

# **Herstellung und Charakterisierung von (Ba,Sr)O basierten MOS Dioden und ultradünnen Isolatorfilmen auf Si(001)**

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

von

**Dipl.-Phys. Dirk Müller-Sajak**  
geboren am 01. Oktober 1980 in Stade

2013

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

Tag der Promotion: 01.02.2013

## Abstract

The main subject of this thesis is the generation of BaO, SrO and Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O based MOS diodes and the characterization of their chemical and electrical properties. These studies were motivated by their potential use as alternative gate oxides in highly integrated MOSFET technology.

Oxides were grown by molecular beam epitaxy in UHV on pre-structured Si(001) samples, using a shadow mask technique and evaporating the metals of the oxides in oxygen atmosphere onto the samples. After growth the samples were capped with a Au layer. Current-voltage (I-V) and capacitance-voltage (C-V) measurements were performed *ex situ*.

Although only few samples could be prepared successfully, these showed very promising results: Leakage currents are very low compared to HfO<sub>2</sub> diodes of the same thickness or to SiO<sub>2</sub> diodes of the same equivalent oxide thickness (EOT). For one Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O MOS diode with an EOT of only 1.3nm we could obtain a current density  $J = 4.7 \cdot 10^{-6} \text{A/cm}^2$ . Dielectric constants for thin oxides were  $\epsilon_{r,SrO} = 12.8(14.5)$ ,  $\epsilon_{r,BaO} = 24.1(34)$  and  $\epsilon_{r,BaSrO} = 28.9(28)$ . These values are in good agreement with the bulk values, indicated in parentheses [1, 2, 3]. Density of states at the interface were determined from C-V and G-V curves with different methods. The lowest value obtained for a crystalline Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O diode was  $D_{it} = 5.8 \cdot 10^{10} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ , which is close to the SiO<sub>2</sub> values. The bandoffsets between the silicon and the insulator were determined with XPS and EELS. All offsets were above or close to the critical barrier height of 1eV.

The temperature stability of Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O based MOS diodes up to 1000°C for a few seconds is a necessary technical requirement, but the films turned out to be stable only up to 400°C. Above this temperature the oxide converts into silicate with the composition (Ba,Sr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Diffusion of silicon from the substrate is the driving force of this transformation. A bandgap of 6eV was measured with EELS and a dielectric constant  $\epsilon_r = 20$  is predicted.

Oxide films annealed at 650°C for 30min. are completely converted into silicate. This process is reproducible. The silicates are stable up to 750°C. Desorption starts above this temperature, leading to the destruction of the silicate compound.

Compared to Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O, the silicate is much more stable in air. After exposure to air for 20min., the original sample quality could almost be restored by heating the sample again in vacuum up to 300°C.

This thesis has shown that the oxides of Ba and Sr, and in particular their mixtures, continue to be interesting candidates for alternative gate oxides. Only the conversion from oxide to silicate at higher temperatures is a bit problematic, but also the silicate itself could be a promising candidate as a high-k insulator material. Many further investigations have to be carried out in order to prove this speculation.

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Herstellung von BaO, SrO und Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O basierten MOS Dioden erläutert und deren Untersuchungsergebnisse zu chemischen und elektrischen Eigenschaften dargestellt. Die Motivation für diese Untersuchungen war die Überprüfung auf eine mögliche Verwendbarkeit der Oxide als alternative Gateoxide in der hochintegrierten MOSFET Technologie.

Vorstrukturierte Si(001) Proben wurden dazu im UHV durch Molekularstrahlepitaxie der Metalle in Sauerstoffatmosphäre mittels Schattenmaskentechnik mit 5-20nm dicken Oxiden bewachsen. Nach dem Wachstum einer abschließenden Au Schutzschicht wurden die fertigen MOS Dioden außerhalb des UHVs elektrisch mit Strom-Spannungs- und Kapaziäts-Spannungs-Messungen untersucht.

Auch wenn nur einige wenige Proben erfolgreich präpariert werden konnten, zeigen diese sehr vielversprechende Ergebnisse: Die Leckströme einzelner Proben waren sehr klein im Vergleich zu HfO<sub>2</sub> Dioden gleicher nomineller Dicke und zu SiO<sub>2</sub> Dioden gleicher äquivalenter Oxiddicke (EOT). Bei einer Probe einer Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O MOS Diode mit einer EOT zum SiO<sub>2</sub> von nur 1.3nm konnte eine Leckstromdichte  $J = 4.7 \cdot 10^{-6} \text{A/cm}^2$  erreicht werden. Die Dielektrizitätskonstanten der dünnen Oxidfilme liegen mit  $\epsilon_{r,SrO} = 12.8(14.5)$ ,  $\epsilon_{r,BaO} = 24.1(34)$  und  $\epsilon_{r,BaSrO} = 28.9(28)$  in guter Übereinstimmung mit den bekannten Volumenwerten (in Klammern [1, 2, 3]). Die Zustandsdichten an der Grenzfläche wurden aus C-V und G-V Kurven nach unterschiedlichen Methoden bestimmt. Für eine sehr gute, kristalline Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Probe konnte hier ein rekorverdächtiger Wert von  $D_{it} = 5.8 \cdot 10^{10} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$  bestimmt werden. Mit XPS und EELS wurden innerhalb der UHV Kammer die Bandoffsets zwischen Silizium und dem Isolator der drei Oxide bestimmt. Alle Offsets liegen dabei oberhalb oder nahe der kritischen Grenze von 1eV.

Zur industriellen Verwendung der Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O basierten MOS Dioden wird von den Filmen eine Temperaturstabilität bis 1000°C für wenige Sekunden erwartet. Deshalb wurden Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Filme auf Si(001) in der UHV Kammer getempert und mit XPS, EELS und SPA-LEED untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass die Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Filme bis 400°C stabil sind. Oberhalb dieser Temperatur wandelt sich das Oxid in ein Silikat um, dass in der Zusammensetzung (Ba,Sr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> vorliegt. Es entsteht durch Diffusion des Substratsiliziums in das Oxid hinein. Für das umgewandelte Silikat wurde mit dem EELS eine Bandlücke von etwa 6eV bestimmt. Ihm wird eine Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon_r = 20$  vorausgesagt, wobei entsprechende Messungen noch fehlen. Oxidfilme von 10nm Dicke konnten reproduzierbar durch eine Temperaturbehandlung von 650°C über einen Zeitraum von 30min. vollständig in ein Silikat umgewandelt werden. Die Silikatfilme sind bis 750°C stabil. Oberhalb dieser Temperatur fangen die Atome unterschiedlich schnell an zu desorbieren und die ursprüngliche Silikatzusammensetzung wird zerstört.

Im Gegensatz zum Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O ist das Silikat deutlich stabiler an Luft. Eine Silikatprobe, die 20min. der Umgebungsluft ausgesetzt wurde, konnte nach kurzem Heizschritt im UHV auf 300°C wieder nahezu in ihren Ausgangszustand zurückversetzt werden.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass die Oxide von Ba und Sr und insbesondere von deren Mischung weiterhin interessante Kandidaten für die Verwendung als alternative Gateoxide sind. Lediglich die Umwandlung des Oxids in ein Silikat ist problematisch. Denkbar wäre hier aber auch die Verwendung des Silikats als high-k Isolatormaterial für die MOS Technologie. Hierzu wären noch diverse Messungen zu dessen Eigenschaften nötig.



**Schlagworte**

BaO, SrO, Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O , Isolatorepitaxie, high-K Oxide, Temperaturstabilität, Silikate, MOS Dioden, I-V, C-V, XPS, EELS, Grenzflächenzustandsdichte

**Keywords**

BaO, SrO, Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O , epitaxy of insulators, high-K oxides, temperature stability, silicates, MOS diodes, I-V, C-V, XPS, EELS, interface density of states



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Eigenschaften einer MOS Diode . . . . .	5
2.1.1	Grenzen der klassischen Siliziumdioxid MOS Diode . . . . .	8
2.2	Elektrische Charakterisierung . . . . .	9
2.2.1	Kapazitäts-Spannungs Messungen (C-V) . . . . .	9
2.2.2	Drei-Elemente-Modell Korrektur . . . . .	15
2.2.3	Strom-Spannungs Messungen (I-V) . . . . .	17
2.2.4	Bestimmung von Ladungsträgerdichten am Interface . . . . .	20
2.3	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) . . . . .	25
2.3.1	Der Anregungsprozess . . . . .	28
2.3.2	Peakaufspaltungen der Rumpfniveaus . . . . .	29
2.3.3	Auger-Peaks . . . . .	29
2.3.4	Untersuchung chemischer Bindungen . . . . .	30
2.3.5	Satellitenpeaks . . . . .	32
2.3.6	Bestimmung der relativen Verhältnisse . . . . .	33
2.4	Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) . . . . .	33
2.5	Profilanalyse bei der Beugung niederenergetischer Elektronen (SPA-LEED) . . . . .	36
2.5.1	Aufbau einer SPA-LEED Apparatur . . . . .	38
2.5.2	Typen von Oberflächenanordnungen . . . . .	39
2.5.3	Beugungsbedingungen und Ewaldkonstruktion . . . . .	40
2.5.4	Untersuchungen von Oberflächenstrukturen . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Herstellung von Oxidfilmen und MOS Dioden</b>	<b>45</b>
3.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	45
3.1.1	Elektronenstrahlverdampfer . . . . .	46
3.1.2	Schleusbare Verdampfer . . . . .	47
3.1.3	Probenhalter und Maskensystem . . . . .	49
3.2	Herstellung von unstrukturierten BaSrO Proben . . . . .	53
3.2.1	Reinigung der Si(001) Proben . . . . .	54
3.2.2	Metallische Zwischenschicht . . . . .	55
3.2.3	Wachstum des kristallinen BaSrO Films . . . . .	55
3.2.4	Kriterien eines gut präparierten BaSrO Films . . . . .	57
3.3	Herstellung von MOS Dioden . . . . .	58
3.3.1	Strukturierung der Si(001) Proben . . . . .	58
3.3.2	Probenreinigung und Schichtherstellung im UHV . . . . .	60
3.3.3	Stabilitätsprobleme außerhalb des UHV . . . . .	61
3.4	Zusammenfassung zur Herstellung von MOS Dioden . . . . .	64

<b>4</b>	<b>Elektrische Charakterisierung der MOS Dioden</b>	<b>65</b>
4.1	Strom-Spannungsmessungen (I-V) . . . . .	66
4.1.1	Variationen der Stromdichte auf einer Probe . . . . .	69
4.2	Kapazitäts-Spannungs-Messungen (C-V) . . . . .	71
4.2.1	Korrektur durch Drei-Elemente-Modell . . . . .	73
4.2.2	Bestimmung der Flachbandspannung . . . . .	75
4.3	Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte . . . . .	75
4.3.1	Vergleich der Methoden . . . . .	78
4.4	Bandoffsets . . . . .	79
4.5	Einfluss der Al Zwischenschicht auf elektrische Eigenschaften . . . . .	83
4.6	Zusammenfassung zur elektrischen Charakterisierung . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Temperaturstabilität der metastabilen BaSrO Filme</b>	<b>89</b>
5.1	Versuchsordnung . . . . .	90
5.2	Chemische Veränderungen . . . . .	90
5.2.1	Sauerstoff O1s Peak . . . . .	91
5.2.2	Silizium Si2p Peak . . . . .	93
5.2.3	Barium und Strontium Metall Peaks . . . . .	96
5.2.4	Intensitätsentwicklung und Peakverschiebungen . . . . .	97
5.2.5	Zusammensetzung des Silikats . . . . .	103
5.3	Elektrische Veränderungen . . . . .	104
5.3.1	Abschätzung der erwarteten Silikatbandlücke . . . . .	107
5.3.2	Abschätzung der Dielektrizitätskonstante des Silikats . . . . .	109
5.4	Entwicklung der Kristallinität . . . . .	110
5.5	Stabilität des Silikatfilms außerhalb des UHV . . . . .	113
5.6	Zusammenfassung zur Temperaturstabilität . . . . .	117
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>121</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>125</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>127</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>129</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>139</b>

# 1 Einleitung

Neue High-k Materialien auf Si(001) sind schon seit vielen Jahren im Fokus aktueller Forschung. Sie sollen SiO<sub>2</sub> als Gateoxid in der MOSFET Technologie ersetzen. Die Grundidee die dabei verfolgt wird, ist die folgende:

Mit fortschreitender Miniaturisierung in der hochintegrierten Schaltungstechnik werden die Schichtdicken der Gateoxide immer dünner. Die geringe Dicke führt unweigerlich zu höheren Leckströmen durch die Isolatorschicht und damit zu höheren Leistungsaufnahmen bis hin zur Zerstörung des Transistors. Im schlechtesten Fall schalten die Transistoren bei zu hohen Leckströmen gar nicht mehr, da die Gatekondensatoren bei angelegter Gatespannung die Ladungen nicht in dem Maße halten können, um eine ausreichend hohe Ladungsdichte für den Stromtransport von Source zu Drain innerhalb des Feldefekttransistor zu gewährleisten.

Die Kapazität des MOS Kondensators berechnet sich wie beim Plattenkondensator über die simple Formel

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}, \quad (1.1)$$

mit der aktiven Fläche  $A$ , der Dicke der Oxidschicht  $d$ , der absoluten Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\epsilon_0$  und der relativen Dielektrizitätskonstante des Isolators  $\epsilon_r$ . Wird die Dichte der MOSFETs auf einem Chip erhöht, verringert sich die Fläche eines einzelnen Kondensators  $A$ . Um in einem einzelnen Transistor die gleiche Kapazität zu erreichen, muss in gleichem Maße die Dicke  $d$  verringert werden, was aber im Grenzfall ultradünner Isolatoren zu hohen Leckströmen führt. Der einzige Ausweg ist die Vergrößerung von  $\epsilon_r$ . Hier kommen die High-k Materialien ins Spiel ( $k$  wird im englischen Sprachraum für das hier gebräuchlichere  $\epsilon_r$  verwendet). Sie haben den Vorteil, dass ihre Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  deutlich größer sind als beim klassischen SiO<sub>2</sub>. Diese Konstante darf aber auch nicht zu groß werden, da proportional dazu die Größe der Bandlücke sinkt [4, 5]. Eine zu kleine Bandlücke wiederum bedingt zu kleine Barrierehöhen zwischen Oxid und Halbleiter und führt damit wieder zu hohen Leckströmen, ausgelöst durch thermische Anregung der Ladungsträger (Schottky-Emission). High-k Materialien mit Dielektrizitätskonstanten zwischen 10 und 30 bieten in der Regel ausreichend hohe Bandlücken.

In dieser Arbeit werden die high-K Materialien BaO, SrO und Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O auf ihre elektrischen, strukturellen, thermischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Für das Volumenmaterial sind Dielektrizitätskonstanten von  $\epsilon_{r,BaO} = 34$ ,  $\epsilon_{r,SrO} = 14.5$  [1, 2, 3] und  $\epsilon_{r,Ba_{0.7}Sr_{0.3}O} \approx 28$  (anteilige Summe der anderen beiden), passend zu den Anforderungen, bekannt. Die Bandlücken sind mit 4.2eV, 6.3eV und 4.3eV [6] ebenfalls ausreichend hoch.

Von diesen drei Oxiden ist Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O das interessanteste. Seine Gitterkonstante passt in dieser Mischung genau zu der des Si(001), wodurch das Oxid mit einigen kleinen Tricks bereits bei Raumtemperatur kristallin auf das Siliziumsubstrat aufwächst [6].

Ein anderes Oxid, dass bereits seit ca. 10 Jahren als wichtigster Kandidat für die Ab-

lösung von  $\text{SiO}_2$  gehandelt wird, ist  $\text{HfO}_2$ . Bereits 2007 ist es gelungen  $\text{HfO}_2$  erfolgreich für die 45nm Technologie einzusetzen [7]. Es hat einige sehr gute Eigenschaften wie eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r = 25$ , eine relativ große Bandlücke von 5.7eV, gute thermische und chemische Stabilität sowie ausreichend große Energiebarrieren an der Grenzfläche zum Silizium [8]. Um als ernsthafte Konkurrenz zu gelten, sollten unsere Oxide ähnliche gute Eigenschaften mitbringen.

