschnitt 1.2 aufgeführt. Die Beobachtung von Reinigungsprozessen und eines Anstiegs der Zwischenclusterabstände für längere Ausheilzeiten bietet die Möglichkeit, diese strukturellen Fluktuationen zu minimieren [169]. Der Ansatz dafür ist in Abb. 4.12 dargestellt. Die Erweiterung der Herstellungsmethode von ungeordneten Clustern zur „Templated self-organization“ besteht darin, in einem zusätzlichen Schritt vor der thermischen Ausheilung das Ge-Reservoir jedes Clusters durch Nanostrukturierung vorzudefinieren. Nach der Entfernung des überflüssigen Germaniums zwischen den Reservoiren und der Wiederauffüllung der dabei entstandenen Zwischenräume sollte jedes Reservoir durch ausreichend langes thermisches Ausheilen in genau einen Cluster überführt werden. Da das Clustervolumen dem der Reservoire entsprechen sollte, wäre die Größe der Cluster exakt vorgegeben. Des Weiteren sollte sich der Cluster vorzugsweise im Zentrum des Reservoire bilden, da selbst bei anfänglich mehreren Keimen pro Reservoir diejenigen Kristallite am schnellsten wachsen, in deren Einzugsgebiet das meiste Ge vorhanden ist - eben jene in der Reservoirmitte [Abb. 4.13(a,b)]. Bei der später folgenden Ostwaldreifung sollte dann der größte Cluster im Reservoirzentrum weiter wachsen, während sich die kleineren Randcluster auflösen sollten [Abb. 4.13(c)]. Daher wäre auch die laterale Clusterposition definiert, und die Cluster ließen sich bezüglich externen Strukturen, z.B. elektrischen Kontakten, exakt ausrichten. Die Zahl der Reservoire pro Flächeneinheit bestimmt gleichzeitig die Clusterflächendichte, und somit die Zahl der Cluster pro Bauelement. Ein weiterer Vorteil wäre, dass die längeren Ausheilzeiten, die zur kompletten Überführung eines Reservoire in je einen Cluster notwendig sind, das Prozessfenster der Clusterformierung verbreitern würden, welches im Falle der ungeordneten Selbstorganisation sehr schmal ist [Abb. 4.11(b)]. Diese Kombination aus „bottom-up“ und „top-down“-Ansatz würde auch viel kleinere Strukturen liefern als

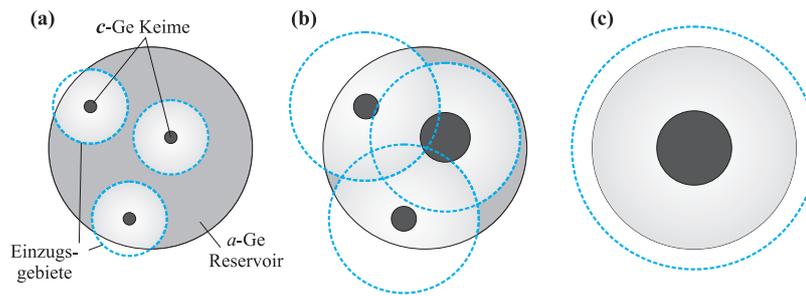


Abbildung 4.13: Illustration des (erhofften) Mechanismus, der jedes a -Ge-Reservoir in je einen Cluster überführen sollte: (a) Aufsicht eines a -Ge-Reservoirs, in dem sich anfangs mehrere kristalline Keime bilden. (b) Die Situation zum Zeitpunkt des Übergangs von Phase (2) zu Phase (3), d.h. zu Beginn der Ostwaldreifung. (c) Die Situation nach langer Ausheilzeit, d.h. zu einem sehr fortgeschrittenen Zeitpunkt der Ostwaldreifung.

reine Nanostrukturierung allein, da sich das in einer dünnen, aber breiten Schicht verteilte Reservoirvolumen zu einer kompakten Kugel zusammenzieht. Bei einer Ausgangsschichtdicke von $d_0=2,5$ nm und einem Reservoirdurchmesser von 30 nm würde sich ein Clusterdurchmesser von 15 nm ergeben. Ein Nachteil dieser Methode ist allerdings die Erhöhung der Prozesskomplexität (und damit der Prozesskosten) sowie eine Reduzierung der Clusterflächendichte gegenüber dem Fall der ungeordneten Selbstorganisation. Für die Nanostrukturierung wären verschiedene Methoden anwendbar: klassische Elektronenstrahlolithographie, Nanoimprint [170, 171] sowie Interferenzlithographie [103], wobei die letzteren beiden Verfahren den Vorteil bieten, sehr kleine Strukturen (<25 nm) realisieren [172] und gleichzeitig in sehr kurzer Zeit größere Flächen strukturieren zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Form der „Templated self-organization“ erstmals untersucht. Diese Experimente hatten allerdings eher den Charakter eines „Proof of Concept“, d.h. es fanden noch keine systematischen und umfassenden Untersuchungen spezieller Fragestellungen statt. Diese waren für ein Nachfolgeprojekt vorgesehen. Bisher wurde die Herstellung von gleichartigen, geordneten Clustern aus einer einzelnen Ge-Ausgangsschicht sowie aus einem Schichtstapel aus drei in SiO_2 eingebetteten Ge-Schichten untersucht. Bei dem letztgenannten Experiment, welches in Zusammenarbeit mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig (Elektronenstrahlolithographie) durchgeführt wurde, sollte die vertikale Anordnung mehrerer Cluster übereinander untersucht werden. Obwohl dabei teilweise vielversprechende Ergebnisse erzielt wurden, waren diese Versuche (noch) nicht erfolgreich. Sie sind daher im Anhang A dargestellt. Im Gegensatz dazu scheint die Anwendung

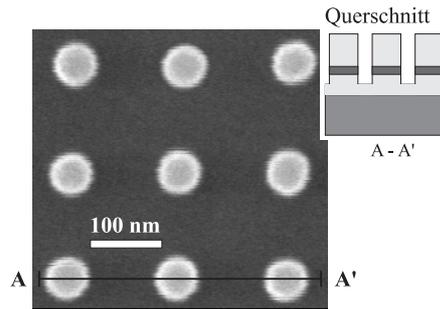


Abbildung 4.14: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (Aufsicht) der vorstrukturierten Ge-Reservoirs mit einem Durchmesser von 50 nm nach der Strukturübertragung mittels RIE (siehe Abb. 4.12). Die Nanostrukturierung erfolgte bei der AMO-GmbH, Aachen.

der Methode der „Templated self-organization“ auf eine einzelne Ge-Ausgangsschicht erfolgreich gewesen zu sein. (Die vorsichtige Formulierung ist der Tatsache geschuldet, dass keine TEM-Aufnahmen von dieser Proben möglich waren, da die strukturierten Bereiche zu klein für die TEM-Probenpräparation waren. Somit liegen ausschließlich REM-Aufnahmen der Proben vor.) Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im folgenden dargelegt werden.

Abb. 4.14 zeigt die vordefinierten Ge-Reservoirs nach Nanoimprint und der erfolgreichen Strukturübertragung mittels RIE, d.h. nach der Entfernung des überflüssigen Germaniums zwischen den Reservoirs. Die Nanoimprintlithographie basierte auf dem sogenannten Soft-Imprintverfahren, d.h. es wurde ein weicher PDMS-Stempel [171, 173] verwendet, in dem sich kreisförmige Vertiefungen mit einem Durchmesser von 50 nm, 60 nm, und 80 nm befanden, die in einem einfach-kubischem Gitter mit der Periodenlänge 150 nm, 180 nm, und 240 nm angeordnet waren. Für die Strukturübertragung mit RIE wurde ein auf HBr basierender Ätzprozess verwendet, der sich durch eine hohe Selektivität der Ätzraten des Schichtstapels und des Substrates auszeichnet [174]. Die Wiederauffüllung der Zwischenräume erfolgte durch SiO₂-Abscheidung mittels PECVD bei 400 °C, wobei die gleichen Prozessparameter verwendet wurden wie für die Deckoxidabscheidung üblich (Abschnitt 2.1.1). Um eine Überführung der Reservoirs in jeweils einen Cluster sicher zu stellen, wurde eine sehr lange Ausheilzeit von 180 s gewählt ($T=1000\text{ °C}$). Abbildung 4.15 vergleicht die für diese Ausheilparameter entstandenen Ge-Nanocluster für den Fall der ungeordneten Selbstorganisation [Abb. 4.15(a)] mit den Ergebnissen der „Templated self-organization“ [Abb. 4.15(b,c,d)]. Hierbei sollte angemerkt werden, dass eine Ausheilzeit von 180 s für die ungeordnete Selbstorganisation sehr lang ist, und dass sich wesentlich bessere strukturelle Clusterparameter mit kürzeren Ausheilzeiten erreichen lassen (Tab. 4.5).

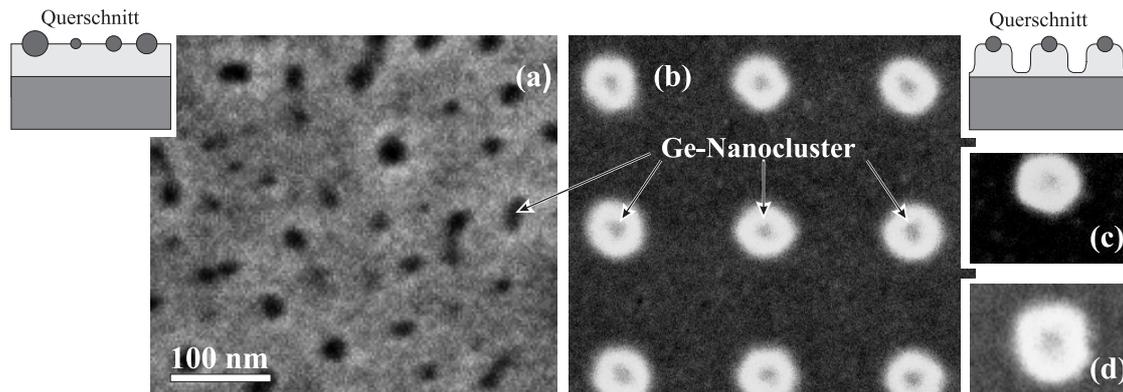


Abbildung 4.15: REM-Aufsicht-Aufnahmen von (a) mittels ungeordneter Selbstorganisation hergestellter Ge-Nanocluster (nach 180 s Temperung bei 1000 °C). (b) „Templated self-organization“ (nach der Wiederverfüllung der Zwischenräume mit SiO₂ sowie einer 180 s Temperung bei 1000 °C): Ge-Nanocluster gleicher Größe und mit definierten lateralen Positionen wurden anscheinend gebildet. Offensichtlich wurde jedes Reservoir mit einem Durchmesser von (b) 50 nm, (c) 60 nm and (d) 80 nm in je einen Cluster überführt. Das Deckoxid wurde naschemisch entfernt, um die vergrabenen Cluster mit REM abbilden zu können.

Der Kontrast in den REM-Aufnahmen ist, wie bereits erwähnt, durch die unterschiedliche Sekundärelektronenausbeute von Ge, Si und SiO₂ bestimmt [116, 115], wodurch sich die Ge-Cluster dunkel von der SiO₂-Umgebung abheben. Im Fall der ungeordneten Selbstorganisation ist eine starke Schwankung der Clustergrößen zu erkennen [Abb. 4.15(a)]. Durch die Methode der „Templated self-organization“ wurde anscheinend jedes Reservoir in je einen Cluster überführt, der sich in der Reservoirmitte befindet. Dieses Verhalten wurde für alle untersuchten Reservoirgrößen (50 nm, 60 nm, und 80 nm) beobachtet [Abb. 4.15(b,c,d)]. Daraus kann geschlußfolgert werden, dass der Zwischenclusterabstand L_{typ} für $t=180$ s, $T=1000$ °C mehr als 40 nm beträgt. Durch die bevorzugte Formierung des Clusters in der Reservoirmitte konnten die lateralen Clusterpositionen exakt definiert werden. Die periodische Anordnung der Reservoirs eliminiert lokale Schwankungen der Clusterflächendichte. Des weiteren sind die Cluster, im Rahmen der Auflösung des REM, gleich groß, wobei der Clusterradius ungefähr dem aus der Volumenbilanz zu erwarteten Wert entspricht ($r_{\text{nc}} \sim 10$ nm für einen Reservoirdurchmesser von 50 nm).

4.2. Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung der Proben mit im Gateoxid eingebetteten Ge-Nanoclustern erfolgte in drei Schritten: Als erstes wurde die korrekte Funktion der MOS-Bauelemente überprüft (Abschnitt 4.2.1). Dabei zeigte sich auch die prinzipielle Möglichkeit, die Ge-NC mit Elektronen und Löchern zu beladen. Als zweiter Schritt wurden die Abweichungen des realen Ge-NC:SiO₂/Si-Systems von den idealen Annahmen bestimmt, d.h. es wurde untersucht, inwieweit die Ge-NC-Herstellung die Trapdichte im Tunneloxid bzw. an der Si/SiO₂-Grenzfläche erhöht (Abschnitt 4.2.2), und ob die Ladungsträger in den quantisierten Clusterzuständen oder in Traps gespeichert werden (Abschnitt 4.2.4). Dafür wurden die experimentellen Ergebnisse mit den in Abschnitt 3.2 dargestellten Modellen verglichen. In einem dritten Schritt erfolgte die zeitaufgelöste Untersuchung der Be- und Entladecharakteristiken von Elektronen und Löchern zur Bestimmung der Speicherkenngößen im Bereich des direkten Tunnels (Abschnitt 4.2.5). Insbesondere sollte hierbei die theoretische Vorhersage langer Löcherspeicherzeiten [31] experimentell überprüft werden. Die im zweiten Schritt gewonnenen Erkenntnisse ermöglichten dabei eine Interpretation der gemessenen Charakteristiken.

4.2.1. Funktionstest / Parameterextraktion / Prinzipieller Nachweis der Modulierbarkeit der Clusterladung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden über 20 verschiedene Proben (Wafer) mit MOS-Strukturen mit im Gateoxid integrierten Ge-Nanoclustern hergestellt und mit verschiedenen Messmethoden elektrisch charakterisiert. Dabei zeigte sich eine exzellente Reproduzierbarkeit der elektrischen Eigenschaften, d.h. des qualitativen Be- und Entladeverhaltens der Nanocluster. Bei der Mehrzahl der Proben handelte es sich um MOS-Kondensatoren auf *n*- und *p*-Substrat, die mit $C(V_{GB})$ -Hysteresemessungen und mit transienten Kapazitätsmessungen [93, 94, 96] untersucht wurden. Da aus diesen Messungen, verglichen mit den in Abschnitt 2.3 beschriebenen, verbesserten Messmethoden, keine zusätzliche Informationen gewonnen wurden, sind die entsprechenden Ergebnisse hier nicht aufgeführt. Die Ergebnisse der elektrischen Untersuchungen sind in diesem Abschnitt anhand 6 repräsentativer Proben dargestellt, die zu MOS-Testtransistoren prozessiert wurden und daher die Anwendung einer Vielzahl von elektrischen Untersuchungsmethoden ermöglichten (Abschnitt 2.3). Tabelle 4.6 zeigt die wichtigsten Parameter dieser Proben. Es handelt sich um drei *n*-Kanal-MOSFETs

und einen p -Kanal-MOSFET mit im Gateoxid eingebetteten Nanoclustern. Die Tunneloxiddicken im Bereich von 1,9 nm-2,5 nm sollten eine Beladung der Cluster durch direktes Tunneln gewährleisten. Als Referenzproben ohne Nanocluster diente je eine n -Kanal MOSFET-Probe und eine p -Kanal MOSFET-Probe, die bis auf die fehlende Ge-Abscheidung äquivalent zu den Nanoclusterproben prozessiert wurden.

Probe	nNC1	nNC2	nNC3	nRef1	pNC1	pRef1
Beschreibung	<i>n</i> -Kanal- NC-Probe	<i>n</i> -Kanal- NC-Probe	<i>n</i> -Kanal- NC-Probe	<i>n</i> -Kanal- Referenzprobe	<i>p</i> -Kanal- NC-Probe	<i>p</i> -Kanal- Referenzprobe
mittlere Tunneloxididicke $\langle d_{\text{tox}} \rangle$	1,9 nm	2,1 nm	2,3 nm	3,3 nm	2,6 nm	3 nm
Clusterflächendichte η	$6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	-	$5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	-
mittlerer NC-Radius $\langle r_{\text{nc}} \rangle$	2,8 nm	2,8 nm	2,8 nm	-	2,6 nm	-
mittlere Deckoxididicke $\langle d_{\text{cox}} \rangle$	10,3 nm	10,3 nm	10,4 nm	17 nm	11,5 nm	10,5 nm
Substratdotierung $N_{\text{A,D}}$	$9,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Flachbandspannung [†] V_{FB0}	-0,82 V	-0,68 V	-0,7 V	-0,97 V	0,25 V	-0,28 V
Schwellspannung [†] V_{T0}	0,25 V	0,17 V	0,3 V	0,04 V	-0,72 V	-1,35 V
normierte Oxidkapazität C_{ox}	$2,47 \cdot 10^{-3} \text{ F m}^{-2}$	$2,51 \cdot 10^{-3} \text{ F m}^{-2}$	$2,42 \cdot 10^{-3} \text{ F m}^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-3} \text{ F m}^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-3} \text{ F m}^{-2}$	$2,62 \cdot 10^{-3} \text{ F m}^{-2}$
effektive Kanalbeweglichkeit* $\mu_{n,p}^{\text{eff}}$	$435 \text{ cm}^2(\text{V s})^{-1}$	$400 \text{ cm}^2(\text{V s})^{-1}$	$304 \text{ cm}^2(\text{V s})^{-1}$	$482 \text{ cm}^2(\text{V s})^{-1}$	$115 \text{ cm}^2(\text{V s})^{-1}$	$150 \text{ cm}^2(\text{V s})^{-1}$
Gatelänge	50 μm					
effektive Gateweite	774,8 μm					

Tabelle 4.6: Elektrisch charakterisierte Nanocluster- und Referenzproben. Die strukturellen Parameter basieren auf Ellipsometrie-
messungen an den jeweiligen Proben sowie auf TEM-Messungen (siehe Abb. 2.6). Der maximale Fehler beträgt hierbei
 $\pm 0,15$ nm. Die Parameter V_{FB0} und $N_{\text{A,D}}$ wurden aus den gepulst gemessenen $C(V_{\text{GB}})$ -Kurven, die Schwellspannung V_{T0}
und die Kanalbeweglichkeiten $\mu_{n,p}^{\text{eff}}$ aus der gepulst gemessenen Transferkennlinie extrahiert. Der maximale Fehler bei
den Spannungswerten beträgt 0,1 V. († Gleichgewichtswerte bei $V_{\text{GB}}=0$ V, * bestimmt für kleine Gatespannungswerte.)

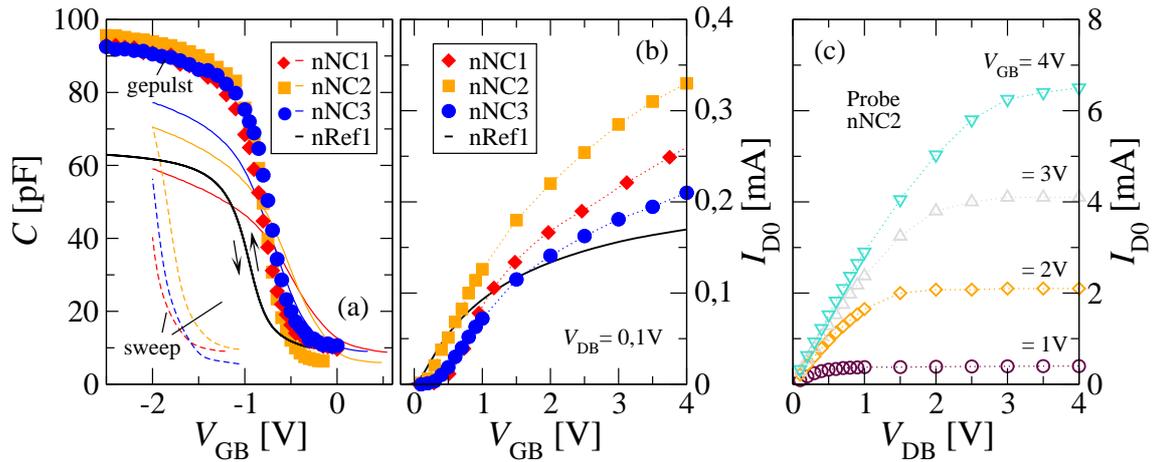


Abbildung 4.16: (a) Konventionelle Gate-zu-Bulk $C(V_{GB})$ -Hysteresemessungen der Proben nNC1, nNC2, nNC3 und nRef1 (Linien). Der Bereich der Inversion ist aus Gründen der Übersichtlichkeit [175] nicht dargestellt. Parameter des kontinuierlichen Spannungssweep: $f=50$ kHz, Sweeprate $0,25$ V/s, $A_{\text{pad}}=3,93 \cdot 10^{-4}$ cm², $V_{\text{max}}(V_{\text{min}})=2$ V(-2 V). Die Punkte zeigen die aus Einzelmessungen zusammengesetzten $C(V_{GB})$ -Kurven der Proben nNC1, nNC2 und nNC3. Zwischen den einzelnen Messpunkten lag eine Wartezeit von 1000 s ($V_{GB}=0$ V), um Beladungseffekte zu minimieren. (b) Transferkennlinien der n -Kanal-Proben für $V_{DB} = 0,1$ V. Die Charakteristiken der Nanoclusterproben wurden gepulst gemessen (siehe Abb. 2.11). (c) Gepulst gemessenes Ausgangskennlinienfeld der Probe nNC2.

Abbildung 4.16 demonstriert anhand der Gate-zu-Bulk $C(V_{GB})$ -Charakteristik sowie der Transfer- und Ausgangscharakteristik die Funktion der n -Kanal-MOS- Teststrukturen. Wird die Gate-zu-Bulk $C(V_{GB})$ -Charakteristik der Nanoclusterproben konventionell gemessen, d.h. wird der Gleichanteil von V_{GB} kontinuierlich verändert, so ergibt sich zwischen Hin- und Rückmessung eine deutlich ausgeprägte Hysterese [Linien in Abb. 4.16(a)]. Deren Breite ist von der Wahl der Maximal- und Minimalspannung, von der Haltezeit bei der Maximal- und Minimalspannung und von der Sweeprate abhängig. Bei Erhöhung des Betrags der Minimalspannung (Anreicherung) verschiebt sich die $C(V_{GB})$ -Kurve zu negativen Werten, während eine Erhöhung der Maximalspannung (Inversion) die $C(V_{GB})$ -Kurve zu positiven Werten hin verschiebt. Somit können die Ge-Cluster sowohl mit Löchern aus einer Anreicherungsschicht, als auch mit Elektronen aus einer Inversionsschicht beladen werden. (Auf den genauen Speicherort kann aus diesen Messungen nicht geschlußfolgert werden. Die in diesem Abschnitt verwendete Formulierung „in den Clustern“ soll nicht die Möglichkeit ausschließen, dass die Ladungsträger in Traps gespeichert werden, z.B. in Grenzflächenzuständen zwischen den Ge-Clustern und der SiO₂-Matrix.) Gegenüber der $C(V_{GB})$ -Charakteristik

der Referenzprobe nRef1 ohne Nanocluster, die keine Hysterese aufweist und deren Flachbandspannung mit der Austrittsarbeitsdifferenz der n^+ -Poly-Si-Gateelektrode und dem p -Substrat übereinstimmt, sind die Kurven der Proben nNC1, nNC2 und nNC3 stark verzerrt. Dies deutet auf Umladeprozesse während der Messung hin. Da diese Verzerrung bei der Probe nNC1 mit dem dünnsten Tunneloxid am stärksten ausgeprägt ist, betrifft die Umladung anscheinend die in den Clustern gespeicherte Ladung, und nicht etwa Grenzflächenladungen. Tatsächlich zeigten weiterführende Messungen (s.u.), dass die Be- und Entladeprozesse der Cluster auf ähnlichen Zeitskalen ablaufen wie die Sweepdauer in den $C(V_{\text{GB}})$ -Messungen, und dass die Grenzflächenzustandsdichten in den Nanoclusterproben gegenüber denen in den Referenzproben ohne NC nicht stark erhöht sind. Der starke Einfluss der Tunneloxidstärke auf die Breite der Hysterese und auf die Verzerrung der Kurven deutet auf eine Clusterbe- und Entladung auf Basis direkten Tunnels hin. Da für spätere Auswertung der Messungen die Werte der Dotierung $N_{A,D}$ sowie die Werte der Flachbandspannung V_{FB0} im thermischen Gleichgewicht ($V_{\text{GB}}=0\text{ V}$) benötigt wurden, wurde versucht, die $C(V_{\text{GB}})$ -Charakteristik der Nanoclusterproben ohne Umladungsprozesse während der Messung aufzunehmen [Symbole in Abb. 4.16(a)]. Dazu wurden die $C(V_{\text{GB}})$ aus Einzelmessungen zusammengesetzt, wobei die einer bestimmten Spannung $V_{\text{GB},i}$ entsprechenden Kapazitätswerte C_i mit der kleinstmöglichen Messzeit des Gerätes ($\approx 5\text{ ms}$) aufgenommen wurden, um Beladungseffekte während der Messung zu minimieren. Zwischen den einzelnen Messpunkten $i, i+1$ wurde die Gatespannung für 1000 s ausgeschaltet, um ein Heraustunneln der eventuell auf die Cluster eingebrachten Ladungsträger zu ermöglichen und somit den Einfluss der i -ten Messungen auf die Messung $i+1$ zu minimieren. Tatsächlich zeigte ein Vergleich der so ermittelten Kurven mit theoretischen Verlauf von $C(V_{\text{GB}})$, dass die experimentellen Kurven gegenüber den idealen, simulierten Kurven kaum verzerrt sind, d.h. dass Umladungsprozesse während der Messung nahezu vollständig unterdrückt werden konnten (siehe Anhang D). Aus diesen gepulst gemessenen $C(V_{\text{GB}})$ -Charakteristiken wurde aus Steigung von $1/C^2(V_{\text{GB}})$ im Bereich der Verarmung die Dotierungskonzentration $N_{A,D}$ der Proben bestimmt. Aus der Position der theoretisch berechneten Flachbandkapazität innerhalb der experimentellen $C(V_{\text{GB}})$ -Kurve ergab sich die Flachbandspannung V_{FB0} . Wie in Abb. 4.16(a) zu erkennen, sind die gepulst gemessenen $C(V_{\text{GB}})$ -Kurven der Nanoclusterproben gegenüber der Referenzkurve zu positiven Werten hin verschoben, d.h. Gleichgewichts-Flachbandspannungen V_{FB0} sind größer als der Wert für die Probe nRef1 und stimmen nicht mehr mit der Austrittsarbeitsdifferenz ϕ_{ms} überein. Dies deutet darauf hin, dass bereits im thermischen Gleichgewicht, d.h. bei $V_{\text{GB}}=0\text{ V}$, Elektronen in den Clustern gespeichert werden. Dies ist auch zu erwarten, da sich

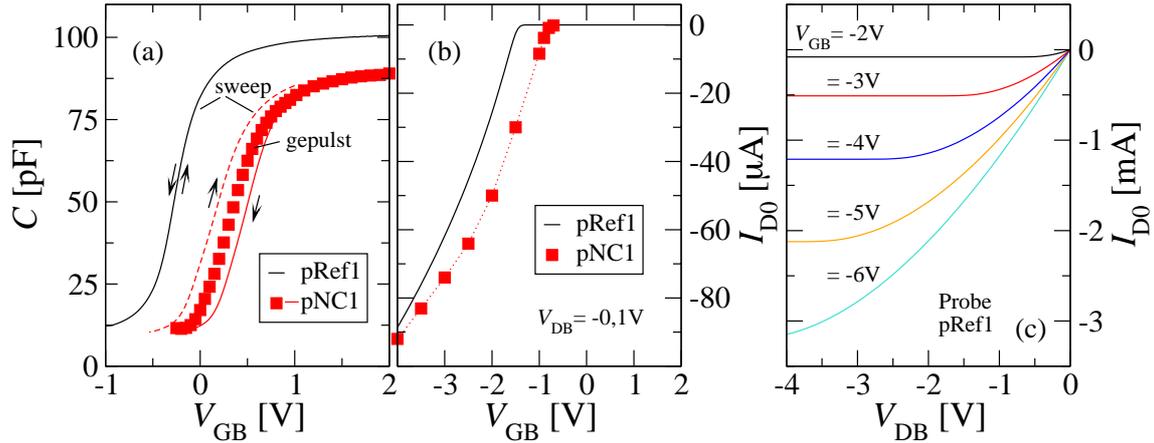


Abbildung 4.17: (a) Konventionelle Gate-zu-Bulk $C(V_{GB})$ -Hysteresemessungen der Proben pNC1 und pRef1 (Linien). Der Bereich der Inversion ist aus Gründen der Übersichtlichkeit [175] nicht dargestellt. Parameter des kontinuierlichen Spannungssweep: $f=50$ kHz, Sweeprate $0,25$ V/s, $A_{\text{pad}}=3,93 \cdot 10^{-4}$ cm², $V_{\text{max}}(V_{\text{min}})=1$ V(-1 V). Die Punkte zeigen die aus Einzelmessungen zusammengesetzte $C(V_{GB})$ -Kurve der Probe pNC1. Zwischen den einzelnen Messpunkten lag eine Wartezeit von 1000 s ($V_{GB}=0$ V), um Beladungseffekte zu minimieren. (b) Transferkennlinien der p -Kanal-Proben $V_{DB} = -0,1$ V. Die Charakteristiken der Nanoclusterprobe pNC1 wurde gepulst gemessen (siehe Abb. 2.11). (c) Ausgangskennlinienfeld der Probe pRef1.

aufgrund von $\phi_{\text{ms}} \sim -1,05$ V bei $V_{GB}=0$ V bereits eine Inversionsschicht ausbilden sollte.

Abbildung 4.16(b) zeigt die Transfercharakteristiken der n -Kanal-Proben für $V_{DB} = 0,1$ V. Die Kurven der Nanoclusterproben wurden mit der in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Methode gepulst gemessen, wobei aufgrund der geringen Pulsdauer ($10 \mu\text{s}$) und einer Wartezeit von 1000 s zwischen den Messpunkten Beladungseffekte während der Messung minimiert werden konnten. Daher sind die Transferkennlinien repräsentativ für die Ladung der Cluster im thermischen Gleichgewicht, d.h. für $V_{FB} \equiv V_{FB0}$. Aus den Tangenten an den Wendepunkten der Kurven wurde der Gleichgewichtswert der extrapolierten Schwellspannung V_{T0} sowie die effektive Kanalbeweglichkeit μ_n^{eff} bestimmt. Die aufgrund der bekannten Dotierung und Flachbandspannung zu erwartenden Schwellspannungswerte stimmten mit den aus der Transferkennlinie extrahierten Werten sehr gut überein, was auf eine korrekte Extraktion der Parameter $N_{A,D}$, V_{FB0} hinweist. Es ist zu erkennen, dass die Transferkennlinien der Nanoclusterproben gegenüber der der Referenzprobe zu positiven Werten hin verschoben ist. Die bestimmten Werte der effektiven Kanalbeweglichkeiten (Tab. 4.6) sind in etwa halb so groß wie die Bulk-Elektronenbeweglichkeiten für die jeweilige Dotierungskon-

zentration [11]. Dass die Beweglichkeitsreduktion aufgrund des transversalen elektrischen Feldes bei den Nanoclusterproben anscheinend nicht stärker ausgeprägt ist als bei der Referenzprobe ohne NC [Abb. 4.16(b)], deutet darauf hin, dass zumindest für die Gleichgewichts-Clusterladung keine sehr starke Streuung der Elektronen am Potential der Cluster stattfindet bzw. dass die Grenzflächenzustandsdichte bei den Nanoclusterproben nicht stark erhöht ist.

Abbildung 4.16(c) zeigt die gepulst gemessene Ausgangscharakteristik der Probe nNC2. Es zeigt sich ideales Langkanalverhalten, welches auf die großen Kanallängen zurückzuführen ist (Tab. 4.6). Die relativ hohen Stromwerte für größere Werte von V_{DB} implizieren einen relativ starken Einfluss des Eingangswiderstandes des Strom-Spannungskonverters ($50\ \Omega$). Da jedoch alle folgenden Messungen zur Charakterisierung des Be- und Entladeverhaltens der Nanocluster bei $V_{DB}=0,1\ \text{V}$ und somit bei wesentlich kleineren Strömen erfolgten, stellte dieser Effekt kein Problem dar.

Abbildung 4.17 demonstriert anhand der Gate-zu-Bulk $C(V_{GB})$ -Charakteristik sowie der Transfer- und Ausgangscharakteristik die Funktion der p -Kanal-MOS- Teststrukturen. Alle für die n -Kanalproben aufgeführten Anmerkungen können übernommen werden. Auffällig ist die große Verschiebung zwischen den $C(V_{GB})$ -Kurven bzw. der Transferkennlinie der Nanoclusterprobe pNC1 und der Referenzprobe pRef1 ohne Nanocluster [Abb. 4.17(a,b)]. Dies zeigt, dass die Clusterladung im thermischem Gleichgewicht nicht nur die Austrittsarbeitsdifferenz von $\phi_{ms} \approx -0,25\ \text{V}$ ausgleicht (dann wäre $V_{FB0}=0\text{V}$), sondern diese überkompensiert ($V_{FB0} > 0\text{V}$). Diese Beobachtung verdeutlicht, dass für das Erreichen des thermischen Gleichgewichtes die Anpassung der Quasiferminiveaus von Cluster und Substrat das entscheidende Kriterium ist, und nicht, wie in einigen Veröffentlichungen [96] suggeriert, die vollständige Kompensation des elektrischen Feldes im Tunneloxid.

4.2.2. Charakterisierung der Trapdichte im Tunneloxid

Um zu überprüfen, ob die Ladungsträger in den Clustern oder in Oxidtraps gespeichert werden, wurde zunächst wurde die Volumentrapdichte N_{ox} im Tunneloxid untersucht. Von dieser war zu befürchten, dass sie aufgrund von Ge-Diffusionsprozessen während der Clusterherstellung gegenüber Referenzproben ohne Nanocluster sehr stark erhöht ist [151, 100]. Insbesondere die Ge-Volumenbilanz vor und nach der Clusterformierung, die eine Abschätzung des Anteils des in den Clustern enthalten Germaniums an der ursprünglich vorhandenen Ge-Menge von ca. 50% ergab, ist ein deutliches Indiz für

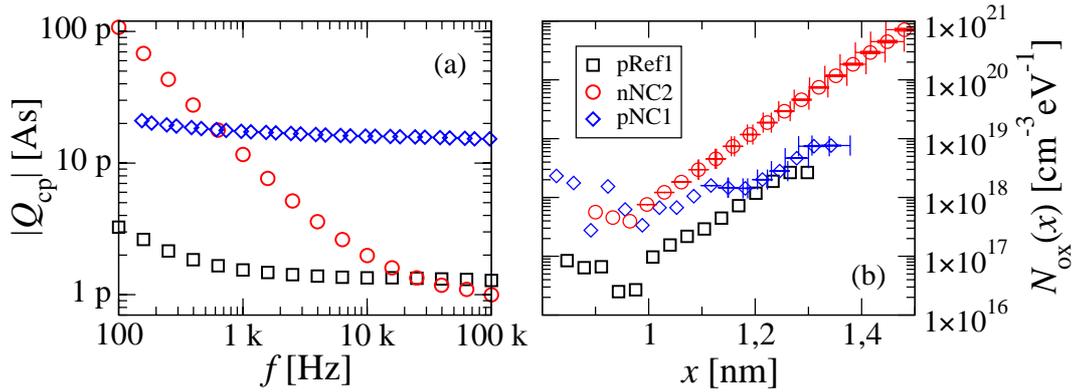


Abbildung 4.18: (a) Betrag der Charge-Pumping-Ladung Q_{cp} als Funktion der Frequenz für die Nanoclusterproben pNC1, nNC2 und für die Referenzprobe pRef1. Die Minimal/Maximalwerte der gepulsten Gatespannung betragen $-2\text{ V}/0,5\text{ V}$ (Probe pRef1) und $-1,5\text{ V}/1,5\text{ V}$ (Proben nNC2 und pNC1), die Flankenzeiten jeweils $1\ \mu\text{s}$. (b) Tiefenprofile der Volumentrappedichte N_{ox} im Tunneloxid, ermittelt aus den $Q_{cp}(f)$ -Kurven nach Gl. (2.18). Die Fehlerbalken repräsentieren die Unsicherheit aufgrund von Be/Entladungseffekten während der CP-Messung.

eine starke Ge-Eindiffusion (Abschnitt 2.1.1). Neben der Möglichkeit der Ladungsspeicherung in den so entstandenen Oxidtraps könnten diese auch eine schnelle Entladung der Cluster durch trapunterstütztes Tunneln bewirken. Abbildung 4.18(a) zeigt die Ergebnisse der in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen, frequenzabhängigen Chargepumping-Messungen. Dargestellt ist der Betrag der Chargepumping-Ladung Q_{cp} als Funktion der Frequenz f der am Gate angelegten Pulsfolge für die Nanoclusterproben pNC1, nNC1 und die Referenzprobe pRef1. Der Betrag von Q_{cp} nimmt mit abnehmender Frequenz zu, da bei kleineren Frequenzen auch Störstellen, die weiter von der Si/SiO₂-Grenzfläche entfernt liegen, zu den Rekombinationsprozessen beitragen können. Abbildung 4.18(b) zeigt das aus den $Q_{cp}(f)$ -Kurven anhand von Gl. (2.18) bestimmte Tiefenprofil der Volumentrappedichte N_{ox} im Tunneloxid. Für die Referenzprobe pRef1 ohne Nanocluster ergibt sich im Bereich $0,8\text{ nm} \leq x \leq 1\text{ nm}$ eine nahezu konstante Trappedichte von $N_{ox} \simeq 5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$. Dieser Wert ist typisch für Standard-Bauelemente mit trockenthermisch gewachsenen SiO₂ [122]. Für x -Werte kleiner $0,8\text{ nm}$ steigt die Trappedichte mit annehmenden x an. Dieser Anstieg wurde von Maeglia *et al.* [122] auch für Standardbauelemente beobachtet und als „langsamer Ausläufer der Verteilung der schnellen Grenzflächenzustände“ interpretiert. Im Unterschied zu Standardproben [122] bleibt bei der Referenzprobe pRef1 die Volumentrappedichte N_{ox} für größere x -Werte nicht konstant, sondern steigt ab $x \geq 1,05\text{ nm}$ nahezu exponentiell an. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass das Gateoxid von Probe pRef1 aus zwei Schichten besteht: einer 3 nm dicken, trockenthermisch gewachsenen SiO₂-Schicht, und einer

mit PECVD abgeschiedenen SiO₂-Deckschicht (Abschnitt 2.1.1). Für das PECVD-SiO₂ sind wesentlich höhere Trapdichten zu erwarten. Während der Implantaktivierung könnten Sauerstoff-Fehlstellen, die die physikalische Ursache der Oxidtraps darstellen, von der oberen Oxidschicht in die untere Oxidschicht diffundiert sein. Dies wäre eine Erklärung dafür, warum eine Erhöhung der Volumentrapdichte schon ab $x \geq 1$ nm nachgewiesen werden kann, und nicht erst an der Grenze der Oxidschichten bei $x=3$ nm. Eine weitere mögliche Erklärung des Anstiegs von N_{ox} für $x \geq 1$ nm (Probe pRef1) sind Plasmaschäden, die in der unteren Oxidschicht während der PECVD-Abscheidung der SiO₂-Deckschicht entstanden sind.

Bei den für die Nanoclusterproben bestimmten Volumentrapdichten handelt es sich um lateral gemittelte Werte, d.h. eine Konzentration der Traps bei den lateralen Positionen der Cluster kann nicht ausgeschlossen werden. Für die Proben pNC1 und nNC2 mit im Gateoxid eingebetteten Ge-Nanoclustern zeigt sich bei $0,8 \text{ nm} \leq x \leq 1 \text{ nm}$ ein Plateauwert von $N_{\text{ox}} \simeq 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, d.h. ein um ca. 1-2 Größenordnungen höherer Wert als bei der Referenzprobe pRef1 ohne Nanocluster. Somit wurde die Generation zusätzlicher Oxidtraps durch die Ge-Clusterherstellung eindeutig nachgewiesen. Allerdings fällt die Erhöhung der Volumentrapdichte geringer aus, als die Ge-Volumenbilanz befürchten ließ. Möglicherweise diffundiert nicht elementares Ge in das Tunneloxid, in dem wegen der geringen Ge-Diffusionskonstante [109] die Diffusionslänge nach 7s Temperung bei 1000 °C nur 0,1 nm betragen würde, sondern nur der viel beweglichere GeO-Komplex [100]. Der sehr geringe Oxidanteil in unseren Ge-Ausgangsschichten (Abschnitt 2.1.1) könnte die Erklärung dafür sein, warum diese GeO-Eindiffusion in das Tunneloxid in unseren Proben nicht sehr stark ausgeprägt ist und die Volumentrapdichte gegenüber den Referenzproben „nur“ um ca. eine Größenordnung erhöht ist. In diesem Bild würde dann der Großteil des fehlenden Germaniums, welches nicht in den Clustern enthalten ist, in das Deckoxid eindiffundiert sein. Diese sollte im Vergleich zu dem trockenthermisch gewachsenen Tunneloxid eine geringere Dichte und somit eine höhere Ge-Diffusionskonstante aufweisen. Diese Interpretation wäre konsistent mit der Beobachtung der „Zwischencluster“ in getemperten Ge/(PECVD)-SiO₂-Supergittern (Abschnitt 2.1.1, Abb. 2.7). Eine alternative Erklärung des scheinbaren Widerspruchs zwischen der geringen Erhöhung der Volumentrapdichte und des großen Anteils des nicht in den Clustern enthaltenen Germaniums ist die Möglichkeit, dass zwar GeO und ein signifikanter Anteil an elementarem Ge in das Tunneloxid eindiffundieren, aber nicht alle dieser Defekte zu den Rekombinationsprozessen beitragen und somit in den CP-Messungen nachweisbar sind. Zwischen beiden Möglichkeiten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht unterschieden werden.

Die Erhöhung der Volumentrappedichte N_{ox} scheint in der Nähe der Ge-Cluster ausgeprägt zu sein, da $N_{\text{ox}}(x)$ für $x \geq 1$ nm stark ansteigt [Abb. 4.18(b)]. Allerdings kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob dieser Anstieg auf eine erhöhte Konzentration des in das Oxid eindiffundierten Germaniums für $x \geq 1$ nm, oder auf Plasmaschäden während der Ge-Abscheidung zurückzuführen ist. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass zwar eine signifikante Menge an Ge in das Tunneloxid eindiffundiert, welches nicht zur Generation von elektrisch aktiven Rekombinationszentren führt und somit mittels Charge-Pumping-Messungen nicht nachweisbar ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Oxidtrappedichte N_{ox} im Tunneloxid der Nanoclusterproben gegenüber den Referenzproben ohne Nanocluster nur moderat erhöht ist. Daher kann ausgeschlossen werden, dass die Oxidtraps als Speicherort für die großen Ladungsmengen, die in den Be- und Entladungsexperimenten in das System eingebracht wurden (s.u.), in Frage kommen. Vielmehr deuten die Ergebnisse der Charge-Pumping-Experimente auf die Ge-Cluster als Speicherort der Ladungsträger hin. Die geringe Erhöhung der Volumentrappedichte sollte auch nur geringe trapunterstützte Entladungsströme implizieren. Wie weiter unten gezeigt, existieren in den hier untersuchten Proben konkurrierende, auf direktem Tunneln basierende Entladungsmechanismen, die den Entladeprozess dominieren. Daher haben die Volumentraps in unseren Proben anscheinend keine Auswirkungen auf die Speicherzeiten.

Für Proben mit dickerem Tunneloxid, die mit Fowler-Nordheim-Tunneln beladen werden, stellt sich Situation anders dar. In diesem Falle ist die Entladung über direktes Tunnel extrem unwahrscheinlich und trapunterstütztes Tunneln somit der dominierende Entladeprozess [20]. Daher ist auch eine moderate Erhöhung der Volumentrappedichte unvorteilhaft für das Erreichen von langen Speicherzeiten. Die festgestellte Erhöhung von N_{ox} läuft somit dem Grundgedanken des Nanoclusterkonzeptes, die Empfindlichkeit der Speicherelemente gegenüber dem Einfluss von Traps im Tunneloxid zu verringern, zuwider.

Die Erhöhung der Oxidtrappedichte durch Ge-Eindiffusion in das Tunneloxid sollte stark von der verwendeten Herstellungsmethode der Ge-Cluster abhängen. Aufgrund des sehr kurzen thermischen Ausheilschrittes (7 s bei 1000 °C) sollte der Effekt bei unserer Methode vergleichsweise gering ausgeprägt sein. Andere Verfahren, die auf einen längeren Ausheilschritt angewiesen sind und bei denen der Germaniumoxid-Anteil höher ist [83, 77, 84], sollten eine stärkere Erhöhung von N_{ox} implizieren. Dies wurde in aktuellen Arbeiten indirekt bestätigt [77, 84], in denen eine sehr stark erhöhte Si/SiO₂-Grenzflächenzustandsdichte aufgrund von Ge-Anreicherung an der Si/SiO₂-

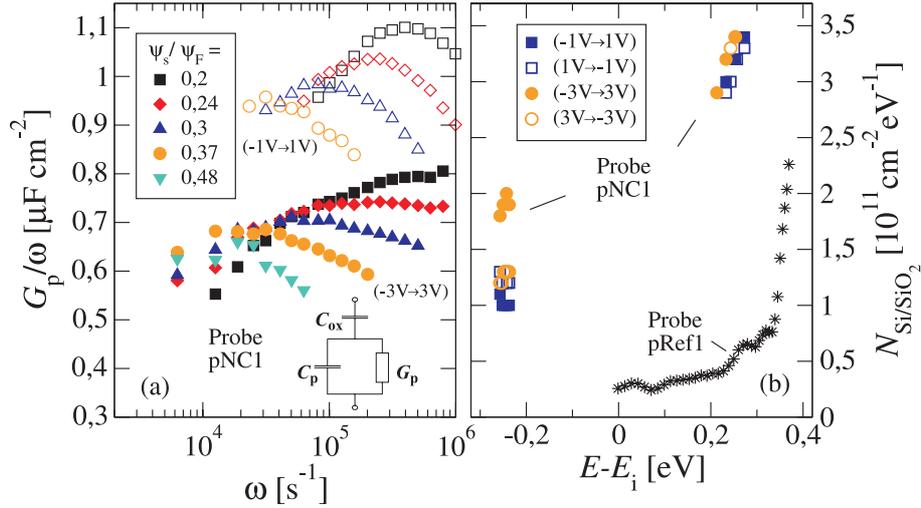


Abbildung 4.19: (a) Normierter Kleinsignalleitwert G_p/ω als Funktion der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ für verschiedene Werte des Oberflächenpotentials ψ_s in Verarmung. Die Kurven beziehen sich auf die Hinmessung zwischen -3 V, 3 V (gefüllte Symbole) und auf die Hinmessung zwischen -1 V, 1 V (leere Symbole) (komplette Hysterese siehe Abb. 2.16). (b) Dichte $N_{\text{Si/SiO}_2}$ der Si/SiO₂ Grenzflächenzustände für Probe pNC1, berechnet nach der Methode von Brews [132]. Die Grenzflächenzustandsdichte der Referenzprobe pRef1 wurde mit der Methode von Berglund [176] bestimmt.

Grenzfläche festgestellt wurde. Notwendigerweise muss in diesen Proben eine signifikante Menge an Ge durch das Tunneloxid zur Si/SiO₂-Grenzfläche diffundiert sein. Das einzige Verfahren, bei dem möglicherweise keine bzw. eine vernachlässigbar geringe Ge-Diffusion in das Tunneloxid auftritt, ist das direkte Ge-Clusterwachstum um Si-NC-Keime [90]. Allerdings wurden mit dieser Methode bisher nur MOS-Kondensatoren hergestellt [90, 93, 94], die keinen thermischen Ausheilschritt bei $\sim 1000^\circ\text{C}$ unterzogen wurden, wie er für die Aktivierung der Source/Drain-Implantation bei einem vollständigen Transistorprozess notwendig wäre. Daher gibt es noch keinen Nachweis dafür, ob nicht auch bei diesem Verfahren eine Erhöhung der Volumentrappedichte erfolgt. Insofern kann dieser Effekt als allgemeines Problem bei der Verwendung von Germanium als Clustermaterial angesehen werden.

4.2.3. Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte zwischen Tunneloxid und Substrat

Als zweiter Schritt wurde die Si/SiO₂-Grenzflächenzustandsdichte $N_{\text{Si/SiO}_2}$ untersucht, die möglicherweise gegenüber Referenzproben ohne Ge-Nanocluster durch Ge-Anrei-

cherung erhöht ist [84, 77, 100]. Bei unseren Proben nährt die Beobachtung der strukturellen Veränderungen der Si/SiO₂-Grenzfläche (Abschnitt 2.1.1, Abb. 2.7) durch die Clusterformierung diese Befürchtungen. Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurde die Si/SiO₂-Grenzfläche der Probe pNC1 mit der in Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Leitwertmethode charakterisiert, und die Ergebnisse wurden mit denen von Probe pRef1 ohne Ge-NC verglichen.

Abbildung 4.19(a) zeigt den auf die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ normierten Kleinsignalwert G_p als Funktion von ω für (i) den Bereich der Verarmung innerhalb der Hinmessung zwischen -1 V und 1 V und (ii) den Bereich der Verarmung innerhalb der Hinmessung zwischen -3 V und 3 V (siehe Abb. 2.16). Die Kurven entsprechen jeweils vergleichbaren Oberflächenpotentialen ψ_s , aber unterschiedlichen in den Clustern gespeicherten Ladungsmengen. Im Fall des (-1 V → 1 V)-Sweeps entspricht die Clusterladung einer Flachbandspannungsverschiebung $\Delta V_{\text{FB}} = V_{\text{FB}} - \phi_{\text{ms}}$ von ungefähr 0,4 V, im Fall des (-3 V → 3 V)-Sweeps beträgt $\Delta V_{\text{FB}} \approx -0,7$ V. In beiden Fällen verschiebt sich die $C(V_{\text{GB}})$ -Kurve gegenüber der Gleichgewichtscharakteristik (Abb. 4.17) zu negativen Werten¹⁵. Im Fall der größeren in den Clustern gespeicherten Ladungsmenge ist der Peak in $G_p(\omega)/\omega$ wesentlich breiter als für den Fall der kleineren Clusterladung, und die Peakhöhe ist reduziert [Abb. 4.19(a)]. Dieser Effekt kann erklärt werden durch eine Erhöhung der lateralen Fluktuationen des Oberflächenpotentials ψ_s , die durch die lateral inhomogene Verteilung der gespeicherten Ladung verursacht werden und umso höher sind, je mehr Ladung in den Clustern gespeichert ist. Die Beobachtung dieses Effektes ist ein starker Hinweis darauf, dass die gespeicherten Ladungen an diskreten Speicherorten lokalisiert sind. Dies spricht für eine Speicherung in den Clustern und gegen eine Speicherung in lateral gleichmäßig verteilten Oxidtraps. Hierbei sollte allerdings angemerkt werden, dass die Chargepumping-Experimente (s.o.) keine Aussagen über die (eventuell auch inhomogene) laterale Verteilung der Oxidtraps liefern. Als Kenngröße für die Stärke der lateralen Fluktuationen von ψ_s wurde die normierte Standardabweichung $q_{\zeta_s}/k_{\text{B}}T$ der Verteilung des normierten Oberflächenpotentials entsprechend der Methode von Brews [132] bestimmt. Im Bereich der Verarmung ergaben sich für die große Hysterese (Abb. 2.16) Werte von $q_{\zeta_s}/k_{\text{B}}T \approx 4,7$ für die Hinmessung von (-3 V → 3 V) und $q_{\zeta_s}/k_{\text{B}}T \approx 4,6$ für die Rückmessung von (3 V → -3 V). Offensichtlich implizieren in den Clustern gespeicherten Löcher (Hinmessung) ähnliche laterale Fluktuationen des Oberflächenpotentials wie gespeicherte Elektronen

¹⁵Diese Verschiebung ist im Fall des (-1 V → 1 V)-Sweeps jedoch kleiner als die durch die Gleichgewichts-Clusterladung (Elektronen) verursachte Verschiebung der Flachbandspannung gegenüber der reinen Austrittsarbeitdifferenz zu positiven Werten, wodurch sich das unterschiedliche Vorzeichen in ΔV_{FB} für den (-1 V → 1 V)-Sweep und den (-3 V → 3 V)-Sweep erklärt.

	(-1 V→1V)	(1 V→-1V)	(-3 V→3V)	(3 V→-3V)
ΔV_{FB}	0,4 V	0,8 V	-0.7 V	1,9 V
$q\zeta_s/k_{\text{B}}T$ (Verarmung)	2,7	2,6	4,7	4,6
$q\zeta_s/k_{\text{B}}T$ (schwache Inversion)	0,02	1,6	1,3	2,9

Tabelle 4.7: Normierte Standardabweichung $q\zeta_s/k_{\text{B}}T$ des normierten Oberflächenpotentials (Probe pNC1) für verschiedene Sweeprichtungen und Maximal/Minimalspannungen der Hysteresemessungen, bestimmt mit der Methode von Brews [132].

(Rückmessung). Auffällig ist, dass die Standardabweichungen im Bereich der schwachen Inversion viel kleiner sind als im Bereich der Verarmung (Tab. 4.7). Insbesondere für den (-1 V→1V)-Sweep wurde nur eine sehr kleine Standardabweichung von $q\zeta_s/k_{\text{B}}T \approx 0,02$ ermittelt, was auf eine sehr schwach ausgeprägte laterale Fluktuation von ψ_s hindeutet. Dieser Wert entspricht einem Vorfaktor f_D^{-1} von $\approx 2,5$ [Gl. (2.22)], wie man ihn auch typischerweise für Standardbauelemente findet [131]. Eine Erklärung für die unterschiedlich stark ausgeprägten lateralen Fluktuation von ψ_s in Verarmung und schwacher Inversion ist eine Anpassung der (im zweiten Fall vorhandenen) Inversionsschicht an die laterale Verteilung des Oberflächenpotentials, verbunden mit einer teilweisen Kompensation der lateralen Fluktuation [130]. Für die Rückmessungen von (1 V→-1V) und (3 V→-3V) ist dieser Kompensationseffekt anscheinend schwächer ausgeprägt (Tab. 4.7). Möglicherweise war in dieser Sweeprichtung die Sweeprate zu hoch, so dass sich die einem bestimmten V_{GB} -Wert entsprechende Inversionsladungsträgerkonzentration nicht vollständig ausbilden konnte (tiefe Verarmungseffekte). Trotz jeweils verschiedener Werte von $q\zeta_s/k_{\text{B}}T$ wurden für alle Sweeprichtungen und Maximal/Minimalspannungen der Hysteresemessungen vergleichbare Werte der Si/SiO₂-Grenzflächenzustandsdichte $N_{\text{Si/SiO}_2}$ ermittelt [Abb. 4.19(b)]. Verglichen mit der Referenzprobe pRef1 ohne Nanocluster ist $N_{\text{Si/SiO}_2}(E)$ für Probe pNC1 sowohl in der Mitte der Si-Bandlücke, als auch in der Nähe des Si-Leitungsbandes erhöht. Jedoch beträgt diese Erhöhung weniger als eine Größenordnung. Sie fällt somit geringer aus, als aufgrund der strukturellen Veränderungen der Si/SiO₂-Grenzfläche, die bei einigen Proben beobachtet wurde (Abb. 2.7), befürchtet.

Im Vergleich mit anderen Arbeiten aus der Literatur [84, 77], in denen eine sehr starke Erhöhung der Grenzflächenzustandsdichte beobachtet wurde, ist die Ge-Anreicherung an der Si/SiO₂-Grenzfläche in unseren Proben anscheinend schwächer ausgeprägt. Es ist zu erwarten, dass auch dieser Effekt stark von der Herstellungsmethode abhängt. Wenn die Ge-Anreicherung wirklich auf die Reduktion von GeO zu elementarem Ge an

der Si/SiO₂-Grenzfläche zurückzuführen ist [100], dann sollte insbesondere die Menge des vorhandenen GeO eine entscheidende Rolle spielen. Der Umstand, dass unsere Ge-Ausgangsschichten nahezu vollständig aus elementarem Ge bestehen (Abschnitt 2.1.1), könnte somit die geringe Erhöhung von $N_{\text{Si/SiO}_2}$ in unseren Proben erklären.

Die leicht erhöhte Grenzflächenzustandsdichte $N_{\text{Si/SiO}_2}$ sollte die Funktion der Bauelemente nicht beeinträchtigen. Eine Umladung von Grenzflächenzuständen kann daher auch die starke Verzerrung der $C(V_{\text{GB}})$ -Kurven (Abb. 4.16, Abb. 4.17) nicht erklären, welche somit auf eine Veränderung der Clusterladung zurückgeführt werden kann. Des weiteren ist aufgrund der geringen Dichte $N_{\text{Si/SiO}_2}$ nicht zu erwarten, dass die Grenzflächenzustände, die im Prinzip mögliche Zielzustände für das direkte Herausstunneln der Ladungsträger aus den Cluster darstellen (s.u.), signifikant zur Clusterentladung beitragen. Auch die Ausbildung einer Si_xGe_{1-x}-Grenzschicht mit einer geringeren Bandlücke, die von Akca *et al.* [77] postuliert wird, kann in unseren Proben als sehr unwahrscheinlich angesehen werden.

4.2.4. Bestimmung des Speicherortes der Ladungsträger

Für eine hohe Trapdichte N_t als Summe eventuell vorhandener Grenzflächenzustände zwischen den Ge-Nanoclustern und der SiO₂-Matrix und „tiefer“ Störstellen im Volumen des Clusters gibt es mehrere unabhängige Hinweise. So zeigen die strukturellen TEM-Untersuchungen der Cluster, dass diese oft verzwilligt vorliegen (Abb. 4.8). Es ist zu erwarten, dass die Korngrenzen bzw. Versetzungen innerhalb der Cluster Störstellen in der Ge-NC-Bandlücke implizieren [177]. Des weiteren existiert anscheinend eine *a*-Ge-Zwischenschicht zwischen den kristallinen Ge-Clustern und der SiO₂-Matrix (Abschnitt 4.1.1), von der auf Basis von Analogiebetrachtungen zum *a*-Si/*c*-Si-Übergang [178] eine hohe Dichte an Trapzuständen erwartet werden kann. Ein weiteres, starkes Indiz für die Existenz einer hohen Trapzustandsdichte innerhalb der Bandlücke liefern die Photolumineszenzmessungen an unseren Proben (Anhang B), in denen keine den Clustern zuordenbare Lumineszenz nachgewiesen werden konnte. Diese Beobachtung spricht für die Dominanz nichtstrahlender Rekombinationsprozesse, und somit für eine hohe Trapdichte in der Mitte der Ge-NC-Bandlücke. Die Untersuchung der Trapdichte in den Clustern einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Die dafür entwickelte, neuartige Kleinsignalmessmethode ist in Abschnitt 2.3.2 beschrieben.

Zunächst wurde experimentell überprüft, ob das elektrische Kleinsignalverhalten der

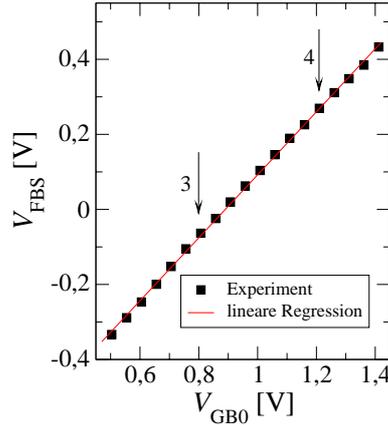


Abbildung 4.20: Sättigungsflachbandspannung V_{FBS} als Funktion des Gleichanteils V_{GB0} der Gatespannung für Probe nNC2. Die Pfeile zeigen die Werte von V_{FBS} , bei denen die mittlere Ladung pro Cluster ganzzahligen Vielfachen der Elementarladung entspricht, insofern die Flächenladungsnäherung [Gl. (2.2)] vorausgesetzt wird. Die Messungen wurden bei $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\hat{v}_{\text{GB}}=12,5\text{ mV}$ und $V_{\text{DB}}=0,1\text{ V}$ durchgeführt.

Ge-Nanocluster im Rahmen einer Kontinuumsbeschreibung, analog zu einem Floating-Gate, interpretiert werden kann (siehe Abschnitt 3.2).

Abbildung 4.20 zeigt die Sättigungsflachbandspannung $V_{\text{FBS}} \propto Q_{\text{nc}}^0$ im stationären Zustand (nach langen Beladungszeiten) als Funktion des Gleichanteils V_{GB0} der angelegten Gatespannung. Die Werte wurden mit der im Anhang D beschriebenen Methode aus dem jeweiligen Wert von g_{m}^∞ bestimmt. Der relative Fehler dieser Methode ist aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit von $g_{\text{m}}^\infty(V_{\text{FBS}})$ sehr klein ($\leq 25\text{ mV}$). Der Abstand der untersuchten V_{GB0} -Werte von 50 mV ist kleiner als die Beladungsenergie der Nanocluster, die für den einzelnen Cluster innerhalb eines NC-Ensembles $>100\text{ meV}$ ist [96]. Somit sollten sich Coulombblockadeeffekte auflösen lassen, insofern sie bei Raumtemperatur eine signifikante Rolle spielen würden. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall, da auch kleine Änderungen von V_{GB0} um 50 mV den Betrag der Clusterladung nahezu linear erhöhen. Bei genauerer Betrachtung können sehr geringe Oszillationen von $V_{\text{FBS}}(V_{\text{GB0}})$ um den linearen Verlauf extrahiert werden, wobei der Abstand der einzelnen Maxima auf der Abszisse ca. 130 mV beträgt. Allerdings ist die Amplitude dieser Oszillationen deutlich kleiner als die Auflösung des Messverfahrens, so dass deren Signifikanz nicht gesichert ist. Möglichwerweise deuten sich hier einzelne Stufen einer „Coulomb Staircase“ an, die auch von anderen Gruppen [58] nur bei tieferen Temperaturen zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Für Temperaturen $\geq 300\text{ K}$, bei denen die Kleinsignalmessungen durchgeführt wurden, wurde somit die Annahme bestätigt, dass Coulombblockadeeffekte das Kleinsignalverhalten nicht

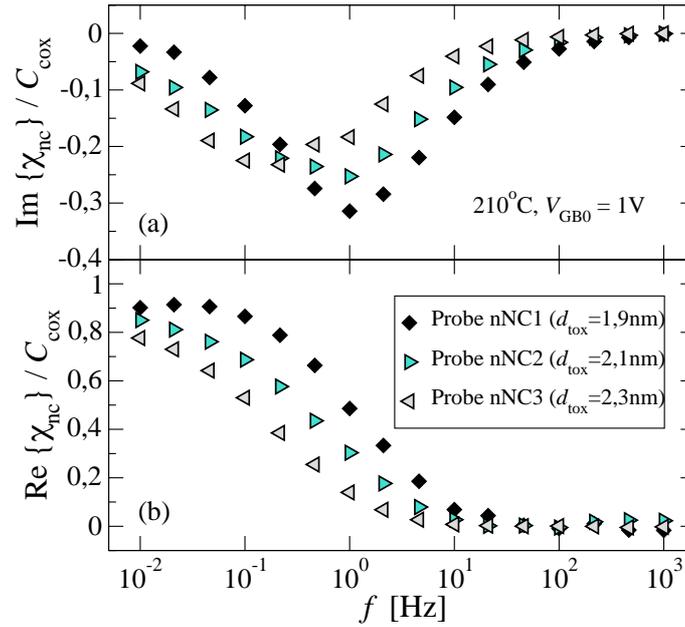


Abbildung 4.21: Vergleich der Frequenzabhängigkeiten der Real- und Imaginärteile der auf C_{cox} normierten Suszeptibilitäten χ_{nc} für die Proben nNC1, nNC2 und nNC3: (a) auf C_{cox} normierter Imaginärteil von $\chi_{\text{nc}}(f)$, (b) auf C_{cox} normierter Realteil von $\chi_{\text{nc}}(f)$. Die Messungen wurden jeweils bei 210°C , $V_{\text{GB0}}=1\text{V}$, $\hat{v}_{\text{GB}}=25\text{mV}$ und $V_{\text{DB}}=0,1\text{V}$ durchgeführt.

signifikant beeinflussen. Dieses ist somit im Rahmen einer Kontinuumsbeschreibung interpretierbar.

Experimentelle Ergebnisse der Kleinsignalmessungen

Abbildung 4.21 zeigt die gemessene Empfindlichkeit $\chi_{\text{nc}} \equiv \underline{g}_{\text{nc}}/\underline{v}_{\text{GB}}$ der Clusterladung gegenüber einer kleinen Variation der Gatespannung als Funktion der Frequenz f der Gatespannungsmodulation für die Proben nNC1, nNC2 und nNC3. Die Messung wurden bei 210°C und $V_{\text{GB0}}=1\text{V}$ durchgeführt. Durch die Wahl der hohen Messtemperatur lagen alle markanten Punkte des Spektrums von $\chi_{\text{nc}}(f)$ innerhalb des Meßbereiches von $10\text{mHz} \leq f \leq 1\text{kHz}$. Die experimentellen Werte des normierten Realteils $\text{Re}\{\chi_{\text{nc}}(f)\}/C_{\text{cox}}$ und des normierten Imaginärteils $\text{Im}\{\chi_{\text{nc}}(f)\}/C_{\text{cox}}$ wurden aus dem gemessenen Betrag und Phase der durch $\underline{v}_{\text{GB}}$ implizierten Drainstrommodulation \underline{i}_{D} entsprechend Gl. (2.7) berechnet. Der in Abb. 4.21 dargestellte Frequenzverlauf von χ_{nc} ist ein typisches Ergebnis der Kleinsignalmessungen, wie man es reproduzierbar auch für andere Temperaturen und für andere Werte von V_{GB0} erhält. Der Realteil von χ_{nc} weist für kleine Frequenzen einen konstanten Plateauwert auf und sinkt für höhere Frequenzen relativ abrupt auf null ab. Dies lässt sich anschaulich

damit erklären, dass das Wechselsignal $\underline{v}_{\text{GB}}$ für kleine Frequenzen eine konstante Modulation der Clusterladung bewirkt, während die Clusterladung für hohe Frequenzen dem Wechselsignal nicht mehr folgen kann und somit unempfindlich gegenüber $\underline{v}_{\text{GB}}$ wird. Für $f \rightarrow 0$ ist die Modulation der Clusterladung in Phase mit dem Wechselsignal, der Imaginärteil von χ_{nc} ist null. Für steigende Frequenzen tritt zunehmend eine Phasenverschiebung zwischen $\underline{v}_{\text{GB}}$ und $\underline{q}_{\text{nc}}$ auf. Aufgrund der Abnahme des Betrags von χ_{nc} nimmt der Imaginärteil für steigende Frequenzen ab einer bestimmten Frequenz f_p wieder ab, während die Phase von χ_{nc} weiter auf $\pi/2$ steigt. Aus Kausalitätsgründen sind Realteil und Imaginärteil von χ_{nc} über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander korreliert.

Für die Proben nNC1, nNC2 und nNC3 ergeben sich qualitativ vergleichbare Verläufe von $\chi_{\text{nc}}(f)$. Wie zu erwarten, sinken für zunehmende Tunneloxiddicken d_{tox} die Zeitskalen, innerhalb derer die Clusterladung dem Wechselsignal folgen kann. Des weiteren ist der Peak im Imaginärteil von $\chi_{\text{nc}}(f)$ bei Probe nNC3 wesentlich breiter und flacher als bei Probe nNC1. Mögliche Mechanismen, die die Verbreiterung des Peaks bzw. die Verringerung von dessen Höhe erklären könnten, sind weiter unten im Rahmen des Vergleiches zum modellierten Verlauf von $\chi_{\text{nc}}(f)$ diskutiert.

Dass die Zeitskalen, innerhalb derer die Clusterbe- und Entladeprozesse dem Wechselsignal folgen können, mit der Tunneloxiddicke variieren, stellt eine Rechtfertigung für eine der Grundannahmen des Modells dar: der Ladungsträgeraustausch zwischen Cluster und Substrat wird durch die Kommunikation zwischen den quantisierten Clusterzuständen und dem Si-Leitungsband bestimmt, während die Clusterzustände und die eventuell vorhandenen Trapzustände in den Clustern miteinander im Gleichgewicht sind. Wäre ein Detrapping aus Traps in der Ge-NC-Bandlücke in die Clusterzustände der die Entladung dominierende Prozess, würden sich die Spektren von $\chi_{\text{nc}}(f)$ nicht mit zunehmender Tunneloxiddicke zu kleineren Frequenzen verschieben, denn die Zeitskalen des Detrappings sollten unabhängig von d_{tox} sein. Die Größenordnung der Frequenzen, bei denen die Clusterbe- und Entladung dem Wechselsignal noch folgen kann, lässt sich gut anhand der Position f_p des Peaks im Imaginärteil beschreiben. Die entsprechenden Zeitskalen $1/f_p$ liegen bei einigen Sekunden und somit viele Größenordnungen über den Einfangzeiten von Ladungsträger aus den quantisierten Clusterzuständen in die Traps (siehe Anhang B). Auch dieser Vergleich spricht für ein Gleichgewicht zwischen den Clusterzuständen und den Traps während der Messung. Abbildung 4.22 zeigt den gemessenen Temperaturverlauf von $\chi_{\text{nc}}(f)$ für die Probe nNC1 bei $V_{\text{GB0}}=1\text{ V}$. Mit steigender Temperatur verschieben sich die Spektren zu höheren Frequenzen. Des weiteren scheint sich die Verzerrung der Kurven

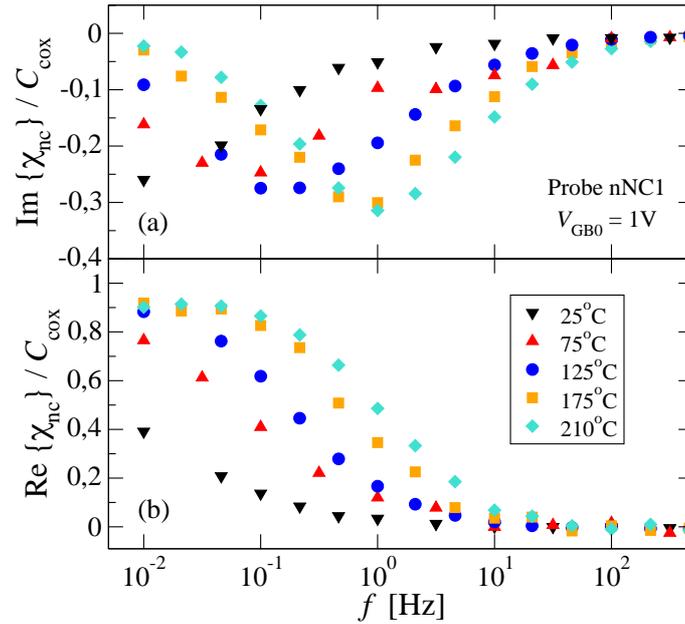


Abbildung 4.22: Temperaturverhalten von χ_{nc}/C_{cox} für Probe nNC1 ($V_{GB0}=1\text{ V}$, $\hat{v}_{GB}=25\text{ mV}$, $V_{DB}=0,1\text{ V}$).

mit steigender Temperatur zu verringern: Der Realteil von χ_{nc} fällt für höhere Werte von T steiler von dem Plateauwert $\text{Re}\{\chi_{nc}(f \rightarrow 0)\}/C_{cox}$ auf null ab, der Peak im Imaginärteil von $\chi_{nc}(f)$ wird für höhere Temperaturen schmaler, und die Peakhöhe nimmt zu.