Ein entscheidender Vorteil von  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  gegenüber  $\text{HfO}_2$  war bereits zu Beginn dieser Arbeit bekannt:  $\text{HfO}_2$  wächst auf  $\text{Si}(001)$  nur unter Bildung einer  $\text{SiO}_2$  Zwischenschicht auf. Eine solche Zwischenschicht setzt die Gesamtkapazität des Kondensators herab, da sich die beiden Kapazitäten der  $\text{HfO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  Schichten reziprok addieren. Bereits 2005 konnte in unserer Gruppe gezeigt werden, dass sich eine solche Zwischenschicht für  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  auf  $\text{Si}(001)$  nicht ausbildet [6]. Weiterhin wurde in der selben Veröffentlichung gezeigt, dass sich eine atomar scharfe Zwischenschicht ausbildet und dass die elektrischen Eigenschaften aufgrund der ausreichend großen Valenz- und Leitungsbandoffsets sehr vielversprechend sind. In einer weiteren Veröffentlichung konnten zudem die schönen strukturellen Eigenschaften der  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filme gezeigt werden, deren RMS Rauigkeit nur etwa 1.2ML bei einer Dicke von ca. 60ML entspricht. Außerdem lassen sich die Filme auf gestuften Substraten aufwachsen, wobei eine Umordnung der Oberflächen hin zu großen Terrassen mit Unterbrechung durch Facetten stattfindet [9].

$\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  scheint also auf den ersten Blick eine potentielle Konkurrenz für  $\text{HfO}_2$  zu sein, da es teilweise Eigenschaften hat, die dem  $\text{HfO}_2$  überlegen sind. Bisher unbekannt waren aber die elektrischen Eigenschaften der  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  basierten MOS Dioden. Dabei spielen Fragen nach der Defektdichte im Volumen und vor allem an der Grenzfläche eine große Rolle, die nach bisherigen Kenntnissen über die strukturellen Eigenschaften an der Grenzfläche gering sein dürften [6]. Ebenso unbekannt war die Antwort auf die Frage nach den tatsächlichen Dielektrizitätskonstanten von dünnen Filmen unserer Oxide. Für  $\text{BaO}$  und  $\text{SrO}$  sind immerhin die Werte für Volumenmaterial bekannt, für  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  gibt es diesen Wert nur als Abschätzung in Kombination der beiden eben genannten Oxide im Verhältnis 70:30. Zur Klärung der offenen Fragen wurden in dieser Arbeit elektrische Messungen an  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  MOS Dioden durchgeführt. Dazu wurden die Isolatorfilme auf vorstrukturierten  $\text{Si}(001)$  Proben mittels einer Schattenmaskentechnik im UHV aufgewachsen und nach Bedeckung mit einer Gold Schutzschicht außerhalb des UHV elektrisch untersucht. Es wurden Kapazitäts-Spannungsmessungen (I-V) und Strom-Spannungsmessungen (C-V) bei unterschiedlichen Frequenzen und Temperaturen vorgenommen. Aus diesen Messungen lassen sich neben ziemlich direkt ablesbaren Ergebnissen, wie der Dielektrizitätskonstante und des Leckstroms, mit Hilfe von Auswertemethoden weitere charakteristische Größen wie z.B. Defektdichten an der Grenzfläche ( $D_{it}$ ) bestimmen.

Eine ebenso wichtige offene Frage zum Beginn dieser Arbeit war die Temperaturstabilität von  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ . Die MOS Dioden müssen für eine kurze Zeit von wenigen Sekunden eine Temperatur von 1000°C überstehen, ohne dabei ihre chemischen und elektrischen Eigenschaften zu verändern [5]. Zur Überprüfung der Stabilität unter Temperatureinfluss wurden 2 bis 55ML dünne  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filme kristallin auf  $\text{Si}(001)$  aufgewachsen und schrittweise geheizt. Nach jedem Heizschritt wurden die chemischen, strukturellen und/oder elektrischen Eigenschaften mit dem XPS, EELS und/oder SPA-LEED über-

---

prüft.

Die Arbeit gliedert sich in fünf Kapitel. Zunächst werden im Kapitel 2 einige theoretische Grundlagen zum Verständnis der gesamten Arbeit erläutert. Im folgenden Kapitel 3 wird das Wachstum der  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filme ausführlich beschrieben. Es wird der experimentelle Aufbau, sowie die konkreten Schritte zur Herstellung von strukturierten und unstrukturierten Proben bis hin zur Fertigstellung der MOS Dioden erklärt. Die Ergebnisse der elektrischen Untersuchungen werden in Kapitel 4 vorgestellt und diskutiert. Im letzten großen Kapitel 5 wird das chemische, elektrische und strukturelle Verhalten der kristallinen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filme unter Temperatureinwirkung dargestellt. Zum Abschluss werden im letzten Abschnitt die Ergebnisse der gesamten Arbeit zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf mögliche und interessante weitere Untersuchungsmöglichkeiten gegeben.

## **Hinweise zur Verwendung der elektronischen Version**

Innerhalb der elektronischen Version dieser Arbeit gibt es diverse Verlinkungen innerhalb des Dokumentes aber auch nach außen. Alle Querverweise zu Bildern, Kapiteln, Literaturangaben, Fußnoten und Tabellen sind verlinkt. Durch Anklicken öffnet sich die entsprechende Position im Text, die referenziert wurde. Drücken der Tastenkombination *Alt+Pfeil links* führt wieder zurück zur Ausgangsposition.

Im Literaturverzeichnis gibt es Verlinkungen zu den Online Versionen der angegebenen Artikel. Bei einem Großteil der Einträge wird dazu die DOI verwendet. Durch einen Klick auf den Namen der Zeitschrift wird direkt der zugehörige Artikel geöffnet.

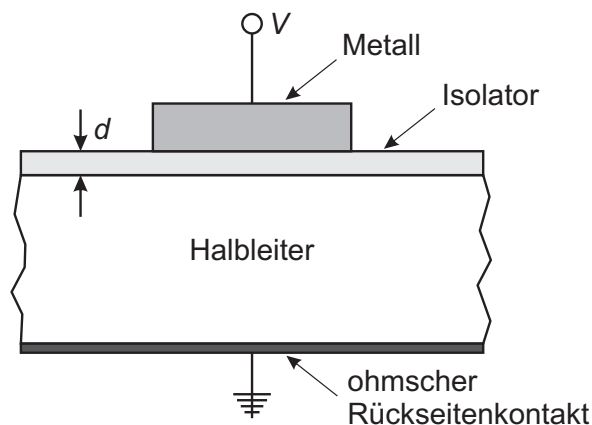




## 2 Theoretische Grundlagen

Im Zentrum dieses Kapitels stehen die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der verwendeten Mess- und Auswertemethoden nötig sind. Zunächst erläutert Kap. 2.1 die wesentlichen Eigenschaften einer MOS Diode. Diese bilden die Grundlage für die in Kap. 2.2 dargestellten Möglichkeiten zur elektrischen Charakterisierung der hergestellten MOS Dioden. Darauf folgend werden die drei wesentlichen Untersuchungsmethoden der Probenoberfläche, die in dieser Arbeit innerhalb des UHV Systems verwendet wurden, vorgestellt. Zunächst wird in Kap. 2.3 die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) erläutert, gefolgt von der Spektroskopie von energetischen Verlustmechanismen bei Elektronenbeschuss von Oberflächen (EELS) in Kap. 2.4 und in Kap. 2.5 der Untersuchung von Oberflächenstrukturen durch Analyse von Beugungsprofilen von Elektronen geringer Energie (SPA-LEED) erläutert.

### 2.1 Eigenschaften einer MOS Diode

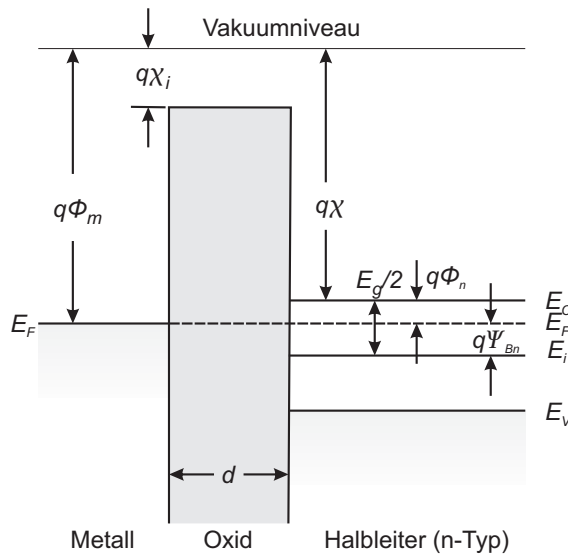


**Abbildung 2.1** – Vereinfachter Aufbau einer MOS bzw. MIS Diode in Seitenansicht (nach [10]).

Eine MOS Diode ist ein elektrisches Bauteil, das in der Stapelfolge leitendes Metall (M), isolierendes Oxid (O) und Halbleiter (S für engl. semiconductor) aufgebaut ist (Abb. 2.1). Es findet in vielen elektronischen Bauteilen Verwendung wie Dioden, als spannungsvariable Kapazität, in CCDs, in Transistoren und vor allem in der Höchstintegration. Etwas allgemeiner wird die MOS Diode auch als MIS Diode bezeichnet, wobei in dem Fall das I für Isolator steht und damit die isolierende Schicht auch als Nicht-Oxid realisiert sein kann.

Das Energiebänderdiagramm einer MOS Diode mit einem Halbleiter vom n-Typ ist in Abb. 2.2 dargestellt. Eingezeichnet sind die Energieniveaus der Unterkante des Leitungsbandes ( $E_C$ ) und der Oberkante des Valenzbandes ( $E_V$ ), sowie das Fermi-niveau ( $E_F$ ) und die Mitte der Bandlücke, die Energie des intrinsischen Falls ohne Dotierung des Halbleiters ( $E_i$ ). Außerdem sind die Elektroaffinitäten von Halbleiter ( $\chi$ ) und Isolator ( $\chi_i$ ) sowie

die Austrittsarbeit des Metalls ( $\phi_m$ ) durch das Produkt mit der Elementarladung  $q$  als Energiedifferenzen dargestellt. Neben diesen Größen spielt für die Anordnung der Bänder die Position des Fermi-niveaus eine wichtige Rolle, die durch die Stärke und Art der Dotierung bestimmt wird. Die Position relativ zu den Bandkanten bzw. der Mitte der Bandlücke lässt sich über eine der Potentialdifferenzen  $\phi_n$  zwischen Leitungsband und Fermi-niveau oder  $\Psi_{Bn}$  zwischen der Mitte der Bandlücke und dem Fermi-niveau beschreiben.



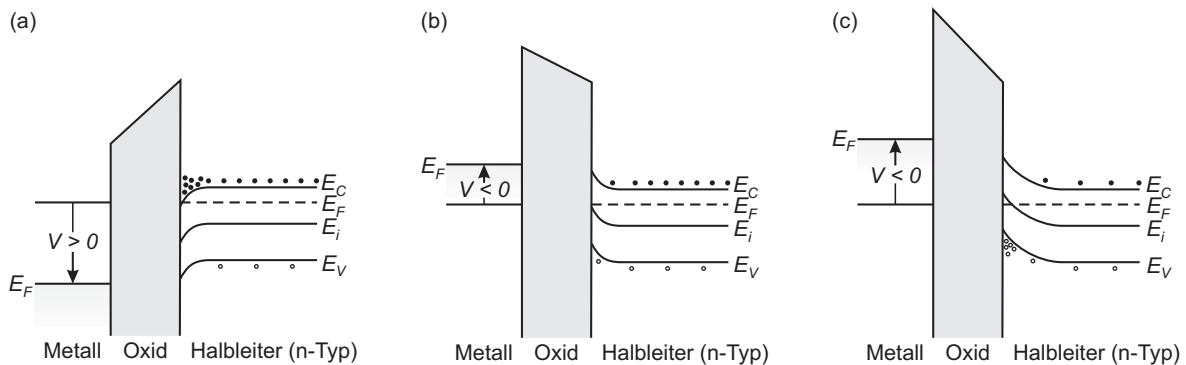
**Abbildung 2.2** – Energiebänderdiagramm einer MOS Diode auf einem n-Typ Halbleiter im Flachbandfall mit den zugehörigen charakteristischen Energieniveaus und Potentialdifferenzen (nach [10]).

Je nach Größe und Richtung einer äußeren angelegten Spannung werden vier charakteristische Typen von Bänderverbiegungen unterschieden. Die einfachste Form ist der *Flachbandfall*. Hier sind die Bänder alle flach und es gibt keine Verbiegung. Im Idealfall, in dem keine Grenflächenzustände existieren, liegt diese Situation vor, wenn von außen keine Spannung anliegt und außerdem die Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Halbleiters  $\phi_{sc} = \chi + \phi_n$  und des Metalls  $\phi_m$  verschwindet. Um die folgenden Fälle etwas zu vereinfachen, soll genau von dieser idealen Situation ausgegangen werden. Der Flachbandfall liegt demnach bereits ohne äußere Spannung vor, wie es auch schon in Abb. 2.2 zu sehen ist.

Für einen n-Typ Halbleiter sind in Abb. 2.3 die weiteren drei zu unterscheidenden Fälle dargestellt. Wird eine positive Spannung an den Metallkontakt angelegt biegt sich das Band des Halbleiters im Bereich der Kontaktstelle von Halbleiter und Isolator nach unten (Abb. 2.3a). Dadurch verringert sich der Abstand zwischen Leitungsbandkante  $E_C$  und Fermi-niveau  $E_F$ . Die Dichte der Elektronen im Leitungsband erhöht sich, da sie exponentiell mit Verringerung dieser Differenz anwächst. Diese Situation wird *Akkumulation* genannt.

Bei negativer Spannung biegen sich die Bänder an der Grenzfläche in entgegengesetzter Richtung nach oben (Abb. 2.3b). Hier wird von *Verarmung* gesprochen, da sich die Dichte der Elektronen in dem Bereich aufgrund der Vergrößerung des Abstandes von  $E_F$  zu  $E_C$  verringert. Im Gegenzug bilden sich Löcher im Valenzband aus, da der Abstand von  $E_F$  zu  $E_V$  kleiner wird.

Wird die negative Spannung weiter erhöht, verstärkt sich dieser Effekt. Die Mitte der Bandlücke  $E_i$  liegt an der Grenzfläche bereits oberhalb vom Fermi-niveau. Damit ist die *Inversion* erreicht (Abb. 2.3c). Die Dichte der Elektronen ist weiter gesunken, dafür ist die Dichte der Löcher im Valenzband deutlich gestiegen. Verantwortlich hierfür ist wiederum die Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Abstandes von Leitungs- bzw. Valenzband zum Fermi-niveau.



**Abbildung 2.3** – Charakteristische Banddiagramme einer idealen MOS Diode mit n-Typ Halbleiter in Abhängigkeit von der angelegten äußeren Spannung  $V$ : (a) Akkumulation, (b) Verarmung und (c) Inversion (nach [10]).

Die gezeigten Bandverbiegungen spiegeln Idealfälle wieder. Neben der Situation des verschwindenden Unterschieds zwischen den Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter existieren in dieser idealen Vorstellung keine Grenzflächenzustände. Dies sind Zustände innerhalb der Bandlücke des Halbleiters im Übergangsbereich zwischen Halbleiter und Isolator, die z.B. durch ungesättigte Bindungen entstehen. Je nach ihrer Lage relativ zum Fermi-niveau sind sie besetzt oder unbesetzt und sind damit neutral, positiv oder negativ geladen. Da durch Änderung der äußeren Spannung das Fermi-niveau gehoben oder gesenkt wird, werden auch die Zustände an der Grenzfläche be- oder entvölkert und ändern damit ihre Ladung. Aus diesem Grund wirken sie sich ganz entscheidend auf die Bandverbiegung im Übergangsbereich aus. Einflüsse der Grenzflächenzustände auf die C-V Kurven werden in Kap. 2.2.1 & 2.2.4 beschrieben.

Die klassische und einfachste Form der MOS Diode ist die  $\text{SiO}_2$  basierte MOS Diode. Zur Herstellung werden die obersten Lagen eines Si Substrats durch thermische Oxidation in  $\text{SiO}_2$  umgewandelt. Zur Trennung der einzelnen Bauteile folgen dann noch einige lithografische Prozesse mit diversen chemischen Schritten. Nach dem Aufbringen von elektrisch getrennten Metallgates (z.B. Au oder Al) ist die MOS Diode fertig. Große Beachtung gilt hier dem Rückseitenkontakt. Hier ist darauf zu achten, dass die Austrittsarbeiten des Siliziums (abhängig von der Dotierung) und des Rückseitenkontakts zueinander passen. Bei ungünstiger Wahl entsteht sonst ein Schottky-Kontakt auf der Rückseite der MOS Diode. Dieser würde die Eigenschaften des Gesamtsystems verändern, denn es entstünde eine Reihenschaltung einer MOS Diode mit einer Schottky Diode, deren Eigenschaft stark von der Diode alleine abweicht. Vielfach wird daher die Si Rückseite hochdotiert um

die Austrittsarbeit anzupassen. Erst im Anschluss wird der Metallkontakt aufgebracht.

In dieser Arbeit wird das klassische  $\text{SiO}_2$  der MOS Diode durch  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  ersetzt. Wie genau MOS Dioden aus  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  hergestellt werden, wird in Kap. 3 bzw. dem darin enthaltenen Unterkapitel 3.3 detailliert erläutert.

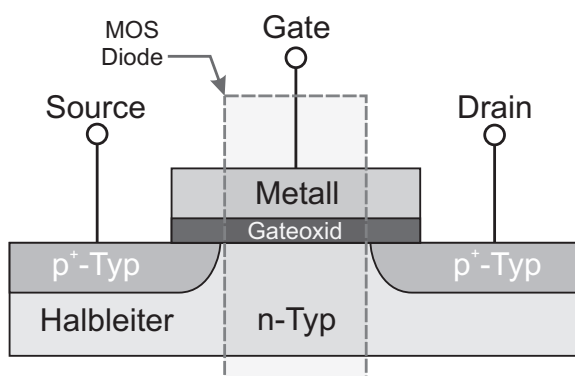
### 2.1.1 Grenzen der klassischen Siliziumdioxid MOS Diode

Die MOS Diode ist ein wichtiger Bestandteil des MOS-Feldeffekttransistors (MOSFET). Ein selbstsperrender MOSFET in der p-Kanal Variante ist in Abb. 2.4 dargestellt. Der Bereich der MOS Diode innerhalb des MOSFETs ist in der Abbildung mit einem gestrichelten Rechteck markiert. Über die Gatespannung wird die MOS Diode in Inversion gebracht. Dadurch sammeln sich Minoritätsladungsträger (in diesem Fall Löcher) im Bereich unterhalb des Gateoxids. Es bildet sich ein leitender Kanal (p-Kanal) zwischen den beiden  $\text{p}^+$ -Typ Bereichen aus, durch den bei passender Source-Drain-Spannung Strom fließt.

Klassisch wird in der hochintegrierten Schaltungstechnologie  $\text{SiO}_2$  als Gateoxid verwendet. In jedem neuen Technologieschritt wird im Wesentlichen die Anzahl der MOSFETs auf einem Chip bei gleichbleibender Gesamtfläche vergrößert. Für jeden einzelnen Transistor und damit für jedes Gateoxid bedeutet dies, dass seine Fläche kleiner wird. Damit ein MOSFET aber richtig schaltet, darf eine gewisse Kapazität  $C$  der MOS Diode nicht unterschritten werden. Sie berechnet sich dabei wie beim Plattenkondensator über die Formel

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}, \quad (2.1)$$

mit der aktiven Fläche der Diode  $A$ , der Dicke des Oxids  $d$ , der absoluten Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\epsilon_0$  und der relativen Dielektrizitätskonstante des Oxids  $\epsilon_r$ .



**Abbildung 2.4** – Schematischer Aufbau eines selbstsperrenden p-Kanal MOS Feldeffekttransistors (p-Kanal MOSFET). Durch das grau gestrichelte Rechteck ist die MOS Diode innerhalb des MOSFETs markiert.

Um der nach dieser Formel kleiner werdenden Fläche  $A$  entgegen zu wirken, muss also ebenfalls die Dicke des Oxids  $d$  verringert werden, damit die Kapazität  $C$  konstant bleibt. Bei immer dünneren Isolatorschichten beginnen jedoch ab einer gewissen Dicke Leckströme durch das Oxid zu fließen (siehe auch Kap. 2.2.3). Sie nehmen mit weiter abnehmender Dicke exponentiell zu. Diese Leckströme führen zunächst einmal nur zu

größerem Energieverbrauch des Chips und damit auch zu größerem Kühlbedarf. Das soll technologisch zwar möglichst vermieden werden, aber wenigstens bleibt die Funktionsfähigkeit der Chips bestehen. Werden die Ströme noch größer, sinkt die Kapazität der MOS Diode ab. Die Ladungen können dann nicht mehr in ausreichendem Maße im Source-Drain Zwischenbereich gehalten werden. Der p-Kanal bildet sich nicht mehr ausreichend aus und damit kann der Stromfluß von Source zu Drain im MOS Transistor nicht mehr durch die Gatespannung an der MOS Diode geschaltet werden. Steigen die Ströme noch weiter, würden thermische Effekte sogar den gesamten Transistor zerstören. Folglich ist eine weitere Verringerung der Oxiddicke zu vermeiden. Da die Fläche  $A$  mit der Anzahl der Transistoren auf einem Chip aber immer kleiner wird und die Kapazität konstant bleiben soll, bleibt nach der obigen Formel 2.1 als einzige Möglichkeit die Vergrößerung der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  und damit die Ersetzung des  $\text{SiO}_2$  durch ein Material mit höherer Dielektrizitätskonstante.

Hierfür bietet sich eine große Auswahl an High-k Materialien an. Allerdings darf  $\epsilon_r$  auch nicht zu groß werden, da mit steigendem  $\epsilon_r$  die Bandlücke des Materials kleiner wird [4, 5], was zu hohen Leckströmen führt. Der Grund dafür liegt in den Barrierehöhen zwischen den Leitungs- und Valenzbändern an der Grenzfläche von Oxid und Silizium, den sogenannten Bandoffsets. Sie dürfen einen Wert von 1eV nicht unterschreiten [5]. Die Bandlücke des Si beträgt 1.12eV. Wird zu diesem Wert jeweils 1eV für den Bandoffset zwischen den Leitungs- und den Valenzbändern hinzuaddiert, sind es schon 3.12eV, die eine Bandlücke mindestens haben muss, um die Bedingung zu erfüllen. In der Praxis ordnen sich die Bandoffsets aber nicht symmetrisch an. Daher muss die Bandlücke mindestens 3,5-4eV groß sein, um bei asymmetrischer Anordnung ausreichend große Bandoffsets auf beiden Seiten zu gewährleisten. Isolatoren mit  $\epsilon_r$  zwischen 10 und 30 haben typischerweise passende Bandlücken [8].

## 2.2 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung der Proben in dieser Arbeit erfolgte im Wesentlichen durch die Messung von Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungskurven, sowie deren Auswertung. Die Strom-Spannungs-Kennlinien lassen sich dabei direkt messen, indem eine Spannung zwischen Gate und Substrat angelegt, langsam verändert und dann der Strom gemessen wird, der dabei durch die Probe fließt. Aber schon bei der Messung der C-V Kurve müssen Modelle reingesteckt werden, da sich die Kapazität nicht direkt messen lässt und nur unter Verwendung des passenden Ersatzschaltbildes richtig bestimmt werden kann. Die Modelle, die zur Interpretation und Korrektur der Daten genutzt wurden, werden in diesem Abschnitt beschrieben.

### 2.2.1 Kapazitäts-Spannungs Messungen (C-V)

Eine wichtige Methode zur qualitativen und quantitativen Auswertung diverser elektrischer Eigenschaften von MOS Dioden ist die Kapazitäts-Spannungs Messung, kurz C-V Messung. Mit ihr lassen sich z.B. durch eine grobe Abschätzung über die Dichte von beweglichen, festen und umladbaren Fehlstellen, Aussagen über die Qualität der Isolatorschicht treffen. Mit Hilfe unterschiedlicher Modelle und Methoden lassen sich aber

auch quantitative Aussagen über die Dielektrizitätskonstante oder die Dichte von Ladungsträgerdichten am Interface treffen. Ein Großteil der theoretischen Beschreibungen aus diesem Abschnitt sind in Anlehnung an [11, 10] entstanden.

Die Kapazität einer MOS Diode ist allgemein definiert als die Änderung einer Ladung  $Q_G$  am Gate, die durch die Änderung einer Spannung am Gate  $V_G$  hervorgerufen wird:

$$C = \frac{dQ_G}{dV_G} \quad [11]. \quad (2.2)$$

Während der C-V Messung wird ein kleines Wechsellspannungssignal an die MOS Diode angelegt, aus deren Ladungsänderung sich die Kapazität ergibt. Die Ladungen am Gate müssen sich aufgrund von Ladungsneutralität mit den Ladungen im Halbleiter  $Q_s$  zusammen mit den gebundenen Grenzflächenladungen  $Q_{it}$  kompensieren, also  $Q_G = -(Q_s + Q_{it})$  [11]. Die angelegte Spannung fällt dabei teilweise über das Oxid und teilweise über den Halbleiter ab, wodurch sich die Gatespannung  $V_G$  als Summe der Oxidspannung  $V_{ox}$ , der Flachbandspannung  $V_{FB}$  und des Oberflächenpotentials  $\phi_s$  schreiben lässt:

$$V_G = V_{ox} + V_{FB} + \phi_s \quad [11]. \quad (2.3)$$

Die Flachbandspannung  $V_{FB}$  kommt durch den Austrittsenergieunterschied zwischen dem Gatemetall und dem Halbleiter zustande. Durch diese Potentialdifferenz gibt es auch ohne äußere Spannung bereits eine Bandverbiegung im Halbleiter nahe der Grenzfläche. Erst durch Anlegen der Flachbandspannung von außen, wird die Bandverbiegung aufgehoben, wodurch sich der Flachbandfall einstellt. Die Flachbandspannung selber trägt aber nicht direkt zur Gesamtkapazität bei, sondern verschiebt lediglich die Position der C-V Kurve auf der Spannungsachse um die Flachbandspannung in die entsprechende Richtung.

Die inverse Gesamtkapazität lässt sich als Summe der inversen Einzelkapazitäten schreiben:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s + C_{it}}, \quad (2.4)$$

wobei sich die Kapazität des Halbleiters  $C_s$  aus der Summe  $Q_s$  der Änderung der einzelnen Ladungstypen geteilt durch das Oberflächenpotential im Halbleiter zusammensetzt:

$$C_s = -\frac{dQ_s}{d\phi_s} = -\frac{dQ_p + dQ_b + dQ_n}{d\phi_s} \quad [11]. \quad (2.5)$$

$Q_n$  und  $Q_p$  sind dabei die Ladungen von Elektronen bzw. Löchern und  $Q_b$  die durch die Raumladungszonen hervorgerufenen Ladungen im Halbleiter.  $C_{it}$  ist die Kapazität, die durch Änderung der Grenzflächenladung  $Q_{it}$  bei Änderung des Oberflächenpotentials  $\phi_s$  entsteht:  $C_{it} = dQ_{it}/d\phi_s$

Die Kapazität des Oxids setzt sich zusammen aus der Spannung, die über den Isolator abfällt, und der Summe der Ladungen des Halbleiters  $Q_s$  und der Fehlstellenladungen  $Q_{it}$  an der Grenzfläche:

$$C_{ox} = -\frac{dQ_s + dQ_{it}}{dV_{ox}} \quad [11]. \quad (2.6)$$

Für die unterschiedlichen Ladungszustände der MOS Diode, der Akkumulation, der Verarmung und der Inversion, spielen die verschiedenen Ladungstypen gesonderte Rollen, die unter anderem von der Stärke der Frequenz der kleinen Wechselfspannung während der C-V Messung abhängen.

Im Fall der Akkumulation, also bei negativer Gatespannung für das p-Substrat, dominiert die Anzahl der Löcher  $Q_p$ . Sie dominiert die anderen Ladungstypen so stark, dass von einem Kurzschluss über diese Kapazität ausgegangen werden kann. Damit ergibt sich für die Kapazität des Halbleiters  $C_s = \infty$ , weil sich bei kleiner Änderung des Potentials die Ladung im Fall des Kurzschlusses beliebig verändern lässt. Aus Gl. 2.4 für die *Gesamtkapazität im Fall der Akkumulation* wird:

$$C = C_{ox}. \quad (2.7)$$

Bei kleinen positiven Spannungen, also im Bereich der Verarmung, dominieren die Ladungen der Raumladungszone  $Q_b = -qN_AW$  [11], sowie die festen Grenzflächenladungen  $Q_{it}$ . Für die *Gesamtkapazität in Verarmung* bedeutet dies:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{it} + C_b}. \quad (2.8)$$

Für Inversion müssen zwei Fälle unterschieden werden. Hier spielt die Frequenz des kleinen Wechselfsignals, das während der Messung angelegt wird, eine entscheidene Rolle. Im Fall kleiner Frequenzen ist das Verhalten wie bei der Akkumulation. In dem Fall dominiert die Anzahl der Elektronen, also  $Q_n$  und damit bildet sich wieder ein Kurzschlusspfad. Für *kleine Frequenzen in Inversion* gilt für die *Gesamtkapazität*:

$$C = C_{ox}. \quad (2.9)$$

Etwas komplizierter wird es für hohe Frequenzen, bei denen die Inversionsladungen  $Q_n$  nicht folgen können. In dem Fall dominiert  $Q_b$  und es ergibt sich für die *Gesamtkapazität in Inversion bei hohen Frequenzen*

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_b}, \quad (2.10)$$

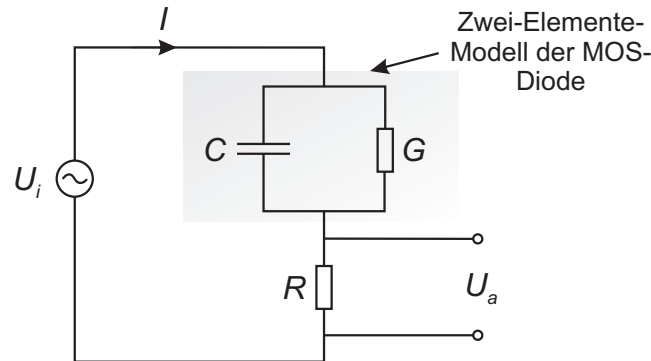
wobei  $C_b = \epsilon_{rs}\epsilon_0/W_{inv}$  ist, mit der Raumladungszonenbreite in Inversion  $W_{inv}$  und der dielektrischen Konstante des Halbleiters  $\epsilon_{rs}$ . Die typischen C-V Messungen finden bei ausreichend hohen Frequenzen statt. Die gemessene Kapazität in Inversion ist dabei kleiner als die Kapazität in Akkumulation. Diese Tatsache lässt sich leicht im Vergleich der beiden Gleichungen (2.7) und (2.10) sehen, da die Gesamtkapazität im Fall der Inversion durch den Anteil der Raumladungszone  $C_b$  kleiner wird. Umformen von Gleichung (2.10) nach  $C$  und Ausklammern von  $C_{ox}$  macht die Situation nochmal deutlich:

$$C = C_{ox} \frac{1}{1 + \frac{C_{ox}}{C_b}}. \quad (2.11)$$

Die Kapazität ist im Fall der Inversion also um den Faktor  $(1 + \frac{C_{ox}}{C_b})$  kleiner als in Akkumulation.

### Praktische Realisierung der C-V Messungen

In der Praxis wurden unsere MOS Dioden mit Hochfrequenz C-V Messungen, deren Frequenzen typischerweise im Bereich von 10kHz bis 1Mhz liegen, untersucht. Sie sind damit ausreichend weit im hochfrequenten Bereich, wie in Kap. 2.2.1 beschrieben. Die Messanordnung entspricht dabei der in Abb. 2.5 gezeigten. Dabei entsprechen im Ersatzschaltbild die Kapazität  $C$  und der Leitwert  $G$  den Messgrößen der MOS Diode.



**Abbildung 2.5** – Ersatzschaltbild des Messaufbaus der C-V Messungen im „Zwei-Elemente Modell“ (nach [11]). Die Parallelschaltung von  $C$  und  $G$  stellt die MOS Diode dar.

Die MOS Diode wird als parallele Schaltung in einem „Zwei-Elemente-Modell“ realisiert. Die tatsächliche Situation einer MOS Diode mit einem dünnen Gateoxid wird durch dieses Ersatzschaltbild nicht in allen Spannungsbereichen richtig wiedergegeben. Konsequenzen und Gegenmaßnahmen werden in Kap. 2.2.2 beschrieben.

In der gezeigten Schaltung wird eine Wechselfspannung  $U_i$  angelegt, die aus einer Gleichspannung, die langsam in 10-30mV Schritten hochgefahren wird, und einer Wechselfspannung, die mit einem kleinen Signal von 10-30mV auf die Gleichspannung aufmodelliert ist, besteht. Jede Stufe in der Erhöhung der Gleichspannung entspricht einem Messpunkt in der C-V Messkurve.