Vergleich mit dem Modell

Abbildung 4.23 vergleicht gemessene Empfindlichkeit von $\chi_{nc}(f)$ mit dem theoretischen Verlauf von $\chi_{nc}(f)$ entsprechend Gl. (3.36). Die Messungen beziehen sich auf Probe nNC1, 210°C , $V_{GB0}=1\text{ V}$ (siehe auch Abb. 4.21 und Abb. 4.22). Die zur Modellierung benötigten Parameter α , β und g (Tab. 4.8) wurden aus den Messwerten anhand von Gl. (3.37), Gl. (3.40) und Gl. (3.38) bestimmt.

Das prinzipielle berechnete Verhalten von $\chi_{nc}(f)$ stimmt sehr gut mit den Messkurven überein. Der Realteil, dessen Plateauwert $\text{Re}\{\chi_{nc}(f \rightarrow 0)\}/C_{cox}$ zur Bestimmung des Wertes von α verwendet wurde [Gl. (3.37)], fällt entsprechend des Modells steiler auf null ab. Der Peak im gemessenen Imaginärteil von $\chi_{nc}(f)$ ist nicht so hoch wie vom Modell vorhergesagt ($\approx -1/3 \cdot \text{Re}\{\chi_{nc}(f \rightarrow 0)\}$ anstatt $-1/2 \cdot \text{Re}\{\chi_{nc}(f \rightarrow 0)\}$), jedoch breiter als der Peak im theoretischen Verlauf von $\text{Im}\{\chi_{nc}(f)\}$. Die Peakflächen stimmen ungefähr überein. Von besonderem Interesse ist der extrahierte Parameter α , der die Ableitung der Clusterladung Q_{nc} nach dem Quasiferminiveau E_{Fn}^{nc} in den Clustern beschreibt und Aussagen bzgl. der Trapdichte N_t in den Clustern zulässt:

	25 °C	75 °C	125 °C	175 °C	210 °C
V_{FBS} [V]	0,14	0,25	0,33	0,34	0,44
$\text{Re}\{\chi_{\text{nc}}(f \rightarrow 0)\}/C_{\text{cox}}$	0,9 [†]	0,9 [†]	0,905	0,92	0,915
$\text{Im}\{\chi_{\text{nc}}(f_p)\}/C_{\text{cox}}$	-0,25	-0,25	-0,28	-0,3	-0,315
f_p [Hz]	0,01 [†]	0,08	0,15	0,8	1
α_{ges} [As m ⁻² eV ⁻¹]	-1,01·10 ⁻³	-1,51·10 ⁻³	-3,98·10 ⁻³	-1,87·10 ⁻²	-2,68·10 ⁻²
β [As m ⁻² eV ⁻¹]	-8,811·10 ⁻⁵	-1,316·10 ⁻⁴	-3,283·10 ⁻⁴	-1,28·10 ⁻³	-1,957·10 ⁻³
g [S m ⁻²]	6,34·10 ⁻⁶	7,58·10 ⁻⁵	3,56·10 ⁻⁴	7,4·10 ⁻³	1,43·10 ⁻²

Tabelle 4.8: Temperaturabhängigkeit der gemessenen und extrahierten Parameter der Kleinsignalmessungen für Probe nNC1 bei jeweils $V_{\text{GB0}}=1$ V. Die Bestimmung von β erfolgte aus V_{FBS} entsprechend Gl. (3.40), die Bestimmung von α_{ges} erfolgte aus dem gemessenen Wert von $\text{Re}\{\chi_{\text{nc}}(f \rightarrow 0)\}/C_{\text{cox}}$ entsprechend Gl. (3.37), und g wurde aus dem gemessenen Wert von f_p unter Ausnutzung von Gl. (3.38) bestimmt. ([†]extrapoliert, da ausserhalb des Messbereiches.)

	V_{FBS}	α_{ges}	β	g
Probe nNC2	0,508 V	-6,5·10 ⁻² As m ⁻² eV ⁻¹	-5,82·10 ⁻³ As m ⁻² eV ⁻¹	2,4·10 ⁻² S m ⁻²
Probe nNC3	0,576 V	-2,3·10 ⁻² As m ⁻² eV ⁻¹	-1,98·10 ⁻³ As m ⁻² eV ⁻¹	2,16·10 ⁻³ S m ⁻²

Tabelle 4.9: Extrahierte Kleinsignalparameter der Proben nNC2 und nNC3 bei 210°C und $V_{\text{GB0}}=1$ V.

Für sehr hohe Zustandsdichten würden sich sehr hohe Werte von α ergeben, und damit aus einer Grenzwertbetrachtung von $\lim_{\alpha \rightarrow \infty}$ [Gl. (3.37)] ein Plateauwert von $\text{Re}\{\chi_{\text{nc}}(f \rightarrow 0)\}=C_{\text{cox}}$. Dass sich in den Messung jedoch „nur“ ein Plateauwert von $\approx 0,9 \cdot C_{\text{cox}}$ ergab, deutet auf eine hohe, aber endliche Zustandsdichte in den Clustern hin.

Die Verzerrung der Messkurve gegenüber dem theoretischen Verlauf von $\text{Re}\{\chi_{\text{nc}}(f)\}$ erinnert stark an das Frequenzverhalten des Leitwertes $G_p(\omega)/\omega$ bei der Charakterisierung von Si/SiO₂-Grenzflächenzuständen mit der Götzberger-Methode [131]. Auch hier sind die experimentell beobachteten Peaks deutlich kleiner und breiter als von der Theorie vorhergesagt. Hierfür gab es zunächst zwei konkurrierende Erklärungsansätze: einerseits laterale Fluktuationen des Oberflächenpotentials, andererseits Fluktuationen in der Entfernung der Traps von der Si/SiO₂-Grenzfläche [130]. Heute besteht weitestgehender Konsens darüber, dass die lateralen Fluktuationen des Oberflächenpotentials in diesem System den dominierenden Beitrag liefern [131].

Auch die Verzerrung der $\chi_{\text{nc}}(f)$ -Kurven kann durch laterale Fluktuationen des Oberflächenpotentials ψ_s^0 erklärt werden, die in unseren Proben schon mit der Götzberger-Methode nachgewiesen wurden (siehe Abschnitt 4.2.2). Die Fluktuationen von ψ_s^0

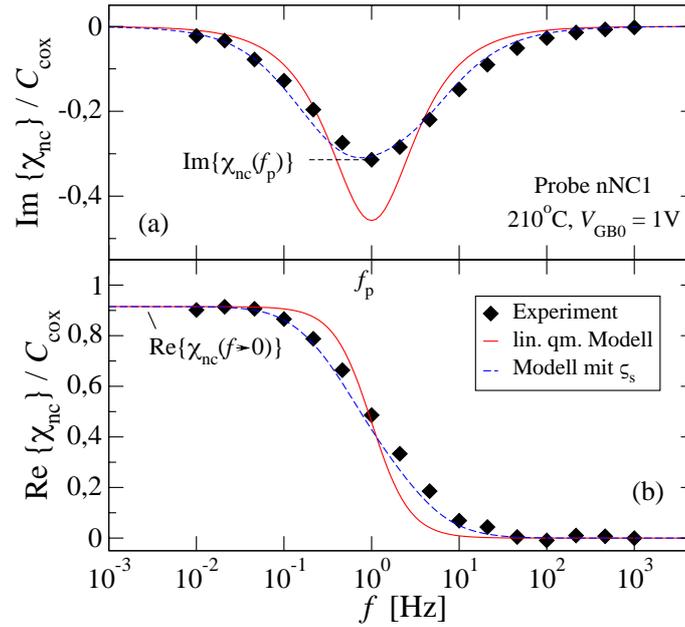


Abbildung 4.23: Vergleich der gemessenen und simulierten Frequenzabhängigkeit von χ_{nc}/C_{cox} für die Probe nNC1 (210 °C, $V_{GB0}=1$ V, $\hat{v}_{GB}=25$ mV, $V_{DB}=0,1$ V). Die Symbole stellen die gemessenen Werte dar, die Linien den Verlauf von χ_{nc}/C_{cox} entsprechend des linearisierten quantenmechanischen Modells [Gl. (3.36)] mit den extrahierten Parameterwerten für α , β und g (siehe Text). Die Modellrechnungen wurden für ein konstantes Oberflächenpotential ψ_s^0 (rote Linie) und unter Berücksichtigung einer Fluktuation des Oberflächenpotentials mit $\varsigma_s=0,14\cdot\psi_s^0$ (blaue unterbrochene Linie) durchgeführt.

implizieren eine Fluktuation des Parameters β [Gl. (3.40)], und damit auch eine Fluktuation des Parameters α [Gl. (3.37)]. Unter der Annahme einer normalverteilten Fluktuation von ψ_s^0 ergibt sich im Mittel

$$\langle \chi_{nc}(f) \rangle_{\psi_s^0} = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{nc}(\alpha(\beta(\psi_s^0)), \beta(\psi_s^0)) \frac{1}{\sqrt{2\pi\varsigma_s^2}} \exp\left(-\frac{(\psi_s^0 - \bar{\psi}_s^0)^2}{2\varsigma_s^2}\right) d\psi_s^0. \quad (4.13)$$

Hierbei ist $\bar{\psi}_s^0$ der anhand von Gl. (D.8) und Gl. (D.5) bestimmte Mittelwert des Oberflächenpotentials im stationären Zustand, und ς_s die Standardabweichung der Fluktuationen von ψ_s^0 .

In Abb. 4.23 ist der theoretische Verlauf von $\chi_{nc}(f)$ entsprechend Gl. (4.13) unter Annahme $\varsigma_s=0,14\cdot\bar{\psi}_s^0=0,06$ V dargestellt. Der entsprechende Wert der normierten Standardabweichung $q\varsigma_s/k_B T$ von 1,33 ist vergleichbar mit den aus der Conductance-methode extrahierten Werten [Tab. (4.7)]. Sowohl im Realteil, als auch im Imaginärteil

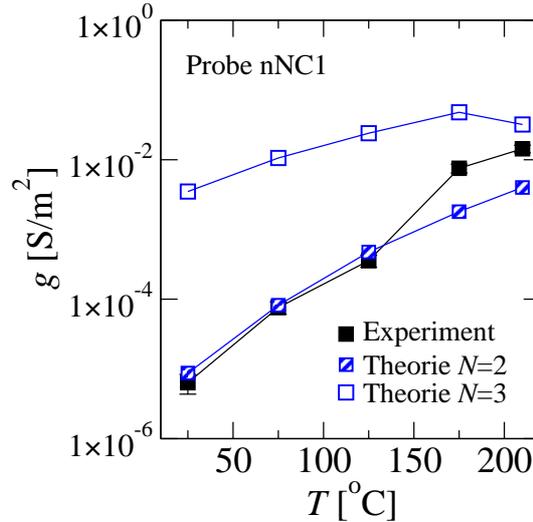


Abbildung 4.24: Vergleich der experimentellen und der theoretischen Werte des Kleinsignalleitwertes g für verschiedene Temperaturen (Probe nNC1, $V_{GB0}=1$ V). Die dreidimensionalen quantenmechanische Berechnungen von g wurden von Prof. J. de Sousa entsprechend Gl. (3.23) unter der Annahme von $N=2$ bzw. $N=3$ Elektronen pro Cluster durchgeführt.

ergibt sich unter Berücksichtigung der lateralen Fluktuationen des Oberflächenpotentials eine nahezu exakte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Allerdings erklärt eine ausschließliche Betrachtung der lateralen Oberflächenpotentialfluktuationen nicht die Zunahme der Peakbreite mit zunehmender Tunneloxiddicke (Abb. 4.21). Möglicherweise wird dieser Effekt von einer Fluktuation in den Tunneldistanzen hervorgerufen, die durch die Größenverteilung der Cluster impliziert wird [96]. Da die Transmissionswahrscheinlichkeit durch die Barriere näherungsweise exponentiell mit steigender Tunneloxiddicke abnimmt [137], sollten sich diese Fluktuationen bei höheren mittleren Tunneloxiddicken (z.B. Probe nNC3 im Vergleich zu Probe nNC1) stärker auswirken. Somit scheint die Verzerrung des Verlaufes von $\chi_{nc}(f)$ durch eine Überlagerung aus lateralen Oberflächenpotentialfluktuationen und Fluktuationen in den Tunneldistanzen verursacht zu werden.

Tabelle 4.8 listet alle Parameter auf, die aus den temperaturabhängigen Messungen an Probe nNC1 extrahiert wurden. Die extrahierten Werte von α sind mit dem Index $_{ges}$ versehen, da sie weiter unten entsprechend Gl. (3.32) in den Beitrag der Clusterzustände und den Beitrag der Traps zerlegt werden. Die Proben nNC2 und nNC3 wurden bei Raumtemperatur und bei 210°C untersucht, wobei bei 25°C nur ein kleiner Teil des Spektrums im Messbereich lag (ähnlich zu Probe nNC1, siehe Abb. 4.22). Die extrahierten Parameter der aussagekräftigeren Messungen bei 210°C sind in Tab. 4.9 aufgelistet.

Abbildung 4.24 vergleicht die aus den experimentellen Spektren extrahierten Werte des Kleinsignalleitwertes g mit den Berechnungen entsprechend Gl. (3.23), die von Prof. J. de Sousa im Rahmen seines dreidimensionalen quantenmechanischen Modells durchgeführt wurden. Die theoretischen Werte von g hängen stark von der angenommenen Zahl der im stationären Zustand pro Cluster gespeicherten Elektronen ab. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht für $N=2$, während für $N=3$ die Werte nur teilweise übereinstimmen. Andererseits entsprechen, im Rahmen der Flächenladungsnäherung, die gemessenen V_{FBS} -Werte für $V_{\text{GB0}}=1$ V eher 3 denn 2 Elektronen pro Cluster (Abb. 4.20). Die wahrscheinlichste Ursache für diese Unstimmigkeit ist die begrenzte Genauigkeit der Flächenladungsnäherung. Des Weiteren ist auch die Genauigkeit der quantenmechanischen Berechnungen begrenzt, da dort eine Vielzahl nicht exakt bekannter Parameter eingehen. Nichtsdestotrotz ist die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte von g , insbesondere die korrekte Vorhersage der Temperaturabhängigkeit, gut genug, um die Annahme (ii) des Kleinsignalmodells als gerechtfertigt anzusehen: Tatsächlich scheinen die Be- und Entladeprozesse durch Übergänge zwischen den quantisierten Clusterzuständen und Zuständen im Inversionskanal dominiert zu sein, während direkte Übergänge zwischen den Ge-NC/SiO₂-Grenzflächenzuständen und dem Leitungsband des Si-Substrates nur einen vernachlässigbar geringen Beitrag liefern. Die nahezu exponentielle Temperaturabhängigkeit von g ist eine intrinsische Eigenschaft dieses Parameters. In Gl. (3.23) wird sie impliziert durch den Faktor

$$\left. \frac{\partial f(E_n, E_{\text{Fn}})}{\partial E_{\text{Fn}}} \right|_{E_{\text{Fn}}^{\text{nc},0}} = \frac{\exp\left(\frac{E_n - E_{\text{Fn}}^{\text{nc},0}}{k_{\text{B}} T}\right)}{k_{\text{B}} T \left[1 + \exp\left(\frac{E_n - E_{\text{Fn}}^{\text{nc},0}}{k_{\text{B}} T}\right)\right]^2} \approx \frac{1}{k_{\text{B}} T} \exp\left(-\frac{E_n - E_{\text{Fn}}^{\text{nc},0}}{k_{\text{B}} T}\right). \quad (4.14)$$

Die Übergangsmatrixelemente $M_{m,n}$, die Energieeigenwerte $E_{m,(n)}$ und die Eigenfunktionen $\psi_{m(n)}$, die ebenfalls in Gl. (3.23) eingehen, sollten nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Abbildung 4.25 vergleicht die aus den Messungen extrahierten Gesamtwerte von $\alpha \equiv \alpha_{\text{ges}}$ mit den berechneten Beiträgen α_{nc} der quantisierten Clusterzustände für verschiedene Temperaturen. Gezeigt sind die theoretischen Werte entsprechend zweier unterschiedlicher Ansätze: zum einen der Abschätzung auf Basis des Modells des endlich tiefen Potentialtopfes, kombiniert mit der Berechnung des eindimensionalen Banddiagrammes im Rahmen der Boltzmann- und der Flächenladungsnäherung (Abschnitt 3.2.1), zum anderen den dreidimensionalen quantenmechanischen Simulatio-

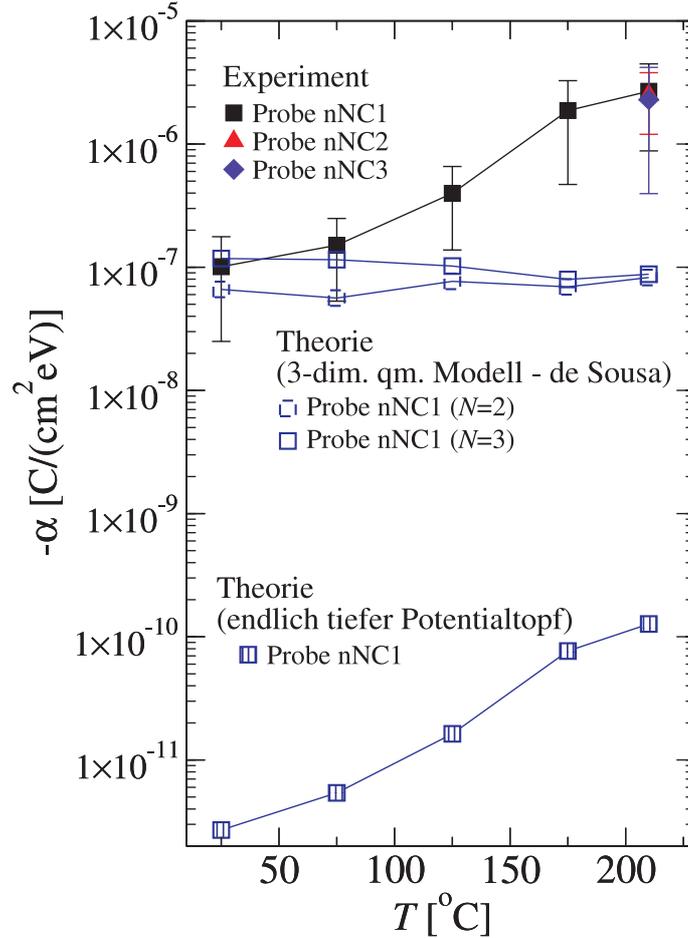


Abbildung 4.25: Vergleich der aus den experimentellen Daten entsprechend Gl. (3.37) extrahierten Werte $\alpha \equiv \alpha_{\text{ges}}$ (gefüllte Symbole) mit den theoretischen Werten für α_{nc} unter ausschließlicher Betrachtung der quantisierten Zustände im Leitungsband der Ge-NC (offene Symbole). Die Fehlerbalken der experimentellen Werte entsprechen der Annahme einer relativen Abweichung von 5% bzgl. des Wertes von $\text{Re}\{\chi_{\text{nc}}(f \rightarrow 0)\}$ und von 1% bzgl. des ermittelten Wertes von ψ_s^0 . Die theoretischen Werte entsprechen zwei verschiedenen Ansätzen: zum einen der Abschätzung auf Basis des Modells des endlich tiefen Potentialtopfes, kombiniert mit der Berechnung des Banddiagrammes im Rahmen der Boltzmann- und der Flächenladungsnäherung (Abschnitt 3.2.1), zum anderen den dreidimensionalen quantenmechanischen Simulationen von Prof. J. de Sousa.

nen von Prof. J. de Sousa. Diese zwei Ansätze liefern um viele Größenordnungen voneinander verschiedene Werte für α_{nc} . Mögliche Gründe für diese Unterschiede sind:

- Im Rahmen der eigenen Berechnung von α_{nc} (Abschnitt 3.2.1) wurde das Banddiagramm eindimensional im Rahmen der Boltzmann-Näherung berechnet, und die Lage des Quasiferminiveaus $E_{F_n}^{\text{nc},0}$ relativ zu den quantisierten Clusterzuständen

ergab sich aus der Extrapolation des Quasiferminivivaus des Substrates in das Tunneloxid bzw. in den Cluster hinein. Quantisierungseffekte im Inversionskanal des Si wurden vernachlässigt. Dadurch ergab sich möglicherweise ein viel höherer Abstand von $E_{F_n}^{\text{nc},0}$ zu den quantisierten Clusterzuständen als im realen System vorhanden. Die exponentielle Anhängigkeit von α_{nc} von $E_{F_n}^{\text{nc},0}$ würde den um Größenordnungen kleineren Wert von α_{nc} entsprechend der eigenen Berechnung erklären.

- Im Rahmen der eigenen Berechnung wurde der Spannungsabfall über dem Cluster vernachlässigt. Auch diese Vereinfachung führt zu einem im Mittel zu großen Abstand von $E_{F_n}^{\text{nc},0}$ zu den quantisierten Clusterzuständen und somit zu einem zu kleinen Wert von α_{nc} .
- In den eigenen Berechnungen wurde die Größenverteilung der Cluster berücksichtigt, während sich die Berechnungen von Prof. J. de Sousa auf einen Cluster mit dem mittleren Radius $\langle r_{\text{nc}} \rangle$ beziehen.

Zusammenfassend betrachtet sind die dreidimensionalen quantenmechanischen Berechnungen von Prof. J. de Sousa wahrscheinlich wesentlich genauer als die eigenen Abschätzungen. Daher soll im folgenden der Vergleich zwischen den experimentellen Werten von $\alpha \equiv \alpha_{\text{ges}}$ und den berechneten Beitrag α_{nc} der quantisierten Clusterzustände anhand der Werte von Prof. J. de Sousa diskutiert werden. Die eigenen Ergebnisse des Modells des endlich tiefen Potentialtopfes widersprechen jedoch nicht der weiter unten getroffenen Hauptaussage: α_{nc} ist, zumindest für höhere Temperaturen, um Größenordnungen kleiner als α_{ges} , was auf einen dominanten Beitrag der Ge-NC/SiO₂-Grenzflächenzustände zu α_{ges} hinweist.

In Abb. 4.25 ist zu erkennen, dass die theoretischen Werte von α_{nc} unter der Annahme von $N=2$ Elektronen pro Cluster nicht stark von den Werten für $N=3$ abweichen. Für 25 °C stimmen die theoretischen Werte für α_{nc} sehr gut mit den experimentell bestimmten Gesamtwerten von α_{ges} überein. Jedoch zeigen α_{ges} und α_{nc} ein komplett unterschiedliches Temperaturverhalten: Während α_{ges} mit steigender Temperatur stark ansteigt, sinkt α_{nc} leicht mit zunehmender Temperatur. Bei der höchsten Messtemperatur von 210 °C ist α_{nc} um zwei Größenordnungen geringer als α_{ges} . Dieses Ergebnis wurde sowohl für Probe nNC1, als auch für die Proben nNC1 und nNC3 erhalten. Eine plausible Interpretation dieser Beobachtung ist folgende: Bei Raumtemperatur scheint Annahme (iii) nicht gültig zu sein. Die Zeitskalen des Elektroneneinfangs aus den quantisierten Clusterzuständen im Leitungsband des Clusters in die Traps an

der Ge-NC-Grenzfläche bzw. die Zeitskalen für den reversen Prozess (Elektronenemission) scheinen vergleichbar oder sogar größer zu sein wie die Zeitskalen für die Tunnelprozesse zwischen den quantisierten Clusterzuständen und den Zuständen im Inversionskanal. Die Ge-NC-Grenzflächenzustände sind somit nicht im Gleichgewicht mit den quantisierten Clusterzuständen. Das externe Wechselfeld bewirkt in diesem Fall fast ausschließlich eine Umladung der quantisierten Clusterzustände, während die Besetzung der Ge-NC-Grenzflächenzustände kaum moduliert wird. Daher entspricht bei Raumtemperatur α_{nc} dem gemessenen Gesamtwert α_{ges} . Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Lage des extrapolierten Quasiferminiveaus zu tieferen Energien innerhalb der Bandlücke im Ge-NC. Da α_{nc} stark von $E_{F_n}^{\text{nc},0}$ abhängt, sinkt der berechnete Beitrag der quantisierten Clusterzustände mit steigender Temperatur. Im realen System wird dieser Effekt anscheinend überkompensiert durch einen mit T ansteigenden Beitrag der Ge-NC-Grenzflächenzustände zu α_{ges} , der aus der Verringerung der Zeitskalen des Elektroneneinfangs (der Elektronenemission) resultiert.

Diese Interpretation steht im scheinbaren Widerspruch zu der Beobachtung, dass bei Photolumineszenzmessung keinerlei strahlende Rekombination in den Clustern nachgewiesen werden konnte (Anhang B). Die Interpretation dieses Resultats, nichtstrahlende Shockley-Read-Hall Rekombination über die Ge-NC-Grenzflächenzustände oder Trapzustände innerhalb des Clusters würden die Rekombination dominieren, erfordert einen Elektronen(Löcher)einfang auf kürzeren Zeitskalen als die Lebensdauer für strahlende Rekombination. Letztere liegen zwischen 10^{-3} s und 10^{-2} s [184]. Möglicherweise lässt sich dieser scheinbare Widerspruch mit der energetischen Verteilung der Traps innerhalb der Bandlücke der Ge-NC erklären. Während bei den Kleinsignalmessungen energetisch sehr tief in der Bandlücke liegende Zustände mit langen Elektroeneinfangs (Emissions)-zeiten umgeladen werden, wäre der schneller Einfang in flache Traps nahe der Leitungsbandkante des Clusters ausreichend, um eine strahlende Rekombination während den PL-Messungen zu unterdrücken.

Um nun die gesuchte projizierte Dichte N_t der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche bzw. der Traps innerhalb des Ge-NC-Volumes abzuschätzen, wurden α_{ges} und α_{nc} bei 210 °C ausgewertet. Für diese höchste Messtemperatur innerhalb des untersuchten Bereiches sollten die Trapzustände einen maximalen Beitrag zu α_{ges} liefern. Aus

$$N_t(E_{F_n}^{\text{nc},0}) \simeq -\frac{\alpha_{\text{ges}} - \alpha_{\text{nc}}}{q} \quad (4.15)$$

ergibt sich ein Wert von $N_t=1.7 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ an der Stelle $E_{F_n}^{\text{nc},0}$. Aufgrund der Flächenladungsnäherung entspricht dieser Wert einer Projektion aller Zustände in eine

Ebene parallel zur Si/SiO₂-Grenzfläche. Geht man davon aus, dass sich der überwiegende Teil der Trapzustände an der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche befindet (Vernachlässigung der Traps im Volumen des Clusters), ergibt die Rückrechnung auf die reale Ge-NC/SiO₂-Grenzflächenzustandsdichte einen Wert von $\tilde{N}_t = 2.8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

Zusammenfassend ergaben die Kleinsignalmessungen, in Kombination mit der Modellierung, eine hohe Dichte $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ an Trapzuständen innerhalb der Bandlücke der Ge-NC. Es sollte angemerkt werden, dass diese Trapdichten an Proben gemessen wurden, die als letzten Herstellungsschritt einer Formiergastemperung unterzogen wurden. Offensichtlich wurden dabei die Trapzustände dabei nicht (vollständig) mit Wasserstoff passiviert. Die Trapdichten innerhalb des Volumens der Ge-Nanocluster bzw. an der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche sind großer Bedeutung für alle möglichen Anwendungsfelder der in SiO₂ eingebetteten Ge-Nanocluster. Während eine hohe Trapdichte für Speicheranwendungen durchaus vorteilhaft sein kann [97], ist sie sehr unvorteilhaft für mögliche optoelektronische bzw. photovoltaische Applikationen. Der Grund hierfür sind effiziente nichtstrahlende Rekombinationsprozesse über diese Traps, wie sie indirekt auch in Photolumineszenzmessungen an unseren Proben nachgewiesen wurden (siehe Anhang B).

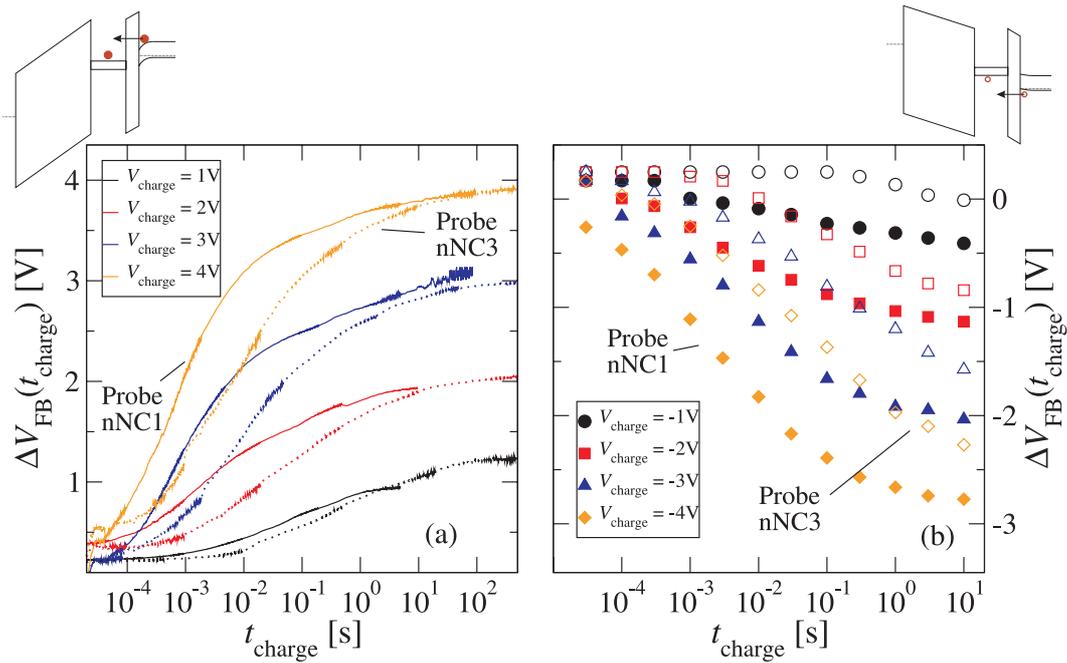


Abbildung 4.26: (a) Zeitlicher Verlauf der Änderung der Flachbandspannung $\Delta V_{\text{FB}}(t) = V_{\text{FB}}(t) - \phi_{\text{ms}}$ für die Proben nNC1 (durchgezogene Linien) und nNC3 (unterbrochene Linien) [179] für verschiedene Werte $V_{\text{GB}} \equiv V_{\text{charge}}$ während der Beladung der Nanocluster mit Elektronen aus Inversion. (b) Zeitlicher Verlauf der Flachbandspannungsverschiebung $\Delta V_{\text{FB}}(t)$ für die Proben nNC1 (gefüllte Symbole) und nNC3 (offene Symbole) [179] für verschiedene V_{charge} während der Beladung der Nanocluster mit Löchern aus Anreicherung.

4.2.5. Vergleich der Be- und Entladecharakteristiken von Elektronen und Löchern

Die bisher dargelegten Untersuchungsergebnisse zu den Abweichungen des realen Ge-NC:SiO₂/Si-Systems vom idealen System waren, bzgl. den zu erwartenden Speichereigenschaften im Bereich des direkten Tunnels, sehr vielversprechend: Zwar sind die Trapdichten im Tunneloxid und an der Si/SiO₂-Grenzfläche in den Nanoclusterproben gegenüber Referenzproben ohne Ge-NC erhöht, aber diese Erhöhung um ca. eine Größenordnung ist zu gering für einen signifikanten Beitrag dieser Traps zu den Be- und Entladungsprozessen. Es existiert in den Clustern bzw. an der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche zwar eine hohe Dichte an Zuständen innerhalb der Ge-NC-Bandlücke, aber diese sollte sich positiv auf die Speichereigenschaften auswirken. Zum einen können mehr Ladungsträger pro Cluster gespeichert werden, zum anderen verspricht die Speicherung in diesen energetisch tieferliegenden Zuständen längere Speicherzeiten. Ausgehend von diesen Erwartungen wurden, als Schwerpunkt der elektrischen

Charakterisierung im Rahmen dieser Arbeit, die Elektronen- und Löcherspeichereigenschaften der Ge-NC zeitaufgelöst untersucht.

Abbildung 4.26(a) zeigt die transiente Änderung der Flachbandspannung $\Delta V_{\text{FB}}(t) = V_{\text{FB}}(t) - \phi_{\text{ms}}$ gegenüber dem Fall von unbeladenen Clustern für Probe nNC1 und Probe nNC3 [179] während der Beladung der Nanocluster mit Elektronen aus einer Inversionsschicht für verschiedene Beladespannungen $V_{\text{GB}} \equiv V_{\text{charge}}$. Abbildung 4.26(b) zeigt $\Delta V_{\text{FB}}(t)$ für Probe nNC1 und Probe nNC3 [179] während der Beladung der Nanocluster mit Löchern aus einer Anreicherungsschicht für verschiedene V_{charge} . Diese Charakteristiken wurden mit der in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Grosssignal-Messmethode bestimmt. Die wichtigsten Eigenschaften der Charakteristiken sind:

- Floating-Gate-ähnliches Verhalten der Nanocluster: die maximale in den Nanoclustern speicherbare Ladungsmenge, die proportional zur maximalen Flachbandspannungsverschiebung ΔV_{FB} für lange Beladezeiten ist [Gl. (2.2)], lässt sich linear durch die Erhöhung der Beladespannung V_{charge} vergrößern.
- Starker Einfluss der Tunneloxiddicke d_{tox} auf die Zeitskalen der Beladeprozesse.
- Beladung der Nanocluster schon für betragsmäßig geringe Beladespannungen V_{charge} .
- Starker Einfluss der Beladespannung V_{charge} auf die Zeitskala des Beladungsprozesses: umso höher $|V_{\text{charge}}|$, desto schneller kann eine bestimmte Ladungsmenge auf die Cluster transferiert werden.
- Ähnliche Zeitskalen der Beladungsprozesse für Elektronen und Löcher.