Über den Widerstand  $R$  wird die Spannung  $U_a$  gemessen. Zwischen den Spannungen  $U_i$  und  $U_a$  besteht in diesem Schaltbild der einfache Zusammenhang

$$U_a = IR = \frac{R}{Z}U_i \quad [11], \quad (2.12)$$

mit der Impedanz  $Z$ , dem komplexen Widerstand für Wechselstrom des gesamten Systems. Die Impedanz setzt sich aus der Parallelschaltung von Leitwert  $G$  und Kapazität  $C$  (durch inverse Addition von Widerständen) in Serienschaltung mit dem Widerstand  $R$  zusammen:

$$Z = R + \frac{1}{G + i\omega C} \quad [11]. \quad (2.13)$$

Wird  $Z$  in Gl. 2.12 eingesetzt und etwas umgeformt, ergibt dies den etwas komplizierten Ausdruck

$$U_a = \frac{RG(1 + RG) + (\omega RC)^2 + i\omega RC}{(1 + RG)^2 + (\omega RC)^2}U_i \quad [11]. \quad (2.14)$$



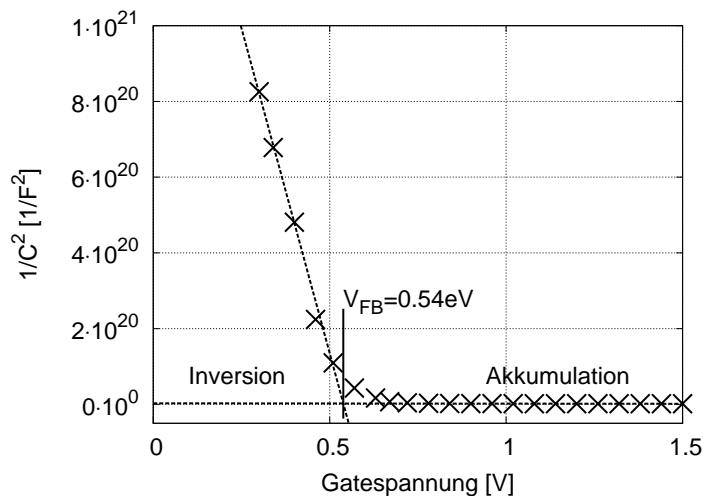
Unter den Annahmen  $RG \ll 1$  und  $(\omega RC)^2 \ll RG$  vereinfacht sich die Formel zu dem Ausdruck

$$U_a \approx (RG + i\omega RC) \cdot U_i \quad [11]. \quad (2.15)$$

Im Realteil findet sich der Leitwert und im Imaginärteil die Kapazität des Ersatzschaltbildes wieder. Durch Messung der Ausgangsspannung  $U_a$  mit einem phasensensitiven Detektor, lassen sich, mit Hilfe des bekannten Widerstands  $R$  und der Frequenz  $\omega$ , der Leitwert  $G$  und die Kapazität  $C$  der MOS Diode bestimmen. Der Widerstand  $R$  ist dabei so zu wählen, dass die oben genannten Annahmen für die Richtigkeit von Gl. 2.15 gelten.

### Bestimmung der Flachbandspannung aus einer C-V Kurve

Die Bestimmung der Flachbandspannung wird durch Auftragen der Daten aus der C-V Messung in der Form  $1/C^2$  gegen die Gatespannung  $V_G$  ermittelt. Im Bereich der Inversion und der Anreicherung bilden die Messpunkte in dieser Auftragung jeweils eine Gerade. Durch lineare Extrapolation der Daten entsteht ein Schnittpunkt der beiden. Der zugehörige Spannungswert ist eine sehr gute Abschätzung der Flachbandspannung [12]. In Abb. 2.6 ist dieses Verfahren an einem realen Beispiel aus dieser Arbeit verdeutlicht dargestellt.



**Abbildung 2.6** – Bestimmung der Flachbandspannung aus einer C-V Kurve durch Auftragung von  $1/C^2$  gegen  $V_G$  und linearer Extrapolation der Messdaten nach [12].

### Qualitative Analyse der C-V Kurven

Aus der Form der C-V Kurve können diverse qualitative Aussagen über den Isolator und deren Grenzschicht zum Halbleiter gewonnen werden. Unterschiedliche Typen von Fehlstellen hinterlassen ihre eigenen charakteristischen Merkmale, wie die Steigung, die Position der Flachbandspannung oder die Hysterese bei der Messung in vorwärts und rückwärts Richtung.

Die Position der Flachbandspannung wird hauptsächlich durch zwei Größen bestimmt. Bereits in Kap. 2.1 haben wir gesehen, dass die Differenz der Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter  $\phi_{ms}$  eine Verschiebung der Flachbandspannung hervorruft. Für ein gewähltes System aus Metall und Halbleiter mit fester Dotierung ist dieser Wert konstant. Für eine ideale MOS Diode sollte also mit der Methode aus Kap. 2.2.1 als Flachbandspannung immer der Wert der Austrittsarbeitsdifferenzen  $\phi_{ms}$  herauskommen.

Für eine reale MOS Diode ist dies aber nicht der Fall. Die Flachbandspannung kann durch zusätzliche feste ( $Q_f$ ) oder bewegliche bzw. umladbare Ladungen ( $Q_m$ ) im Oxid verschoben werden.

Ganz allgemein ist die Änderung der Flachbandspannung durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$\Delta V = -\frac{1}{C_{ox}} \left[ \frac{1}{d} \int_0^d x \rho(x) dx \right] \quad [10], \quad (2.16)$$

mit der Oxidkapazität  $C_{ox}$  und der Ladungsdichte  $\rho(x)$ . Je dichter die Ladungen am Interface um so mehr tragen sie also zu einer Verschiebung der Flachbandspannung bei. Positive Ladungen wirken wie eine zusätzlich angelegte positive Spannung und verbiegen die Bänder an der Grenzfläche nach unten. Um den Flachbandfall zu erreichen muss also eine negative Spannung von außen angelegt werden, um diese Verbiegung wieder auszugleichen.

Feste Ladungen im Oxid sind hauptsächlich in der Nähe der Grenzfläche lokalisiert. Daher lässt sich der Beitrag dieser Ladungen zur Flachbandspannung als Flächenladung mit der Verschiebung

$$\Delta V_f = -\frac{Q_f}{C_{ox}} \quad (2.17)$$

betrachten.

Ähnliche Beiträge werden auch von den beweglichen bzw. umladbaren Ladungen  $Q_m$  an der Grenzfläche produziert, so dass die gesamte Flachbandspannung folgendermaßen aussieht:

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_f + Q_m}{C_{ox}} \quad [10]. \quad (2.18)$$

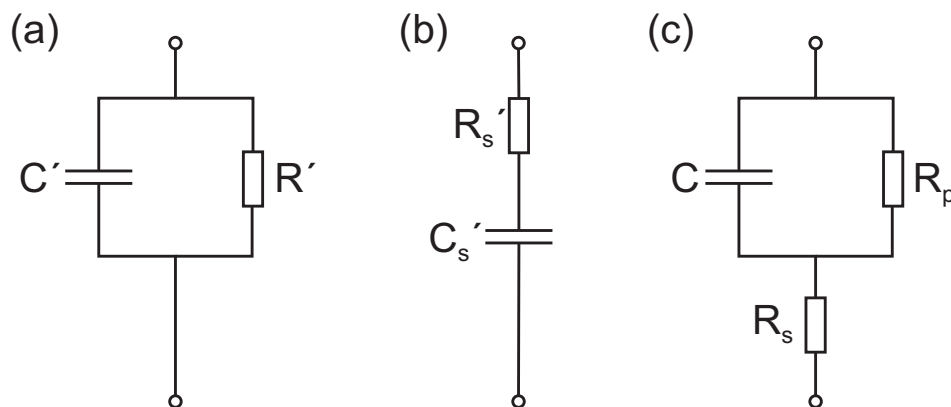
Für die beweglichen und umladbaren Ladungen im Oxid ist die Verschiebung abhängig von der Richtung in der die C-V Messung abläuft. Daher führen diese Ladungen zur Hysterese in der C-V Kurve bei Messung in positive und anschließend in negative Richtung [13].

Ladungen  $Q_{if}$ , die sich an der Grenzfläche befinden, verursacht z.B. durch ungesättigte Bindungen, führen nicht zu einer Verschiebung der Flachbandspannung, sondern verringern die Steigung der C-V Kurve. Diese Zustände lassen sich besetzen bzw. entvölkern und wirken daher wie eine zusätzliche parallele Kapazität zur Raumladungszone des Halbleiters. Das Erreichen der Akkumulation aus der Inversion ist also mit einer größeren Spannungsdifferenz verbunden. Dies führt zu der bereits angesprochenen Verkleinerung der Steigung der C-V Kurve im Übergangsbereich von Inversion zu Akkumulation.

Zusätzliche Ladungen unterschiedlicher Ausprägung lassen sich also schon an der Form der C-V Kurven erkennen. Die Steigung der C-V Kurve, die Position auf der Spannungsachse und die Hysterese ermöglichen demnach eine erste Qualitätsanalyse von MOS Dioden.

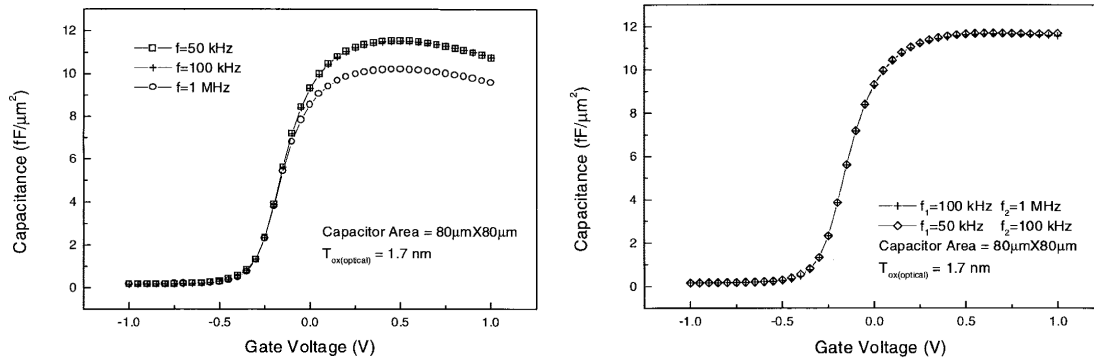
### 2.2.2 Drei-Elemente-Modell Korrektur

Das „Zwei-Elemente-Modell“, das bei der C-V Messung als vereinfachtes Modell von der Messelektronik verwendet wird, führt in unseren Messungen nicht zu dem richtigen Ergebnis. Im Bereich der Akkumulation gibt es einen Abfall der C-V Kurve (ähnlich der in Abb. 2.8a), der nicht physikalisch ist und nur durch die unzureichende Beschreibung der tatsächlichen Situation durch das „Zwei-Elemente-Modell“ zu verstehen ist. Um eine realistischere Beschreibung der Situation zu erhalten, wurden daher die gemessenen Werte durch ein „Drei-Elemente-Modell“ nach Yang *et al.* [14] korrigiert. Dieses Modell wird in der Literatur erfolgreich verwendet, um die Situation für MOS Dioden mit dünnen Isolatorfilmen und geringem Widerstand von Substrat und Oxidschicht richtig zu beschreiben [15, 16]. Das Resultat dieser Korrektur ist eine meist etwas höhere und konstante Kapazität im Bereich der Akkumulation, wie sie für einen realen Kondensator erwartet wird. Im Folgenden wird erklärt, wie die Korrektur durchgeführt wird und auf welchen Grundlagen sie basiert.



**Abbildung 2.7** – Ersatzschaltbilder für das „Zwei-Elemente-Modell“ mit paralleler (a) und serieller Schaltung (b) von Widerstand  $R'/R'_s$  und Kondensator  $C'/C'_s$ . (c) „Drei-Elemente-Modell“ mit Widerstand  $R$  und Kondensator  $C$  in paralleler Schaltung und zusätzlichem seriellen Widerstand  $R_s$  (nach [14]).

Das „Zwei-Elemente-Modell“ geht als Ersatzschaltbild zur Beschreibung der MOS Diode von einer Parallelschaltung eines Kondensators  $C'$  und eines Widerstandes  $R'$ , der den Leckstrom durch das Oxid repräsentiert, aus, wie in Abb. 2.7a zu sehen. Das Problem in diesem Modell ist eine aus den Messungen ersichtliche Frequenzabhängigkeit des Widerstandes, wie sie am Beispiel einer 1.7nm dicken  $\text{SiO}_2$  Isolatorschicht in einer MOS Diode in Abb. 2.8a zu sehen ist. Die Form und Höhe der Kurve in Akkumulation ändert sich in diesem Modell in Abhängigkeit von der Frequenz [14]. Um diese nicht physikalische



(a) Frequenzabhängigkeit der C-V Kurven beim „Zwei-Elemente-Modell“ mit Parallelschaltung von einem Widerstand und einem Kondensator.

(b) Tatsächliche C-V Kurve nach Korrektur durch das „Drei-Elemente-Modell“: Frequenzunabhängiges, konstantes Verhalten in Akkumulation.

**Abbildung 2.8** – Hochfrequenz C-V Kurve einer MOS Diode mit einer 1.7nm dicken SiO<sub>2</sub> Isolatorschicht (aus [14]).

Abhängigkeit loszuwerden, wird ein neues Ersatzschaltbild mit drei Elementen verwendet, in dem ein zusätzlicher Widerstand  $R_s$  in Reihe geschaltet wird, wie in Abb. 2.7c zu sehen. Er repräsentiert den Widerstand des Substrats.

Wie bereits in 2.2.1 beschrieben, werden bei der C-V Messung mit dem „Zwei-Elemente-Modell“ in paralleler Schaltung die Kapazität  $C'$  und der Leitwert  $G'$  bzw. sein Inverses der Widerstand  $R'$  aus der phasenabhängigen Ausgangsspannung bestimmt. Für das „Drei-Elemente-Modell“ fehlt aber eine weitere Messgröße, um den zusätzlichen Widerstand bestimmen zu können. Daher wird die phasenabhängige Ausgangsspannung bei zwei unterschiedlichen Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  gemessen und daraus die Widerstände  $R_p$  und  $R_s$  sowie die tatsächliche Kapazität des Systems  $C$  berechnet.

Die Impedanz für das „Drei-Elemente-Modell“ lässt sich durch die Größen aus Abb. 2.7c wie folgt beschreiben:

$$Z = R_s + \frac{R_p(1 - i\omega CR_p)}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} \quad [14]. \quad (2.19)$$

Die Impedanz für die Parallelschaltung mit zwei Elementen sieht wie folgt aus:

$$Z = \frac{D' - j}{\omega C'(1 + D'^2)} \quad [14]. \quad (2.20)$$

wobei  $D' = \frac{1}{\omega R' C'}$  die Verlustleistung und  $R'$  und  $C'$  die gemessenen Werte darstellen. Durch Gleichsetzen der Imaginärteile der gemessenen Impedanz aus Gl. 2.20 mit der tatsächlichen Impedanz aus Gl. 2.19 ergibt folgenden Zusammenhang:

$$\frac{1 + \omega^2 C^2 R_p^2}{C R_p^2} = \omega^2 C'(1 + D'^2) \quad [14]. \quad (2.21)$$

Durch Messung von Kapazität  $C'$  und Verlustleistung  $D'$  für zwei unterschiedliche Frequenzen  $\omega$ , Einsetzen in 2.21 für beide Frequenzen, Subtrahieren der beiden Gleichungen und Auflösen nach  $C$ , ergibt sich für die tatsächliche Kapazität der Ausdruck

$$C = \frac{f_1^2 C'_1 (1 + D_1'^2) - f_2^2 C'_2 (1 + D_2'^2)}{f_1^2 - f_2^2} \quad [14], \quad (2.22)$$

wobei  $C_1, D_1$  bzw.  $C_2, D_2$  die gemessenen Werte für die Frequenzen  $f_1$  und  $f_2$  sind. In diesem Ausdruck ist der Widerstand  $R_p$  nicht mehr enthalten. Die tatsächliche Kapazität im „Drei-Elemente-Modell“ lässt sich mit dieser Formel aus den gemessenen Größen im „Zwei-Elemente-Modell“ in paralleler Schaltung von Widerstand  $R'$  und Kapazität  $C'$  bestimmen.

Die Durchführung dieser Messung für verschiedene Spannungen, genauer an unterschiedlichen Punkten der C-V Kurve in Akkumulation, bietet die Möglichkeit einer Rekonstruktion des tatsächlichen Verlaufs der C-V Kurve, der durch das „Zwei-Elemente-Modell“ nicht ausreichend beschrieben wurde. In Abb. 2.8b ist das Ergebnis dieser Korrektur beispielhaft dargestellt. Im Vergleich mit Abb. 2.8a ist sofort der konstante Bereich in Akkumulation sowie die Frequenzunabhängigkeit für das „Drei-Elemente-Modell“ zu erkennen.