Sowohl die Zeitskalen der Beladeprozesse, als auch die Größenordnung der Flachbandspannungsverschiebungen sind vergleichbar mit den experimentellen Ergebnissen anderer Gruppen [93, 96, 78]. Auch in diesen Arbeiten wurde eine Sättigung der Flachbandspannungsverschiebung für große Beladezeiten beobachtet. Diese wurde jedoch von Kanoun *et al.* [94] und Beyer *et al.* [100] mit der Kompensation des externen Feldes durch das Feld der Clusterladung (im Tunneloxid) erklärt. Diese Erklärung impliziert, dass sich das Substrat nach langen Beladezeiten im Flachbandfall befindet, und widerspricht somit den in Abb. 4.27 dargestellten Ergebnissen. Das Erreichen eines stationären Zustandes, in dem sich die Clusterladung nicht mehr ändert und die Flachbandspannung somit konstant bleibt, ist vielmehr mit der Angleichung der Quasiferminiveaus der Cluster und des Substrates korreliert. Sobald dieser Zustand erreicht ist, ist der Tunnelstrom vom Substrat in die Cluster entgegengesetzt gleich groß

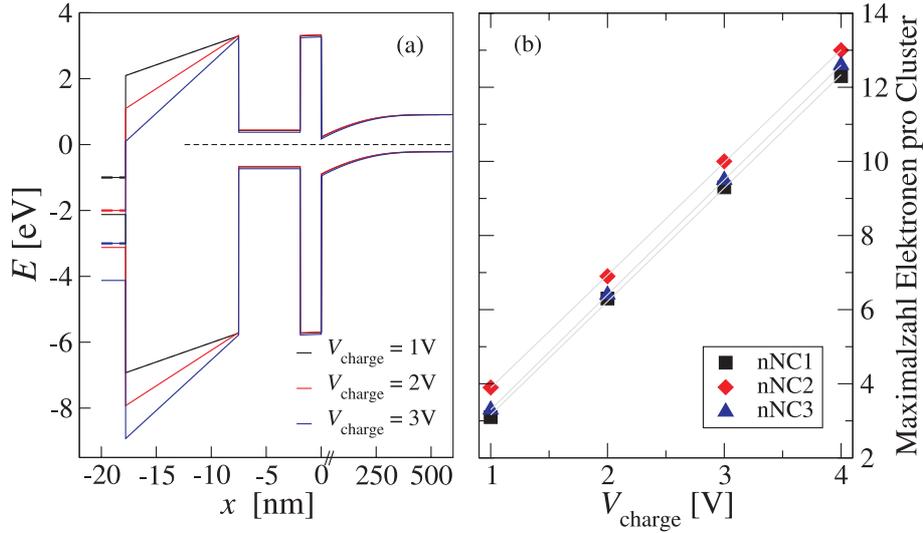


Abbildung 4.27: Sättigungsverhalten (Elektronenbeladung): (a) Anhand von Gl. (D.5) und Gl. (D.3) berechnetes Banddiagramm für die Probe nNC1 während der Elektronenbeladung aus Inversion für verschiedene V_{charge} (stationärer Zustand nach langen Beladungszeiten). Der Spannungsabfall über dem Nanocluster wurde vernachlässigt, das Quantenconfinement für $\langle r_{\text{nc}} \rangle = 2,8$ nm entsprechend Niquet *et al.* [52] berücksichtigt. Die Skala der x -Achse ist für $x \geq 0$ vergrößert (Faktor 50). (b) Maximale Anzahl der bei einer festen Gatespannung V_{charge} in den Clustern speicherbaren Elektronen, abgeschätzt aus dem jeweiligen Sättigungswert der Flachbandspannungsverschiebung für große Beladungszeiten [Abb. 4.26(a)] entsprechend Gleichung (2.2).

wie der Tunnelstrom aus den Clustern in das Substrat. Im Falle der Elektronenbeladung befindet sich bei unseren Proben das Substrat in diesen stationären Zustand in schwacher Inversion [Abb. 4.27(a)], im Falle der Löcherbeladung variiert der Zustand des Substrates in Sättigung leicht von Anreicherung zu Verarmung [Abb. 4.28(a)]. In beiden Fällen existiert somit ein elektrisches Feld im Tunneloxid. Andernfalls wäre auch nicht zu verstehen, warum die Flachbandspannung V_{FB0} im thermischen Gleichgewicht von null abweicht.

Auffällig ist die hohe Anzahl an Ladungsträgern pro Cluster, die sich aus der Flächenladungsnäherung [Gl. (2.2)] für lange Beladungszeiten ergibt. Abbildung 4.27(b) zeigt, dass z.B. für $V_{\text{charge}} = 4\text{ V} \approx 12$ Elektronen pro Cluster gespeichert werden können, unabhängig von der Tunneloxidstärke. Dies ist ein starker Widerspruch zu der Abschätzung von Tiwari *et al.* [26], der aufgrund von Coulombblockadeeffekten eine Selbstlimitierung der Clusterladung bei nur einem Elektron pro Cluster erwartete. Abbildung 4.27(a) zeigt die berechneten Banddiagramme der Probe nNC1 für die experimentell bestimmten Werte der Sättigungsflachbandspannungen für lange

Beladezeiten der Elektronenbeladung. Es fällt auf, dass das extrapolierte Quasiferminiveau des Substrates tief in der Bandlücke des Ge-Clusters liegt. Bei dieser Position von $E_{F_n}^{\text{nc},0}$ und der in Abschnitt 3.2 abgeschätzten Zustandsdichte im Leitungsband des Ge-Clusters N_{nc} ist die hohe gemessene stationäre Clusterladung Q_{nc}^0 nicht zu erklären, da

$$\left| q \int_{E_C^{\text{Ge-NC}}}^{\infty} N_{\text{nc}}(E) f(E, E_{F_n}^{\text{nc},0}) dE \right| \ll |Q_{\text{nc}}^0|. \quad (4.16)$$

Der Widerspruch bzgl. der experimentell bestimmten Anzahl der Elektronen pro Cluster und der aus der Lage des Fermi-niveaus berechneten Elektronenzahl deutet darauf hin, dass ein großer Teil der Elektronen nicht im Leitungsband der Cluster, sondern in energetisch tiefer liegenden Zuständen in der Bandlücke der Ge-NC gespeichert werden, die in Gl. (4.16) nicht berücksichtigt sind. Die Dichte dieser Zustände in der Bandlücke der Ge-Cluster ist anscheinend sehr hoch, da das Fermi-niveau im stationären Zustand für verschiedene Clusterladungen seine Position innerhalb der Ge-NC-Bandlücke kaum ändert (Fermi-level-Pinning in den Nanoclustern [180]). Eine hohe Zustandsdichte in der Ge-NC-Bandlücke, vermutlich aufgrund der Existenz von Grenzflächenzuständen zwischen Cluster und Matrix, ist konsistent mit den Ergebnissen verschiedener, unabhängiger Untersuchungen unseren Proben, insbesondere mit der Untersuchung des elektrischen Kleinsignalverhaltens (siehe Abschnitt 4.2.4). Für die maximale Zahl in den Clustern speicherbaren Löchern ergeben sich ebenfalls hohe Werte (Abb. 4.28). Allerdings variiert die Position des Quasiferminiveaus innerhalb des Clusters stärker als bei der Elektronenbeladung [Abb. 4.28(a)]. Für alle Beladespannungen liegt $E_{F_n}^{\text{nc},0}$ anscheinend unterhalb der Valenzbandkante der Ge-Nanocluster. Dieses schwächer ausgeprägte Fermi-level-pinning im Fall der Löcherbeladung deutet darauf hin, dass der Neutralitätspunkt der Ge-NC/SiO₂-Grenzflächenzustände nahe der Ge-NC-Valenzbandkante liegt, d.h. dass in diesen Grenzflächenzuständen nur wenige positive Ladungsträger gespeichert werden können.

Ein weiteres, hier nicht dargestelltes experimentelles Ergebnis war die Beobachtung einer Sättigung der maximalen Flachbandspannungsverschiebung $\Delta V_{\text{FB}}(V_{\text{charge}})$ für größere Beladespannungen $|V_{\text{charge}}| > 4 \text{ V}$. Dieser Effekt wurde von Kanoun *et al.* [94] als Coulombblockadeeffekt interpretiert. Diese Interpretation erscheint aber aufgrund der hohen Zahl an Ladungsträgern in den Cluster wenig plausibel. Viel wahrscheinlicher ist das Auftreten von Fowler-Nordheim-basierten Elektronentunnelströmen für $|V_{\text{charge}}| > 4 \text{ V}$. Wie in Abb. 4.27(a) zu erkennen, schneidet das (nach links extrapolierte) Quasiferminiveau E_{F_n} die Leitungsbandkante im SiO₂-Deckoxid für $V_{\text{charge}} >$

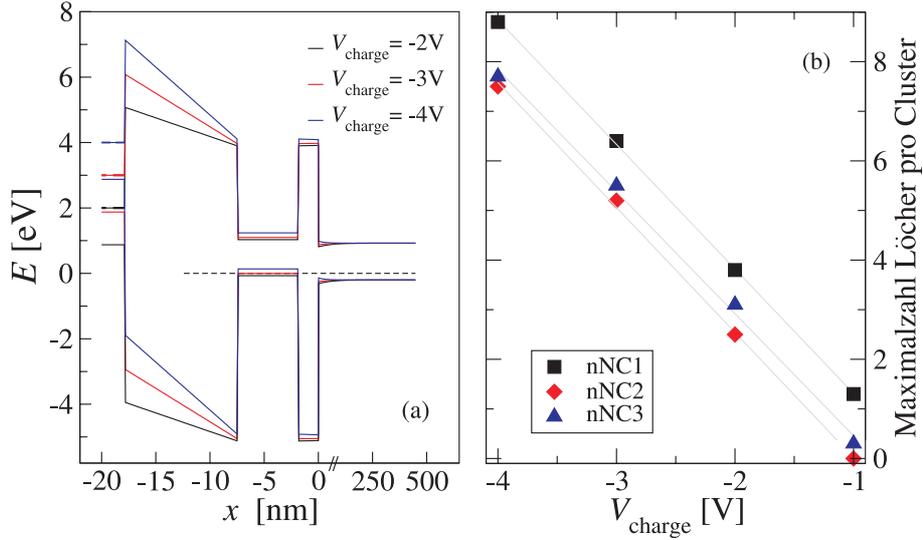


Abbildung 4.28: Sättigungsverhalten (Löcherbeladung): (a) Anhand von Gl. (D.5) und Gl. (D.3) berechnetes Banddiagramm für die Probe nNC1 während der Löcherbeladung aus Anreicherung für verschiedene V_{charge} (stationärer Zustand nach langen Beladungszeiten). Der Spannungsabfall über dem Nanocluster wurde vernachlässigt, das Quantenconfinement für $\langle r_{\text{nc}} \rangle = 2,8$ nm entsprechend Niquet *et al.* [52] berücksichtigt. Die Skala der x -Achse ist für $x \geq 0$ vergrößert (Faktor 50). (b) Maximale Anzahl der bei einer festen Gatespannung V_{charge} in den Clustern speicherbaren Löchern, abgeschätzt aus dem jeweiligen Sättigungswert der Flachbandspannungsverschiebung für große Beladungszeiten [Abb. 4.26(b)] entsprechend Gleichung (2.2).

4 V. Daher können Elektronen von den Clustern mittels FN-Tunneln in die Gatelektrode gelangen. Die stationäre Clusterladung ergibt sich dann nicht mehr aus der Angleichung der Quasiferminiveaus zwischen Cluster und Substrat, sondern aus einem Gleichgewicht zwischen dem direkten Elektronen-Tunnelstrom aus dem Substrat in die Cluster und dem FN-Tunnelstrom aus den Clustern in die Gatelektrode. Ein analoger Effekt tritt bei der Löcherbeladung auf. Wie in Abb. 4.28(a) zu erkennen, schneidet das (nach rechts extrapolierte) Quasiferminiveau der Gatelektrode die Leitungsbandkante im SiO_2 -Deckoxid für $V_{\text{charge}} < -4$ V. Somit können Elektronen aus der Gatelektrode in die Cluster tunneln und dort die vom Substrat her kommenden Löcher teilweise kompensieren. Für die Interpretation der Sättigung von $\Delta V_{\text{FB}}(V_{\text{charge}})$ als ein auf Fowler-Nordheim-Tunneln basierender Effekt spricht auch, dass die Bauelemente für $|V_{\text{charge}}| > 4$ V sehr schnell degradierten. Nach diesen Messungen wiesen die Proben auch für sehr kleine Gatespannungen $\ll 4$ V hohe Leckströme zwischen dem Substrat und der Gatelektrode auf.

	Probe nNC1	Probe nNC2	Probe nNC3
Elektronenschreibzeit ($V_{\text{charge}}=4\text{ V}$)	190 μs	300 μs	750 μs
Löcherschreibzeit ($V_{\text{charge}}=-4\text{ V}$)	50 μs	1 ms	1,1 ms

Tabelle 4.10: Phänomenologische Schreibzeiten, innerhalb derer sich der Betrag der Flachbandspannung um 0,6 V gegenüber dem Gleichgewichtswert ändert.

Ein für die Anwendung wichtiger Aspekt ist die Schreibzeit. Diese phänomenologische Größe beschreibt die Zeit, nach der die Cluster mit einer ausreichenden Menge an Ladungsträgern beladen sind. Der Begriff „ausreichend“ ist dabei schaltungstechnisch vorgegeben, da zur späteren Detektion des Speicherzustandes eine gewisse Mindestflachbandspannungsverschiebung erreicht werden muss. Für den von Tiwari *et al.* [26] geprägten Mindestwert von $\Delta V_{\text{FB}} \geq 0,6\text{ V}$ ergeben sich die in Tab. 4.10 aufgelisteten Werte. Diese sind, gemessen an den Anforderungen der *ITRS* [16] von Schreibzeiten $< 1\ \mu\text{s}$, viel zu groß.

Schreibzeiten in dieser Größenordnung sind jedoch kein spezielles, schlechtes Merkmal unserer Proben, sondern vielmehr eine intrinsische Eigenschaft der auf direktem Tunneln basierenden Beladung. Dies wird in Abb. 4.29 verdeutlicht, in der die experimentell bestimmte Elektronenbeladeparakteristik mit den Berechnungen von Prof. J. de Sousa auf Basis seines kinetischen quantenmechanischen Modells (Abschnitt 3.1.2) verglichen ist. Den Simulationen lagen die in Tab. 4.6 aufgelisteten Probenparameter für Probe nNC1 zugrunde. In diesen Rechnungen wurde der Inversionskanal klassisch beschrieben (keine Quantisierungseffekte). Es sollte angemerkt werden, dass die Simulationen von einem idealen Ge-NC:SiO₂/Si-System ausgehen, in dem es keine Trappzustände in/auf den Clustern bzw. im Tunneloxid und an der Si/SiO₂-Grenzfläche gibt. In Abb. 4.29 erkennt man zumindest eine qualitative Übereinstimmung der gemessenen und simulierten Elektronenbeladeparakteristik. Die Messungen ergeben jeweils höhere Werte für die bei einer bestimmten Spannung V_{charge} maximal in den Clustern speicherbaren Elektronenzahl¹⁶. Eine plausible Erklärung für diesen Unterschied ist die Existenz von Traps in/auf den Clustern im realen System, die in der Simulation nicht berücksichtigt sind. Diese Traps erhöhen die totale Zustandsdichte in den Clustern. Des weiteren fällt auf, dass der zeitliche Verlauf der gemessenen

¹⁶Die Zahl der bei einer bestimmten Gatespannung maximal in den Clustern speicherbaren Ladung hängt in den Simulationen sehr stark von den verwendeten Parameter für die Austausch-Korrelationswechselwirkung ab, der für die Bestimmung der Eigenzustände innerhalb des Ge-Nanoclusters auf Basis der DFT benötigt wird. Vorherige Simulationen mit einem anderen Parameterwert ergaben eine um den Faktor 2 geringere maximale Elektronenzahl.

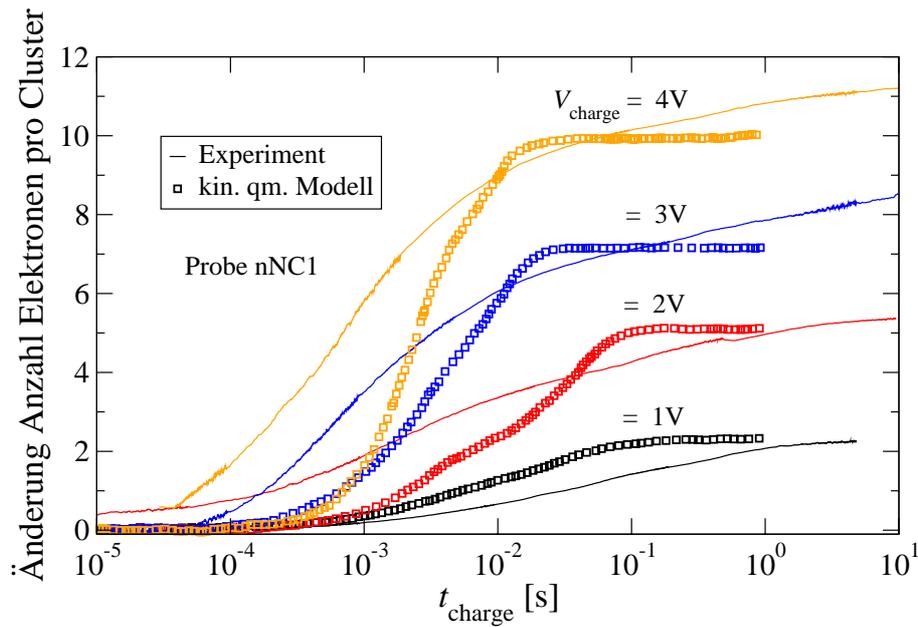


Abbildung 4.29: Vergleich der experimentell bestimmten Beladeparameter (Linien) für Elektronen mit dem kinetischen quantenmechanischen Modell von Prof. J. de Sousa (Symbole) für Probe nNC1. Die experimentellen Werte wurden aus der in Abb. 4.26(a) dargestellten Charakteristik anhand der Flächenladungsnäherung [Gl. (2.2)] berechnet. Die Simulationen (Abschnitt 3.1.2) wurden speziell für die entsprechenden Probenparameter (Tab. 4.6) durchgeführt.

und simulierten Beladeparameter voneinander abweicht. Gegenüber der steileren simulierten Charakteristik verlaufen die gemessenen Kurven wesentlich flacher. Ein ähnliches Phänomen wurde auch von Beyer *et al.* [96] beobachtet, und als Fluktuation der Tunneldistanzen zwischen Substrat und Cluster interpretiert. Dieser Effekt sollte aufgrund der Größenverteilung der Cluster auch in unseren Proben auftreten, allerdings weniger stark ausgeprägt als in den mit Ionenimplantation hergestellten Proben von Beyer *et al.* [96], bei denen die vertikale Position der Cluster nicht scharf definiert war. Einen weiteren Beitrag zur Verzerrung der gemessenen Kurven könnten die Traps in den Nanoclustern liefern. Auch wenn diese nicht direkt Ladungsträger mit dem Si-Leitungsband austauschen, so absorbieren sie doch Elektronen aus den quantisierten Clusterzuständen (Abb. 3.2). Die Clusterzustände wären dann im Mittel mit einer höheren Wahrscheinlichkeit unbesetzt, so dass sich größere Raten [Gl. (3.12)] für den Übergang vom Kanal in die Cluster ergeben würden. Dies wäre eine mögliche Erklärung dafür, warum die Beladung im Experiment im Mittel schneller abläuft als vom Modell vorhergesagt. Die energetische Verteilung der Traps, die eine Verteilung der Einfangzeiten impliziert, würde auch die Verzerrung der Kurven erklären. Ein anderer möglicher Erklärungsansatz für die Abweichungen von Theorie und Experiment wäre

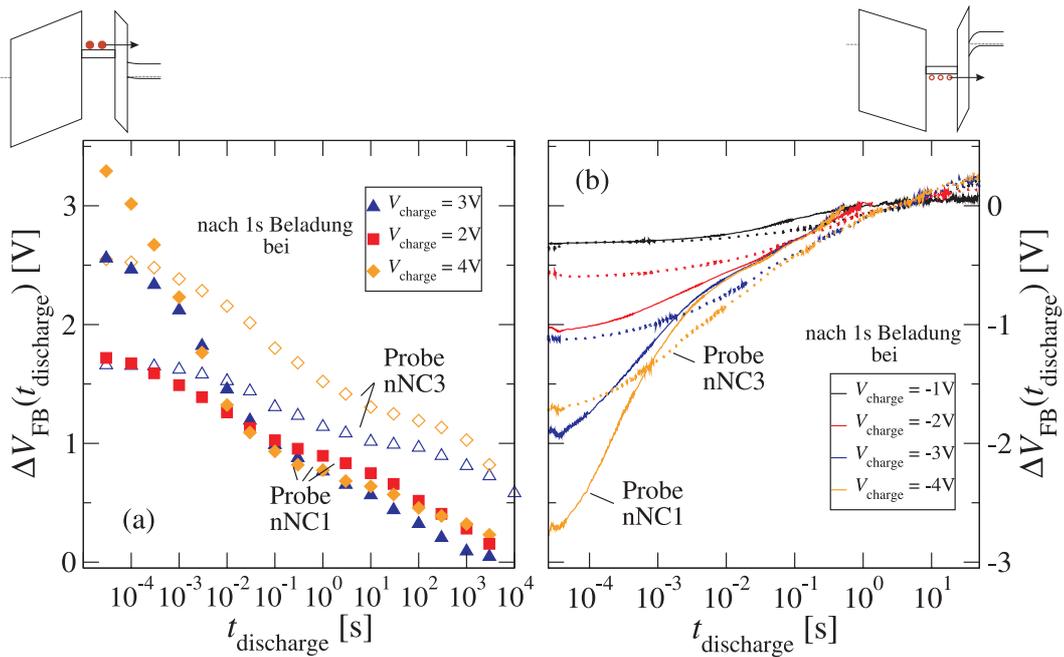


Abbildung 4.30: (a) Zeitliche Änderung der Flachbandspannung $\Delta V_{\text{FB}}(t)$ für die Proben nNC1 (gefüllte Symbole) und nNC3 (offene Symbole) [179] während der Elektronenentladung bei $V_{\text{GB}}=0\text{ V}$. Vorausgegangen war jeweils eine 1 s-Beladung aus Inversion bei verschiedenen V_{charge} . (b) Zeitliche Änderung der Flachbandspannung $\Delta V_{\text{FB}}(t)$ während der Löcherentladung für die Proben nNC1 (durchgezogene Linien) und nNC3 (unterbrochene Linien) [179] bei $V_{\text{GB}}=0\text{ V}$. Vorausgegangen war jeweils eine 1 s-Beladung aus Anreicherung bei verschiedenen V_{charge} .

ein Einfluss der räumlichen Verteilung der Traps im realen Ge-NC:SiO₂/Si-System. Es sollten vorzugsweise jene Traps an der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche besetzt werden, die sich an der „Oberseite“ der Cluster, d.h. in relative Nähe zur Gateelektrode, befinden. Die entsprechenden Wellenfunktionen dieser Trapzustände sind sehr stark lokalisiert, so dass sich der Ladungsschwerpunkt der in den Clustern bereits vorhandenen Elektronen ebenfalls an der der Gateelektrode zugewandten Seite des Clusters befindet. Durch die elektrostatische Repulsion verschieben sich dann die Wellenfunktionen der noch unbesetzten Clusterzustände in Richtung Si-Substrat, und dringen stärker in das Tunneloxid ein. Dadurch ergibt sich ein stärkerer Überlapp mit den Wellenfunktionen der Zustände im Inversionskanal, und somit höhere Übergangsraten. Laut Aussage von Prof. J. de Sousa ist dies die wahrscheinlichste Erklärung für die Abweichung zwischen Simulation und Experiment. Dieser Effekt ist im übrigen der einzige Hinweis darauf, dass sich die Trapzustände in den Clustern überwiegend an der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche, und nicht im Volumen der Ge-NC befinden.

Abbildung 4.30(a) zeigt die Elektronenentladecharakteristik von Probe nNC1 und Probe nNC3 bei jeweils $V_{\text{GB}}=0\text{ V}$ nach der Beladung der Cluster mit Elektronen aus Inversion (Beladezeit je 1 s bei verschiedenen V_{charge}). Die anfänglichen Werte der Flachbandspannungsverschiebungen $\Delta V_{\text{FB}}(t \rightarrow 0) = V_{\text{FB}}(t \rightarrow 0) - \phi_{\text{ms}}$ von Probe nNC1 und Probe nNC3 unterscheiden sich, da sich bei Probe nNC1 nach einer Beladezeit von 1 s mehr Elektronen in den Clustern befinden als bei Probe nNC3. Die Tunneloxidicke beeinflusst stark die Zeitskala der Entladeprozesse, insbesondere für kleine Entladezeiten. Auch diese Beobachtung spricht dafür, dass die Entladung in diesem Bereich nicht durch ein Detrapping der Ladungsträger dominiert wird, welches für Probe nNC1 und nNC3 identische Zeitskalen aufweisen würde. Der überwiegende Teil der ursprünglich in den Clustern vorhandenen Elektronen geht sehr schnell verloren. Die Elektronen, die eine starke Repulsion untereinander verspüren, können anfangs sehr leicht aus dem Cluster in das Substrat tunneln. Dies ist auch deshalb zu erwarten, weil die Leitungsbandkante der Ge-NC zunächst sehr weit oberhalb der Leitungsbandkante des Substrates liegt. Jedoch verlangsamt sich der Entladungsprozess offensichtlich, sobald die Flachbandspannung den Wert von $V_{\text{FB}}=0\text{ V}$ unterschreitet. Eine komplette Entladung der Proben dauert relativ lange, d.h. $>10^3\text{ s}$ bei Probe nNC1 und $>10^4\text{ s}$ bei Probe nNC3. Die Simulation dieses Entladeexperimentes auf Basis des kinetischen quantenmechanischen Modells von J. de Sousa (Abschnitt 3.1.2) ist in Abb. 4.31 dargestellt. Für kleine Entladezeiten ergibt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, die wiederum dafür spricht, dass auch im realen System die Entladung durch die Kommunikation der quantisierten Clusterzustände mit dem Si-Leitungsband bestimmt wird. Für längere Entladezeiten $>0,1\text{ s}$ ergibt sich eine signifikante Abweichung der simulierten von den gemessenen Kurven, denn letztere fallen viel langsamer auf null ab. Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen Widerspruch ist wiederum die Existenz einer hohen Dichte N_t von Trapzuständen in/auf den Clustern (siehe Abschnitt 4.2.4), die in den theoretischen Berechnungen nicht mit berücksichtigt wurde. Die Elektronen, die zum Teil in diesen Zuständen gespeichert werden, müssen aus den Traps zunächst in die quantisierten Zustände im Leitungsband der Ge-NC emittiert werden, bevor sie aus dem Cluster in das Substrat tunneln können [95]. Aus flachen Trapniveaus nahe der Ge-NC-Leitungsbandkante erfolgt die Elektronenemission sehr schnell, so dass dieser Prozess die Zeitskalen der Entladung nicht limitiert. Für lange Entladezeiten erfolgt die Elektronenemission jedoch anscheinend aus energetisch sehr tief liegenden Zuständen in der Ge-NC-Bandlücke, so dass die entsprechende Emissionsrate stark abnimmt. In dieser speziellen Situation ist das Detrapping anscheinend der limitierende Faktor für den Entladeprozess, d.h. es muss von einem Nichtgleichgewicht zwischen den quantisierten Clusterzuständen und den

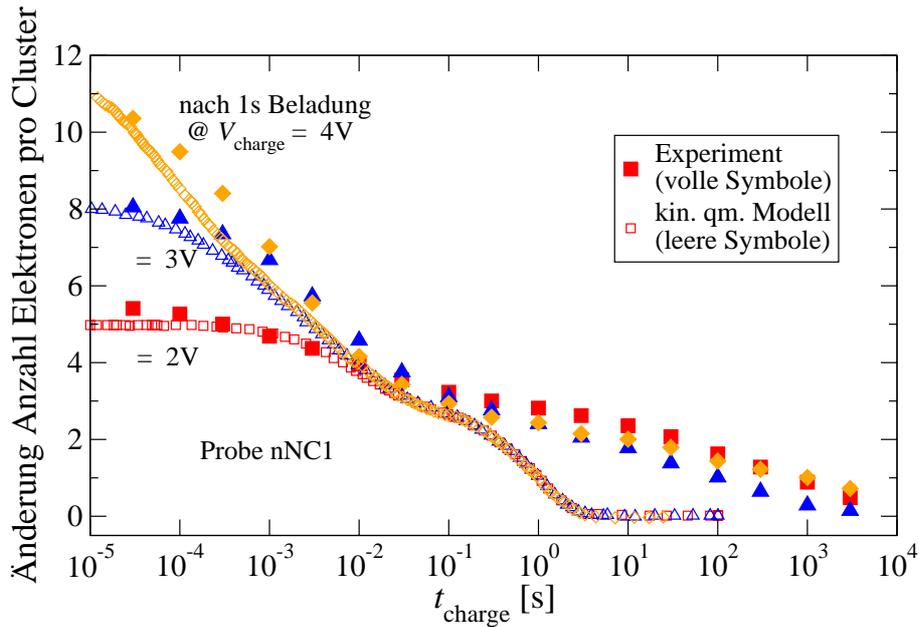


Abbildung 4.31: Vergleich der experimentell bestimmten Entladecharakteristik (gefüllte Symbole) für Elektronen mit dem kinetischen quantenmechanischen Modell von Prof. J. de Sousa (offene Symbole) für Probe nNC1. Die experimentellen Werte wurden aus der in Abb. 4.30(a) dargestellten Charakteristik anhand der Flächenladungsnäherung [Gl. (2.2)] berechnet. Die Simulationen (Abschnitt 3.1.2) wurden speziell für die entsprechenden Probenparameter (Tab. 4.6) durchgeführt.

Trapzuständen ausgegangen werden. Dies ist jedoch kein Widerspruch zu den Annahmen des Kleinsignalmodells, da im Falle der Kleinsignalmessungen überwiegend die flachen Trapzustände umgeladen werden.

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den Modellvorhersagen und den gemessenen Entladecharakteristiken für kleine Entladezeiten wirft die Frage auf, warum während des Entladeprozesses die Verschiebung der Wellenfunktion der Clusterzustände aufgrund der Wechselwirkung mit den in den Trapzuständen lokalisierten Elektronen keine Rolle zu spielen scheint. Dieser Effekt war als wahrscheinlichste Ursache für die Abweichungen zwischen Modell und Experiment im Falle der Beladungsmessungen identifiziert wurden (siehe oben). Jedoch zeigen neueste, zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht abgeschlossene Simulationen von Prof. J. de Sousa, dass dieser Effekt sehr stark von der elektrostatischen Situation, insbesondere von der Feldverteilung im Cluster, abhängt. Im Fall der Entladung liegt der Schwerpunkt der Wellenfunktionen der Clusterzustände näher an der dem Si-Substrat zugewandten Seite des Clusters, so dass Wechselwirkung mit den Elektronen, die während der

Beladung von Trapzuständen an der der Gatelektrode zugewandten Seite des Clusters eingefangen wurden, weniger stark ist.

In Abbildung 4.30(b) ist die Löcherentladecharakteristik der Proben nNC1 und nNC3 dargestellt, gemessen jeweils bei $V_{GB}=0\text{ V}$ und nach einer Beladung der Cluster mit Löchern aus Anreicherung (1 s Beladezeit, verschiedene V_{charge}). Wiederum unterscheiden sich die anfänglich in den Clustern vorhandenen Ladungsmengen von Probe nNC1 und Probe nNC3 aufgrund der schnelleren Beladungsprozesse für Probe nNC1. Aufgrund des dickeren Tunneloxides läuft der Entladeprozess bei Probe nNC3 langsamer ab als bei Probe nNC1. Jedoch wird für beide Proben eine vollständige Entladung der Cluster nach wenigen Sekunden beobachtet. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit den Beobachtungen von Beyer *et al.* [96].

Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit lagen zur Löcherentladung noch keine Simulationsergebnisse des kinetischen qm. Modells von J. de Sousa vor. Daher wurden die gemessenen Löcherspeicherzeiten mit den theoretischen Vorhersagen aus Ref. [31] verglichen (qm. Simulationen im Einteilchenbild). Hier ergab sich ein starker Widerspruch, da die theoretischen Rechnungen nahezu unendlich lange Löcherspeicherzeiten vorhersagen, und zwar für eine sehr geringe Tunneloxiddicke von $d_{\text{tox}}=1,5\text{ nm}$ [31]. Der Widerspruch zwischen den gemessenen und den theoretisch vorhergesagten Löcherspeicherzeiten erfordert eine Diskussion möglicher Ursachen, die im folgenden dargelegt werden soll. Für einen Vergleich von Simulation und Experiment ist es notwendig, jeweils vergleichbare Situationen zu betrachten. Die Berechnungen in Ref. [31] entsprechen einem Einteilchenbild, d.h. die ermittelten „Löcherspeicherzeiten“ beziehen sich auf die Zeit, die ein einzelnes Loch im Ge-NC verbleibt. In diesem Fall befindet sich die Valenzbandkante der Ge-NC oberhalb der Valenzbandkante, d.h. der Valenzbandoffset $\Delta E_V = E_V^{\text{Ge-NC}} - E_V^{\text{Si}}(x=0)$ ist positiv. Im Experiment sind anfangs jedoch viele Löcher pro Cluster gespeichert, die eine starke Repulsion untereinander verspüren und eine starke Bandverbiegung implizieren. Daher befindet sich im Experiment anfangs die Valenzbandkante der Ge-NC unterhalb der des Substrates ($\Delta E_V < 0$), wodurch die überzähligen Löcher leicht aus dem Cluster in das Substrat tunneln können [96]. Jedoch zeigt das berechnete Banddiagramm für Probe nNC1, dass für eine verbleibende Anzahl von zwei Löchern bzw. von einem Loch pro Cluster für diese Probe ein positiver Valenzbandoffset zu erwarten ist [Abb. 4.32(a)]. Für Werte der transienten Flachbandspannungsverschiebung oberhalb von $\Delta V_{\text{FB}} \approx -0,6\text{ V}$ ¹⁷ ist somit die experimentelle Situation mit dem simulierten Szenario vergleichbar.

¹⁷Dieser Wert ergibt sich aus $\Delta V_{\text{FB}} = 2 \cdot q\eta/C_{\text{cox}}$, d.h. für eine Clusterladung von 2 Löchern pro Cluster.

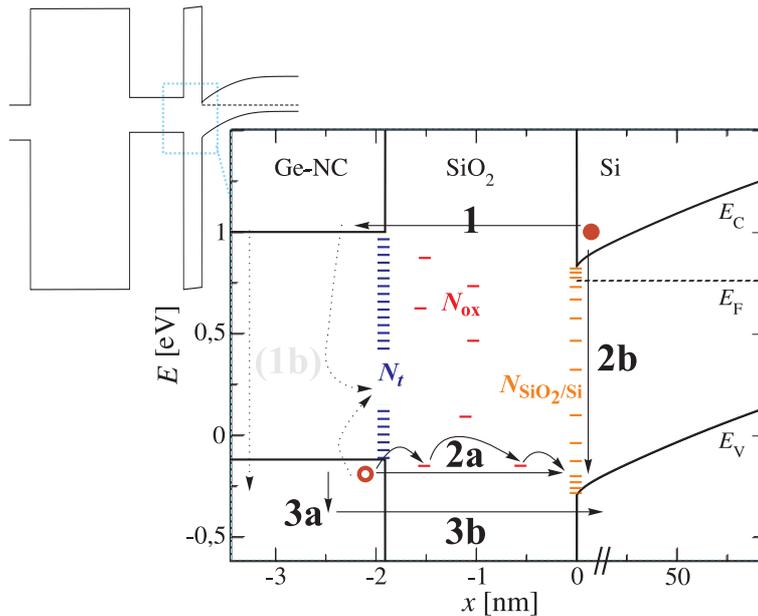


Abbildung 4.32: Berechnetes Banddiagramm für Probe nNC1 während der Speicherung von einem Loch pro Cluster bei $V_{GB}=0$ V. (Quantenconfinement nach Niquet *et al.* [52], Vernachlässigung des Spannungsabfalls über dem Cluster, Anpassung der Skala der x -Achse für $x > 0$.) Im vergrößerten Bereich sind verschiedene mögliche Entlademechanismen illustriert.

Trotzdem wird eine vollständige Entladung innerhalb weniger Sekunden beobachtet. Folgende Erklärungen sind hierfür denkbar (Abb. 4.32):

1. Da sich das Substrat während der Löcherspeicherung in Inversion befindet ($\psi_s = 2 \cdot \psi_F + 5,4 \cdot k_B T/q$), könnten Elektronen aus dem Substrat in die Cluster tunneln und die dort gespeicherte positive Ladung kompensieren. Wahrscheinlich würden in diesem Fall Elektronen und Löcher im Cluster rekombinieren, entweder über Traps oder durch eine Band-zu-Band-Rekombination [181]. Jedoch ist bereits eine reine Ladungskompensation ausreichend, um die schnelle Relaxation der Flachbandspannung in Richtung ihres Gleichgewichtswertes zu erklären. Die Löcherspeicherzeit wäre somit nicht durch die Zeit bestimmt, in der die Löcher aus dem Cluster heraustunneln und die eventuell sehr lang ist, sondern vielmehr durch die Zeitskala, auf der Elektronentunneln vom Substrat in die Cluster stattfindet.
2. Die Löcher könnten in Si/SiO₂-Grenzflächenzustände tunneln [182], die energetisch auf der gleichen Höhe liegen wie die Valenzbandkante des Clusters. Dieser Tunnelprozess könnte entweder direkt [77] oder über Traps im Tunneloxid erfolgen. Dieser Mechanismus würde eine Rekombination der Löcher mit Elektro-

nen aus dem Si-Leitungsband erfordern, da ansonsten die Si/SiO₂-Grenzflächenzustände sehr schnell mit Löchern aufgefüllt würden und der Tunnelstrom somit zum Erliegen kommen würde.