Wird in ähnlicher Weise mit den realen Teilen der Impedanzen verfahren, ergibt dies außerdem die tatsächlichen Werte für den Leckstromwiderstand

$$R_p = \frac{1}{\sqrt{\omega^2 C' C (1 + D'^2) - \omega^2 C^2}} \quad [14] \quad (2.23)$$

und für den Reihenwiderstand des Substrats

$$R_s = \frac{D'}{\omega C' (1 + D'^2)} - \frac{R_p}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} \quad [14]. \quad (2.24)$$

### 2.2.3 Strom-Spannungs Messungen (I-V)

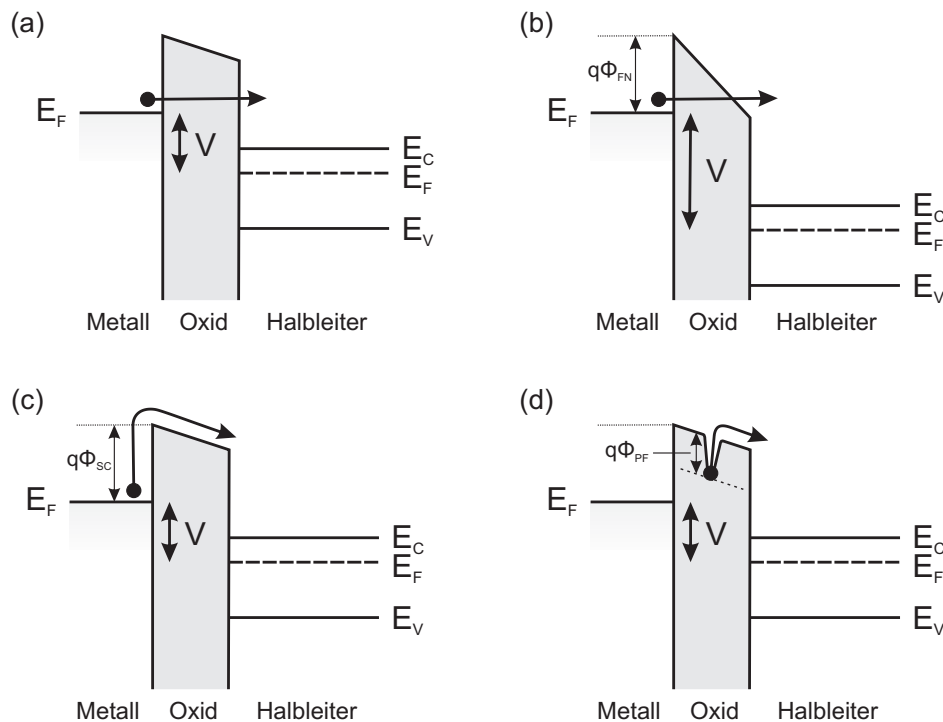
Bei Strom-Spannungs Messungen (I-V) wird an die MOS Diode zwischen Gatemetall und Halbleitersubstrat eine feste Spannung angelegt und der zugehörige Strom gemessen. Die Spannung wird dann in kleinen Schritten von wenigen mV erhöht. Bei jedem Schritt wird der Strom bestimmt, der durch die Diode fließt. Typischerweise werden die Messungen im Spannungsbereich zwischen -2 und +2V durchgeführt. Die Größe der Minimal- und Maximalspannung hängt stark von der verwendeten Diode ab. Zu hohe Spannungen können zu sehr hohen Strömen und damit aufgrund von thermischen Effekten zur Zerstörung des Bauteils führen.

Im Idealfall sollte durch eine MOS Diode gar kein Strom fließen. Eine MOS Diode mit ausreichend dicker Oxidschicht, mit großen Valenz- und Leitungsbandoffsets zwischen Oxid und Substrat und einer absolut defektfreien Oxidschicht wäre ein idealer Isolator. Welche Werte für Dicke, Offset und Defektfreiheit anzusetzen sind, hängt wiederum sehr stark von der angelegten Spannung, der Temperatur und dem Material ab.

In dieser Arbeit geht es um MOS Dioden mit dünnen Oxidschichten von wenigen nm

Dicke. Hier kommen diverse Effekte zum Tragen, die teilweise quantenmechanische Ursachen haben und die dafür sorgen, dass die Diode Elektronen oder Löcher passieren lässt. Welche Typen von Defekten und Stromtransportmechanismen möglich sind, soll im Folgenden vorgestellt werden.

### Leckstromtransportmechanismen



**Abbildung 2.9** – Unterschiedliche Tunnelstrommechanismen in einer MOS Diode. (a) Direktes Tunneln, (b) Fowler-Northeim-Tunneln, (c) Schottky-Emission und (d) Poole-Frenkel-Tunneln

**Direktes Tunneln** In Abb. 2.9a ist das direkte Tunneln, die einfachste Form des Tunnelstroms, zu sehen. Dies ist ein rein quantenmechanischer Effekt. Befindet sich jenseits der Tunnelbarriere ein unbesetzter Zustand ist die Wahrscheinlichkeit für das direkte Tunneln im Wesentlichen durch die Dicke und Höhe der Barriere und die eigene Energie des Elektrons gegeben. Je dünner und flacher die Barriere und je höher die Energie des Elektrons, um so höher die Wahrscheinlichkeit für direktes Tunneln. Im einfachsten Fall einer quadratischen Barriere ließe sich die Wahrscheinlichkeit analytisch bestimmen. Im realen Fall mit angelegter äußerer Spannung ist die Barriere trapezförmig, wodurch es keinen einfachen analytischen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Feldstärke mehr gibt [17].

**Fowler-Northeim-Tunneln** Das Fowler-Northeim-Tunneln ist ein Spezialfall des direkten Tunnelns. Hierbei ist die äußere angelegte Spannung bereits so groß, dass das Leitungsband des Isolators auf Seiten des Halbleiters tiefer liegt als das Fermi-niveau des

Gatemetalls. Dadurch entsteht eine dreieckige Barriere, deren Breite geringer ist als die eigentliche Tunnelbarriere, wie in Abb. 2.9b zu sehen. Dadurch erhöht sich die Tunnelwahrscheinlichkeit. Insbesondere bei Oxiden mit geringem direkten Tunnelstrom dominiert dieser Effekt bei hohen Spannungen den Strom durch den Isolator[18].

Die Größe des Tunnelstroms nimmt exponentiell mit der Höhe der Barriere  $\phi_{FN}$  ab:

$$J = \frac{A}{4\phi_{FN}} E^2 \cdot \exp\left(-\frac{2B\phi_{FN}^{3/2}}{3E}\right) \quad (2.25)$$

$$A = \frac{q^2}{2\pi h}, \quad B = \frac{4\pi\sqrt{2m^*q}}{h} \quad [19]. \quad (2.26)$$

Hierbei ist  $\phi_{FN}$  die Barrierehöhe (siehe auch 2.9b),  $E$  das elektrische Feld,  $q$  die Elementarladung,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $m^*$  die effektive Elektronenmasse. Durch Auftragung des gemessenen Stroms in der Form

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) \propto \frac{1}{E} \quad (2.27)$$

lässt sich über die Steigung der Geraden im elektrischen Feldstärkenbereich des FN Tunnels die Höhe der FN Barriere  $\phi_{FN}$  bestimmen.

**Schottky-Emission** Bei der Schottky-Emission wird die Barriere nicht durchtunnelt sondern, wie in Abb. 2.9c zu sehen, durch ausreichend hohe Energie des Elektrons überwunden [20]. Dieser Effekt wird daher im Wesentlichen von der Höhe der Barriere und der Energie der Elektrons bestimmt. Da Letztere im Wesentlichen von der Temperatur des Systems abhängt, ist der Leckstrom durch Schottky-Emission ein temperaturinduzierter Prozess.

Die Leckstromdichte bei der Schottky-Emission lässt sich beschreiben über:

$$J = A \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-q(\phi_{SC} - \sqrt{qE/4\pi\epsilon})}{kT}\right) \quad [10], \quad (2.28)$$

mit  $A$ : Richardson Konstante,  $\epsilon$ : dynamische Permittivität des Isolators und  $\phi_{SC}$ : Höhe der Schottky Barriere. Die dynamische Permittivität  $\epsilon$  ist das Produkt aus der absoluten Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  und der dynamischen oder optischen relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{r,opt}$  für sehr hohe Frequenzen  $\omega \rightarrow \infty$ . Im Gegensatz zu der, in dieser Arbeit viel verwendeten, statischen relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  für  $\omega = 0$  ist sie deutlich kleiner (für SrO:  $\epsilon_{r,opt} = 3.31$ ; für BaO  $\epsilon_{r,opt} = 3.83$  [21]).

Die Barrierehöhe  $\phi_{sc}$  und die optische relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{r,opt}$  können durch Auftragen der Stromdichte in der Form

$$\ln(J) \propto \sqrt{E} \quad (2.29)$$

durch die Steigung und den Y-Achsenabschnitt der Geraden im Bereich der Schottky-Emission bestimmt werden.

**Poole-Frenkel-Leitung** Die Poole-Frenkel-Leitung wird durch Defekte innerhalb des Volumens des Oxids hervorgerufen. Durch thermische Emission, ähnlich der Schottky-Emission, können Elektronen aus besetzten Zuständen innerhalb des Isolators in den Halbleiter befördert werden (Abb. 2.9d) [22]. Die Stromdichte setzt sich dabei wie folgt zusammen:

$$J = qN_c\mu E \exp\left(\frac{-q(\phi_{PF} - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{kT}\right) \quad [23]. \quad (2.30)$$

Dabei ist  $\mu$  die Ladungsträgerbeweglichkeit und die effektive Ladungsträgerdichte im Leitungsband lässt sich beschreiben durch

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2}. \quad (2.31)$$

Erneut lassen sich  $\epsilon_{r,opt}$  und  $\phi_{PF}$  aus der Steigung und dem Y-Achsenabschnitt der Geraden im Bereich der Poole-Frenkel Leitung aus der Auftragung

$$\ln(J/E) \propto \sqrt{E} \quad (2.32)$$

bestimmen.

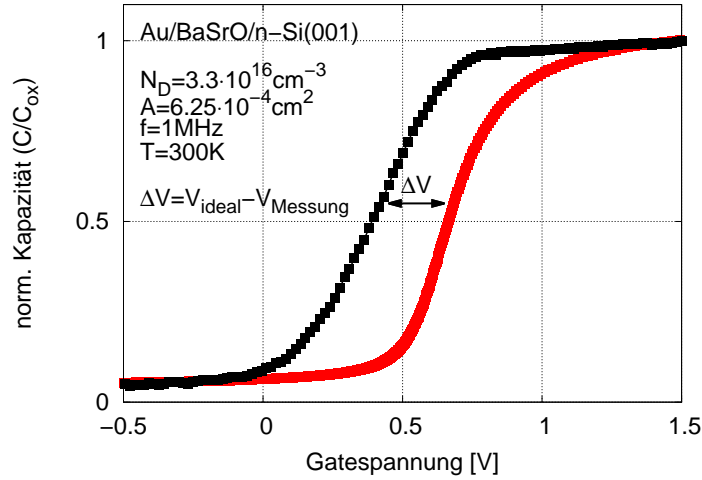
#### 2.2.4 Bestimmung von Ladungsträgerdichten am Interface

Eine wichtige Rolle für die Qualität von dünnen Oxidfilmen in MOS Dioden spielen die Ladungen am Interface. Aus den C-V- und G-V-Messungen (Leitwert-Spannung) lassen sich unter zu Hilfenahme unterschiedlicher Modelle die Ladungsträgerdichten am Interface bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ladungsträgerdichten auf drei verschiedene Arten bestimmt. Die theoretischen Grundlagen der zugehörigen Modelle werden im Folgenden erläutert.

#### Terman Methode

Die Terman Methode wurde erstmals 1962 von *L.M. Terman* in [24] vorgestellt. In seiner Theorie wird zunächst die ideale theoretische C-V Kurve einer MOS Diode ohne zusätzliche Ladungen am Interface berechnet und dann mit der gemessenen Kurve verglichen. Aus diesem Vergleich wird die Dichte der Zustände am Interface bestimmt. Wichtig ist bei dieser Methode die Verwendung einer ausreichend hohen Frequenz bei Messung und Berechnung der C-V Kurven. Die Frequenz muss dabei so hoch sein, dass Grenzflächenzustände nicht mehr der Spannungsänderung des aufmodellierten Kleinsignals folgen können. Auch wenn sie nun der Wechselfrequenz nicht mehr folgen können, folgen sie dennoch den Änderungen der Gatespannung beim Übergang von Akkumulation zu Inversion. Die C-V Kurve wird durch den Einfluss der Defekte gestreckt. Der Grund dafür liegt in der Veränderung der Besetzung der Zustände an der Grenzfläche durch Änderung der Ladung in der Verarmungszone. In Abb.2.10 ist ein Vergleich einer idealen theoretischen mit einer vermessenen hochfrequenten C-V Kurve gezeigt. Zu erkennen ist die veränderte Steigung durch Streckung der gemessenen Werte entlang der Spannungsachse. Die ideale





**Abbildung 2.10** – Vergleich der idealen mit der gemessenen C-V Kurve [25] nach der *Terman* Methode [24].

Kurve wird dabei unter Annahme gleicher Oxiddicke und Halbleiterdotierung, aber ohne Defekte an der Grenzflächen, berechnet.

Bei ausreichend hohen Frequenzen ( $C_{it} = 0$ ) lässt sich die Kapazität bestimmen aus:

$$C_{HF} = \frac{C_s C_{ox}}{C_s + C_{ox}} \quad [26], \quad (2.33)$$

mit der Kapazität des Halbleiters  $C_s$  und des Oxids  $C_{ox}$  in Reihenschaltung. In diesem Zusammenhang taucht die Grenzflächenkapazität nicht explizit auf. Damit ist  $C_{HF}$  gleich groß, unabhängig von der Anzahl der Defekte am Interface, wenn  $C_s$  gleich ist. Letztere hängt von der Bandverbiegung  $\psi_s$  ab. Gemessene und ideale Kurve haben also den gleichen Wert, wenn die Bandverbiegung gleich ist. Bei bekanntem  $\psi_s$  zu einem  $C_{HF}$  der idealen Kurve lässt sich dazu die zugehörige Spannung  $V_G$  der Messung bestimmen. Da nur der Anteil  $C_s$  von der Bandverbiegung abhängt, muss also zunächst die Funktion  $C_s(\psi_s)$  berechnet werden. Bei bekanntem, simplen Dotierungsprofil ist dies aber einfach möglich (siehe z.B. Sektion 4.4 in [26]). Nun kann eine Kurve  $\psi_s$  gegen  $V_G$  für die gemessene C-V Kurve erzeugt werden.

Die Stärke der Streckung der C-V Kurve durch die Störstellen an der Grenzfläche wird durch die Ableitung  $d\psi_s/dV_G$  beschrieben. Die Kapazität der Grenzfläche in Abhängigkeit der Bandverbiegung berechnet sich über

$$C_{it}(\psi_s) = C_{ox} \left[ \left( \frac{d\psi_s}{dV_G} \right)^{-1} - 1 \right] - C_s(\psi_s) \quad [26]. \quad (2.34)$$

Daraus lässt sich über die Beziehung

$$C_{it}(\psi_s) = qD_{it}(\phi_s) \quad [26] \quad (2.35)$$

die Zustandsdichte an der Grenzfläche  $D_{it}$  in Abhängigkeit vom Abstand  $\phi_s$  zwischen Fermilevel und Position des intrinsischen Falls an der Grenzfläche bestimmen (nach [26]).

### Leitwertmethode

Die Leitwertmethode wurde 1965 das erste Mal von *Nicollian* und *Goetzberger* in einem kurzen Paper vorgestellt [27]. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode wurde von den selben Autoren 1967 veröffentlicht [28]. Anders als die *Terman* und die im nächsten Abschnitt vorgestellte *Gray-Brown* Methode wird die Grenzflächenzustandsdichte mit dieser Methode nicht aus den C-V Kurven bestimmt, sondern aus den Leitwert-Spannungs-Kurven (G-V). Die *Terman* Methode unterliegt einigen Einschränkungen [29]. Das Hauptproblem bei der *Terman* Methode liegt im Extrahieren der Interface Kapazität aus der gemessenen, die zusätzlich noch aus Anteilen von Oxid und Verarmungszone besteht. Im Gegensatz dazu entsteht der Leitwert lediglich durch das Laden und Entladen von Grenzflächenzuständen und soll damit eine viel direktere Analyse der selben zulassen.

Eine weiterentwickelte Form der Leitwertmethode wurde 1983 von *Brews* vorgestellt [30]. Sie baut auf den Theorien von *Nicollian* und *Goetzberger* auf. Durch sie lässt sich aus einer einzelnen Leitwert-Spannungskurve (G-V) die Zustandsdichte am Interface bestimmen. Es sind also nicht mehrere Kurven bei unterschiedlichen Frequenzen nötig. Dazu wird die Formel

$$D_{it} = \frac{(G_{it}/\omega)_{max}}{(q \cdot f_D \cdot A)} \quad [30] \quad (2.36)$$

genutzt. Es wird aus einer korrigierten G-V Kurve das Maximum  $(G_{it}/\omega)_{max}$  bestimmt und daraus mit der Elementarladung  $q$ , der aktiven Fläche der Diode  $A$  und einem Faktor  $f_D$  die Zustandsdichte am Interface  $D_{it}$  bestimmt. Die Größe des Faktors  $f_D$  lässt sich aus einer Kurve ablesen, die in [30] dargestellt ist. Der Wert von  $f_D$  liegt dabei zwischen 0.1 und 0.4. Zur Bestimmung wird im Wesentlichen die Breite der  $G_{it}/\omega$  Kurve genutzt. Weitere Details zu der dahinterstehenden Theorie sind in [30] beschrieben.