3. Die Löcher könnten durch thermische Anregung den Valenzbandoffset überwinden und so direkt in das Si-Valenzband tunneln [31].

Allgemein ist anzunehmen, dass alle diese Prozesse gleichzeitig zu der schnellen Löcherentladung beitragen. Jedoch können mehrere Argumente dafür angeführt werden, dass Mechanismus (1) in der in Abb. 4.32 dargestellten Situation der dominierende Prozess ist:

- Es gibt kein Argument, welches gegen das Auftreten von Elektronentunneln aus dem Substrat in die Cluster spricht. Aufgrund der kleineren Tunnelbarriere für Elektronen ist zu erwarten, dass der Elektronentunnelstrom viel höher ist als ein möglicherweise gleichzeitig auftretender Löchertunnelstrom, selbst wenn man den Effekt des Valenzbandoffsets nicht mit berücksichtigt. Tatsächlich sind die sowohl die Zeitskalen der Elektronenbeladung und der Löcherentladung vergleichbar [Abb. 4.26(a), Abb. 4.30(b)], als auch die Abhängigkeit des Gesamt-tunnelstroms von der Spannung über dem Tunneloxid (Abb. 4.33).
- Ein signifikanter Beitrag von Mechanismus (2) setzt eine hohe Dichte an SiO₂/Si-Grenzflächenzuständen als mögliche Zielzustände für den Löchertunnelprozess voraus. Diese wurde aber für unsere Proben nicht beobachtet (Abschnitt 4.2.2). Aufgrund der lediglich geringen Erhöhung der Volumentrappedichte N_{ox} im Tunneloxid gegenüber Standardproben ohne Ge-NC sollte ein Heraustunneln der Löcher über Trap-Zwischenzustände keinen hohen Beitrag zum Löchertunnelstrom liefern. Des Weiteren ist Mechanismus (2) aufgrund der notwendigen Rekombination ein Zweistufenprozess, der ineffizienter sein sollte als der Einstufenprozess (1).
- Mechanismus (3) wurde in der Arbeit von de Sousa *et al.* [31] diskutiert und als ein sehr schwacher Prozess beschrieben, da er durch die (geringe) Verbundwahrscheinlichkeit aus thermischer Anregung und einem direkt folgenden Tunnelprozess dominiert wird. Darüber hinaus existiert in unseren Proben offensichtlich eine hohe Dichte an Ge-NC/SiO₂-Grenzflächenzuständen, in dem ein Großteil der Ladungsträger gespeichert wird (Abschnitt 4.2.4). Aus diesen, tief in der Bandlücke des Ge-NC liegenden Zuständen ist eine thermische Anregung über den Valenzbandoffset hinweg noch unwahrscheinlicher.

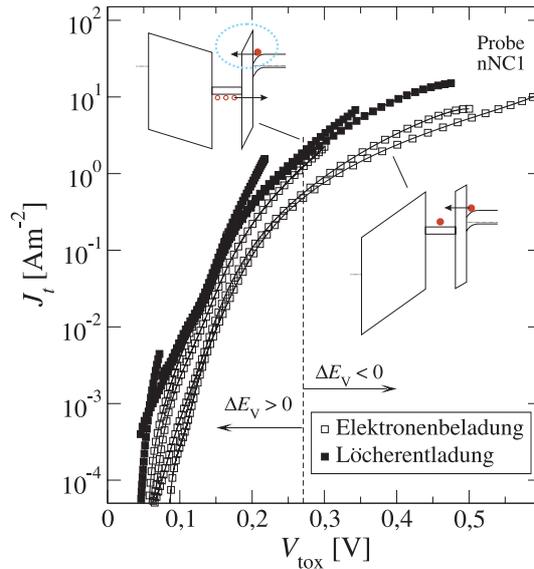


Abbildung 4.33: Vergleich der Tunnelstromdichte durch das Tunneloxid während der Löcherentladung (gefüllte Symbole) und während der Elektronenbeladung (offene Symbole) für die Probe nNC1. Die Stromdichte wurde aus der zeitlichen Ableitung der transienten Clusterladungen [Abb. 4.26(a), Abb. 4.30(b)] berechnet, wobei jeweils die vier Charakteristiken für verschiedene Werte von V_{charge} dargestellt sind.

Zur Überprüfung der Hypothese, dass die Löcherspeicherzeit durch einen Elektronentunnelstrom vom Substrat in die Cluster limitiert wird, wurden die Abhängigkeiten des Gesamttunnelstroms durch das Tunneloxid von dem Spannungsabfall über dem Tunneloxid für die Elektronenbeladung [Abb. 4.26(a)] und die Löcherentladung [Abb. 4.30(b)] verglichen. Die Gesamttunnelstromdichte J_t wurde aus der Zeitableitung der transienten Clusterladung $Q_{\text{nc}}(t)$ ermittelt, wobei $Q_{\text{nc}}(t)$ aus dem gemessenen Verlauf von $V_{\text{FB}}(t)$ und Gl. (2.2) bestimmt wurde. Aus $V_{\text{FB}}(t)$ wurde außerdem anhand von Gl. (D.5), Gl. (D.2) und Gl. (D.4) der Spannungsabfall V_{tox} über dem Tunneloxid berechnet. Abbildung 4.33 zeigt $J_t(V_{\text{tox}})$ für die Elektronenbeladung (leere Symbole) und die Löcherentladung (volle Symbole) für Probe nNC1. Die Kurven der Elektronenbeladung sind jeweils aus den Charakteristiken für verschiedene Werte von V_{charge} zusammengesetzt [Abb. 4.26(a)]. Analog dazu bestehen die $J_t(V_{\text{tox}})$ -Kurven der Löcherentladung aus den Einzelcharakteristiken nach 1 s Beladung bei verschiedenen Beladespannungen V_{charge} [Abb. 4.30(b)]. Die Einzelcharakteristiken weichen zwar stellenweise voneinander ab, geben aber als Ensemble den prinzipiellen Verlauf von $J_t(V_{\text{tox}})$ gut wieder¹⁸. In Abbildung 4.33 wird, entsprechend der energetischen

¹⁸Die Abweichungen der Einzelcharakteristiken voneinander sind nicht verwunderlich, da sich für gleiche Werte von V_{tox} bei verschiedenen V_{charge} jeweils unterschiedlich viele Ladungsträger in den Clustern befinden. Somit ist bei den Einzelcharakteristiken die Position des Quasiferminiveaus

Lage der Valenzbandkante der Ge-NC zu der Valenzbandkante des Si-Substrates bei $x = 0$, zwischen zwei Bereichen unterschieden. Für $\Delta E_V > 0$ liegt die Valenzbandkante der Ge-NC oberhalb, für $\Delta E_V < 0$ unterhalb der des Si-Substrates bei $x = 0$. Unter der Annahme von einem Valenzbandoffsets zwischen dem (unendlich großen) Ge-NC und dem Si-Substrat von 0,5 eV sowie einer Confinementenergie von 0,22 eV für $\langle r_{nc} \rangle = 2,8$ nm [52] befindet sich der Übergang zwischen beiden Bereichen bei $V_{tox}^* = 0,28$ V. Für $\Delta E_V < 0$ ist die Gesamttunnelstromdichte während des Löcherentladeprozesses höher als während des Elektronenbeladeprozesses. In diesen Bereich tunneln zwar auch während der Löcherentladung Elektronen aus dem Substrat in die Cluster, jedoch tunneln auch Löcher aus den Clustern in das Substrat, so dass sich insgesamt ein höherer Tunnelstrom ergibt. Für $\Delta E_V > 0$ jedoch scheinen die Kurven ineinander zu laufen, d.h. in diesem Bereich scheint Elektronentunneln vom Substrat in die Cluster auch die Löcherentladung zu dominieren.

Ein analoger Effekt könnte auch während der Elektronenentladung auftreten, d.h. Löcher könnten bei $V_{GB} = 0$ V aus einer Anreicherungsschicht vom Substrat in die Cluster tunneln und die dort gespeicherte negative Ladung kompensieren. Diese Anreicherungsschicht ist aber nur vorhanden, solange die transiente Flachbandspannung größer ist als null Volt [Abb. 4.30(a)]. Unterschreitet V_{FB} diesen Wert, so verarmt das Substrat an der Si/SiO₂-Grenzfläche, und der Löchertunnelstrom in die Cluster nimmt ab. Allerdings sollte der Löcherkompensationsstrom relativ zum eigentlichen Elektronenentladestrom einen geringen Beitrag leisten, da die Tunnelbarriere für Löcher (Valenzbandoffset Si/SiO₂) wesentlich höher ist als die für Elektronen (Leitungsbandoffset Ge-NC/SiO₂). Daher stellt die in Abb. 4.31 gezeigte gute Übereinstimmung der gemessenen Kurven mit dem kinetischen qm. Modell, in dem der Löcherkompensationsstrom nicht berücksichtigt ist, nicht zwangsläufig einen Widerspruch zur Hypothese der Kompensationsströme dar.

Die Möglichkeit, dass die in den Clustern gespeicherten Löcher durch Elektronen kompensiert werden, die während der Speicherung bei $V_{GB} = 0$ V aus dem Substrat in die Cluster tunneln, wurde in der theoretischen Arbeit J. de Sousa *et al.* [31] nicht in Betracht gezogen. Dies ist wahrscheinlich der wichtigste Grund für den Widerspruch zwischen den kurzen gemessenen und den langen vorhergesagten Löcherspeicherzeiten. Andererseits erklärt dieser Effekt auch den Unterschied zwischen unseren experimentellen Ergebnissen und den Resultaten von Kanoun *et al.* [93], die relativ lange Speicherzeiten für ein verbleibendes Loch pro Cluster beobachteten. Diese Messungen

der Cluster, die laut Gl. (3.7) den Tunnelstrom beeinflusst, für gleiche Werte von V_{tox} jeweils unterschiedlich.

	Probe nNC1	Probe nNC2	Probe nNC3
Elektronenspeicherzeit ($V_{\text{GB}}=0\text{ V}$)	100 ms	40 s	900 s
Löcherspeicherzeit ($V_{\text{GB}}=0\text{ V}$)	100 ms	110 ms	200 ms

Tabelle 4.11: Phänomenologische Speicherzeiten, innerhalb derer sich der Betrag der Flachbandspannung um mehr als 0,6 V von dem Gleichgewichtswert unterscheidet.

der Speicherzeit fanden jedoch nicht bei $V_{\text{GB}}=0\text{ V}$ statt. Vielmehr wurde die Gate-spannung dem jeweiligen Wert der Flachbandspannung angepaßt ($V_{\text{GB}} = V_{\text{FB}}$), d.h. die Ausbildung einer Inversionsschicht in den p -Substraten wurde unterdrückt. Somit konnten kaum Elektronen vom Substrat in die Cluster tunneln und die Löcherspeicherzeit limitieren.

Der Kompensationsstrom aus dem Substrat ist ein allgemeines Problem von auf direktem Tunneln basierenden Ge-NC-Speicherelementen, denn er würde auch im idealen Ge-NC:SiO₂/Si-System auftreten. Dieser Effekt sollte auch bei auf Si-NC basierenden Speicherelementen auftreten, die jedoch aufgrund des positiven Leitungsband- und des negativen Valenzbandoffsets zwischen Cluster (Quantenconfinement) und Substrat ohnehin nicht auf Basis direkten Tunnelns betrieben werden können.

Als mögliche Gegenmaßnahme bleibt die Erhöhung der Tunneloxiddicke auf $d_{\text{tox}} \gg 3\text{ nm}$. Dann könnten bei $V_{\text{GB}}=0\text{ V}$ keine Ladungsträger direkt aus dem Substrat in die Cluster tunneln. Jedoch könnten dann die Bauelemente nicht mehr auf Basis direkter Tunnelprozesse beladen bzw. gelöscht werden, d.h. Ge-NC hätten allenfalls einen quantitativen Vorteil gegenüber Si-Nanoclustern.

Die sich ergebenden phänomenologischen Speicherzeiten (Tab. 4.11) sind für die Anwendung indiskutabel. Auffällig ist jedoch, dass die Elektronenspeicherzeit, welche weniger stark von einem Kompensationsstrom aus dem Substrat limitiert zu sein scheint als die Löcherspeicherzeit, einen starken Anstieg mit steigender Tunneloxiddicke zeigt. Eventuell lassen sich für $d_{\text{tox}} \approx 4\text{ nm}$ doch Speicherzeiten im Bereich von 10 Jahren realisieren.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Evaluation des Anwendungspotentials von in SiO_2 eingebetteten Ge-Nanoclustern für nichtflüchtige elektrische Speicher. Insbesondere sollte der theoretisch vorhergesagte Vorteil von Ge-Nanoclustern, d.h. die Möglichkeit zur Realisierung langer Speicherzeiten bei gleichzeitigem Betrieb der Bauelemente auf der Basis des direkten Tunnelns, experimentell überprüft werden. Die im Rahmen der strukturellen und elektrischen Charakterisierung der Ge-NC untersuchten Fragestellungen waren jedoch von grundlegender Natur, sodass die Ergebnisse auch auf andere mögliche Anwendungsfelder der Ge-NC übertragen werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neuartige Methode zur Herstellung der Ge-NC entwickelt, die gegenüber anderen Verfahren wesentliche Vorteile bietet. Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang vor allem die Möglichkeit, auf der Basis der erstmalig realisierten PECVD-Abscheidung und in-situ-Abdeckung der a -Ge-Ausgangsschichten den Anteil von GeO_x im System, und damit die Generation zusätzlicher Oxidtraps während der Ge-Clusterherstellung, minimieren zu können. Aufgrund des CMOS-kompatiblen Temperaturbudgets der Methode konnte die auf Selbstorganisation basierende Clusterpreparation, d.h. die Überführung der geschlossenen a -Ge-Ausgangsschicht in diskrete Nanokristalle durch thermisches Ausheilen, in einen Standard-MOS-Transistorprozess integriert werden.

Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen, bei denen die Aufklärung der treibenden Mechanismen der Selbstorganisationsprozesse während der Clusterformierung sowie die Minimierung der Fluktuationen der strukturellen Clusterparameter im Vordergrund standen, können wie folgt zusammengefasst werden: Prinzipiell lässt sich die Clusterformierung in drei Phasen unterteilen. In der ersten Phase entstehen innerhalb der a -Ge-Ausgangsschicht kristalline Keime auf der Basis von Homogenkeimbildung. In einer zweiten Phase überschreitet der Clusterdurchmesser die Ausgangsschichtdicke, d.h. die Cluster wachsen in das SiO_2 hinein. Dieser Prozess des Herauswachsens aus der Ausgangsschicht kann durch die Ausbildung einer a -Ge-Benetzungsschicht zwischen dem Nanokristall und dem SiO_2 erklärt werden, welche die Ge/ SiO_2 -Grenzflächenenergie minimiert und gleichzeitig das für das Herauswachsen benötigte Material liefert. Diese Relaxation der Grenzflächenenergie ist die Ursache dafür, dass der kinetische Pfad der Clusterformierung energetisch günstiger ist als eine zusammenhängende Rekristallisation der Schicht. Diese Aussage wurde anhand eines thermodynamischen Modells der Gibbs'schen freien Energie, welches

im wesentlichen auf dem „Quasi-Interface“-Konzept und der Annahme der Relaxation der Ge/SiO₂-Grenzflächenenergie beruht, quantitativ nachgewiesen. Die bimodale Verteilungsfunktion der Clusterradien, die unter bestimmten Bedingungen beobachtet wurde, ist wahrscheinlich auf die Existenz einer zweiten Barriere in der Gibbs'schen freien Energie zurückzuführen. Diese wird anscheinend von inelastischen mechanischen Verspannungen verursacht, die während des Herauswachsens der Cluster aus der Ausgangsschicht einen zusätzlichen positiven Beitrag zur freien Energie liefern. In einer dritten Phase unterliegen die Cluster einem Reifungsprozess, der nicht diffusionslimitiert ist. Diese Reifungsprozesse lassen sich ausnutzen, um die Fluktuationen der strukturellen Clusterparameter zu minimieren. Dazu wurde die Herstellungsmethode zur „Templated self-organization“ weiterentwickelt, die darauf beruht, das *a*-Ge-Reservoir jedes Clusters durch Nanostrukturierung vorzudefinieren und unter Ausnutzung der Reifungsprozesse jedes Reservoir in je einen Cluster zu überführen. Diese Kombination aus „bottom-up“ und „top-down“-Ansatz liefert gleichartige Cluster (Clustervolumen=Reservoirvolumen) an exakt definierten lateralen Positionen (Reservoirmitte), und gleichzeitig kleinere Strukturen als jene, die mit reiner Nanostrukturierung realisierbar wären.

Bei der elektrischen Charakterisierung stand, neben der Bestimmung der Speicherkenngrößen im Bereich des direkten Tunnelns, die Frage im Vordergrund, inwieweit das reale Ge-NC:SiO₂/Si-System dem idealisierten Bild entspricht. Hierfür wurden neuartige Messverfahren und eigene Modellierungsansätze zur Interpretation der Ergebnisse entwickelt. Es stellte sich heraus, dass das reale System stark von den idealen Vorstellungen abweicht. Insbesondere gibt es in den Ge-Clustern bzw. an der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche eine hohe Dichte $\sim 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ an Trapzuständen, in denen der Großteil der Ladungsträger gespeichert wird. Die Be- und Entladeprozesse werden aber auch im realen System von der Kommunikation der quantisierten Clusterzustände mit dem Si-Substrat dominiert, d.h. die Traps in den Clustern bzw. auf der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche kommunizieren nicht direkt mit dem Si-Leitungs- bzw. Valenzband. Auch die Trapdichte im Tunneloxid bzw. an der Si/SiO₂-Grenzfläche wird durch die Ge-NC-Herstellung erhöht, allerdings nur moderat um ca. eine Größenordnung gegenüber Referenzproben ohne Ge-NC. Diese nichtidealen Eigenschaften sollten die Speicherzeiten im Bereich des direkten Tunnelns nicht negativ beeinflussen. Tatsächlich sind die gemessenen Elektronenspeicherzeiten länger als die in quantenmechanischen Simulationen berechneten Werte, was wiederum mit dem Einfluß von Trapzuständen in den Clustern bzw. an der Ge-NC/SiO₂-Grenzfläche erklärt werden kann. Im Gegensatz dazu konnten die theoretischen Vorhersagen langer Löcherspeicherzei-

ten experimentell nicht bestätigt werden. Die positive Clusterladung ging innerhalb weniger Sekunden verloren. Als wahrscheinlichste Ursache hierfür kann ein Tunneln von Elektronen aus dem Substrat in die Cluster angesehen werden, wodurch die positive Clusterladung kompensiert wird und die Löcherspeicherzeiten auf die Zeitskala der Elektronenbeladung limitiert werden. Dieser Effekt, der in den theoretischen Vorhersagen sowie in allen anderen Veröffentlichungen bisher nicht berücksichtigt wurde, würde auch in einem idealen Ge-NC:SiO₂/Si-System auftreten, insofern das Tunneloxid direkt durchtunnelt werden kann. Der Valenzbandoffset zwischen Ge-Cluster und Substrat, der ein Heraustunneln der Löcher verhindert, wird somit wirkungslos.

Insgesamt ergibt sich aus der Korrelation der Ergebnisse der strukturellen und elektrischen Untersuchungen, der Modellierung und ergänzender, extern durchgeführter optoelektronischer Messungen ein sehr konsistentes und aussagekräftiges Bild: nichtflüchtige elektrische Speicher auf der Basis des direkten Tunnelns können, entgegen theoretischen Vorhersagen, auch mit Ge-Nanoclustern nicht realisiert werden.

Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit schließen zwar nicht aus, dass auf Ge-Nanoclustern basierende Speicherelemente mit dickerem Tunneloxid, die konventionell auf der Basis von Fowler-Nordheim-Tunneln oder auf der Basis der Injektion heißer Elektronen betrieben werden müssten, längere Speicherzeiten aufweisen würden als vergleichbare Si-Nanoclusterspeicher. Andererseits sprechen grundlegende Argumente dagegen: Elektronen werden in Ge-Nanoclustern nicht länger gespeichert als in Si-Nanoclustern. Bei Codierung der Speicherinformation durch Beladung der Cluster mit Löchern müsste die Tunneloxiddicke auf einen Wert erhöht werden, der ein Hineintunneln von Elektronen aus dem Substrat innerhalb der geforderten Speicherzeit von 10 Jahren verhindert. Somit wären ähnliche Tunneloxiddicken erforderlich wie in Si-Nanoclusterspeichern, die dort ein Heraustunneln der Elektronen aus den Clustern verhindern sollen. Ein Ge-NC-Speicher hätte somit keinerlei Vorteil in Bezug auf Skalierbarkeit. Ganz im Gegenteil hat die vorliegende Arbeit gezeigt, dass bei der Herstellung der Ge-NC die Trapdichte im Tunneloxid signifikant erhöht wird, entweder durch Plasmaschäden während der PECVD-Abscheidung oder durch Ge-Eindiffusion in das Tunneloxid. Dies ist ein entscheidender Nachteil für höhere Tunneloxiddicken, bei denen trapunterstützte Tunnelprozesse den dominierenden Entlademechanismus darstellen. Si-Nanocluster können dagegen mit LPCVD-Verfahren hergestellt werden, ohne dass das Tunneloxid geschädigt wird.

Ein vielversprechender, im Rahmen dieser Arbeit entstandener Ansatz ist die Methode

der „Templated self-organization“, die auch für viele Anwendungsgebiete jenseits der Multidot-Speicher interessant ist. Ein Beispiel hierfür wären resonante Tunnelioden auf der Basis von in SiO_2 einbetteten Nanoclustern, welche eine exakte Definition der Clustergröße voraussetzen würden. Ebenso wäre die Realisierung von Nanocluster-Leuchtdioden [181] mit einer definierten Wellenlänge nur mit gleichartigen Clustern möglich. Über die Clustergröße könnte sogar die Wellenlänge vorgegeben werden. Bei einer Übertragbarkeit der Methode auf andere Materialsysteme, insbesondere auf die Erzeugung von vertikal und lateral angeordneten Metall-Nanoclustern, könnten mit der „Templated self-organization“ auch plasmonische Wellenleiter [183] realisiert werden. Erste eigene Vorversuche auf diesem Gebiet, in Kooperation mit Dr. T. Weimann von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig, lieferten sehr vielversprechende und lehrreiche Ergebnisse.

Auch optoelektronische bzw. photovoltaische Anwendungen der Ge-Nanocluster wären möglich, wenn es gelingen würde, die Trapdichten an der Nanocluster/Matrix-Grenzfläche deutlich zu verringern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieses Problem ausführlich untersucht. Da sich die Trapzustände an der Ge-NC/ SiO_2 -Grenzfläche offensichtlich nicht mit Wasserstoff passivieren lassen, erscheint für diese Anwendungen die Untersuchung der Passivierungseigenschaften eines anderen Matrix-Materials, z.B. Silizium-Nitrid, sinnvoll. Auch dieses Material könnte mit PECVD abgeschieden werden, sodass die Ge-Clusterherstellung eventuell mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Herstellungsmethode erfolgen könnte.

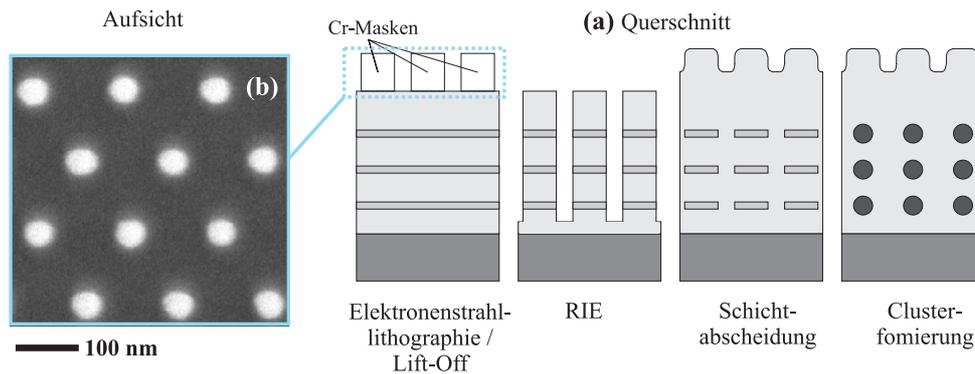


Abbildung A.1: (a) Prinzipskizze zur Verallgemeinerung der Methode der „Templated self-organization“ zur Erzeugung von übereinander angeordneten gleichartigen Nanoclustern. (b) REM-Aufnahme (Aufsicht) der Chromstrukturen, die als Maske für die RIE-Strukturierung verwendet wurden. Diese wurden von Dr. T. Weimann, PTB Braunschweig, mit Elektronenstrahlolithographie und Lift-Off-Verfahren hergestellt.

A. Vertikal angeordnete Cluster auf Basis der „Templated self-organization“

Das Anwendungspotential der in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten Methode der „Templated self-organization“ ist nicht auf die Multidot-Nanoclusterspeicher begrenzt. Diese Methode könnte z.B. auch bei der Herstellung von resonanten Tunnelioden, und, falls übertragbar auf Metall-Nanocluster, bei der Herstellung von plasmonischen Wellenleitern eingesetzt werden. Für diese Anwendung wäre es sinnvoll, die Cluster nicht nur lateral nebeneinander, sondern auch vertikal übereinander anordnen zu können. Dazu lässt sich das Prinzip der „Templated self organization“ verallgemeinern (Abb. A.1). Insofern die Clusterposition wirklich der Reservoirmitte entspricht, und insofern sich die Clusterformierung in übereinander liegenden Schichten nicht durch Spannungseffekte gegenseitig beeinträchtigt, sollten sich durch die vertikale Anordnung der Reservoirs auch übereinander angeordnete Cluster erzeugen lassen.

Als erster Test dieses Ansatzes wurde eine Anordnung von 3 Ge-Nanoclustern übereinander angestrebt. Dazu wurde ein Supergitter aus 3 $\text{SiO}_2/a\text{-Ge/SiO}_2$ -Sequenzen abgeschieden. Die Schichtdicken betragen $\approx 2,5$ nm für die $a\text{-Ge}$ -Schichten und ≈ 20 nm für die SiO_2 -Schichten. Gemessen wurden diese Werte mit spektraler Ellipsometrie jeweils nach der Abscheidung einer Sequenz, d.h. es wurden nur die Dicken der zuletzt abgeschiedenen Schichten gefittet, während die Dicken alle darunterliegenden Schichten aus vorherigen Messung bekannt waren. Die Abscheideparameter entspra-

chen den in Tab. 2.1.1 aufgelisteten Werten. Insbesondere betrug die Abscheidetemperatur der SiO₂-Schichten 400°C (als Konsequenz aus der Erfahrung, dass ein komplett bei 200°C abgeschiedenes Schichtsystem keine Clusterformierung zeigt, siehe Abb. 2.5(a)). Von dieser Probe wurde zunächst ein unstrukturiertes, d.h. ein nach der Schichtabscheidung nicht weiterprozessiertes Stück, 7 s bei 1000°C getempert. Eine Querschnitts-TEM-Aufnahme dieses Referenzstückes ist in Abb. 2.5(b) dargestellt. Das Clusterformierungsverhalten ähnelt stark dem von „Standardproben“ mit nur einer Ge-Schicht bekannten Verhalten, d.h. bereits nach wenigen Sekunden entstanden aus jeder der drei *a*-Ge-Ausgangsschichten kristalline Clustern mit $\langle d_{nc} \rangle \gg d_0$ und einer hohen Flächendichte. Für die „Templated self-organization“ wurden von Dr. T. Weimann von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig mittels Elektronenstrahlithographie und Lift-Off-Verfahren kreisförmige Chrommasken aufgebracht. Diese Strukturen waren hexagonal angeordnet, und hatten einen Durchmesser von 30 nm bzw. 60 nm [Abb. A.1(b)].

Die Strukturübertragung erfolgte mit RIE, wobei CHF₃, Ar und O₂ als Ätzgas verwendet wurden. Die Prozesskontrolle erfolgte wiederum mit spektraler Ellipsometrie, wofür der Ätzprozess mehrfach unterbrochen wurde. Die größten Probleme bereitete die Entfernung der Cr-Masken nach der Strukturübertragung. Die dafür vorgesehene und vorher an Referenzproben getestete Methode auf Basis einer konzentrierten HCl-Lösung, die Ge nicht angreift, funktionierte bei diesen Strukturen nicht. Wie an den relativ großen Justiermarken mit bloßem Auge zu erkennen war, wurde das Chrom mit dieser Ätzlösung auch nach 5 min nicht entfernt. Möglicherweise handelte es sich nicht um elementares Chrom¹⁹. Die Chromentfernung erfolgte schließlich durch eine 5-minütige Reinigung der Probe in einem Sauerstoffplasma, wobei die Leistung des O₂-Ashers auf 300 W eingestellt wurde. Anschließend wurden die entstandenen Zwischenräume mit SiO₂ aufgefüllt. Hierfür wurde wiederum der Standard-PECVD-Prozess bei 400°C mit SiH₄ und N₂O als Precursor verwendet. Die Temperung der Probe erfolgte bei 1000°C. Es wurde eine sehr lange Temperzeit von 120 s gewählt, um unter Ausnutzung der Reifungsprozesse (Abb. 4.13) möglichst jedes Reservoir in genau einen Cluster zu überführen. Abbildung A.2 zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme der Probe nach der Temperung. Die Aufnahme zeigt einen strukturierten Bereich, dessen Reservoirgrößen durch Cr-Masken mit 60 nm Durchmesser vordefiniert waren. Zu erkennen ist, dass die Strukturübertragung erfolgreich war. Allerdings wies

¹⁹Es ist bekannt, dass Chrom eine Oxidschicht ausbildet, die gegenüber Ätzangriffen relativ beständig ist. Dies war auch bei den Referenzproben der Fall, führte dort aber nur zu einer geringen Verzögerung (~10 s) des Ätzangriffes. Daher ist zu vermuten, dass die Chrommasken anderweitig verunreinigt waren.

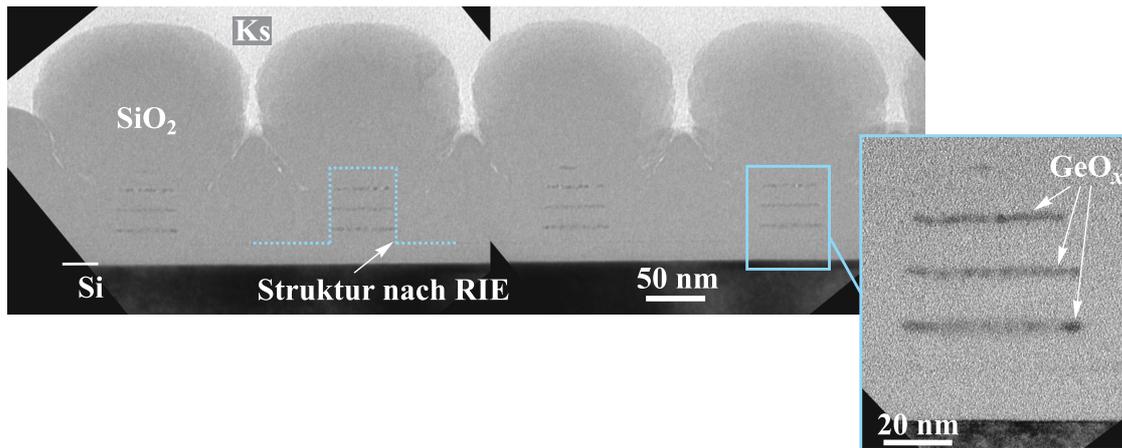


Abbildung A.2: Erste experimentelle Ergebnisse zur Untersuchung der vertikalen Anordnung gleichgroßer Cluster. Dargestellt ist eine Querschnitts-TEM-Aufnahme einer Probe nach allen Prozeßschritten (Abb. A.1), inklusive einer 120 s-Temperung bei 1000°C. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt eine Aufnahme im Hochauflösungsmodus. Farblich markiert sind die ehemaligen Konturen der Strukturen nach dem RIE-Schritt, d.h. vor dem Wiederauffüllen der Zwischenräume mit SiO₂.

die SiO₂-Abscheidung zur Wiederauffüllung der Zwischenräume keine hohe Konformität auf, wodurch sich die eigenwillige Form der mit SiO₂ abgedeckten Strukturen ergibt. Zur Wiederauffüllung sollte daher bei Nachfolgeexperimenten ein Oxid auf Basis des Precursors Tetraethylorthosilikat (TEOS) anstatt eines Silan-Oxides abgeschieden werden. Die wichtigste Beobachtung aber ist, dass das Germanium auch nach der Temperung immer noch in geschlossenen Schichten vorliegt. Innerhalb dieser Schichten konnten auch im Hochauflösungsmodus keine kristallinen Bereiche nachgewiesen werden (Inset in Abb. A.2). Auch eine Erhöhung der Temperzeit auf 900 s, (die TEM-Aufnahmen dieses Probenstückes sind hier nicht dargestellt), ändert an dieser Situation nichts. Es sollte angemerkt werden, dass sich in dem unstrukturier-ten Referenzstück desselben Wafer bereits nach 7 s -Temperung bei 1000°C kristalline Cluster bildeten [Abb. 2.5(b)]. Abbildung A.3 zeigt eine TEM-Aufsichtsaufnahme der gleichen Probe wie in Abb. A.2 dargestellt. Gut zu erkennen ist die durch die Anordnung der Cr-Masken bedingte hexagonale Anordnung der Strukturen. Die aufgrund der schlechten Fließeigenschaften des Silanoxides bedingten Zwischenräume erzeugen das Bienenwaben-ähnliche Muster. Auch in der Aufsicht sind keine kristallinen Bereiche zu erkennen, weder in der direkten Abbildung, noch in dem (nicht dargestellten) Elektronenbeugungsbild bzw. in der Fouriertransformierten der Aufnahme.

Das Fehlen jeglicher Clusterformierung erinnert sehr stark an das Verhalten des Supergitters, welches komplett bei 200°C abgeschieden wurde [Abb. 2.5(a)]. In diesem

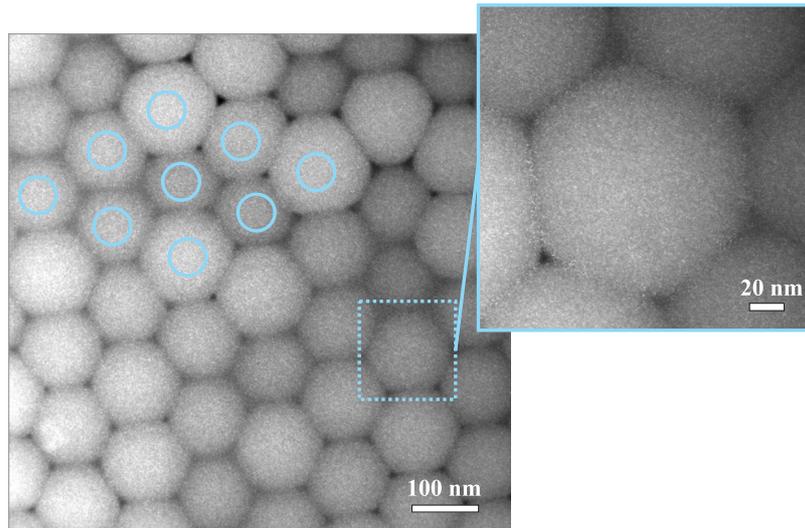


Abbildung A.3: Aufsichts-TEM-Aufnahme der in Abb. A.2 dargestellten Probe. Farbig markiert sind die Konturen der ehemaligen Cr-Masken, die die hexagonale Anordnung der Strukturen vorgaben.

Fall wurde als Ursache für den Unterschied zu den „Standardproben“ ein hoher GeO_x -Anteil in den Ge-Schichten vermutet, der nicht, wie sonst üblich, bei 400°C desorbiert wurde (Abschnitt 2.1.1). Eine ähnliche Erklärung scheint auch hier plausibel: nach der Strukturierung liegen die Ge-Schichten seitlich frei (siehe Abb. A.1). Während des RIE-Prozesses, der unter Sauerstoff- Zugabe erfolgte, und insbesondere während der mißglückten nasschemischen Cr-Entfernung bzw. während des O_2 -Ashens, könnten die Ge-Schichten oxidiert worden sein. Für diese Interpretation spricht auch, dass das unstrukturierte Referenzstück vom selben Wafer, dessen Ge-Schichten nicht diesen Prozessen ausgesetzt waren, das gewohnte Clusterformierungsverhalten zeigte.

Somit spricht der Misserfolg dieses Experimentes nicht zwangsläufig dafür, dass eine vertikale Anordnung der Cluster auf Basis der „Templated self-organization“ prinzipiell nicht möglich ist. Vielmehr muss ein Weg zu Vermeidung der Oxidation der α -Ge-Schichten während der Entfernung der (Cr-) Maske gefunden werden.

Dies könnte gelingen, indem man die Dicke der obersten Oxidschicht auf die Gesamtschichtdicke aller darunter liegender Schichten erhöht. Die Strukturübertragung sollte dann zunächst nur in die Deckschicht erfolgen, so dass die oberste Ge-Schicht noch nicht geätzt wird. Somit könnte die (Cr-) Maske entfernt werden, ohne dass die Ge-Schichten der Nasschemie bzw. dem Sauerstoffplasma ausgesetzt würden. Danach erst sollte in einem zweiten RIE-Schritt der Strukturübertrag weiter fortgesetzt werden, wobei alle Strukturen gleichmäßig abgedünnt würden. Hierfür sollte besser kein Sauerstoff verwendet werden, sondern z.B. eine Ätzgasmischung aus SF_6 und Ar. Am

Ende dieses Ätzprozesses entspräche der vertikale Aufbau der Probe Abb. A.1, d.h. die Masken wären bereits entfernt.

Das „Templated self-organization“-Experiment an den Ge-Einfachschichten auf Basis von Nanoimprint erfolgte (unbeabsichtigt) nach diesem Prinzip (Abschnitt 4.1.2). Vermutlich ist dies der Grund dafür, dass dieses Experiment, im Unterschied zu den hier dargestellten Versuchen, erfolgreich war.

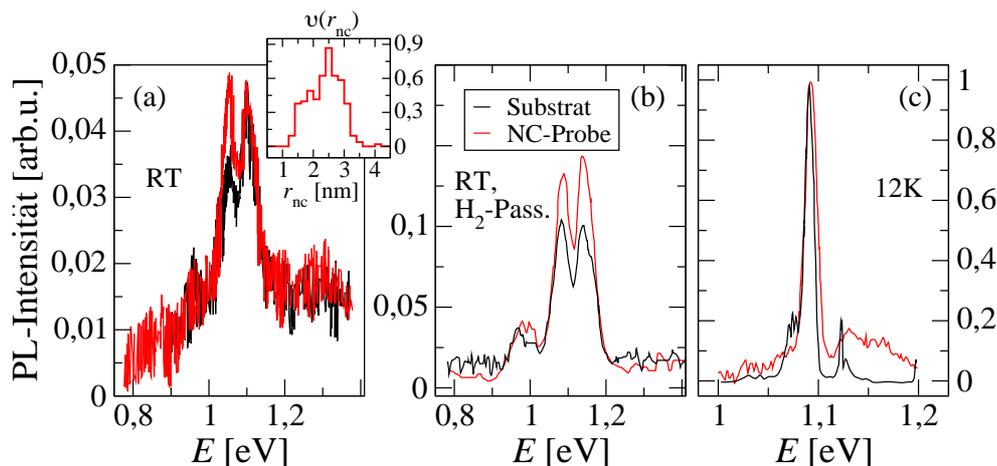


Abbildung B.1: (a) Raumtemperatur-Photolumineszenzspektren einer Probe mit im Gateoxid eingebetteten Ge-NC (Probe 1 in Tab. 4.5) sowie einer Si-Substrat-Referenzprobe. Der Inset zeigt die mit TEM bestimmte Größenverteilung der NC in dieser Probe. (b) Raumtemperaturspektren beider Proben nach 30 min Temperung in N_2/H_2 bei $400^\circ C$. (c) Spektren beider Proben bei 12 K. Die Messungen wurden Dr. R. Rölver, RWTH Aachen, durchgeführt.

B. Photolumineszenzuntersuchungen an den Ge-Nanoclustern

Ziel der Photolumineszenzuntersuchungen war es zu überprüfen, ob ein signifikanter Teil der gespeicherten Ladungsträger die quantisierten Energiezustände im Cluster besetzt. Dies sollte zu einem Peak in den PL-Spektren führen, der je nach Größe der Nanocluster vom nahen Infrarotbereich bis in den sichtbaren Bereich verschoben ist [7]. Die PL-Messungen wurden am IHT der RWTH Aachen durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einem GaN-Laser bei 405 nm und einer Leistung von 14 mW auf der Probe. Die Aufnahme des PL-Spektrums erfolgte mit einem Doppelgitter-Monochromator und einem *Hamamatsu 1998* Photomultiplier. Die Kühlung der Probe erfolgte in einem He-Kryostat. Abbildung B.1(a) zeigt das PL-Spektrum einer Probe mit in SiO_2 eingebetteten Ge-Nanoclustern im Vergleich zu dem Spektrum eines reinen Si-Substrates. Die Größenverteilung der Nanocluster ist im Inset dargestellt. Entsprechend der Arbeit von Takeoka *et al.* [7] sollten jene Cluster mit einem Radius $r_{nc} \leq 2,5$ nm energetische Übergänge in dem betrachteten Energiebereich (ab 0,8 eV) aufweisen. Die relative hohe Clusterflächendichte von $4,8 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$ sollte für eine Detektion dieser Strahlung ausreichend sein. Jedoch ist das Spektrum der Nanoclusterprobe identisch mit der des Si-Substrates. Die Doppelppeakstruktur stammt vom Si-Substrat, d.h. vom

TO-Phononen-unterstützten Übergang bei 1,09 eV sowie dem Band-zu-Band-Übergang bei 1,12 eV. Eine zusätzliche Wasserstoffpassivierung der Proben durch eine N₂/H₂-Temperung bei 400°C erhöht zwar die PL-Intensität, ändert jedoch nicht die Struktur des PL-Spektrums [Abb. B.1(b)]. Auch eine Abkühlung der Probe auf 12 K lässt keine den Ge-Clustern zuordenbare Übergänge sichtbar werden, obwohl aufgrund der Vergrößerung des Bandgaps von Ge auf 0,74 eV bei 12 K die Übergänge nahezu aller Cluster im untersuchten Energiebereich liegen sollten [Abb. B.1(c)].

Das Fehlen jeglicher Lumineszenz der Cluster ist ein deutlicher Hinweis für die Dominanz nichtstrahlender Rekombinationsprozesse, und damit ein Indiz eine hohe Zahl von Traps in den Clustern oder an der Grenzfläche Ge-Cluster/SiO₂-Matrix.

Wenn man dieser Interpretation folgt, so kann man die Einfangzeiten der Ladungsträger aus den quantisierten Clusterzuständen in die Traps nach oben hin abschätzen: die Einfangzeit in die Traps muss kleiner sein als die strahlende Rekombinationslebensdauer in den Ge-Nanoclustern. Diese liegt zwischen 10⁻³ s und 10⁻² s [184]. Allerdings ist die Einfangzeit von der energetischen Lage der Traps innerhalb der Ge-NC-Bandlücke abhängig, die sicherlich eine Verteilung aufweist. Traps in der Mitte der Ge-NC-Bandlücke können eine viel höhere Einfangs- und Emissionszeit aufweisen als 10⁻² s.

C. Herleitung des thermodynamischen Modells der Clusterformierung

Für den Fall der Abwesenheit eines kristallinen Keims beträgt die Gibbs'sche freie Energie des betrachteten Volumenelementes (Abb. 4.5):

$$G_0 = d_0\pi\frac{S^2}{4}G_{va} + (h - d_0)\pi\frac{S^2}{4}G_{vo} + 2\pi\frac{S^2}{4}\gamma_{oa}^{\text{eff}}(d_0/2) \quad (\text{C.1})$$

Der erste und der zweite Term beschreibt jeweils den Beitrag des Volumens des amorphen Germaniums und des SiO_2 . Der dritte Term berücksichtigt den Beitrag der Grenzfläche zwischen der a -Ge-Phase und dem Oxid. Im Falle der Bildung eines kristallinen Keims ist die freie Energie des Volumenelementes gegeben durch:

$$\begin{aligned} G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}}, z_0^*) &= \left(d_0\pi\frac{S^2}{4} - \frac{4}{3}\pi r_{\text{nc}}^3 \right) G_{va} + \frac{4}{3}\pi r_{\text{nc}}^3 G_{vc} + (h - d_0)\pi\frac{S^2}{4}G_{vo} \\ &+ 2 \int_0^{2\pi} \int_{\Theta_0}^{\pi} r_{\text{nc}}^2 \sin(\Theta) \gamma_{ac}^{\text{eff}}(d_{oa}(\Theta)) d\Theta d\varphi \\ &+ 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\Theta_0} r_{\text{nc}}^2 \sin(\Theta) \gamma_{ac}^{\text{eff}}(z_0^*) d\Theta d\varphi \\ &+ 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\Theta_0} (r_{\text{nc}} + z_0^*)^2 \sin(\Theta) \gamma_{oa}^{\text{eff}}(z_0^*) d\Theta d\varphi \\ &+ 2\pi \left[\frac{S^2}{4} - [\sin(\Theta_0) (r_{\text{nc}} + z_0^*)]^2 \right] \gamma_{oa}^{\text{eff}}(d(r_{\text{nc}})/2) \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Die ersten drei Terme beschreiben wiederum den Volumenbeitrag der a -Ge, der c -Ge und der SiO_2 -Phase. Der vierte Term berücksichtigt den Beitrag der a -Ge/ c -Ge-Grenzfläche, der innerhalb der a -Ge-Ausgangsschicht liegt. Der Winkel Θ_0 ist für $z_0^* + r_{\text{nc}} > d_0/2$ definiert durch $\arccos[d(r_{\text{nc}})/(2(r_{\text{nc}} + z_0^*))]$, und null anderenfalls. Für $\Theta > \Theta_0$ kann der radiale Abstand $z(\Theta)$ von der Grenze des kristallinen Keims zum SiO_2 über den Zusammenhang $z(\Theta) = d(r_{\text{nc}})/(2 \cos(\Theta)) - r_{\text{nc}}$ berechnet werden. Der fünfte Term in Gl. (C.2) beschreibt die Grenzfläche zwischen den kristallinen Cluster und der a -Ge-Benetzungsschicht, die für $\Theta < \Theta_0$ eine konstante Dicke z_0^* aufweist. Der sechste Term beschreibt den Beitrag der Grenzfläche zwischen der a -Ge-Benetzungsschicht und dem SiO_2 . Der letzte Term in Gl. (C.2) beschreibt die Grenz-

flächenenergie zwischen dem SiO₂ und der verbleibenden *a*-Ge-Ausgangsschicht.

Unter der Annahmen von Ge-Volumenerhaltung erhält man aus der Subtraktion von Gl. (C.1) von Gl. (C.2) $\Delta G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}}) = G^{\text{NC}}(r_{\text{nc}}) - G_0$ entsprechend Gl. (4.7). Die einzelnen Terme sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{volume,NC}} &= -\frac{4}{3}\pi r_{\text{nc}}^3 \Delta G_v \\ \Delta G^{\text{interface,NC}}(r_{\text{nc}}, z_0^*) &= 2 \int_0^{2\pi} \int_{\Theta_0}^{\pi} r_{\text{nc}}^2 \sin(\Theta) \gamma_{ac}^{\text{eff}}(d_{oa}(\Theta)) d\Theta d\varphi \\ &\quad + 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\Theta_0} r_{\text{nc}}^2 \sin(\Theta) \gamma_{ac}^{\text{eff}}(z_0^*) d\Theta d\varphi \\ &\quad + 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\Theta_0} (r_{\text{nc}} + z_0^*)^2 \sin(\Theta) \gamma_{oa}^{\text{eff}}(z_0^*) d\Theta d\varphi \\ &\quad - 2\pi [\sin(\Theta_0)(r_{\text{nc}} + z_0^*)]^2 \gamma_{oa}^{\text{eff}}(d_0/2) \\ \Delta G^{\text{interface,INITIAL}} &= 2\pi \left[\frac{S^2}{4} - [\sin(\Theta_0)(r_{\text{nc}} + z_0^*)]^2 \right] \\ &\quad \cdot [\gamma_{oa}^{\text{eff}}(d(r_{\text{nc}})/2) - \gamma_{oa}^{\text{eff}}(d_0/2)] \end{aligned}$$

Die Dicke $d(r_{\text{nc}})$ der verbleibenden Ge-Ausgangsschicht ist während des Clusterwachstums nicht konstant, sondern nimmt für $r_{\text{nc}} + z_0^* > d_0/2$ mit zunehmenden r_{nc} und zunehmenden z_0^* ab. Für gegebene Werte von r_{nc} , z_0^* lässt sich $d(r_{\text{nc}})$ aus der Ge-Volumenerhaltung ($V_{\text{nc}} + V_{\text{Ge}}^a = V_{\text{Ge}}^0$) berechnen, d.h. $d(r_{\text{nc}})$ ergibt sich aus der Lösung der Gleichung

$$\pi \frac{S^2}{4} [d_0 - d(r_{\text{nc}})] = \frac{4}{3}\pi [r_{\text{nc}} + z_0^*(r_{\text{nc}})]^3 + \frac{1}{12}\pi d^3(r_{\text{nc}}) - \pi d(r_{\text{nc}}) [r_{\text{nc}} + z_0^*(r_{\text{nc}})]^2$$

Für den alternativen kinetischen Pfad der zusammenhängenden Rekristallisation der *a*-Ge-Ausgangsschicht, für den die Kristallite mit $r_{\text{ts}} > d_0/2$ Kugelsegmentform aufweisen [Gl. (4.9)], ergibt eine analoge Herleitung:

$$\Delta G^{\text{volume,TS}} = \begin{cases} -\frac{4}{3}\pi r_{\text{ts}}^3 \Delta G_v & r_{\text{ts}} \leq d_0/2 \\ - \left[\pi d_0 (r_{\text{ts}} \sin(\Theta_0))^2 + \frac{\pi d_0^3}{6} \right] \Delta G_v & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\Delta G^{\text{interface,TS}}(r_{\text{ts}}) = 2 \int_0^{2\pi} \int_{\Theta_0}^{\pi} r_{\text{ts}}^2 \sin(\Theta) \gamma_{ac}^{\text{eff}}(d_{oa}(\Theta)) d\Theta d\varphi + 2\pi [\sin(\Theta_0) r_{\text{ts}}]^2 \cdot [\gamma_{oc} - \gamma_{oa}^{\text{eff}}(d_0/2)] d\Theta d\varphi$$

In diesem Fall ist Θ_0 für $r_{\text{ts}} > d_0/2$ gegeben durch $\arccos[d_0/(2r_{\text{ts}})]$, für $r_{\text{ts}} < d_0/2$ gilt $\Theta_0 = 0$.

D. Modellierung des MOS-Systems

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die MOS-Bauelementecharakteristiken, d.h. die $C(V_{\text{GB}})$ - und die $I_{\text{D}}(V_{\text{GB}}, V_{\text{SB}}, V_{\text{DB}})$ -Kennlinien, zu folgenden Zwecken modelliert:

- Überprüfung der extrahierten Parameter (Dotierung, Gleichgewichtsflachbandspannung).
- Extrapolation der $I_{\text{D}}(V_{\text{GB}}, V_{\text{SB}}, V_{\text{DB}})$ -Kennlinien in den Unterschwellbereich (nur schwer messbar für die Nanoclusterproben, s.u.). Ziel war die möglichst genaue Bestimmung der Flachbandspannung V_{FBS} im stationären Zustand im Rahmen der Kleinsignalmessungen (siehe Abschnitt 2.3.2), die zur Berechnung des Parameters β (Abschnitt 3.2) benötigt wurde.
- Berechnung des Banddiagrammes, u.a. zur Bestimmung der Lage des Quasiferminiveaus in den Clustern.
- Modellierung des Kleinsignalverhaltens $\chi_{\text{nc}}(f)$ im Rahmen eines Shockley-Read-Hall-Modells (hier nicht dargestellt).

Die Modellierung der Bauelementecharakteristiken beruht auf eindimensionalen analytischen Lösungen der Poissongleichung und der Drift-Diffusionsgleichung im Rahmen der Boltzmann-Näherung [11]. Die Poissongleichung innerhalb des Si-Substrates (z.B. p -Substrat) lautet

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= -\frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon_r^{\text{Si}}} [p(x) - n(x, V_{\text{CB}}) - N_{\text{A}}^-] \\ &= -\frac{qn_i^{\text{Si}}}{\varepsilon_0\varepsilon_r^{\text{Si}}} \left[\exp\left(\frac{q(\psi_{\text{F}} - \psi(x))}{k_{\text{B}}T}\right) - \exp\left(\frac{q(\psi(x) - \psi_{\text{F}} - V_{\text{CB}})}{k_{\text{B}}T}\right) \right. \\ &\quad \left. - \exp\left(\frac{q\psi_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right) \right], \end{aligned} \tag{D.1}$$

wobei ein Gleichgewicht der Inversionsladungsträger (Elektronen) mit einem zusätzlichen Kontakt (Source, Drain) berücksichtigt werden muss. Dieser Kontakt ist gegenüber dem Substrat eventuell um V_{CB} vorgespannt. Daher wird die Elektronenkonzentration durch ein separates Quasiferminiveau beschrieben, welches gegenüber dem Fermi-niveau des Substrates um $q V_{\text{CB}}$ abgesenkt ist. In Gl. (D.1) bezeichnet $\psi(x)$ das ortsabhängige elektrostatische Potential im Si, $\psi_{\text{F}} = k_{\text{B}}T/q \ln(N_{\text{A}}/n_i^{\text{Si}})$ das Fermipotential, n (p) bezeichnen die Elektronen- (Löcher)-Konzentrationen, und N_{A}^- die Dichte

der ionisierten Akzeptoren (für Temperaturen ≥ 300 K gleich der gesamten Dotierstoffkonzentration). Die Größe n_i^{Si} bezeichnet die intrinsische Ladungsträgerkonzentration. Die erste Integration von Gl. D.1 Integration ergibt

$$\begin{aligned} \xi(U_F, U(x), V_{\text{CB}}) &= \text{sign}(U(x)) \frac{k_{\text{B}}T}{qL_D^*} \left[\exp(U_F) (\exp(-U(x)) + U(x) - 1) \right. \\ &\quad \left. + \exp(-U_F) \left(\exp\left(U(x) - \frac{qV_{\text{CB}}}{k_{\text{B}}T}\right) - \exp\left(-\frac{qV_{\text{CB}}}{k_{\text{B}}T}\right) \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

Hierbei bezeichnet $\xi = -\text{grad}\psi$ das elektrische Feld, $U(x) = q\psi(x)/(k_{\text{B}}T)$ das normierte elektrische Potential, und $U_F = q\psi_F/(k_{\text{B}}T)$ das normierte Fermipotential. Die Größe $L_D^* = (\varepsilon_0\varepsilon_r^{\text{Si}}k_{\text{B}}T/(2q^2n_i^{\text{Si}}))^{1/2}$ entspricht der intrinsischen Debyelänge in Si.

Für $x=0$ entspricht $\psi(x = 0)$ dem Oberflächenpotential ψ_s , und $\xi(x = 0)$ dem Feld $\xi_s(\psi_F, \psi_s, V_{\text{CB}})$ im Halbleiter an der Si/SiO₂-Grenzfläche. Die Anwendung des Gauss'schen Satzes im Si-Substrat ergibt folgenden Ausdruck für die gesamte induzierte Halbleiterladung:

$$Q_s(\psi_F, \psi_s, V_{\text{CB}}) = -\varepsilon_0\varepsilon_r^{\text{Si}}\xi_s(\psi_F, \psi_s, V_{\text{CB}}) \quad (\text{D.3})$$

Aus dem Gauss'schen Satz folgt außerdem die Übergangsbedingung für das elektrische Feld bei $x=0$ (unter Vernachlässigung von Grenzflächenladungen):

$$\varepsilon_r^{\text{ox}}\xi_{\text{tox}}(\psi_F, \psi_s, V_{\text{CB}}) = \varepsilon_r^{\text{Si}}\xi_s(\psi_F, \psi_s, V_{\text{CB}}) \quad (\text{D.4})$$

Aus den Gleichungen (D.2), (D.3) und (D.4) kann das Oberflächenpotential numerisch aus der Spannungsbilanz bestimmt werden:

$$\begin{aligned} V_{\text{GB}} &= V_{\text{ox}} + \psi_s + V_{\text{FB}} \\ &= -\frac{Q_s(\psi_F, \psi_s, V_{\text{CB}})}{C_{\text{ox}}} + \psi_s + V_{\text{FB}} \\ &= -\frac{Q_s(\psi_F, \psi_s, V_{\text{CB}})}{C_{\text{ox}}} + \psi_s + \phi_{\text{ms}} - \frac{Q_{\text{nc}}}{C_{\text{cox}}} - \frac{Q_{\text{ox}} + Q_{\text{it}}}{C_{\text{ox}}} \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

Diese Bilanz entspricht einer Flächenladungsnäherung, d.h. laterale Inhomogenitäten in den Ladungsdichten bzw. im Oberflächenpotential ψ_s werden vernachlässigt. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten großflächigen Bauelemente mit ca. $2 \cdot 10^8$ Clustern pro Device sollte dies eine gute Näherung darstellen. Der letzte Term in Gl. (D.5), d.h. der Beitrag fester bzw. umladbarer Oxidladungen Q_{ox} außerhalb der Nanocluster

und von Ladungen Q_{it} an der Si/SiO₂-Grenzfläche, wurde bei allen Berechnungen vernachlässigt. Die effektive Oxidkapazität C_{ox} der Proben mit im Gateoxid eingebetteten Ge-Nanoclustern wurde experimentell bestimmt ($C(V_{GB})$ -Messungen), während die Kapazität $C_{cox} \simeq \varepsilon_0 \varepsilon_r^{SiO_2} (\langle d_{cox} \rangle + 1/2 \varepsilon_r^{SiO_2} / \varepsilon_r^{Ge} \langle d_{nc} \rangle)^{-1}$ zwischen den Nanoclustern und dem Kontrollgate aus den strukturellen Parametern der Probe berechnet wurde.

Die $I_D(V_{GB}, V_{SB}, V_{DB})$ -Kennlinien der Langkanal-MOS-Transistor-Teststrukturen können im Rahmen des allgemeinen Flächenladungsmodells beschrieben werden [118]. Dieses basiert auf der Betrachtung der Drift-Diffusionsgleichung im Rahmen der *Gradual Channel Approximation*. Für die n -Kanal-Ringtransistoren entspricht

$$J_{nr} = qn\mu_n\xi_r + qD_n \frac{\partial n}{\partial r} \quad (D.6)$$

der Komponente der Stromdichte in \vec{r} -Richtung, berechnet innerhalb eines radialen Elements des Kanals. Hierbei ist μ_n die Elektronenbeweglichkeit, $D_n = \mu k_B T / q$ die Elektronendiffusionskonstante, und ξ_r die Komponente des elektrischen Feldes in \vec{r} -Richtung. Die Integration über Θ , x und r sowie die Ausnutzung der Stromkontinuität ergeben [119]:

$$I_D = \frac{2\pi\mu_n^{eff}C_{ox}}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} \left[(V_{GB} - V_{FB})(\psi_{s,D} - \psi_{s,S}) - \frac{1}{2}(\psi_{s,D}^2 - \psi_{s,S}^2) - \frac{2}{3}\gamma (\psi_{s,D}^{3/2} - \psi_{s,S}^{3/2}) + \frac{k_B T}{q} \left[(\psi_{s,D} - \psi_{s,S}) - \gamma (\psi_{s,D}^{1/2} - \psi_{s,S}^{1/2}) \right] \right] \quad (D.7)$$

In Gl. (D.7) bezeichnet $\gamma = \sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_r^{Si}qN_A}/C_{ox}$ den Substratsteuerfaktor, und r_a und r_i bezeichnen den Außen- und Innendurchmesser des Gaterings. Die effektive Kanal-Elektronenbeweglichkeit μ_n^{eff} wurde aus der Transferkennlinie extrahiert. Die Oberflächenpotentiale $\psi_{s,S}$ und $\psi_{s,D}$ am Source-Ende und am Drainende des Kanals ergaben sich aus der Spannungsbilanz [Gl. (D.5)], wobei für die Kontakt-Substrat-Vorspannung V_{CB} jeweils die Werte der Source-zu-Bulk-Spannung V_{SB} bzw. der Drain-zu-Bulk-Spannung V_{DB} eingesetzt wurden.

Parametertest

Die Überprüfung der extrahierten Parameter V_{FB0} und $N_{A(D)}$ erfolgte anhand des Vergleiches des theoretischen und des gemessenen Verlaufes der $C(V_{GB})$ -Charakteristik.

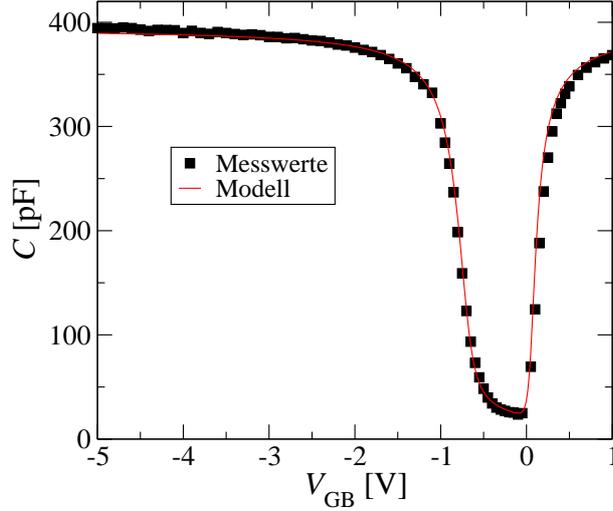


Abbildung D.1: Vergleich der modellierten und gemessenen NF- $C(V_{\text{GB}})$ -Kurve für Probe nNC2. Die Messfrequenz betrug 50 kHz, die Source/Drain-Gebiete waren mit dem Substrat kurzgeschlossen. Die Messkurve ist aus gepulsten Einzelmessungen zusammengesetzt, zwischen denen eine Wartezeit von 1000 s zur Vermeidung von Beladeeffekten lag.

Die differentielle Halbleiterkapazität $C_s \equiv -\partial Q_s(\psi_F, \psi_s)/\partial \psi_s$ an einem durch V_{GB} festgelegten Arbeitspunkt lässt sich analytisch aus Gl. (D.3) und Gl. (D.2) berechnen ($V_{\text{CB}}=0$). Das dafür benötigte Oberflächenpotential wurde jeweils über Gl. (D.5) bestimmt. Eine Serienschaltung mit C_{ox} ergibt den theoretischen Verlauf der idealen Niederfrequenz- $C(V_{\text{GB}})$ -Charakteristik, in dem die Inversionsladungsträgerdichte durch das Wechselsignal moduliert werden kann und in dem Grenzflächenzustände keine Rolle spielen. Experimentell wurden diese Annahmen näherungsweise dadurch erfüllt, dass die $C(V_{\text{GB}})$ -Kurven zwar bei einer realtiven hohen Frequenz (50 kHz) gemessen wurden, aber die Source- und Drainkontakte mit dem Substrat kurzgeschlossen waren. Somit können zwar eventuell vorhandene Grenzflächenzustände dem Wechselsignal nicht mehr folgen, die Inversionsladungsträger werden aber durch die S/D-Kontakte nachgeliefert bzw. fließen dahin ab. Abbildung D.1 zeigt den Vergleich der gemessenen und modellierten NF- $C(V_{\text{GB}})$ -Charakteristik für Probe nNC2. Man erkennt an der guten Übereinstimmung, dass die oben angegebenen Gleichungen die experimentelle Charakteristik sehr gut beschreiben, und dass die extrahierten Parameter V_{FB0} und N_A den wahren Werten anscheinend sehr nahe kommen. Außerdem ist zu erkennen, dass das gepulste Messverfahren Beladungseffekte der Ge-NC während der Messung weitestgehend unterdrückt, da die Messkurve gegenüber dem theoretischen Verlauf kaum verzerrt ist.

Genaue Bestimmung der Sättigungsflachbandspannungsverschiebung

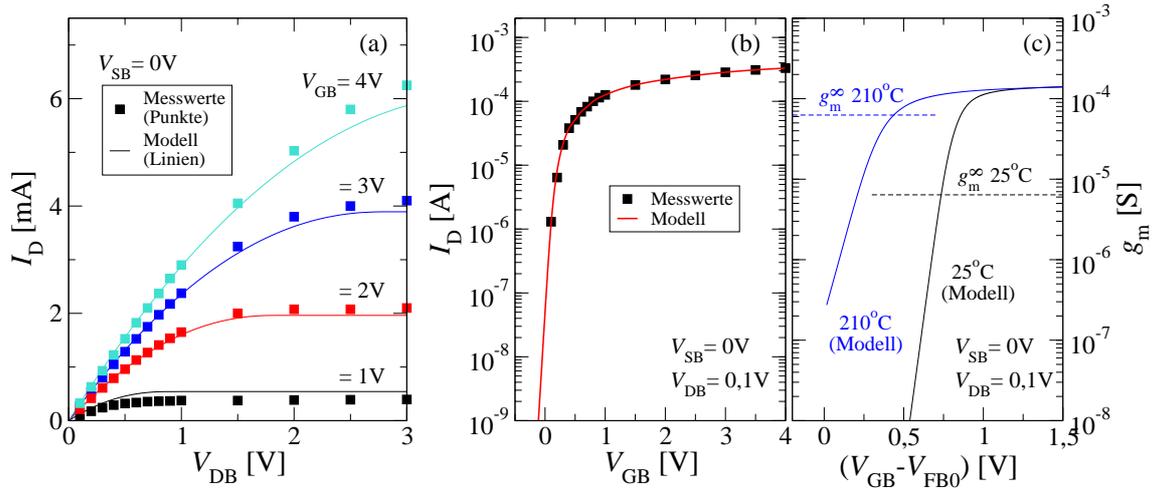


Abbildung D.2: (a) Vergleich der anhand von Gl. (D.7) modellierten mit der gepulst gemessenen Ausgangscharakteristik für die Probe nNC2. (b) Vergleich der modellierten und der gemessenen Transfercharakteristik von Probe nNC2. Die Modellrechnungen entsprechend Gl. (D.7) sind in den Unterschwellbereich hinein extrapoliert. (c) Aus der Ableitung der in (b) dargestellten, berechneten Transferkennlinie berechnete Transconductance g_m für 25°C und 210°C (durchgezogene Linien). Die unterbrochenen Linien stellen die aus den Kleinsignalmessungen extrahierten Werte für g_m^∞ für die jeweiligen Temperaturen dar.

Eine möglichst genaue Bestimmung der Sättigungsflachbandspannungsverschiebung V_{FBS} war entscheidend für eine möglichst genaue Bestimmung des Oberflächenpotentials ψ_s^0 [Gl. (D.5)] im stationären Zustand der Kleinsignalmessungen (Abschnitt 4.2.4). Dieser Wert wiederum wurde zur Auswertung der Kleinsignalmessungen, d.h. zur Bestimmung des Parameters β benötigt [Gl. (3.40)]. Bereits ein kleiner Fehler in ψ_s^0 bedingt einen großen Fehler in β und somit einen großen Fehler in dem aus β extrahiert Wert von α [Gl. (3.37)], d.h. einen großen Fehler in der extrahierten Dichte der Trapzustände in den Clustern.

Im stationären Zustand befand sich das Substrat in schwacher Inversion, d.h. im Unterschwellbereich. Der sich ergebende, sehr kleine Drainstrom I_D ließ sich mit der in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Grosssignalmethode nicht genau messen, da diese Methode auf einzelnen Pulsen beruht und aufgrund der fehlenden Mittelung für kleine Ströme ein sehr schlechtes Signal-Rauschverhältnis aufwies. Des weiteren wird der Drainstrom von dem Leckstrom des Drain-Bulk-Überganges überlagert, der insbesondere für hohe Temperaturen zunimmt.

Eine Möglichkeit zur genauen Messung von $\psi_s^0(V_{FBS})$ bestand in der Auswertung der Kleinsignalmodulation des Drainstromes für hohe Frequenzen (Abschnitt 2.3.2). Für

hohe Frequenzen ~ 10 kHz können die Clusterbe- und Entladeprozesse dem Wechsellsignal nicht mehr folgen, und die gemessene Transconductance g_m^∞ entspricht der frequenzunabhängigen Transconductance des Transistors im Arbeitspunkt ($V_{GB0} - V_{FBS}$). Die Modulation des Drainstromes wird durch den (konstanten) Leckstrom des Drain-Bulk-Überganges nicht beeinflusst, und die Mittelung über sehr viele Perioden implizierte ein gutes Signal-Rauschverhältnis.

Im Gleichgewichtsfall, d.h. für die bei $V_{GB} = 0$ V in den Clustern vorhandene Ladung, wurde die Transferkennlinie $I_D(V_{GB} - V_{FB0})$ gepulst gemessen (Abschnitt 4.2.1). Die Gleichgewichtsflachbandspannung V_{FB0} wurde anhand von $C(V_{GB})$ -Messungen extrahiert (Abschnitt 4.2.1). Die $I_D(V_{GB} - V_{FB0})$ -Kennlinie lässt sich anhand von Gl. (D.7) modellieren und in den Unterschwellbereich extrapolieren [Abb. D.2(b)]. Aus der numerischen Ableitung der Kurve ergibt sich der Zusammenhang $g_m(V_{GB} - V_{FB0})$ [Abb. D.2(c)]. Beim Schnittpunkt der $g_m(V_{GB} - V_{FB0})$ -Kurve mit dem bei V_{GB0} gemessenen Wert g_m^∞ , d.h. unter der Bedingung

$$g_m(V_{GB} - V_{FB0}) = g_m^\infty(V_{GB0} - V_{FBS}), \quad (\text{D.8})$$

müssen die Argumente der Transconductance übereinstimmen. Somit lässt sich der unbekannte Wert von V_{FBS} berechnen.

Abbildung D.2(a) soll die gute Übereinstimmung der realen und der anhand von Gl. (D.7) modellierten Transistorcharakteristik (insbesondere für kleine Werte von V_{DB}) belegen und somit die Extrapolation der Kennlinien in den Unterschwellbereich auf Basis von Gl. (D.7) rechtfertigen.

In den Simulationen wurde die Temperaturabhängigkeit des Bandgaps von Si (und somit von n_i^{Si} und ψ_F) sowie der Austrittsarbeitdifferenz ϕ_{ms} berücksichtigt. Ebenfalls berücksichtigt wurde die Temperaturabhängigkeit des Bandgaps von Ge. Nicht berücksichtigt wurde die Temperaturabhängigkeit der Elektronen-Kanalbeweglichkeit μ_{eff} , wodurch die Genauigkeit der Bestimmung von $V_{FB0}(T)$ bzw. $\psi_s^0(T)$ begrenzt ist.