Ähnlich wie bei der korrekten Bestimmung der Kapazitätswerte durch Wahl des korrekten Modells in der C-V Messung, ist auf das richtige Ersatzschaltbild zu achten. Die Grenzfläche selber stellt einen Kondensator  $C_p$  parallel mit einem Widerstand  $1/G_{it}$  dar, der durch die Grenzflächenzustände hervorgerufen wird und die zentrale Rolle spielt. In Reihe dazu existiert die Kapazität  $C_{ox}$  des Oxids sowie der Serienwiderstand von Zuleitungen, Leckströmen und Rückseitenkontakt  $R_s$ , wie es in Abb. 2.11c dargestellt ist. Gemessen wird in der Praxis auf Basis eines deutlich einfacheren Ersatzschaltbildes. Dazu wird die Schaltung des gemessenen Leitwerts  $G_m$  parallel mit der gemessenen Kapazität  $C_m$  angenommen. Da dieses Modell im Vergleich zur Realität vieler MOS Dioden zu einfach ist und damit zu falschen Ergebnissen führen würde, müssen Korrekturen vorgenommen werden.

Zunächst soll der Serienwiderstand  $R_s$  bestimmt werden. Im Falle der starken Akkumulation vereinfacht sich das Ersatzschaltbild aus Abb. 2.11c, da in dem Fall die Einflüsse der Grenzfläche und des Substrats zur Gesamtimpedanz vernachlässigbar werden. Es bleibt

also lediglich die Serienschaltung von  $C_{ox}$  und  $R_s$  über und damit ergibt sich für die Impedanz in starker Akkumulation:

$$Z_{acc} = R_s + \frac{1}{i\omega C_{ox}}. \quad (2.37)$$

Der Realteil der Impedanz entspricht also dem seriellen Widerstand  $R_s$ .

Für das Ersatzschaltbild in Abb. 2.11a lässt sich die Impedanz wie folgt beschreiben:

$$\frac{1}{Z_{a,acc}} = i\omega C_{m,acc} + G_{m,acc} \quad (2.38)$$

$$\Rightarrow Z_{a,acc} = \frac{1}{i\omega C_{m,acc} + G_{m,acc}} = \frac{G_{m,acc} - i\omega C_{m,acc}}{G_{m,acc}^2 + \omega^2 C_{m,acc}^2}. \quad (2.39)$$

Hieraus ergibt sich der serielle Widerstand als Realteil der Impedanz  $Z_{p,acc}$ :

$$R_s = \frac{G_{m,acc}}{G_{m,acc}^2 + \omega^2 C_{m,acc}^2}. \quad (2.40)$$

Mit dieser Formel lässt sich der Serienwiderstand  $R_s$  aus der Messung des Leitwerts und der Kapazität in Akkumulation bestimmen.

Durch Gleichsetzen der Impedanzen von Abb. 2.11a & b lassen sich nun der Leitwert  $G_{korr}$  und die Kapazität  $C_{korr}$  aus dem Ersatzschaltbild in Abb. 2.11b bestimmen:

$$Z_a = \frac{G_m - i\omega C_m}{G_m^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (2.41)$$

$$Z_b = \frac{1}{G_{korr} + i\omega C_{korr}} + R_s = \frac{G_{korr} - i\omega C_{korr}}{G_{korr}^2 + \omega^2 C_{korr}^2} + R_s. \quad (2.42)$$

Realteil und Imaginärteil gleichsetzen und das entstandene lineare Gleichungssystem lösen, ergibt für den Leitwert und die Kapazität aus Abb. 2.11b die Gleichungen:

$$C_{korr} = \frac{(G_m^2 + \omega^2 C_m^2)C_m}{a^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (2.43)$$

$$G_{korr} = \frac{(G_m^2 + \omega^2 C_m^2)a}{a^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (2.44)$$

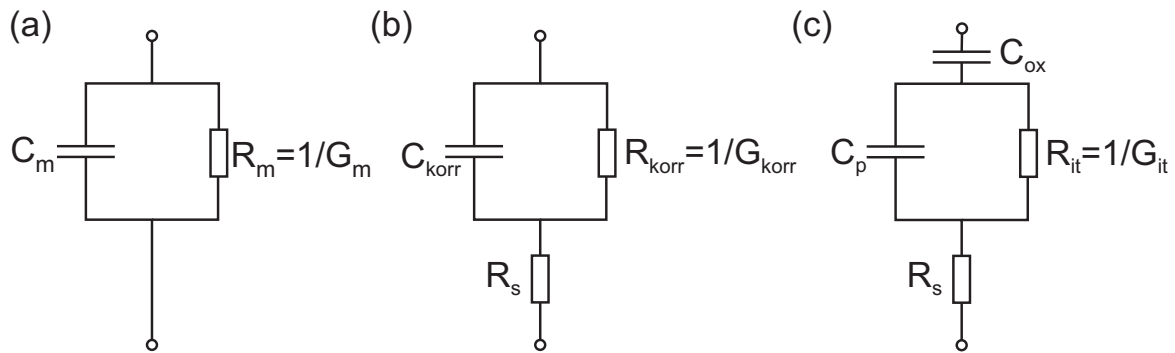
mit

$$a = G_m - (G_m^2 + \omega^2 C_m^2)R_s. \quad (2.45)$$

Damit stellen  $C_{korr}$  und  $G_{korr}$  die um  $R_s$  korrigierte Kapazität und den um  $R_s$  korrigierten Leitwert dar.

Als letzter Schritt kommt jetzt noch die Impedanz des Ersatzschaltbildes aus Abb. 2.11c mit ins Spiel, um die Grenzflächenleitfähigkeit  $G_{it}$  zu bestimmen und die Grenzflächenkapazität  $C_p$  zu eliminieren:

$$Z_c = \frac{1}{i\omega C_{ox}} + \frac{1}{G_{it} + i\omega C_p} + R_s = \frac{1}{i\omega C_{ox}} + \frac{G_{it} - i\omega C_p}{G_{it}^2 + \omega^2 C_p^2} + R_s. \quad (2.46)$$



**Abbildung 2.11** – Ersatzschaltbilder zur Korrektur der gemessenen Leitwertkurve (nach [31]). (a) Ersatzschaltung der gemessenen Werte; (b) Erweiterung von (a) um seriellen Widerstand  $R_s$  (3-Elemente Modell); (c) der Realität am besten entsprechendes Modell mit dem Leitwert der Grenzflächenzustände  $G_{it}$ , der Kapazität der Grenzfläche  $C_p$  und der Kapazität des Oxids  $C_{ox}$ .

Nach Gleichsetzen mit Gl. 2.42 und Auflösen des linearen Gleichungssystems ergibt sich:

$$\frac{G_{it}}{\omega} = \frac{\omega C_{ox}^2 G_{korr}}{G_{korr}^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_{korr})^2}. \quad (2.47)$$

Die Oxidkapazität  $C_{ox}$  wird in starker Akkumulation gemessen. Mit dem so erhaltenen Leitwert  $G_{it}$ , der dem Ersatzschaltbild in Abb. 2.11c angepasst ist, lässt sich aus dem Maximum der Gl. 2.47 mit der Gl. 2.36 die Zustandsdichte am Interface bestimmen.

### Gray-Brown Methode

Die Gray-Brown Methode wurde 1966 von *Gray* und *Brown* in [32] vorgestellt und später vertieft [33, 34]. Um die Zustandsdichte an der Grenzfläche zu bestimmen, werden dazu hochfrequente C-V Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Die Temperaturabhängigkeit des Fermilevels, durch die die Dichte der Defektzustände bei veränderter Temperatur und fester Bandverbiegung unterschiedlich sind, wird hier ausgenutzt. Um bei sinkender Temperatur die Bandverbiegung konstant zu halten, muss die Gatespannung verändert werden. Die sich verändernde Dichte der Zustände am Interface durch Absenken der Fermienergie würde sonst auch die Bandverbiegung beeinflussen.

Es bildet sich bei  $T_1$  ein größeres Feld  $F(T_1)$  aus als bei  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ):

$$F(T_1) - F(T_2) = \frac{q \int_{E_f(T_2)}^{E_f(T_1)} dE D_{it}(E)}{\epsilon_{ox}} \quad [26], \quad (2.48)$$

mit der Zustandsdichte an der Grenzfläche  $D_{it}$ , der Fermienergie  $E_F(T)$ , der Elementarladung  $q$  und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{ox}$ . Daraus ergibt sich eine Änderung der Gatespannung  $V_G$  von

$$V_G(T_2) - V_G(T_1) = - \frac{q \int_{E_f(T_1)}^{E_f(T_2)} dE D_{it}(E)}{C_{ox}} \quad [26] \quad (2.49)$$

um die Bandverbiegung bei niedrigerer Temperatur auszugleichen.

Wenn die Temperaturabhängigkeit der Fermienergie, sowie die Bandverbiegung bei veränderter Temperatur bekannt wäre und dazu die Annahme gemacht würde, dass die Zustandsdichte am Interface  $D_{it}$  unabhängig von der Temperatur ist, dann ließe sich  $D_{it}$  bestimmen über

$$qD_{it} = \frac{d[V_G(T_1) - V_G(T_2)]}{dT_2} \left[ \frac{dE_F(T_2)}{dT_2} \right]^{-1} \quad [26]. \quad (2.50)$$

Um nun bestimmen zu können, welche Gatespannung zu einer gegebenen Bandverbiegung gehört, wird die Idee verfolgt zunächst die bekannte Kapazität zu zuordnen. Hierzu werden hochfrequente C-V Messungen genutzt, bei denen die Grenzflächendefekte nicht folgen können. Die gemessene Kapazität entspricht in dem Fall der Kapazität der Verarmungsschicht, durch die ein Zusammenhang zur Bandverbiegung bei jeder Temperatur bekannt ist.

In einem ersten Schritt werden daher hochfrequente C-V Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen. Nach Wahl einer Bandverbiegung wird daraus die zugehörige Kapazität berechnet. Aus den C-V Kurven lässt sich zu der berechneten Kapazität die zugehörige Gatespannung ablesen. Diese Spannungen (für jede Temperatur eine) werden dann gegen die Temperatur aufgetragen. Nach Berechnung der Fermienergie für jede Temperatur wird die Kurve *Gatespannung gegen Temperatur* in eine Kurve *Gatespannung gegen Energie* umgewandelt. Aus der Ableitung des Kurvenverlaufes lässt sich nach Gl. 2.50 die Zustandsdichte am Interface bestimmen [26].

Ein großer Nachteil dieser Methode liegt in der verhältnismäßig starken Frequenzabhängigkeit. Bei zu niedrigen Frequenzen bildet sich im  $D_{it}(E)$  Plot ein Peak aus, der nicht der wirklichen Situation an der Grenzfläche entspricht. Je höher die Frequenz bei der Messung, desto kleiner dieser Peak. Deshalb wird davor gewarnt, die mit dieser Methode absolut bestimmten Werte zu genau zu bewerten. Vielmehr sind sie zum Vergleich unterschiedlicher Proben zu nutzen [35].

## 2.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Zur Untersuchung chemischer Eigenschaften von Oberflächen ist im UHV System, das in dieser Arbeit verwendet wurde, eine XPS Anlage installiert. Sie besteht aus einer Röntgenkanone und einem Halbkugel-Energieanalysator. Mit der Kanone lässt sich monochromatisierte Röntgenstrahlung entweder mit einer Al (1253.6eV) oder Mg (1486.6eV) Anode erzeugen. Die Photonen dringen in den Festkörper ein und regen Elektronen an, die dadurch ihre Bindung im Festkörper überwinden können. Die Eindringtiefe der Photonen in das Volumen des zu untersuchenden Materials ist sehr hoch. Da aber die freie Weglänge der ausgelösten Elektronen im Festkörper sehr gering ist (siehe Abb. 2.17), handelt es sich beim XPS um eine oberflächensensitive Untersuchungsmethode, die im wesentlichen die chemischen Eigenschaften der oberen 10-15ML wiedergibt. Die durch die Röntgenphotonen aus dem Festkörper ausgelösten, kernnahen Elektronen werden im Halbkugel-Energieanalysator energiesepariert mit einem Channeltron detektiert. Über einen Vorverstärker wird das Channeltronstromsignal in ein TTL Signal umgewandelt,

das mit einer Messkarte im PC über einen Counter gezählt wird. Die Energieseparierung geschieht dabei über ein elektrisches Feld in der Halbkugel, die abhängig von der Stärke nur Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie passieren lässt.

Aus den dabei erzeugten Spektren der Zählrate gegen die kinetische Energie lassen sich zunächst einmal durch den Vergleich mit Tabellen die Atomsorten, die sich in den oberflächennahen Schichten der Probe befinden, bestimmen. Außerdem lassen sich chemische Bindungen aufgrund von Verschiebungen oder atomare Verhältnisse durch relative Peak - Intensitäten analysieren. In Kombination mit EELS wurde XPS in dieser Arbeit außerdem dazu verwendet die Bandoffsets an Grenzschichten von Ba/Sr Oxiden zum Silizium zu untersuchen.

Beim XPS wird das Prinzip der Energieerhaltung ausgenutzt: Die eingebrachte Röntgenphotonenenergie  $\hbar\omega$  wird komplett an ein Elektron übertragen. Ein Teil dieser Energie wird zur Überwindung der Bindungsenergie des Elektrons im Atomverbund  $E_B$  verwendet. Um aus dem Festkörper auszutreten, muss außerdem die Austrittsarbeit  $\Phi$  überwunden werden. Wenn keine weitere Energie durch Streuung oder andere Anregungsprozesse verloren geht, besitzt das Elektron nach dem Austritt aus dem Festkörper die kinetische Energie  $E_{kin}$ , die folgender Energieerhaltungsgleichung genügt:

$$\hbar\omega = E_B + E_{kin} + \Phi. \quad (2.51)$$

Diese kinetische Energie wird mit dem Halbkugel - Energieanalysator gemessen und entsprechend ein Zählimpuls an den PC weitergeleitet.

Durch Umstellen von Gl. 2.51 zur Bindungsenergie kann diese direkt aus den bekannten Größen  $\Phi$ ,  $\hbar\omega$  und der gemessenen kinetischen Energie des Elektrons bestimmt werden:

$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \Phi. \quad (2.52)$$

Die experimentell bestimmte kinetische Energie  $E'_{kin}$  unterscheidet sich von  $E_{kin}$ . Dieser Unterschied kommt dadurch zustande, dass das Spektrometer zur Messung der kinetischen Energie ebenfalls eine Austrittsarbeit  $\Phi_{sp}$  aufweist. Der Zusammenhang zwischen den kinetischen Energien und den Austrittsarbeiten ist in Abb. 2.12 dargestellt und lautet

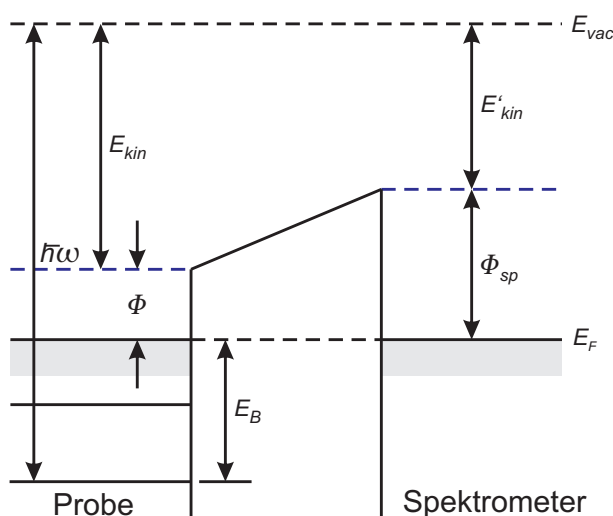
$$E_{kin} + \Phi = E'_{kin} + \Phi_{sp}, \quad (2.53)$$

wodurch sich die Energieerhaltungsformel wie folgt verändert

$$\hbar\omega = E_B + E'_{kin} + \Phi_{sp}. \quad (2.54)$$

Diese neue Darstellung der Gleichung bringt den praktischen Vorteil, dass bei der Messung von XPS Spektren die Austrittsarbeit lediglich einmal fürs Spektrometer weg kalibriert werden muss. Diese Kalibrierung kann dann im Folgenden für Proben mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten genutzt werden.