Berechnung des Banddiagramms

Die Berechnung des eindimensionalen Banddiagramms erfolgte klassisch im Rahmen der Boltzmann-Näherung. Somit wurden Quantisierungseffekte im Si-Inversionskanal vernachlässigt, was eine eventuell zu starke Vereinfachung darstellt (siehe Abschnitt 4.2.4). Zur Berechnung des Banddiagramms im stationären Zustand nach langen Beladezeiten wurde zunächst anhand von Gl. (D.5) auf Basis des experimentell bestimmten

Flachbandspannungswertes das Oberflächenpotential ψ_s^0 bestimmt. Diese Berechnung bezog sich jeweils auf das Source-Ende des Kanals mit $V_{CB} = V_{SB}=0$. Der Verlauf der Bänder im Si-Substrat ergab sich aus der numerischen Integration von Gl. (D.2) mit der Randbedingung $\psi_s(x = 0) = \psi_s^0$. Das elektrische Feld im Tunneloxid ergab sich aus Gl. (D.4). Bei bekannter Tunneloxiddicke d_{tox} war somit der Spannungsabfall über dem Tunneloxid gegeben. Für die angenommenen Werte der Leitungsbandoffsets zwischen Si (Bulk-Ge) und SiO₂ von 3,13 eV (3,08 V) konnte zunächst die energetische Lage der Leitungsbandkante der Ge-Nanocluster bei $x = -d_{\text{tox}}$ bestimmt werden. Das Quantenconfinement wurden im Nachhinein entsprechend Niquet *et al.* [52] berücksichtigt. Obwohl sich das externe Feld ξ_{ox} in den Clustern entsprechend

$$\xi_{\text{Ge-NC}} = \frac{-3}{2 + \frac{\epsilon_r^{\text{SiO}_2}}{\epsilon_r^{\text{Ge}}}} \xi_{\text{ox}} \quad (\text{D.9})$$

fortgesetzt [185], wurde der Spannungsabfall über dem Clustern vernachlässigt. Andernfalls hätte bei der Berechnung der Zustandsdichte in den Clustern (Abschnitt 3.2) der Stark-Effekt mit berücksichtigt werden müssen. Des weiteren ist das reale Feld in den Clustern durch die inhomogene Verteilung der dort gespeicherten Ladungen beeinflusst, die aufgrund der an unbekanntenen Orten lokalisierten Trapzustände nicht berechnet werden kann. Eine weitere Komplikation bei der Berechnung des Feldes in den Clustern ergibt sich aus der Überlagerung der Feldverteilungen benachbarter Cluster, die in Gl. (D.9) nicht berücksichtigt ist. Die Vernachlässigung des Spannungsabfalls war somit die einfachst mögliche Annahme, um einen (festen) Abstand des Quasiferminiveaus in den Clustern zur Leitungsbandkante des Clusters extrahieren zu können.

Die energetische Lage des Quasiferminiveaus in den Clustern wurde im stationären Zustand durch Extrapolation des Quasiferminiveaus des Substrates bestimmt.

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Anmerkung: Diese Liste enthält nur mehrfach verwendete Symbole. Einmalig verwendete Symbole sind unmittelbar im Text erklärt.

$a-$	Vorsilbe zur Kennzeichnung eines Materials in der amorphen Phase
α [A s m ⁻² J ⁻¹]	Ableitung der Clusterladung nach der Lage des Quasiferminiveaus in den Clustern
α_{ges} [A s m ⁻² J ⁻¹]	Messwert von α
α_{nc} [A s m ⁻² J ⁻¹]	Beitrag der quantisierten Clusterzustände zu α
a_1/a_2	Verhältnis der Flächen des ersten und zweiten Peaks in der bimodalen Häufigkeitsverteilung der Clusterradien
β [A s m ⁻² J ⁻¹]	Ableitung der Halbleiterladung nach der Lage des Quasiferminiveaus des Substrates
$c-$	Vorsilbe zur Kennzeichnung eines Materials in der kristallinen Phase
c_n [m ³ s ⁻¹]	Elektroneneinfangkoeffizient von Trapzuständen
c_p [m ³ s ⁻¹]	Löchereinfangkoeffizient von Trapzuständen
C [A s V ⁻¹]	Differentielle Kapazität des MOS-Systems
C_s [A s V ⁻¹ m ⁻²]	Flächenbezogene differentielle Halbleiterkapazität des Si-Substrates
C_{ox} [A s V ⁻¹ m ⁻²]	Flächenbezogene Oxidkapazität des MOS-Systems
C_{cox} [A s V ⁻¹ m ⁻²]	Flächenbezogene Kapazität zwischen den Clustern bzw. dem Floating Gate und dem Gate
d_{nc} [m]	Durchmesser der Nanocluster
$\langle d_{\text{nc}} \rangle$ [m]	Mittlerer Durchmesser der Nanocluster (Unordnungsmittelung)
d_{cox} [m]	Dicke des SiO ₂ -Deckoxides zwischen den Clustern bzw. dem Floating Gate und dem Gate
$\langle d_{\text{cox}} \rangle$ [m]	Mittlere Dicke des SiO ₂ -Deckoxides zwischen den Clustern bzw. dem Floating Gate und dem Gate
d_{tox} [m]	Dicke des SiO ₂ -Tunneloxides zwischen den Clustern bzw. dem Floating Gate und dem Substrat
$\langle d_{\text{tox}} \rangle$ [m]	Mittlere Dicke des SiO ₂ -Tunneloxides zwischen den Clustern bzw. dem Floating Gate und dem Substrat
d_0 [m]	Dicke der a -Ge-Ausgangsschicht
$\delta(x)$	Dirac-Distribution

ε_0 [A s V ⁻¹ m ⁻¹]	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ε_r^x	Relative Permittivität der verschiedenen Materialien x
ϵ_{xc} [J]	Austausch-Korrelationsenergie im Rahmen der DFT
E [J]	Allgemeines Symbol für einen Energiewert
$E_{n(m)}$ [J]	Energieeigenwerte im Cluster bzw. im Inversionskanal
E_C [J]	Energetische Lage der Leitungsbandkante
ΔE_C [J]	Leitungsbandoffset zwischen zwei Materialien
$E_{F_n}^{\text{ch}}$ [J]	Energetische Lage des Quasiferminiveaus im Si-Substrat
$E_{F_n}^{\text{ch},0}$ [J]	Energetische Lage des Quasiferminiveaus im Si-Substrat im stationären Zustand
$\Delta E_{F_n}^{\text{ch}}$ [J]	Kleinsignalmodulation der Lage des Quasiferminiveaus im Kanal
$E_{F_n}^{\text{nc}}$ [J]	Energetische Lage des Quasiferminiveaus in den Clustern
$E_{F_n}^{\text{nc},0}$ [J]	Energetische Lage des Quasiferminiveaus in den Clustern im stationären Zustand
$\Delta E_{F_n}^{\text{nc}}$ [J]	Kleinsignalmodulation der Lage des Quasiferminiveaus in den Clustern
E_V [J]	Energetische Lage der Valenzbandkante
ΔE_V [J]	Valenzbandoffset zwischen zwei Materialien
ξ [V m ⁻¹]	Elektrische Feldstärke
ξ_{tox} [V m ⁻¹]	Elektrische Feldstärke im Tunneloxid
f [Hz]	Messfrequenz
f_p [Hz]	Position eines Peaks im gemessenen Spektrum
f_D^{-1}	Vorfaktor zur Berücksichtigung von lateralen Fluktuationen des Oberflächenpotentials bei der Berechnung der Grenzflächenzustandsdichte
$f_{0D}(E)$	Fermi-Dirac-Besetzungswahrscheinlichkeit für Zustände innerhalb der null-dimensionalen Cluster
$f_{2D}(E)$	Fermi-Dirac-Besetzungswahrscheinlichkeit für Zustände innerhalb des zwei-dimensionalen Inversionskanals
ΔF	Wahrscheinlichkeit, dass ein Trap während eines CP-Zyklus mit einem Elektron und einem Loch besetzt wird
ΔF_n	Wahrscheinlichkeit, dass ein Trap während eines CP-Zyklus mit einem Elektron besetzt wird

ΔF_p	Wahrscheinlichkeit, dass ein Trap während eines CP-Zyklus mit einem Loch besetzt wird
γ_{xy} [J m ⁻²]	Spezifische Grenzflächenenergie für die Grenzfläche zwischen der Phase x und der Phase y
g [S m ⁻²]	Kleinsignalleitwert im Rahmen des quantenmechanischen Kleinsignalmodells
g_m^∞ [S]	Frequenzunabhängige reale Transconductance des MOS-Transistors
\underline{g}_m [S]	Frequenzabhängige komplexe Transconductance
g_r [m ⁻²]	Radiale Verteilungsfunktion der Cluster
G_m [S]	Auf Basis eines Zweielemente-Erstatzschaltbildes aus der gemessenen Kleinsignalimpedanz des MOS-Systems berechneter Leitwert
G_p [S]	Aus G_m unter Berücksichtigung der Oxidkapazität berechneter Leitwert
ΔG_1^* [J]	Rekristallisationsenergie
ΔG_2^* [J]	(Postulierte) zweite Barriere in der Gibbs'schen freien Energie
ΔG_v [J]	Differenz der freien Gibbs'schen freien Energie pro Volumen der amorphen und der kristallinen Phase
ΔG^{NC} [J]	Änderung der Gibbs'schen freien Energie während des Wachstums eines Nanoclusters
ΔG^{Layer} [J]	Änderung der Gibbs'schen freien Energie während der Rekristallisation der zusammenhängenden Ge-Schicht
$\Delta G^{\text{NC,+}}$ [J]	Zusätzlicher, im thermodynamischen Modell nicht berücksichtigter positiver Beitrag zur Gibbs'schen freien Energie
h [J s]	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar [J s]	Planck'sches Wirkungsquantum, normiert auf 2π
i	Imaginäre Einheit ($i^2=-1$)
I_{cp} [A]	Chargepumping - Strom
I_D [A]	Drainstrom
I_{D0} [A]	Vor dem Einsetzen von Umladungsprozessen gemessener Drainstromwert
i_D [A]	Wechselanteil des Drainstroms
\dot{i}_D [A]	Wechselanteil des Drainstroms in komplexer Schreibweise (harmonische Oszillation)

J [A m ⁻²]	Stromdichte
χ_{nc} [A s m ⁻¹ V ⁻¹]	Suszeptibilität der Clusterladung gegenüber einer kleinen Variation der Gatespannung
k_B [J K ⁻¹]	Boltzmannkonstante
k_{nl} [m ⁻¹]	Realer Wellenvektor der Eigenfunktionen innerhalb eines Potentialtopfes
\varkappa_{nl} [m ⁻¹]	Imaginärer Wellenvektor der Eigenfunktionen innerhalb einer Barriere
λ_n [m]	Abklingkonstanten der Elektroneneinfangquerschnitte
λ_p [m]	Abklingkonstanten der Löchereinfangquerschnitte
L [m]	Zwischenclusterabstand
L_{typ} [m]	Typischer Zwischenclusterabstand (nächste Nachbarn)
l_a [m]	Abschirmlänge in amorphen Ge
M	Entartungsfaktor des Leitungsbandes
$M_{m,n}$ [J]	Überlappmatrixelement zwischen dem m -ten und dem n -ten Zustand
m^* [kg]	reduzierte Masse der Ladungsträger innerhalb eines Materials
μ_n [m ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Elektronenbeweglichkeit im Si
$\mu_{n,p}^{\text{eff}}$ [m ² V ⁻¹ s ⁻¹]	effektive Kanalbeweglichkeit von Elektronen bzw. Löchern
∇	Nablaoperator $(\partial/\partial x \quad \partial/\partial y \quad \partial/\partial z)^T$
$n-$	Vorsilbe zur Kennzeichnung des Leitungstyps eines Materials bzw. einer Inversionsschicht (Elektronenleitung)
ν	Relative Häufigkeitsverteilung der Clusterradien
n [m ⁻³]	Elektronenkonzentration
n_s [m ⁻³]	Elektronenkonzentration an der Si/SiO ₂ -Grenzfläche
$n_{i(j)}$	Besetzungszahlen $\in \{0, 1\}$ der Eigenzustände im Cluster und im Kanal
N	Bezeichnung einer Gesamtzahl (z.B. der pro Cluster gespeicherten Ladungsträger)
$N_{A,D}$ [m ⁻³]	Konzentration der Akzeptoren bzw. Donatoren
N_{nc} [m ⁻² J ⁻¹]	Projezierte energetische Zustandsdichte der quantisierten Clusterzustände
N_{ox} [m ⁻³ J ⁻¹]	Dichte der Trapzustände im Tunneloxid
n_{ox} [m ⁻³ J ⁻¹]	Dichte der mit einem Elektron besetzten Trapzustände im Tunneloxid

$N_{\text{Si/SiO}_2}$ [$\text{m}^{-2} \text{J}^{-1}$]	Trapdichte an der Si/SiO ₂ -Grenzfläche
N_t [$\text{m}^{-2} \text{J}^{-1}$]	Projizierte energetische Zustandsdichte der Trapzustände in den Clustern bzw. an der Ge-NC/SiO ₂ -Grenzfläche
η [m^{-2}]	Clusterflächendichte
η^* [m^{-2}]	Optimale Clusterflächendichte ($1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$)
$\varphi_{n(m)}$ [$\text{m}^{-3/2}$]	Eigenfunktionen im Cluster bzw. im Kanal
ϕ_{ms} [V]	Auf die Elementarladung normierte Austrittsarbeitendifferenz zwischen Gateelektrode und dem Si-Substrat
p_s [m^{-3}]	Löcherkonzentration an der Si/SiO ₂ -Grenzfläche
p_N	Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Ge-NC mit N Elektronen besetzt ist
ψ_s [V]	Oberflächenpotential im Si
ψ_s^0 [V]	Oberflächenpotential im Si im stationären Zustand nach langen Beladezeiten
$\Delta\psi_s$ [V]	Kleinsignalmodulation des Oberflächenpotentials
$\psi_{s,D}$ [V]	Oberflächenpotential am Drainende des Inversionskanals
$\psi_{s,S}$ [V]	Oberflächenpotential am Sourceende des Inversionskanals
q [A s]	Betrag der Elementarladung
Q_{cp} [A s]	Charge-Pumping-Ladung
Q_s [A s m ⁻²]	Halbleiterladung im Si
\underline{q}_s [A s m ⁻²]	Kleinsignalmodulation der Halbleiterladung
Q_{nc}^0 [A s m ⁻²]	Ladung in den Clustern im stationären Zustand nach langen Beladezeiten
$\underline{q}_{\text{nc}}$ [A s m ⁻²]	Kleinsignalmodulation der Clusterladung
r_{nc} [m]	Radius der Nanocluster
$\langle r_{\text{nc}} \rangle$ [m]	Mittlerer Radius der Nanocluster (Unordnungsmittlung)
$\langle r_{\text{nc}} \rangle^*$ [m]	Optimaler mittlerer Clusterradius (2,5 nm)
$r_{\text{nc}1}^*$ [m]	Kritischer Clusterradius (Position erste Barriere in Gibbs'scher freien Energie)
$r_{\text{nc}2}^*$ [m]	Position der postulierten zweiten Barriere in Gibbs'scher freien Energie
S [m]	Abstand zwischen zwei Clustermittelpunkten

S_{typ} [m]	Typischer Abstand zwischen zwei Clustermittelpunkten (nächste Nachbarn)
σ_n [m ²]	Elektroneneinfangsquerschnitt von Trapzuständen
σ_p [m ²]	Löchereinfangsquerschnitt von Trapzuständen
ς_s [V]	Standardabweichung der lateralen Fluktuationen des Oberflächenpotentials
τ_{it} [s]	Zeitkonstante für den Einfang von Majoritätsträgern durch Grenzflächenzustände
$1/\tau_{m,n}$ [s ⁻¹]	Übergangsrate zwischen dem m -ten und dem n -ten Zustand
T [K]	Temperatur
T_c [K]	Rekristallisationstemperatur
t [s]	Zeit
t_{charge} [s]	Beladungszeit (ab Einschalten der konstanten Gate-Spannung)
$t_{\text{discharge}}$ [s]	Entladungszeit (ab Abschalten der Gatespannung)
$\Theta(x)$	Heaviside- bzw. Sprungfunktion
u_{nl}	Radialteil der Eigenfunktionen (sphärischer, endlich tiefer Potentialtopf)
U_s	Auf $(k_B T)/q$ normiertes Oberflächenpotential
U_F	Auf $(k_B T)/q$ normiertes Fermipotential
v_{th} [m s ⁻¹]	Thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger im Si-Substrat
V_{charge} [V]	Konstante, während der Beladung anliegende Gate-zu-Bulk-Spannung
V_{DB} [V]	Drain-zu-Bulk-Spannung
V_{FB} [V]	Flachbandspannung des MOS-Systems
V_{FB0} [V]	Flachbandspannung des MOS-Systems im thermischen Gleichgewicht
V_{FBS} [V]	Sättigungsflachbandspannung des MOS-Systems nach langer Beladung der Cluster
ΔV_{FB} [V]	Änderung der Flachbandspannung gegenüber ϕ_{ms}
V_{GB} [V]	Gate-zu-Bulk-Spannung
$\langle V_{\text{GB}} \rangle_t$ [V]	Zeitlicher Mittelwert der Gate-zu-Bulk-Spannung
V_{GB0} [V]	Gleichanteil der Gate-zu-Bulk-Spannung
v_{GB} [V]	Wechselanteil der Gate-zu-Bulk-Spannung

$\underline{v}_{\text{GB}}$ [V]	Wechselanteil der Gate-zu-Bulk-Spannung in komplexer Schreibweise (harmonische Oszillation)
\hat{v}_{GB} [V]	Amplitude des Wechselanteils der Gate-zu-Bulk-Spannung
V_{SB} [V]	Source-zu-Bulk-Spannung
V_{tox} [V]	Spannungsabfall über dem Tunneloxid
$W_{N-1,N}$	Übergangsrate von einem Zustand, in dem $N - 1$ Elektronen im Cluster gespeichert sind, zu einem Zustand mit N Elektronen im Cluster (analog andere Kombinationen der Indizee)
$Y_{l,m}$	Kugelflächenfunktionen
z_0 [m]	Dicke der a -Ge-Zwischenschicht zwischen dem kristallinen Ge-NC und dem SiO_2
z_0^* [m]	Optimaler Wert von z_0 (minimale Grenzflächenenergie)

Abkürzungsverzeichnis

CHE	Channel Hot Electron
CMOS	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor
CP	Charge Pumping
CVD	Chemical Vapor Deposition
EPROM	Erasable Programmable Read Only Memory
EEPROM	Electrically Erasable Programmable Read Only Memory
FG	Floating-Gate
Ge-NC:SiO ₂ /Si-System	Bezeichnung des Gesamtsystems aus den in einer SiO ₂ -Matrix eingebetteten Ge-Nanoclustern auf Si-Substrat, im realen Fall inklusive, im idealen Fall exklusive aller darin möglichen Grenzflächen- und Volumentraps.
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MIGS	Metal Induced Gap States
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor
NC	Nanocluster
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIE	Reactive Ion Etching
ROM	Read Only Memory
RTP	Rapid Thermal Processing
SILC	Stress Induced Leakage Current
SONOS	Silicon-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TO	Transversal-Optische Phononenmode
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Abbildungsverzeichnis

1.1. Zeitliche Entwicklung der Bauelementestrukturgrößen	4
1.2. Das Floating-Gate-Element	6
1.3. Das Nanoclusterkonzept	9
1.4. Fundamentale Eigenschaften des Ge-NC:SiO ₂ /Si-Systems	14
1.5. Vergleich der Banddiagramme von Si-NC- und Ge-NC-Speichern	17
1.6. Theoretisch vorhergesagte Speicherzeiten	19
1.7. Prinzip der Herstellungsmethode	26
2.1. Aufbau der PECVD-Anlage	31
2.2. TEM-Aufnahmen und Ellipsometriespektren der Ge-Ausgangsschichten	33
2.3. Chemische Zusammensetzung der Proben im Ausgangszustand	35
2.4. Chemische Zusammensetzung der Proben nach einer Temperung	36
2.5. Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Ge-Ausgangsschicht auf die Clusterformierung	38
2.6. Optimierte strukturelle Clusterparameter	40
2.7. Nichtideale Effekte während der Clusterformierung	41
2.8. Ausheilung der Source- und Drain-Implantationen	43
2.9. Bauelementelayout	45
2.10. Messaufbau zur zeitaufgelösten elektrischen Charakterisierung	50
2.11. Messprinzip der Grosssignalmessungen	51
2.12. Auswerteprinzip der Grosssignalmessungen	52
2.13. Messprinzip Kleinsignalmessungen	55
2.14. Frequenzverlauf der komplexen Transconductance	57
2.15. Berechnete Trap-Füllfunktionen für verschiedene Frequenzen	62
2.16. Messprinzip zur Charakterisierung der Si/SiO ₂ -Grenzfläche	65
3.1. Idealisierter quantenmechanischer Modellierungsansatz	67
3.2. Erweiterung der quantenmechanischen Beschreibung auf mögliche Trap- zustände in den Clustern	75
3.3. Abschätzung der Dichte der quantisierten Energiezustände für Elektro- nen im Ge-NC-Leitungsband	83
4.1. Prinzipieller Ablauf der Clusterformierung	89
4.2. Arrhenius-Plot der Clusterflächendichte	91
4.3. Einfluß der Ge-Ausgangsschichtdicke auf die Clusterformierung	92
4.4. Größenverteilung der Cluster	93
4.5. Thermodynamisches Modell	95
4.6. Ergebnisse des thermodynamischen Modells	99

4.7. Illustration der postulierten zweiten Barriere im Verlauf der Änderung der Gibbs'schen freien Energie	103
4.8. Hochauflösungs-TEM-Aufnahme eines verzwilligten Ge-NCs	105
4.9. Zeitliche Entwicklung der Clusterflächendichte	106
4.10. Untersuchung der Ostwald-Reifungsprozesse	108
4.11. Radiale Verteilungsfunktion der Ge-NC	109
4.12. Prinzip der „Templated self-organization“	110
4.13. Mechanismus zur Überführung jedes a -Ge-Reservoirs in je einen Cluster	111
4.14. REM-Aufnahmen der vorstrukturierten Ge-Reservoirs	112
4.15. Ergebnisse der „Templated self-organization“	113
4.16. Kennlinien der n -Kanal-Proben	117
4.17. Kennlinien der p -Kanal-Proben	119
4.18. Ergebnisse der Charge-Pumping-Untersuchungen	121
4.19. Ergebnisse der Untersuchungen der Si/SiO ₂ -Grenzflächenzustandsdichte	124
4.20. Experimenteller Nachweis der Vernachlässigbarkeit von Coulombblo-	
ckadeeffekten	128
4.21. Einfluß der Tunneloxiddicke auf das Kleinsignalverhalten	129
4.22. Einfluß der Temperatur auf das Kleinsignalverhalten	131
4.23. Vergleich des gemessenen und des simulierten Kleinsignalverhaltens . .	133
4.24. Temperaturabhängigkeit des Kleinsignalleitwertes	134
4.25. Zerlegung der gemessenen Änderung der Clusterladung in den Beitrag	
der quantisierten Clusterzustände und den Beitrag der Traps in/auf	
den Clustern	136
4.26. Beladearakteristiken der Ge-NC	140
4.27. Sättigungsverhalten bei Elektronenbeladung aus Inversion	142
4.28. Sättigungsverhalten bei Löcherbeladung aus Anreicherung	144
4.29. Vergleich der gemessenen und simulierten Elektronenbeladearak-	
teristiken	146
4.30. Entladecharakteristiken der Ge-NC	147
4.31. Vergleich der gemessenen und der simulierten Elektronenentladecha-	
rakteristik	149
4.32. Mögliche Erklärungen für die gemessenen kurzen Löcherspeicherzeiten .	151
4.33. Untermauerung der Hypothese eines Kompensationsstromes anhand	
des Vergleichs der Tunnelstrom-Spannungs-Charakteristik	153
A.1. „Templated self-organization“ zur Erzeugung von übereinander ange-	
ordneten gleichartigen Nanoclustern	160

A.2. Querschnitts-TEM-Aufnahmen nach ersten Experimenten zur vertikalen „Templated self-organization“	162
A.3. Aufsichts-TEM-Aufnahmen nach ersten Experimenten zur vertikalen „Templated self-organization“	163
B.1. Ergebnisse der Photolumineszenzuntersuchungen an den Ge-Nanoclustern	165
D.1. Vergleich der gemessenen und der modellierten $NF-C(V_{GB})$ -Kurve für Probe nNC2	173
D.2. Prinzip zur genauen Bestimmung der Sättigungsflachbandspannung . .	174

Tabellenverzeichnis

1.1. Vergleich zukünftiger Speicherkonzepte	12
1.2. Vergleich verschiedener Herstellungsmethoden für Ge-NC in SiO_2	25
2.3. Parameter für die PECVD-Abscheidung.	32
2.4. Der verwendete Transistorprozess	46
4.5. Parameter der strukturell untersuchten Proben	86
4.6. Auflistung der Parameter der elektrisch charakterisierten Proben	116
4.7. Laterale Fluktuationen des Oberflächenpotentials bei verschiedenen Ladungsmengen in den Clustern	126
4.8. Extrahierte Kleinsignalparameter der Probe nNC1	132
4.9. Extrahierte Kleinsignalparameter der Proben nNC2 und nNC3	132
4.10. Gemessene phänomenologische Schreibzeiten	145
4.11. Gemessene phänomenologische Speicherzeiten	155

Literatur

- [1] G. E. Moore: Cramming more components onto integrated circuits. In: *Electronics* 38 (1965), S. 114
- [2] International Technology Roadmap for Semiconductors: *Executive Summary 2007 Edition*. Version: 2007. www.itrs.net
- [3] K. Mistry, C. Allen, C. Auth, B. Beattie, D. Bergstrom, M. Bost, M. Brazier, M. Buehler, A. Cappellani, R. Chau, C.-H. Choi, G. Ding, K. Fischer, T. Ghani, R. Grover, W. Han, D. Hanken, M. Hattendorf, J. He, J. Hicks, R. Huessner, D. Ingerly, P. Jain, R. James, L. Jong, S. Joshi, C. Kenyon, K. Kuhn, K. Lee, H. Liu, J. Maiz, B. McIntyre, P. Moon, J. Neiryneck, S. Pae, C. Parker, D. Parsons, C. Prasad, L. Pipes, M. Prince, P. Ranade, T. Reynolds, J. Sandford, L. Shifren, J. Sebastian, J. Seiple, D. Simon, S. Sivakumar, P. Smith, C. Thomas, T. Troeger, P. Vandervoorn, S. Williams, und K. Zawadzki: A 45 nm Logic Technology with High-k+Metal Gate Transistors and Strained Silicon and 9 Cu Interconnect Layers and 193 nm Dry Patterning and and 100% Pb-free Packaging. In: *International Electron Devices Meeting 2007 IEEE*, 2007, S. 247. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [4] D. Hisamoto, W. C. Lee, J. Kedzierski, H. Takeuchi, K. Asano, C. Kuo, E. Anderson, T. J. King, J. Bokor, und C. Hu: FinFET - A Self-Aligned Double-Gate MOSFET Scalable to 20 nm. In: *IEEE Trans. Electr. Dev.* 47 (2000), Nr. 12, S. 2320. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [5] N. Singh, A. Agarwal, L. K. Bera, T. Y. Liow, R. Yang, S. C. Rustagi, C. H. Tung, R. Kumar, G. Q. Lo, N. Balasubramanian, und D.-L. Kwong: High-Performance Fully Depleted Silicon Nanowire (Diameter ≤ 5 nm) Gate-All-Around CMOS Devices. In: *IEEE Electr. Dev. Lett.* 27 (2006), Nr. 5, S. 383. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [6] Y. Maeda: Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO₂ matrix: evidence in support of the quantum-confinement mechanism. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), Nr. 3, S. 51
- [7] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, und K. Yamamoto: Size-dependent near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in SiO₂ matrices. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), Nr. 12, S. 7921

-
- [8] M. Scarselli, S. Masala, P. Castrucci, M. De Crescenzi, E. Gatto, M. Venanzi, A. Karmous, P. D. Szkutnik, A. Ronda, und I. Berbezier: Optoelectronic properties in quantum-confined germanium dots. In: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), S. 141117
- [9] B. Sun, G. Zou, X. Shen, und X. Zhang: Exciton dissociation and photovoltaic effect in germanium nanocrystals and poly(3-hexylthiophen) composites. In: *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), S. 233504
- [10] *Kapitel 1.* In: P. Cappelletti, C. Golla, P. Olivo, und E. Zanoni: *Flash Memories.* Kluwer Academic Publishers, 2002, S. 1 ff
- [11] S. M. Sze: *Semiconductor devices: physics and technology.* John Wiley & Sons, 2002
- [12] D. Kangh und S. M. Sze: A floating gate and its applications to memory devices. In: *Bell Syst. Tech. J.* 46 (1967), S. 1288
- [13] E. Harari, L. Schmitz, B. Troutman, und S. Wang: A 256 bit non-volatile static RAM. In: *IEEE ISSCC Tech. Dig.* (1978), S. 108
- [14] M. Lenzlinger und E. H. Snow: Fowler-Nordheim Tunneling into Thermally Grown SiO₂. In: *J. Appl. Phys.* 40 (1969), Nr. 1, S. 278
- [15] *Kapitel 6.* In: P. Cappelletti, C. Golla, P. Olivo, und E. Zanoni: *Flash Memories.* Kluwer Academic Publishers, 2002, S. 361 ff
- [16] International Technology Roadmap for Semiconductors: *Emerging Research Devices 2005 Edition.* Version: 2005. www.itrs.net
- [17] D. Ielmini, A. S. Spinelli, und A. L. Lacaita: Recent developments on Flash memory reliability. In: *Microelectron. Eng.* 80 (2005), S. 321
- [18] A. Modelli: Reliability of thin dielectric for non-volatile applications. In: *Microelectron. Eng.* 48 (1999), S. 403
- [19] S. Lai: Tunnel oxide and ETOX (TM) flash scaling limitation. In: *Seventh Biennial International Nonvolatile Memory Conference IEEE*, 1998, S. 6
- [20] D. Ielmini, A. S. Spinelli, A. L. Lacaita, und A. Visconti: Statistical Profiling of SILC Spot in Flash Memories. In: *IEEE Trans. Electron Dev.* 49 (2002), Nr. 10, S. 1723
-

- [21] D. Ielmini, A. S. Spinelli, M. A. Rigamonti, und A. L. Lacaita: Modeling of SILC Based on Electron and Hole Tunneling - Part I: Transient Effects. In: *IEEE Trans. Electron Dev.* 47 (2000), Nr. 6, S. 1258
- [22] D. Ielmini, A. S. Spinelli, M. A. Rigamonti, und A. L. Lacaita: Modeling of SILC Based on Electron and Hole Tunneling - Part II: Steady-State. In: *IEEE Trans. Electron Dev.* 47 (2000), Nr. 6, S. 1266
- [23] G. Krause: *Charakterisierung von Gate-Oxiden mittels Charge-Pumping und 1/f-Rauschanalysen*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2009
- [24] R. A. Weeks und C. M. Nelson: Trapped Electrons in irradiated quartz and silica: II electron spin resonance. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 43 (1960), Nr. 8, S. 399
- [25] E. Rosenbaum und L. F. Register: Mechanism of Stress-Induced Leakage Current in MOS Capacitors. In: *IEEE Trans. Electron Dev.* 44 (1997), Nr. 2, S. 317
- [26] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, H. Hanafi, W. Chan, und D. Buchanan: Volatile and non-volatile memories in silicon with nano-crystal storage. In: *International Electron Devices Meeting 1995 IEEE*, 1995, S. 521–524
- [27] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbe, und K. Chan: A silicon nanocrystals based memory. In: *Appl. Phys. Lett* 68 (1996), S. 1377
- [28] J. J. Chang: Nonvolatile Semiconductor Memory Devices. In: *Proc. IEEE* 64 (1976), S. 1039
- [29] C. M. Compagnoni, R. Gusmeroli, D. Ielmini, A. S. Spinelli, und A. L. Lacaita: Silicon Nanocrystal Memories: A Status Update. In: *J. Nanosci. Nanotech.* 7 (2007), Nr. 1, S. 193
- [30] H. I. Hanafi, S. Tiwari, und I. Khan: Fast and Long Retention-Time Nano-Crystal Memory. In: *IEEE Trans. Electron Dev.* 43 (1996), Nr. 9, S. 1553
- [31] J. S. de Sousa, V. N. Freire, und J. P. Leburton: Hole-versus electron-based operations in SiGe nanocrystal nonvolatile memories. In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), S. 223504

-
- [32] Y. Shi, K. Saito, H. Ishikuro, und T. Hiramoto: Effects of traps on charge storage characteristics in metal-oxide-semiconductor memory structures based on silicon nanocrystals. In: *J. Appl. Phys.* 84 (1998), Nr. 4, S. 2358
- [33] J. Kim, J. Yang, J. Lee, und J. Hong: Memory characteristics of cobalt-silicide nanocrystals embedded in HfO₂ gate oxide for nonvolatile nanocrystal flash devices. In: *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), S. 013512. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [34] L. Perniola, B. De Salvo, G. Ghibaudo, A. F. Para, G. Pananakakis, V. Vidal, T. Baron, und S. A. Lombardo: Modeling of the Programming Window Distribution in Multinanoscale Memories. In: *IEEE Trans. Nanotechn.* 2 (2003), Nr. 4, S. 277
- [35] K. K. Likharev: Riding the Crest of a New Wave in Memory. In: *Circuits and Devices Magazine, IEEE* 16 (2000), Nr. 4, S. 16. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [36] J. Ouyang, C. W. Chu, C. R. Szmada, L. Ma, und Y. Yang: Programmable polymer thin film and non-volatile memory device. In: *Nature Mat.* 3 (2004), S. 918. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [37] A. DeHon, S. C. Goldstein, P. J. Kuekes, und P. Lincoln: Nonphotolithographic nanoscale memory prospects. In: *IEEE Trans. Nanotechn.* 4 (2005), Nr. 2, S. 215. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [38] M. Fitsilis, Y. Mustafa, und R. Waser: Scaling the Ferroelectric Field Effect Transistor. In: *Integrated Ferroelectrics* 70 (2005), S. 29
- [39] T. Z. Lu, A. Alexe, R. Scholz, V. Talelaev, und M. Zacharias: Multilevel charge storage in silicon nanocrystals multilayers. In: *Appl. Phys. Lett.* 97 (2005), S. 202110. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [40] T. Z. Lu, A. Alexe, R. Scholz, V. Talelaev, und M. Zacharias: Highly Reliable Multilevel and 2-bit/cell Operation of Wrapped Select Gate (WSG) SONOS Memory. In: *IEEE Electr. Dev. Lett.* 28 (2007), Nr. 3, S. 214. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [41] Y. Yin, K. Ota, N. Higano, H. Sone, und S. Hosake: Multilevel Storage in Lateral Top-Heater Phase-Change Memory. In: *IEEE Electr. Dev. Lett.* 29 (2008), Nr. 8, S. 876. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
-

- [42] B. Eitan, P. Pavan, I. Bloom, E. Aloni, A. Frommer, und D. Finzi: NROM: A Novel Localized Trapping, 2-Bit Nonvolatile Memory Cell. In: *IEEE Electr. Dev. Lett.* 21 (2000), Nr. 11, S. 543. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [43] B. Qiao, J. Feng, Y. Lai, Y. Cai, Y. Lin, T. Tang, B. Cai, und B. Chen: Phase-Change Memory Device Using Si-Sb-Te Film for Low Power Operation and Multibit Storage. In: *J. Electr. Mat.* 36 (2007), Nr. 1, S. 88
- [44] B. Prince: Trends in Emerging and Nanotechnology Memories. In: *IEEE Solid State Circuits Distinguished Lecturers Tour Memory Strategies International*, 2009. – Hannover
- [45] E. G. S. Kamienski, M. Isler, T. Mikolajick, C. Ludwig, N. Schulze, N. Nagel, S. Riedel, J. Willer, und K. H. Küsters: An Overview of Twin-FlashTM Technology. In: *Proc. Non-Volatile Memory Technology Symposium 2005 IEEE*, 2005, S. 5. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [46] *Kapitel 1*. In: P. Cappelletti, C. Golla, P. Olivo, und E. Zanoni: *Flash Memories*. Kluwer Academic Publishers, 2002, S. 13 ff
- [47] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, und W. Jo: Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. In: *Nature* 401 (1999), S. 682. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [48] M. H. R. Lankhorst, B. W. S. M. M. Ketelaars, und R. A. M. Wolters: Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips. In: *Nature Mat.* 4 (2005), S. 347. – (Anmerkung: siehe Ref. [186])
- [49] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, und R. S. Williams: The missing memristor found. In: *Nature* 453 (2008), S. 80
- [50] L. O. Chua: Memristor - the missing circuit element. In: *IEEE Trans. Circuit Theory* 18 (1971), Nr. 5, S. 507
- [51] S. Y. Ren und J. D. Dow: Hydrogenates Si clusters: Band formation with increasing size. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), Nr. 12, S. 6492
- [52] Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, und M. Lannoo: Quantum confinement in germanium nanocrystals. In: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), S. 1182