Die Bindungsenergie  $E_B$  aus den gezeigten Gleichungen stellt ein vereinfachtes Bild der realen Situation dar. Es geht davon aus, dass ein gebundenes Elektron ausgelöst wird und dabei die umgebenden Atome und Elektronen nicht reagieren. Die reale Situation



**Abbildung 2.12** – Energieniveaus von Probe und Spektrometer zur Messung der kinetischen Energie  $E'_{kin}$ . Die Austrittsarbeit des Spektrometers  $\Phi_{sp}$  wird in der Praxis durch Verschiebung der Energieskala weg kalibriert.

sieht natürlich anders aus. Die Gleichgewichtsabstände der Elektronen und Atome im verbleibenden Festkörper ändern sich. Das Loch im angeregten Atom des Festkörpers wirkt als positive Ladung, durch die die Gitterelektronen zur Abschirmung angezogen werden. Dieser extra-atomare Relaxationsprozess  $E_{r,ext}$  bewirkt eine Erniedrigung der Gesamtenergie, die damit für die kinetische Energie des angeregten Elektrons zur Verfügung steht.

Das angeregte Molekül relaxiert durch Auffüllen des Lochs zurück in den Grundzustand. Dabei wird eine intra-atomare Relaxationsenergie  $E_{r,int}$  frei, die dem ausgelösten Elektron mitgegeben wird. Es handelt sich hierbei um einen adiabatischen Anregungsprozess, da die Relaxation im Vergleich zur Anregung deutlich schneller abläuft.

Da die beiden Relaxationsenergien zur kinetischen Energie des Elektrons hinzugefügt werden, erscheint die Bindungsenergie des Elektrons kleiner als sie tatsächlich ist. Die Gl. 2.52 ändert sich durch diese neuen Energien wie folgt:

$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \Phi + E_{r,ext} + E_{r,int}. \quad (2.55)$$

Die beiden Relaxationsenergien sind der Grund dafür, warum sich chemische Bindungen im Festkörper mit XPS detektieren lassen. In einer veränderten chemischen Umgebung sind andere Energien für die Relaxationsprozesse nötig. Aus Gl. 2.55 ist sofort ersichtlich, dass damit Verschiebungen im Spektrum der Bindungsenergie verbunden sind [36, 37].

Die Bindungsenergien der Elektronen unterschiedlicher Atomsorten sind in tabellarischer Form in Büchern wie [38] zu finden. Zusätzlich sind dort Verschiebungstendenzen in veränderten chemischen Umgebungen bei der Bindung mit typischen Reaktionspartnern wie z.B. O, N oder C (abhängig von der betrachteten Atomart) zu finden. Eine Sammlung von Bindungsenergien in den unterschiedlichsten chemischen Umgebungen aus Messdaten verschiedener Veröffentlichungen sind im Internet als Sammlung einsehbar [39]. Mit diesen Hilfsmitteln lassen sich die Atome und deren Bindungssituationen auf der Oberfläche in vielen Fällen eindeutig bestimmen.

### 2.3.1 Der Anregungsprozess

Die Anregung eines Elektrons in einen neuen Zustand lässt sich als Ein-Teilchen Prozess betrachten. Wechselwirkungen mit anderen Teilchen, wie anderen Elektronen, Phononen oder Plasmonen tragen nicht zu den typischen Peaks im XPS Spektrum bei, sondern erhöhen lediglich den Untergrund des Spektrums und werden daher im Folgenden vernachlässigt.

Die Ausgangssituation eines ungestörten Ein-Teilchen Systems im Kristallpotential  $V(\vec{r})$  ist der Hamilton Operator

$$\mathbf{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}). \quad (2.56)$$

Durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung wird der Impulsoperator  $\mathbf{p}$  um das Vektorpotential  $\vec{A}$  erweitert ( $\mathbf{p} \mapsto \mathbf{p} - e\vec{A}$ ). Unter Anwendung der Coulomb-Eichung ( $\mathbf{p}\vec{A} = i\hbar\nabla\vec{A} = 0$ ) und der Vernachlässigung von Termen der Ordnung  $\mathcal{O}(\vec{A}^2)$  ergibt sich der Störoperator

$$\mathbf{H}' = -\frac{e}{2m_e} \vec{A}\mathbf{p}, \quad (2.57)$$

der zum ungestörten Hamilton-Operator hinzu addiert wird. Durch die Coulomb-Eichung wird die Annahme gemacht, dass das Vektorfeld  $\vec{A}$  an der Oberfläche räumlich nur gering variiert. Diese Annahme ist richtig, solange die Photonenfrequenz deutlich größer als die Plasmonenfrequenz des Festkörpers ist [37], wie es bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie der Fall ist.

Der um den Störoperator erweiterte Hamilton-Operator sieht damit wie folgt aus:

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

Das zeitlich variierende Vektorpotential  $\vec{A}$  der elektromagnetischen Welle eines einfallenden Röntgenphotons lässt sich in der Form  $\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{\epsilon}(\lambda)A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} \pm \omega t)}$  mit dem Einheitsvektor der Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}(\lambda)$  schreiben. Damit ergibt sich aus 2.57 ein zeitabhängiger Störoperator

$$\mathbf{H}' = -\frac{eA_0}{2m_e} \vec{\epsilon}(\lambda) e^{i\vec{k}\vec{r}} \mathbf{p} \cdot e^{\pm i\omega t} = \mathcal{H}' e^{\pm i\omega t}, \quad (2.58)$$

mit dem zeitunabhängigen Anteil  $\mathcal{H}'$ .

Diese Gleichung kann vereinfacht werden, wenn aus der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\vec{r} - (\vec{k}\vec{r})^2 + \dots \quad (2.59)$$

nur der erste Term verwendet werden kann. Dies ist dann möglich, wenn  $\vec{k}\vec{r} \ll 1$  ist, was beim XPS gut erfüllt ist. Nach [37] liegt der Fehler durch diese Näherung bei  $\sim 2\%$ . Sie ist üblicherweise als Dipol-Näherung bekannt.



Mit Fermis-Goldener-Regel wird der Ionisationsquerschnitt bestimmt, der im wesentlichen proportional zum Betragsquadrat des Matrixelements  $\langle f|\mathcal{H}'|i\rangle$  ist:

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\mathcal{H}'|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega) \quad i \neq f. \quad (2.60)$$

Hier stellen  $|i\rangle$  und  $\langle f|$  den Anfangs- und Endzustand mit den zugehörigen Energieniveaus  $E_i$  und  $E_f$  dar. In Gl. 2.60 wird durch die  $\delta$ -Funktion die Energieerhaltung ausgedrückt. Nur wenn die eingestrahelte Energie  $\hbar\omega$  der Energiedifferenz von Anfangs- und Endzustand entspricht, liefert die Gleichung einen Beitrag. Der Anfangszustand entspricht der Bindungsenergie des Atoms relativ zum Fermi-niveau (negatives Vorzeichen) und der Endzustand ist die Summe von Austrittsarbeit  $\Phi$  und verbleibender kinetischer Energie  $E_{kin}$ . Damit ergibt sich die bereits im vorherigen Abschnitt erwähnte Energiebeziehung

$$\hbar\omega = E_f - E_i = E_{kin} + \Phi + E_B. \quad (2.61)$$

### 2.3.2 Peakaufspaltungen der Rumpfniveaus

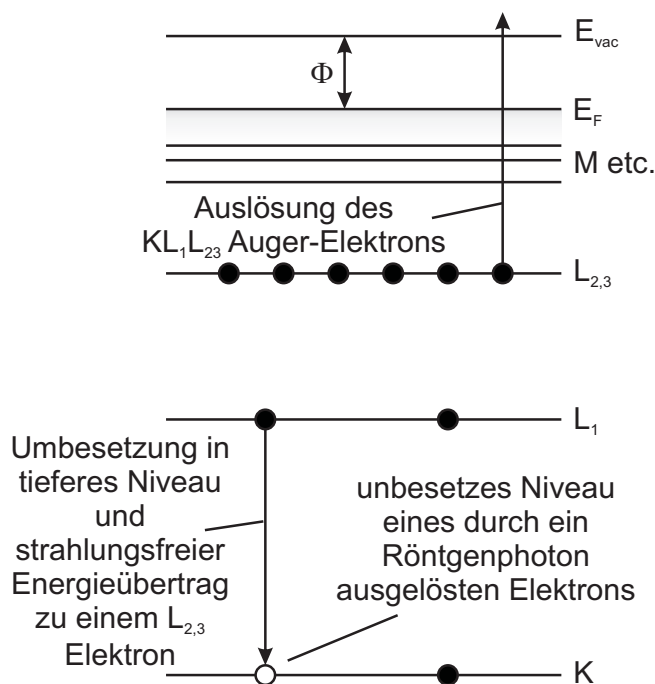
Elektronen mit Drehimpulsquantenzahl  $l > 0$  (alle außer s-Elektronen) treten bedingt durch die Spin-Bahn-Kopplung als Dupletts auf. Je nach paralleler oder antiparalleler Stellung von Spin- und Drehimpulsvektor ergibt sich eine Quantenzahl  $j=l\pm s$ . Das führt z.B. zur Aufspaltung des p-Orbitals zu  $p_{1/2}$  und  $p_{3/2}$  oder des d-Orbitals zu  $d_{3/2}$  und  $d_{5/2}$ . Die Stärke dieser Aufspaltung hängt entscheidend von der Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\xi_{nl}$  ab, die wiederum vom Erwartungswert  $\langle 1/r^3 \rangle$  der jeweiligen Orbitale abhängt. Der Energieunterschied  $\Delta E_j$  zwischen zwei aufgespaltenen Peaks kann mehrere eV betragen und wächst für festgehaltene  $n$  und  $l$  mit der Kernladungszahl  $Z$ . Ebenso wird der Unterschied bei festem  $n$  für kleinere Werte von  $l$  größer. Die relativen Verhältnisse der aufgespaltenen Peaks zueinander sind gegeben durch ihre Entartung  $(2j+1)$ . Dies führt z.B. zwischen  $d_{3/2}$  und  $d_{5/2}$  zu einem Verhältnis von 2:3.

### 2.3.3 Auger-Peaks

Auger Elektronen bilden neben den Peaks kernnaher Elektronen den zweiten Typ von Peaks im XPS Spektrum. Sie entstehen durch den Auger-Prozess, der in Abb. 2.13 dargestellt ist. Hierbei werden in einem inneratomaren Prozess tiefliegende unbesetzte Niveaus aus einem höheren Niveau nachbesetzt. Die dabei frei werdende Energie wird zur Auslösung eines schwächer gebundenen Elektrons genutzt. Die Namensgebung des ausgelösten Elektrons ergibt sich aus den chemischen Bezeichnungen der beteiligten Niveaus. Für das Beispiel aus Abb. 2.13 unter Beteiligung von Niveaus der Schalen K,  $L_1$  und  $L_{2,3}$  ergibt für das ausgelöste Auger Elektron die kinetische Energie

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^* \quad [40], \quad (2.62)$$

wobei  $E_{L_{2,3}}^*$  durch die Anwesenheit des Lochs im Zustand  $L_1$  die etwas verschobene Energie gegenüber  $E_{L_{2,3}}$  darstellt.



**Abbildung 2.13** – Darstellung des Auger-Prozesses durch strahlungsfreien inneratomaren Übergang (nach [40]). Zunächst wird ein Elektron durch ein Röntgenphoton (hier aus der K-Schale) ausgelöst. Ein weiteres fällt aus einer höheren Schale (hier  $L_1$ ) in diesen unbesetzten Zustand. Durch die freigewordene Energie wird aus einer höheren Schale (hier  $L_{2,3}$ ) ein weiteres, geringer gebundenes Elektron, das Auger Elektron, ausgelöst.

Ein allgemeinerer Ausdruck der Energiebeziehung eines ausgelösten Auger-Elektrons lautet

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C - E(BC : x) + R_x^{in} + R_x^{ex} \quad [40], \quad (2.63)$$

wobei  $E(BC:x)$  die Wechselwirkungsenergie zwischen Löchern in B und C im atomaren Endzustand  $x$  wäre und  $R_x$  die Relaxationsenergien.

Aus diesen Gleichungen lässt sich direkt erkennen, dass die kinetische Energie von Auger-Elektronen unabhängig von der Anregungsenergie der Röntgenphotonen ist. Lediglich die Energieunterschiede der beteiligten Niveaus spielen hier eine Rolle. Die einzige Bedingung an das Röntgenphoton ist eine ausreichend hohe Energie zur Auslösung des tiefliegenden Elektrons, dass als unbesetztes Ausgangsniveau für den Auger-Prozess nötig ist (Elektron aus der K-Schale in dem Beispiel in Abb. 2.13). Dadurch bleiben die Auger Peaks, bei Änderung der Energie der Röntgenphotonen und Auftragung der Zählrate gegen die kinetische Energie, ortsfest. Bei der Auftragung der Intensität gegen die Bindungsenergie verschieben sich die Peaks um die Differenz der Röntgenphotonen. Die Peaks der kernnahen Elektronen verhalten sich genau entgegengesetzt. Sie bleiben ortsfest in der Auftragung gegen die Bindungsenergie und verschieben sich im Spektrum der kinetischen Energie. Bei Unklarheiten im Spektrum ermöglicht diese Tatsache die Unterscheidung beider Peak-Typen.

### 2.3.4 Untersuchung chemischer Bindungen

Eine der wichtigsten Erkenntnisse bei der Untersuchung mit dem XPS ist die Zuordnung von chemischen Verbindungen unterschiedlicher Materialien. Gehen unterschiedli-

che Atomsorten eine Bindung im Festkörper miteinander ein, bewirkt dies eine Potentialveränderung für die inneren, kernnahen Elektronen beider Atomsorten, wodurch sich deren Bindungsenergien ändern. Diese Veränderung hängt in ihrer Stärke und Richtung ganz entscheidend von den Bindungspartnern ab und ist für diese charakteristisch.

Zur Interpretation von chemischen Verschiebungen wird häufig das Ladungspotential Modell herangezogen:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} \quad [41]. \quad (2.64)$$

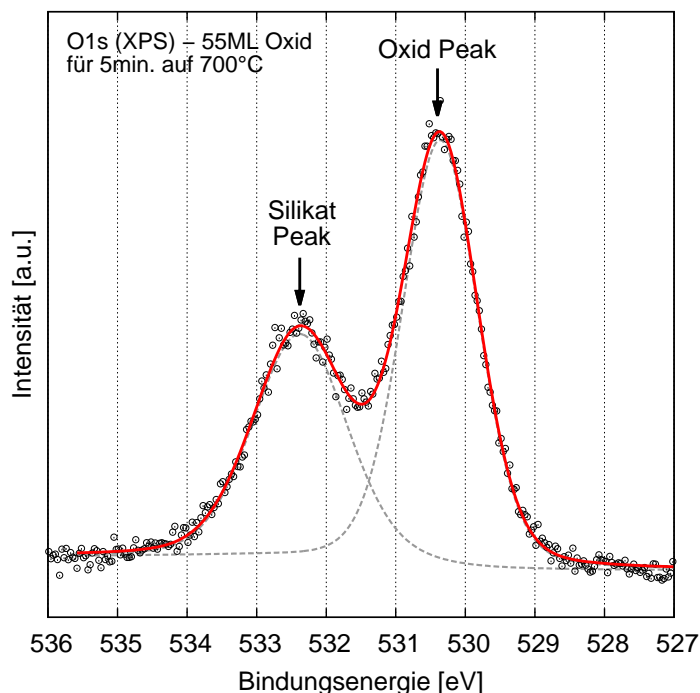
Hierbei ist  $E_i$  die Bindungsenergie eines bestimmten Rumpfniveaus vom Atom  $i$ ,  $E_i^0$  ist eine Referenzenergie,  $q_i$  ist die Ladung des Atoms  $i$  und die Summe addiert die Potentiale aller umgebenen Atome  $j$  am Ort des Atoms  $i$ .

Unter der Annahme eines nahezu kugelförmigen Atoms und der gleichmäßigen Verteilung der Valenzladungen auf der Oberfläche, ist das klassische Potential  $q_i/r_v$  anwendbar, dass an allen Punkten in der Kugel gleich ist. Hierbei ist  $r_v$  der mittlere Valenzorbitalradius. Eine Änderung der Valenzelektronenladung um  $\Delta q_i$  führt damit zu einer Änderung des Potentials in der Kugel um  $\Delta q_i/r_v$ . Dies führt zu einer Änderung der Bindungsenergien aller Rumpfniveaus. Bei größer werdendem  $r_v$  würde die selbe Änderung  $\Delta q_i$  zur Verringerung der Bindungsenergie führen. Wird die Abkürzung  $V_i$  für die Summe aus Gleichung 2.64 verwendet, lässt sich die Verschiebung der Bindungsenergie eines gegebenen Rumpfniveaus in zwei verschiedenen Umgebungen wie folgt aufschreiben:

$$E_i^{(1)} - E_i^{(2)} = k(q_i^{(1)} - q_i^{(2)}) + (V_i^{(1)} - V_i^{(2)}) \quad [40]. \quad (2.65)$$

Der erste der beiden Terme macht klar, dass eine Erhöhung der Bindungsenergie mit einer Verringerung der Elektronendichte von Valenzelektronen des Atoms  $i$  einhergeht. Sowohl Gleichung 2.64 als auch Gleichung 2.65 bilden eine vereinfachte Darstellung. Die stärkste Vereinfachung liegt darin Relaxationsprozesse zu vernachlässigen, wie z.B. die Einflüsse der Kernladung auf die umgebenen Ladungen [40].