-
- [53] A. Konchenko, Y. Nakayama, I. Matsuda, S. Hasegawa, Y. Nakamura, and M. Ichikawa: Quantum confinement observed in Ge nanodots on an oxidized Si surface. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), S. 113311
- [54] V. V. Afanasev, A. Stesmans, L. Souriau, R. Loo, and M. Meuris: Valence band energy in confined $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0,28 < x < 0,93$) layers. In: *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), S. 172106
- [55] Y. H. Wu, J. R. Wu, Y. S. Lin, and M. L. Wu: Thermal SiO_2 gated Ge metal-oxide-semiconductor capacitor on Si substrate formed by thin amorphous Ge oxidation and thermal annealing. In: *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), S. 083506
- [56] *Kapitel I*. In: R. Waser: *Nanoelectronics and Information Technology*. Wiley-VCH, 2003, S. 95 ff
- [57] R. L. Anderson: Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions. In: *Solid-State Electronics* 5 (1962), S. 341
- [58] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, L. Shi, and H. Hanafi: Single charge and confinement effects in nano-crystal memories. In: *Appl. Phys. Lett* 69 (1996), S. 1232
- [59] R. Muralidhar, R. F. Steimle, M. Sadd, R. Rao, C. T. Swift, E. J. Prinz, J. Yater, L. Grieve, K. Harber, B. Hradsky, S. Straub, B. Acred, W. Paulson, W. Chen, L. Parker, S. G. H. Anderson, M. Rossow, T. Merchant, M. Paransky, T. Huynh, D. Hadad, K. M. Chang, and B. E. White Jr.: A 6V Embedded 90 nm Silicon Nanocrystal Memory. In: *International Electron Devices Meeting 2003*, 2003, S. 26.2.1–4
- [60] B. De Salvo, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, P. Masson, T. Baron, N. Buffet, A. Fernandes, und B. Guillaumot: Experimental and Theoretical Investigation of Nano-Crystal and Nitride-Trap Memory Devices. In: *IEEE Trans. Elect. Dev.* 48 (2001), Nr. 8, S. 1789
- [61] J. Brault, M. Saitoh, und T. Hiramoto: Channel Width and Length Dependence Si Nanocrystal Memories With Ultra-Nanoscale Channel. In: *IEEE Trans. Nanotechn.* 4 (2005), Nr. 3, S. 349
- [62] International Technology Roadmap for Semiconductors: *Emerging Research Devices 2007 Edition*. Version: 2007. www.itrs.net
-

- [63] Online Newsjournal semiconductor.net: *Freescale Taking Nanocrystal Flash to Production*. www.semiconductor.net. Version: May 2009
- [64] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, und K. Yamamoto: Decay dynamics of near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 1558
- [65] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, und A. Polman: The role of quantum-confined excitons vs defects in the visible luminescence of SiO₂ films containing Ge nanocrystals. In: *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), S. 2511
- [66] J. G. Couillard und H. G. Craighead: Synthesis of germanium nanocrystals in SiO₂. In: *J. Mat. Science* 33 (1998), S. 5665
- [67] X. L. Wu, T. Gao, G. G. Siu, S. Tong, und X. M. Bao: Defect-related infrared photoluminescence in Ge⁺-implanted SiO₂ films. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 2420
- [68] Y. C. King, T. J. King, und C. Hu: MOS Memory Using Germanium Nanocrystals Formed by Thermal Oxidation of Si_{1-x}Ge_x. In: *International Electron Devices Meeting 1998*, 1998, S. 115–118
- [69] H. Fukuda, S. Sakuma, T. Yamada, S. Nomura, M. Nishino, T. Higuchi, und S. Ohshima: Physical and electrical properties of Ge-implanted SiO₂ films. In: *J. Appl. Phys.* 90 (2001), Nr. 7, S. 3524
- [70] V. Beyer, J. Borany, und M. Klimenkov: Determination and evolution of tunneling distances in Ge nanocrystal based memories. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 193505
- [71] W. K. Choi, Y. W. Ho, S. P. Ng, und V. Ng: Microstructural and photoluminescence studies of germanium nanocrystals in amorphous silicon oxide films. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), Nr. 4, S. 2168
- [72] J. S. Jensen, T. P. L. Pedersen, R. Pereira, J. Chevallier, J. L. Hansen, B. B. Nielsen, und A. N. Larsen: Ge nanocrystals in magnetron sputtered SiO₂. In: *Appl. Phys. A* 83 (2006), S. 41
- [73] T. P. L. Pedersen, J. Skov Jensen, J. Chevallier, O. Hansen, J. M. Jensen, B. B. Nielsen, und A. N. Larsen: Synthesis of crystalline Ge nanoclusters in PE-CVD-deposited SiO₂ films. In: *Appl. Phys. A* 81 (2005), S. 1591

-
- [74] K. Das, S. Maikap, A. Dhar, B. K. Mathur, und S. K. Ray: Metal-oxide-semiconductor structure with Ge nanocrystals for memory devices applications. In: *Electr. Lett.* 39 (2003), S. 25
- [75] K. Das, M. NandaGoswami, R. Mahapatra, G. S. Kar, A. Dhar, H. N. Acharya, S. Maikap J.H. Lee, und S. K. Ray: Charge storage and photoluminescence characteristics of silicon oxide embedded Ge nanocrystal trilayer structures. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 1386
- [76] S. Ağan, J. M. Zuo A. Çelik-Aktaş, und A. Dana A. Aydınli: Synthesis and size differentiation of Ge nanocrystals in amorphous SiO₂. In: *Appl. Phys. A* 83 (2006), S. 107
- [77] I. B. Akca, A. Dâna, A. Aydınli, und R. Turan: Comparison of electron and hole charge-discharge dynamics in germanium nanocrystal flash memories. In: *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), S. 052103
- [78] A. Dâna, I. B. Akca, A. Aydınli, R. Turan, und T. G. Finstad: A figure of merit for optimization of nanocrystal flash memory design. In: *J. Nanosci. Nanotech.* 8 (2008), Nr. 2, S. 510
- [79] T. Baron, B. Pelissier, L. Perniola, F. Mazen, J. M. Hartmann, und G. Rolland: Chemical vapor deposition of Ge nanocrystals on SiO₂. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), S. 1444
- [80] T. H. Ng, W. K. Chim, W. K. Choi, V. Ho, L. W. Teo, A. Y. Du, und C. H. Tung: Minimization of germanium penetration, nanocrystal formation, charge storage and retention in a trilayer memory structure with silicon nitride/hafnium dioxide stack as the tunnel dielectric. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 4385
- [81] C. L. Heng, Y. J. Liu, A. T. S. Wee, und T. G. Finstad: The formation of Ge nanocrystals in a metal-insulator-semiconductor structure and its memory effect. In: *J. Crystal Growth* 262 (2003), S. 95
- [82] C. L. Heng, L. W. Teo, V. Ho, M. S. Tay, Y. Lei, W. K. Choi, und W. K. Chim: Effects of rapid thermal annealing time and ambient temperature on the charge storage capability of SiO₂/pure Ge/rapid thermal oxide memory structure. In: *Microelectron. Eng.* 66 (2003), S. 218
- [83] C. L. Heng, W. W. Tjiu, und T. G. Finstad: Charge-storage effects in a metal-insulator semiconductor structure containing germanium nanocrystals formed
-

- by rapid thermal annealing of an electron-beam evaporated germanium layer. In: *Appl. Phys. A* 78 (2004), S. 1181
- [84] K. H. Chiang, S. W. Lu, Y. H. Peng, C. H. Kuana, und C. S. Tsai: Characterization and modeling of fast traps in thermal agglomerating germanium nanocrystal metal-oxide-semiconductor capacitor. In: *J. Appl. Phys.* 104 (2008), S. 014506
- [85] A. Kanjilal, J. L. Hansen, P. Gaiduk, A. N. Larsen, N. Cherkashin, A. Claverie, P. Normand, E. Kapelanakis, D. Skarlatos, und D. Tsoukalas: Structural and electrical properties of silicon dioxide layers with embedded germanium nanocrystals grown by molecular beam epitaxy. In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), S. 1212
- [86] K. Gacem, A. El. Hdiy, M. Troyon, I. Berbezier, P. D. Szkutnik, A. Karmous, und A. Ronda: Memory and Coulomb Blockade effects in germanium nanocrystals embedded in amorphous silicon on silicon dioxide. In: *J. Appl. Phys.* 102 (2007), S. 093704
- [87] T. Dürkop, E. Bugiel, I. Costina, A. Ott, R. Peibst, und K. R. Hofmann: PECVD fabrication of germanium nanoclusters for memory applications. In: *Mat. Science Eng. B* 147 (2008), S. 213
- [88] W. K. Choi, V. Ho, V. Ng, Y. W. Ho, S. P. Ng, und W. K. Chim: Germanium diffusion and nanocrystal formation in silicon oxide on silicon substrate under rapid thermal annealing. In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 143114
- [89] A. V. Kolobov, H. Oyanagi, Y. Maeda, und K. Tanaka: Local structure of Ge nanocrystals embedded in SiO₂ studied by X-ray absorption fine structure. In: *J. Synchrotron Rad.* 8 (2001), S. 511
- [90] M. Kanoun, A. Souifi, T. Baron, und F. Mazen: Electrical study of Ge nanocrystal-based metal-oxide-semiconductor structures for p-type nonvolatile memory applications. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 5079
- [91] C. L. Heng und T. G. Finstad: Electrical characteristics of a metal-insulator-semiconductor memory structure containing Ge nanocrystals. In: *Physica E* 26 (2005), S. 386

-
- [92] D. C. Paine, C. Caragianis, und A. F. Schwartzman: Oxidation of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys at atmospheric and elevated pressure. In: *J. Appl. Phys.* 70 (1991), Nr. 9, S. 5076
- [93] M. Kanoun, C. Busseret, A. Poncet, A. Souifi, T. Baron, und E. Gautier: Electronic properties of Ge nanocrystals for non volatile memory applications. In: *Solid State Electr.* 50 (2006), S. 1310
- [94] M. Kanoun, C. Busseret, T. Baron, und A. Souifi: On the saturation mechanism in the Ge nanocrystals-based non-volatile memory. In: *Solid State Electr.* 50 (2006), S. 769
- [95] Y. Liu, S. Tang, und S. K. Banerjee: Tunnel oxide thickness dependence of activation energy for retention time in SiGe quantum dot flash memory. In: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), S. 213504
- [96] V. Beyer, J. Borany, und M. Klimenkov: A transient electrical model of charging for Ge nanocrystal containing gate oxides. In: *J. Appl. Phys.* 101 (2007), Nr. 9, S. 094507
- [97] B. H. Koh, E. W. H. Kan, W. K. Chim, W. K. Choi, D. A. Antoniadis, und E. A. Fitzgerald: Traps in germanium nanocrystal memory and effect on charge retention: Modeling and experimental measurements. In: *J. Appl. Phys.* 97 (2005), S. 124305
- [98] W. Shockley und W. T. Read: Statistics of the Recombination of Holes and Electrons. In: *Phys. Rev.* 87 (1952), Nr. 5, S. 835
- [99] Y. C. King, T. J. King, und C. Hu: Charge-Trap Memory Device Fabricated by Oxidation of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. In: *IEEE Trans. Electr. Dev* 48 (2001), Nr. 4, S. 696
- [100] V. Beyer und J. Borany: Elemental redistribution and Ge loss during ion-beam synthesis of Ge nanocrystals in SiO_2 films. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), S. 014107
- [101] C. Dumas, J. Grisolia, L. Ressler, A. Arbouet, V. Paillard, G. Ben Assayag, A. Claverie, M. A. F. Boogaart, und J. Brugger: Synthesis of localized 2D-layers of silicon nanoparticles embedded in a SiO_2 layer by a stencil-masked ultra-low energy ion implantation process. In: *Physica Status Solidi* 204 (2007), Nr. 2, S. 487
-

- [102] A.G. Nassiopoulou, A. Olzierski, E. Tsoi, I. Berbezier, und A. Karmous: Ge quantum dot memory structure with laterally ordered highly dense arrays of Ge dots. In: *J. Nanosci. Nanotech.* 7 (2007), S. 316
- [103] C. Dais, G. Mussler, H. Sigg, E. Müller, H. H. Solak, und D. Grützmacher: Evolution and stability of ordered SiGe islands grown on patterned Si(100) substrates. In: *J. Appl. Phys.* 105 (2009), S. 122405
- [104] *Kapitel 9.3.* In: U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie.* Teubner, 1996, S. 145 ff
- [105] C. Spinella, S. Lombardo, und F. Priolo: Crystal grain nucleation in amorphous silicon. In: *J. Appl. Phys.* 84 (1998), Nr. 10, S. 5383
- [106] D. E. Aspnes und A. A. Studna: Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1,5 eV to 6,0 eV. In: *Phys. Rev. B* 24 (1983), Nr. 2, S. 985
- [107] H. Z. Massoud und J. D. Plummer: Analytical relationship for the oxidation of silicon in dry oxygen in the thin-film regime. In: *J. Appl. Phys.* 62 (1987), Nr. 8, S. 3419
- [108] Q. Xu, I. D. Sharp, C. W. Yuan, D. O. Yi, C. Y. Liao, A. M. Glaeser, A. M. Minor, J. W. Beeman, M. C. Ridgway, P. Kluth, J. W. Ager III, D. C. Chrzan, und E. E. Haller: Large Melting-Point Hysteresis of Ge Nanocrystals Embedded in SiO₂. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), S. 155701
- [109] M. V. Minke und K. A. Jackson: Diffusion of germanium in silica glass. In: *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005), S. 2310
- [110] W. S. Yoo, T. Fukada, T. Setokubo, K. Aizawa, T. Ohsawa, N. Takahashi, und K. Enjoji: Implant Anneal Using a Single-Wafer Furnace and a Lamp-Based Rapid Thermal Annealing System. In: *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002), Nr. 7, S. 424
- [111] SILVACO INTERNATIONAL (Hrsg.): *ATHENA Users Manual.* : SILVACO International, 2006. – chapter 3.2
- [112] F. Boucard: *Dopant diffusion modelling in silicon for shallow junctions processing.*, Louis Pasteur University, Diss., 2003

-
- [113] *Kapitel 6.* In: H. Ryssel und I. Ruge: *Ion Implantation*. John Wiley & Sons, 1986, S. 237 ff
- [114] E. Bugiel: Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials IV. In: *MRS Symposia Proceedings 480* Material Research Society, 1997, S. 89
- [115] Y. C. Yong, J. T. L. Thong, und J. C. H. Phang: Determination of secondary electron yield from insulators due to a low-kV electron beam. In: *J. Appl. Phys.* 84 (1998), Nr. 8, S. 4543
- [116] J. B. Johnson und K. G. McKay: Secondary Electron Emission from Germanium. In: *Phys. Rev.* 93 (1954), Nr. 4, S. 669
- [117] A. Laha, E. Bugiel, A. Fissel, und H. J. Osten: Si-nanoclusters embedded into epitaxial rare earth oxides: Potential candidate for nonvolatile memory applications. In: *Microelectr. Eng.* 85 (2008), S. 2350
- [118] *Kapitel 4.3.* In: Y. P. Tsividis: *Operation and Modeling of the MOS Transistor*. McGraw-Hill, 1988, S. 106 ff
- [119] M. Erenburg: *Vergleich der Elektronen- und Löcherspeichereigenschaften von Ge Nanoclustern in SiO₂*, Leibniz Universität Hannover, Studienarbeit, 2008
- [120] F. Beug: *Charakterisierung von EEPROM-Tunneloxiden mittels transienter Strom- und Kapazitätsmessungen*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2005
- [121] J. S. Brugler und P. G. A. Jespers: Charge Pumping in MOS devices. In: *IEEE Trans. Electr. Dev.* 16 (1969), Nr. 3, S. 297
- [122] Y. Maneglia und D. Bauza: Extraction of slow oxide trap concentration profiles in metal-oxide-semiconductor transistors using the charge pumping method. In: *J. Appl. Phys.* 79 (1995), Nr. 8, S. 4187
- [123] D. Bauza: Near interface oxide trap capture kinetics in metal-oxide-semiconductor transistors: Modeling and measurements. In: *J. Appl. Phys.* 84 (1998), Nr. 11, S. 6178
- [124] G. Groeseneken, H. E. Maes, N. Beltran, und R. F. Keersmaecker: A Reliable Approach to Charge-Pumping Measurements in MOS Transistors. In: *IEEE Trans. Electr. Dev.* 31 (1984), Nr. 1, S. 42
-

- [125] M. Tsuchiaki, H. Hara, T. Morimoto, und H. Iwai: A New Charge Pumping Method for Determining the Spatial Distribution of Hot-Carrier-Induced Fixed Charge in p-MOSFET's. In: *IEEE Trans. Electr. Dev.* 40 (1993), Nr. 10, S. 1768
- [126] D. M. Fleetwood: Border Traps in MOS-Devices. In: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 39 (1992), Nr. 2, S. 269
- [127] N. L. Cohern, R. E. Paulsen, und M. H. White: Observation and Characterization of Near-Interface Oxide Traps with C-V Techniques. In: *IEEE Trans. Electr. Dev.* 42 (1995), Nr. 11, S. 2004
- [128] B. E. Deal: Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon. In: *IEEE Trans. Electr. Dev.* 27 (1980), Nr. 3, S. 606
- [129] F. P. Heimann und G. Warfield: The Effects of Oxide Traps on the MOS Capacitance. In: *IEEE Trans. Electr. Dev.* 12 (1965), Nr. 4, S. 167
- [130] B. H. Nicollian und A. Goetzberger: The Si-SiO₂ Interface - Electrical Properties as determined by the Metal-Insulator-Silicon Conductance Technique. In: *Bell Syst. Tech. J.* XLVI (1967), Nr. 6, S. 1055
- [131] Kapitel 6.3.2. In: D. K. Schroder: *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley-Interscience, 2006, S. 347 ff
- [132] J. R. Brews: Rapid interface parameterization using a single MOS conductance curve. In: *Solid State Electr.* 26 (1983), Nr. 8, S. 711
- [133] J. See, P. Dollfus, und S. Galdin: Comparision between sp^3d^5 tight-binding and an effective mass description of silicon quantum dots. In: *Phys. Rev. B.* 66 (2002), S. 193307
- [134] K. Capelle: A Bird's Eye View of Density-Functional Theory. In: *Brazilian J. Phys.* 36 (2006), Nr. 4a, S. 1318
- [135] W. Kohn und L. J. Sham: Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), Nr. 4a, S. 1133
- [136] J. S. de Sousa, A. V. Thean, J. P. Leburton, und V. N. Freire: Three-dimensional self-consistent simulation of the charging time response in silicon nanocrystal flash memories. In: *J. Appl. Phys.* 92 (2002), Nr. 10, S. 6182

-
- [137] J. Cai und C. T. Sah: Gate tunneling currents in ultrathin oxide metal-oxide-silicon transistors. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), Nr. 4, S. 2272
- [138] *Kapitel 3.1.1.* In: J. S. Blakemore: *Semiconductor statistics*. Pergamon Press, 1962, S. 117 ff
- [139] J. Bardeen: Tunneling from a many-particle point of view. In: *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961), Nr. 2, S. 57
- [140] W. A. Harrison: Tunneling from an independent-particle point of view. In: *Phys. Rev.* 123 (1961), Nr. 1, S. 85
- [141] J. S. de Sousa, J. P. Leburton, V. N. Freire, A. V. Thean, und E. F. da Silva Jr.: Effects of crystallographic orientations on the charging time in silicon nanocrystal flash memories. In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), S. 2685
- [142] Z. Shao, W. Porod, C. S. Lent, und D. J. Kirkner: An eigenvalue method for open-boundary quantum transmission problems. In: *J. Appl. Phys.* 78 (1995), S. 2177
- [143] F. Rana, S. Tiwari, und J. J. Welser: Kinetic modelling of electron tunneling processes in quantum dots coupled to field-effect transistors. In: *Superlatt. Microstruc.* 23 (1998), Nr. 3/4, S. 757
- [144] J. C. Ranuarez, M. J. Deen, und C. H. Chen: A review of gate tunneling current in MOS devices. In: *Microelectr. Reliability* 46 (2006), S. 1939
- [145] K. F. Schuegraf und C. Hu: Hole Injection SiO₂ Breakdown Model for Very Low Voltages Lifetime Extrapolation. In: *IEEE Trans. Electr. Dev.* 41 (1994), Nr. 5, S. 761
- [146] A. Nauen, I. Hapke-Wurst, F. Hohls, U. Zeitler, R. J. Haug, und K. Piez: Shot noise in self-assembled InAs quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), S. 161303
- [147] P. J. McWhorter, S. L. Miller, und T. A. Dellin: Modeling the memory retention characteristics of silicon-nitride-oxide-silicon nonvolatile transistors in a varying thermal environment. In: *J. Appl. Phys.* 68 (1990), Nr. 4, S. 1902
- [148] Z. A. Weinberg: Tunneling of electrons from Si into thermally grown SiO₂. In: *Solid State Electr.* 20 (1977), S. 11
- [149] *Kapitel 25.* In: T. Fließbach: *Quantenmechanik*. Spektrum, 1999, S. 163 ff
-

- [150] A. Kumar, S. E. Laux, und F. Stern: Electron states in a GaAs quantum dot in a magnetic field. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), Nr. 8, S. 5166
- [151] R. Peibst, T. Dürkop, E. Bugiel, A. Fissel, I. Costina, und K. R. Hofmann: Driving mechanisms for the formation of nanocrystals by annealing of ultrathin Ge layers in SiO₂. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), S. 195316
- [152] W. Ostwald: Über die vermeindliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. In: *Z. Phys. Chem.* 34 (1900), S. 495
- [153] G. F. Grom, D. J. Lockwood, J. P. McCaffrey, H. J. Labbe, P. M. Fauchet, B. White Jr., J. Diener, D. Kovalev, F. Koch, und L. Tsybeskov: Ordering and self-organization in nanocrystalline silicon. In: *Nature* 407 (2000), S. 358
- [154] M. Zacharias und P. Streitenberger: Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), Nr. 12, S. 8391
- [155] G. V. M. Williams, A. Bittar, und H. J. Trodahl: Crystallization and Diffusion of progressively annealed α -Ge/SiO_x superlattices. In: *J. Appl. Phys.* 67 (1990), Nr. 4, S. 1874
- [156] Y. Wakayama, T. Tagami, und S. Tanaka: Three-dimensional islands of Si and Ge formed in SiO₂ through crystallization and agglomeration from thin films. In: *Thin Solid Films* 350 (1999), S. 300
- [157] Y. Tu und J. Tersoff: Structure and Energetics of the Si-SiO₂ Interface. In: *Phys. Rev. Lett* 84 (2008), S. 4393
- [158] Der genaue Zahlenwert des Parameters S beeinflusst die NC-Formierung zu Beginn des Herauswachsens aus der Ausgangsschicht nur sehr wenig, da zu diesem Zeitpunkt die Ausgangsschichtdicke $d(r_{nc})$ nur langsam abnimmt.
- [159] I. D. Sharp, D. O. Yi, Q. Xu, C. Y. Liao, J. W. Beeman, Z. Liliental-Weber, K. M. Yu, D. N. Zakharov, J. W. Ager III, D. C. Chrzan, und E. E. Haller: Mechanism of stress relaxation in Ge nanocrystals embedded in SiO₂. In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 063107
- [160] Sowohl AFM-Messungen, als auch TEM-Querschnittsuntersuchungen ergaben keine signifikante Änderung der Struktur der Oberfläche des Deckoxides aufgrund der Clusterformierung.

-
- [161] N. Kaiser, A. Cröll, F. R. Szofrand, S. D. Cobb, und K. W. Benz: Wetting angle and surface tension of germanium melts on different substrate materials. In: *J. Crystal Growth* 231 (2001), S. 448
- [162] K. Kajiyama, S. I. Muramatsu, und T. Shimada: Bond-length relaxation in crystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys: An extended x-ray-absorption fine-structure study. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), Nr. 24, S. 14005
- [163] J. K. Bording und J. Taftø: Molecular-dynamics simulation of growth of nanocrystals in an amorphous matrix. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), Nr. 12, S. 8098
- [164] C. S. Menoni, J. Z. Hu, und I. L. Spain: Germanium at high pressures. In: *Phys. Rev. B* 34 (1986), Nr. 1, S. 362
- [165] J. E. Bradby, J. S. Williams, J. W. Leung, M. V. Swain, und P. Munroe: Nanoindentation-induced deformation of Ge. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), S. 2651
- [166] I. M. Lifshitz und V. V. Slyozov: The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. In: *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961), S. 35
- [167] C. Wagner: Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). In: *Z. Elektrochem.* 68 (1961), S. 581
- [168] D. Riabinina, C. Durand, J. Margot, M. Chaker, G. A. Botton, und F. Rosei: Nucleation and growth of Si nanocrystals in an amorphous SiO_2 matrix. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), S. 075334
- [169] R. Peibst, T. Dürkop, E. Bugiel, N. Koo, T. Mollenhauer, M. C. Lemme, H. Kurz, und K. R. Hofmann: PECVD grown Ge nanocrystals embedded in SiO_2 : From disordered to templated self-organization. In: *Microelectron. J.* 40 (2009), S. 759
- [170] M. Bender, A. Fuchs, U. Plachetka, und H. Kurz: Status and prospects of UV-nanoimprint technology. In: *Microelectron. Eng.* 83 (2006), S. 827
- [171] N. Koo, M. Bender, U. Plachetka, A. Fuchs, T. Wahlbrink, J. Bolten, und H. Kurz: Improved mold fabrication for the definition of high quality nanopatterns by Soft UV-nanoimprint lithography using diluted PDMS material. In: *Microelectron. Eng.* 84 (2007), S. 904
-

- [172] S. Y. Chou, P. R. Krauss, und P. J. Renstrom: Imprint lithography with 25 nm resolution. In: *Science* 272 (1996), S. 85
- [173] N. Koo, U. Plachetka, M. Otto, J. Bolten, J. H. Jeong, E. S. Lee, und H. Kurz: The fabrication of a flexible mold for high resolution soft ultraviolet nanoimprint lithography. In: *Nanotechnology* 19 (2008), S. 225304
- [174] M. C. Lemme, T. Mollenhauer, H. Gottlob, W. Henschel, J. Efavi, C. Welch, und H. Kurz: Highly selective HBr etch process for fabrication of triple-gate nanoscale SOI-MOSFETs. In: *Microelectron. Eng.* 73-74 (2004), S. 346
- [175] Aufgrund der mit dem Substrat kurzgeschlossenen Source- und Drainkontakten ergab sich näherungsweise eine Niederfrequenz- $C(V)$ -Kurve, d.h. die Kapazität entsprach in Inversion C_{ox} .
- [176] C. N. Berglund: Surface States at Steam-Grown Silicon-Silicon Dioxide Interfaces. In: *IEEE Trans. Electr. Dev.* 13 (1966), Nr. 10, S. 701
- [177] M. Kittler und E. Bugiel: EBIC/TEM studies of the relation between electrical properties, crystallographic structure, and interaction with point defects of epitaxial stacking faults in silicon. In: *Crystal Res. Technol.* 17 (1982), S. 79
- [178] M. Schmidt, L. Korte, A. Laades, R. Stangl, Ch. Schubert, H. Angermann, und E. Conrad und K. Maydell: Physical aspects of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 7475
- [179] Die Zeitskalen der Be- und Enladecharakteristiken der Probe nNC2 mit $d_{tox}(nNC1) < d_{tox}(nNC2) < d_{tox}(nNC3)$ waren länger als bei Probe nNC1, und kürzer als bei Probe nNC3. Qualitativ stimmten die Charakteristiken aller Proben überein. Da die Charakteristiken von Probe nNC2 somit keine zusätzliche Informationen liefern, wurde zur besseren Übersichtlichkeit auf deren Darstellung verzichtet.
- [180] T. H. Hou, U. Ganguly, und E. C. Kan: Fermi-Level Pinning in Nanocrystal Memories. In: *IEEE Electron. Dev. Lett.* 28 (2007), Nr. 2, S. 103
- [181] R. J. Walters, G. I. Bourianoff, und H. A. Atwater: Field-effect electroluminescence in silicon nanocrystals. In: *Nature Mat.* 4 (2005), S. 143
- [182] L. B. Freeman und W. E. Dahlke: Theory of tunneling into interface states. In: *Solid State Electr.* 13 (1970), S. 1483

- [183] E. Ozbay: Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. In: *Science* 311 (2006), S. 189
- [184] E. L. de Oliveira, E. L. Albuquerque, J. S. de Sousa, und G. A. Farias: Excitons in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanocrystals: Ab initio calculations. In: *J. Appl. Phys.* 103 (2008), S. 103716
- [185] E. Philippow: *Grundlagen der Elektrotechnik*. Verlag Technik, 2000
- [186] Diese Referenz soll, als Beispiel für eine Vielzahl von Veröffentlichungen auf diesem Gebiet, dem Leser bei Bedarf einen Anhaltspunkt für weitere Recherchen geben. Gegenüber anderen Arbeiten nimmt sie keinerlei Sonderstellung ein.

Publikationsliste

Im Rahmen der Arbeit entstanden folgende Veröffentlichungen:

1. T. Dürkop, E. Bugiel, I. Costina, A. Ott, R. Peibst und K. R. Hofmann: PE-CVD fabrication of germanium nanoclusters for memory applications. In: *Mat. Science. Eng. B* 147 (2008), S. 213
2. R. Peibst, T. Dürkop, E. Bugiel, A. Fissel, I. Costina und K. R. Hofmann: Driving mechanisms for the formation of nanocrystals by annealing of ultrathin Ge layers in SiO₂. In: *Physical Review B* 79 (2009), S. 195316
3. R. Peibst, T. Dürkop, E. Bugiel, N. Koo, T. Mollenhauer, M. C. Lemme, H. Kurz und K. R. Hofmann: PECVD grown Ge nanocrystals embedded in SiO₂: From disordered to templated self-organization. In: *Microelectronics J.* 40 (2009), S. 759
4. R. Peibst, M. Erenburg, E. Bugiel, A. Fissel, und K. R. Hofmann: Effects influencing electron and hole retention times in Ge nanocrystal memory structures operating in the direct tunneling regime. In: *J. Appl. Phys.* **108** (2010), S. 054316
5. R. Peibst, J. S de Sousa und K. R. Hofmann: Determination of the Ge-nanocrystal/SiO₂ matrix interface trap density from the small signal response of charge stored in the nanocrystals. In: *Phys. Rev. B* **82** (2010), S. 195415
6. J. S. de Sousa, R. Peibst, M. Erenburg, E. Bugiel, G. A. Farias, J.-P. Leburton und K. R. Hofmann: Modeling electron charging and discharging in Ge nanocrystal memories: comparison with experiments. In: *IEEE Trans. Electr. Dev.* **58** (2011), S. 376
7. J. S. de Sousa, R. Peibst, G. A. Farias, J.-P. Leburton und K. R. Hofmann: The role of nanocrystal/oxide interface defects in the charging and discharging dynamics of Ge nanocrystal memories. In: *Appl. Phys. Lett.* **108** (2010), S. 054316

Weitere Manuskripte mit anderen Themenschwerpunkten:

8. E. P. Rugeramigabo, M. Beste, D. Wang, O. Kerker, T. Wietler, E. Bugiel, R. Peibst und K. R. Hofmann: Ge-Si heterojunctions with a relatively low interface state density: electrical characterization and modelling by a Shockley-Read-Hall approach. Eingereicht bei *IEEE Trans. Electr. Dev.* (2010).

Lebenslauf

Name: Robby Peibst

Geburtsdatum: 13.12.1979

Geburtsort: Werdau

Schulbildung: 1986 - 1990 Grundschule Julius Motteler in Crimmitschau,
1990 - 1992 Orientierungsstufe Käthe-Kollwitz-Schule in Crimmitschau,
1992 - 1998 Gymnasium Julius Motteler in Crimmitschau,
Abschluss mit der allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst: 01.11.1998 - 31.08.1999 Grundwehrdienst im 4. Instandsetzungsbataillon 210 in Sigmaringen

Studium: 01.10.1999 - 30.09.2001 Grundstudium Elektrotechnik und Technische Physik an der TU Ilmenau, Vordiplom in beiden Studienfächern,
01.10.2001 - 08.08.2005 Hauptstudium Technische Physik, Diplomarbeit: „Theorie anormaler Diffusions- und innerer Reibungsprozesse beim Mischkalkaloeffekt in Gläsern“,
Abschluss als Diplomingenieur für Technische Physik,
09.08.2005 - 31.10.2005 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der TU Ilmenau

Promotion: 01.01.2006-14.02.2010 Doktorand am Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik der Leibniz Universität Hannover

Berufserfahrung: seit 15.02.2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Solarforschungsinstitut Hameln

Danksagung

Mein Dank gebührt zu allererst Prof. Dr. K. R. Hofmann für die sehr gute Betreuung der Arbeit. Seine stete Diskussionsbereitschaft sowie das Einbringen seines umfangreichen Wissens auf dem Gebiet der Halbleiterbauelemente trugen wesentlich zum Gelingen der Arbeit teil. Des weiteren hat mich Prof. Dr. K. R. Hofmann bei der Verwirklichung eigener Ideen stark unterstützt, und somit meine wissenschaftliche und persönliche Entwicklung wesentlich gefördert.

M. Erenburg und Dr. T. Dürkop möchte ich für ihre Mitarbeit an dem Projekt und für ihre zahlreichen Beiträge zu den Ergebnissen danken. Die Zusammenarbeit mit ihnen empfand ich als sehr angenehm.

A. Ott gilt mein Dank für seine Vorarbeiten zu dem Projekt, und die gute Einarbeitung meinerseits.

Herrn Dr. E. Bugiel danke ich für die sehr zahlreichen TEM-Untersuchungen an den Proben. Die dadurch gewonnenen Kenntnisse der strukturellen Eigenschaften der GENC ermöglichten erst die Entwicklung der Herstellungsmethode. Außerdem möchte ich ihm für die gemeinsamen Diskussionen zur Arbeit und darüber hinaus danken, auch wenn diese teilweise kontrovers geführt wurden.

A. Lissel gilt mein Dank für die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Proben.

O. Kerker danke ich für seine große Unterstützung im Bereich Technologie, sowie für seine Hilfsbereitschaft und Anteilnahme an der Arbeit und darüber hinaus. Prof. Dr. A. Fissel danke ich vor allem für die Diskussionen zu den treibenden Mechanismen der Clusterformierung. Auch allen anderen Mitarbeitern des Institutes MBE und LFI sowie der Firma Centrotherm möchte ich für ihre Unterstützung und für die gute Arbeitsatmosphäre danken. Insbesondere bin ich für die Hilfe der technischen Mitarbeiter B. Koch, D. Zech und E. Exter bei häufig auftretenden Anlagenproblemen sehr dankbar.

Prof. Dr. J. de Sousa reiste innerhalb eines Jahres drei mal von Fortaleza, Brasilien, nach Hannover, um mit mir den Vergleich der elektrischen Messergebnisse mit den quantenmechanischen Simulationen zu diskutieren. Die Diskussionen waren jedes Mal sehr fruchtbar. Dafür danke ich ihm. Auch allen anderen externen Partnern, insbesondere Dr. M. C. Lemme und Dr. T. Weihmann, möchte ich für ihre Offenheit für Kooperationsvorschläge danken.

Nicht zuletzt danke ich meiner Freundin Kirsten Pfeiffer dafür, dass sie während der gesamten Zeit für mich da war, mich unterstützt hat und viel Geduld mit mir hatte, wenn ich erst spät nach Hause kam und oft auch dann noch in Gedanken vertieft war. Ebenso möchte ich mich bei meiner Familie und bei meinen Freunden für ihre Unterstützung bedanken.