In einem XPS Spektrum lassen sich die chemischen Verschiebungen direkt messen. Um eine Verschiebung eines kompletten Peaks gegenüber seiner ursprünglichen Position zu sehen, müssen dazu alle Atome einer Sorte in einer bestimmten Weise gebunden sein. Es kommt häufiger vor, dass nur ein Teil in ihrer Umgebung chemisch verändert ist, was zu einer Aufspaltung des Peaks führt. Ein Beispiel dafür wäre der O1s Peak in Abb. 2.14. Dies ist ein Beispiel aus dem Kapitel 5 über die Temperaturbehandlung von  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filmen. Neben dem ursprünglichen O1s Oxid Peak bei etwa 530.5eV ist bei etwa 532.5eV, durch eine teilweise Umwandlung des Oxids in ein Silikat, ein weiterer Peak entstanden. Die Zuordnung chemischer Verschiebungen ist oft schwierig. Datenbanken von XPS Spektren können hier helfen. Aber Bindungen von bisher selten oder gar nicht untersuchten Kombinationen sind dort kaum oder gar nicht zu finden. In dem Fall gibt es nur die Möglichkeit die Verschiebungen durch Kenntnisse der auf der Oberfläche befindlichen Materialien und Anordnungen zu interpretieren, was aber leicht zu Fehlinterpretationen führen kann. Theoretische Berechnungen können hier weiterhelfen die Energieverschiebungen unbekannter Kombinationen zu bestimmen.



**Abbildung 2.14** – Aufspaltung des O1s Peaks durch Bildung von Silikat nach einer Temperung von  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  für 5min. auf  $700^\circ\text{C}$ .

### 2.3.5 Satellitenpeaks

Neben den bereits besprochenen XPS Peaks kernnaher Elektronen und den Auger-Peaks sind im Röntgenspektrum noch weitere zu finden. Diese können zu Fehlinterpretationen führen, wenn ihr tatsächlicher Ursprung nicht bekannt ist. Aus diesem Grund sollen einige Typen solcher Satellitenpeaks besprochen werden.

Eine wichtige Gruppe bilden die Röntgensatelliten. Die Röntgenstrahlung ist nicht vollständig monochromatisch. Neben der  $K\alpha_{1,2}$  Linie produzieren Mg und Al Targets weitere, schwächere Linien, die sogenannten Röntgensatelliten. Sie entstehen durch weniger wahrscheinliche Übergänge. Eine Liste der wichtigsten Röntgensatelliten mit ihren Ver-

Röntgenlinie	Mg	Al
$K\alpha'$	4.5(1.0)	5.6(1.0)
$K\alpha_3$	8.4(9.2)	9.6(7.8)
$K\alpha_4$	10.0(5.1)	11.5(3.3)
$K\alpha_5$	17.3(0.8)	19.8(0.4)
$K\alpha_6$	20.5(0.5)	23.4(0.3)
$K\beta$	48.0(2.0)	70.0(2.0)

**Tabelle 2.1** – Verschiebungen von Röntgensatelliten relativ zum  $K\alpha_{1,2}$  in eV. Dahinter in Klammern sind die relativen Intensitäten zum  $K\alpha_{1,2}$  in % angegeben [40]. Besonders  $K\alpha_3$  und  $K\alpha_4$  führen bei beiden Materialien im Spektrum zu messbaren Peaks bei ausreichend intensiven Hauptpeaks.

schiebungen und den relativen Intensitäten zum  $K\alpha_{1,2}$  sind in Tabelle 2.1 zu finden. Bei Hauptpeaks mit ausreichend hoher Intensität tauchen Röntgensatelliten deutlich sichtbar im Spektrum auf.

Röntengeister bilden eine weitere Gruppe der Satellitenpeaks. Sie entstehen z.B. bei Mg Röntgenquellen durch das dünne Al Monochromatisierungsfenster, aus dem Photonen durch Sekundärelektronen aus der Quelle ausgelöst werden. Dies kann zu verschobenen Geisterpeaks mit 233eV höherer kinetischer Energie im Vergleich zum  $MgK\alpha_{1,2}$  führen. Eine weitere wichtige Gruppe sind die Shake-up und Shake-off Linien. Shake-up Satelliten treten dadurch auf, dass sich die Ladung eines Atoms durch das Rauslösen eines Elektrons mittels Röntgenphotonen verändert. Die Valenzelektronen ordnen sich dadurch anders an, was zu einer Anregung in einen unbesetzten höheren Zustand führt („shake-up“). Die benötigte Energie ist nicht mehr für ein Photoelektron verfügbar und führt zu einem Peak bei geringerer kinetischer Energie. Die auftretenden Intensitäten können bei speziellen Systemen 5-10% des Hauptpeaks betragen. Ähnlich dem Shake-up werden beim Shake-off Prozess zunächst ebenfalls Valenzelektronen komplett ionisiert. Dabei wird ein Ion hinterlassen, das sowohl eine Leerstelle im Kern- sowie im Valenzzustand zurücklässt. Diese führen zu den Shake-off Peaks, die allerdings kaum wahrgenommen werden, da sie eine größere Energieverschiebung haben als die Shake-up Peaks und meistens im breiten inelastischen Schwanz verschwinden [40].

### 2.3.6 Bestimmung der relativen Verhältnisse

Eine oft unbekannte Größe ist die Zusammensetzung der relativen atomaren Verhältnisse der Atome eines dünnen Films. Mit dem XPS lassen sich diese Verhältnisse bestimmen. Bei der im Folgenden beschriebenen Methode ist es wichtig, dass die Atome in dem zu untersuchenden Film lateral homogen verteilt sind.

Zu diesem Zweck wird zunächst von jeder Spezies jeweils ein Peak mit einem Fitprogramm angefitet. Aus den Fitdaten lassen sich direkt die integralen Intensitäten der Peaks entnehmen. Aufgrund der unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte der unterschiedlichen Atomsorten lassen sich die Intensitäten nur zusammen mit den *Atomic Sensitivity Factors* richtig beschreiben. Mit Hilfe dieser Faktoren  $S$  ergibt sich das tatsächliche Verhältnis  $n_1/n_2$  der Intensitäten  $I$  zweier Materialien durch folgende Formel:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad [42]. \quad (2.66)$$

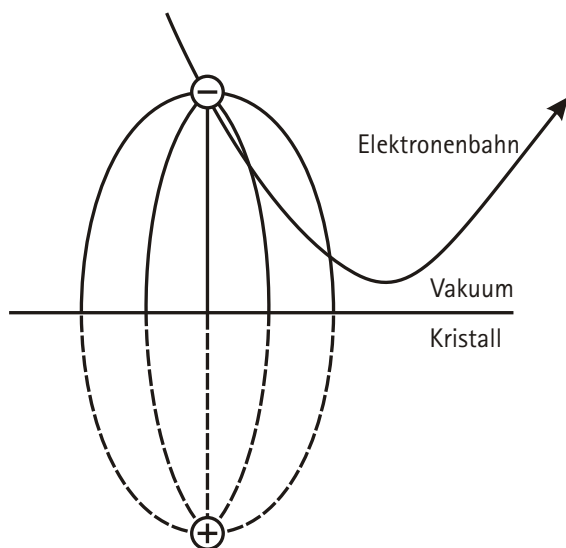
## 2.4 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Zur Untersuchung von Anregungsprozessen auf der Oberfläche werden bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) Elektronen mit einer festen Energie (10-500eV) auf die zu untersuchende Probe geschossen. Die zurückgestreuten Elektronen werden dabei in einem Halbkugelennergieanalysator detektiert. Die Zählpulse werden zur Auswertung an einen PC weitergegeben und dort gegen die Energie aufgetragen. Ein Großteil der Elektronen wird bei diesem Prozess elastisch zurückgestreut und trägt zu einem dominierenden Peak an der Position der Primärelektronenenergie bei. Die Breite dieses Peaks

bestimmt das Auflösungsvermögen dieser Methode. Sie ist im wesentlichen durch die Breite des Primärstrahls und die Passenergie des Analysators bestimmt.

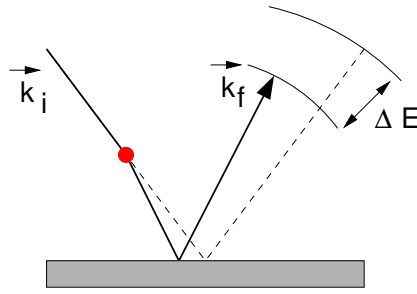
Die eigentlichen Ergebnisse dieser Methode werden aus den inelastisch gestreuten Elektronen gewonnen. Sie tragen zu einem Spektrum mit Energien kleiner als die des elastischen Peaks bei. Die Energiedifferenz zum elastischen Peak wurde bei den inelastischen Peaks zur Anregung von bestimmten Prozessen an der Oberfläche oder in oberflächennahen Schichten abgegeben.

Möglich ist dabei z.B. die Anregung von Elektronen aus einem besetzten in einen unbesetzten Zustand. So lassen sich mit dieser Methode Bandlücken von Halbleitern und Isolatoren bestimmen, wie es in dieser Arbeit vielfach durchgeführt wurde (siehe Kap. 5.3). In dem Fall können die Elektronen im Festkörper keine Energie kleiner als die Größe der Bandlücke aufnehmen, da keine unbesetzten Zustände mit ausreichend kleiner Energiedifferenz vorhanden sind. Folglich entsteht im EELS Spektrum ein nahezu konstanter Bereich bei kleinen Verlustenergien, an den ein Peak an der Position der Breite der Bandlücke anschließt. Durch die Verlustenergie dieses Peaks werden Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband des Halbleiters oder Isolators gehoben. Dadurch lässt sich die Breite der Bandlücke bestimmen. Zu beachten ist jedoch, dass gleichzeitig Excitonen, die eine etwas kleinere Anregungsenergie haben als die Bandlücke, angeregt werden können. Das muss hier immer mit beachtet werden, um keine falschen Schlüsse zu ziehen. Weitere mögliche Peaks können durch die Anregung von Phononen, Plasmonen oder anderen Quasiteilchen entstehen, die ihre Anregungsenergien ebenfalls im unteren eV Bereich haben. Welche Typen von Anregungen zu erwarten sind, lässt sich aber in vielen Fällen durch die Kenntnis über die Materialart vorab bestimmen.



**Abbildung 2.15** – Oberflächenanregung durch Bildladungseffekte bei Streuung eines Elektrons (nach [36]). Die Spiegelladung bewegt sich wie das Elektron aber in verspiegelter Ansicht im Festkörper

Beim EELS werden im Wesentlichen zwei Anregungsmodelle unterschieden: Diplostreuung und Impactstreuung. Je nach Anwendungsgebiet passt eher das eine oder das andere Modell. In der Praxis ist es oft eine Überlagerung beider Prozesse.



**Abbildung 2.16** – Dipolstreuung von der Oberfläche mit Impulsübertrag  $\hbar\Delta\mathbf{k} = \hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)$  und Energieverlust  $\Delta E$ . Die getrichelte Linie stellt die Bahn der elastisch gestreuten Elektronen dar [43].

Die Dipolstreuung lässt sich am besten durch die klassische dielektrische Theorie beschreiben. Weit entfernt von der Oberfläche ist das Feld des ankommenden und gestreuten Elektrons eine Punktladung. In der Nähe der Oberfläche verändert sich die Situation. Es entsteht durch die Polarisation des Kristalls eine Bildladung mit entgegengesetztem Vorzeichen. Dies gilt streng genommen nur für ideale ebene Metalloberflächen. Für Isolatoren und Halbleiter mit großem  $\epsilon_r$  ist diese Beschreibung in guter Näherung auch gültig. Die Bewegung des Elektrons wird von der Bildladung in exakter Spiegelposition durchgeführt. Die entstehende Feldstärke ist senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet und hat eine Ausdehnung, die etwa dem Abstand des Elektrons entspricht. Durch diese Ausrichtung können nur Dipolmomente angeregt werden, die ebenfalls senkrecht zur Oberfläche stehen. Außerdem findet eine Anregung in einem sehr großen Bereich statt, der etwa dem Abstand des Elektrons entspricht. Dies führt zu einem kleinen Impulsübertrag parallel zur Oberfläche  $\Delta k_{\parallel} < 2\pi/d$ . Das inelastisch gestreute Elektron weicht bei kleiner Energie- und minimaler Impulsänderung nur wenig von der Richtung des gebeugten Elektrons ab. Die meisten inelastisch gestreuten Elektronen befinden sich in einem Winkelbereich

$$\Phi_E = \frac{\hbar\omega}{2E_0} \quad [36] \quad (2.67)$$

um den gebeugten Strahl, wobei  $\Delta E = \hbar\omega$  klein gegen die Primärenergie  $E_0$  sein soll. Es findet ein Impulsübertrag  $\hbar\Delta\mathbf{k} = \hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)$  und ein Energieverlust  $\Delta E$  statt, wie in Abb. 2.16 dargestellt. [36]

Die dielektrische Konstante  $\epsilon(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_1(\omega, \mathbf{k}) + i\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})$  ist eine Funktion von  $\mathbf{k}$  und  $\omega$  und charakteristisch für jeden Festkörper. In der dielektrischen Theorie wird der Beugungsquerschnitt direkt mit der dielektrischen Antwort des System in Verbindung gebracht. Der Energieverlust durch ein sich bewegendes Elektron an der Oberfläche mit Dipolwechselwirkung lässt sich beschreiben durch:

$$E_S(\mathbf{k}, \omega) \sim \frac{\epsilon_2}{|\epsilon + 1|^2} = -\text{Im} \left( \frac{1}{\epsilon + 1} \right) = \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 1)^2 + \epsilon_2^2} \quad [44]. \quad (2.68)$$

Die Funktion  $-\text{Im} \left( \frac{1}{\epsilon + 1} \right)$  heisst Oberflächenverlustfunktion. Sie beschreibt die fundamentale Struktur der Verlustspektren, da in ihr alle Information über das dielektrische

Verhalten des Mediums steckt [44].

Die Dipolstreuung lässt nur kleine Impulsänderungen  $\Delta p$  zu. Mit ihr lässt sich also zum Beispiel nicht die Messung einer Dispersion mittels Elektronenspektroskopie beschreiben. Hier kommt das Modell der Impactstreuung ins Spiel. Diese Anregung des Kristallpotentials ist deutlich kurzreichweitiger als die Dipolstreuung und findet nahe der Oberfläche statt. Mit ihr lassen sich auch Zustände anregen, die parallel zur Oberfläche polarisiert sind. Die Impactstreuung macht demnach z.B. die Untersuchung der Oberflächen-Phononen-Dispersionen möglich [45].

## 2.5 Profilanalyse bei der Beugung niederenergetischer Elektronen (SPA-LEED)

SPA-LEED ist eine Untersuchungsmethode der Oberflächenstruktur und -morphologie. Die wesentliche physikalische Eigenschaft, die hier ausgenutzt wird, ist die Beugung von Wellen an periodischen Strukturen. Dabei spielen die Welleneigenschaften von Elektronen eine große Rolle. Ihre Wellenlänge kann über die Stärke der Beschleunigungsspannung eingestellt werden. Typische Energien für das SPA-LEED sind 20 bis 500eV. Die Wellenlänge der Elektronen  $\lambda_e$  wird dabei über die einfache Beziehung

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e} \quad (2.69)$$

nach *de Broglie* bestimmt, mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  und dem Impuls des Elektrons  $p_e$ . Dieser Zusammenhang wurde durch Beugung von Elektronen an Materie von *Davisson* bewiesen [46].

In der Elektronenkanone werden die Elektronen durch die Spannung  $U$  auf die Geschwindigkeit  $v_e$  beschleunigt. Sie folgen der Energieerhaltung

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_e v_e^2 = \frac{p_e^2}{2m_e} = \frac{h^2}{2m_e \lambda_e^2} = e \cdot U = E_{el}, \quad (2.70)$$

mit der Elektronenmasse  $m_e$  und der Elementarladung  $e$ . Daraus folgt für die Bestimmung der Wellenlänge direkt

$$\lambda_e = \sqrt{\frac{h^2}{2m_e e U}}. \quad (2.71)$$

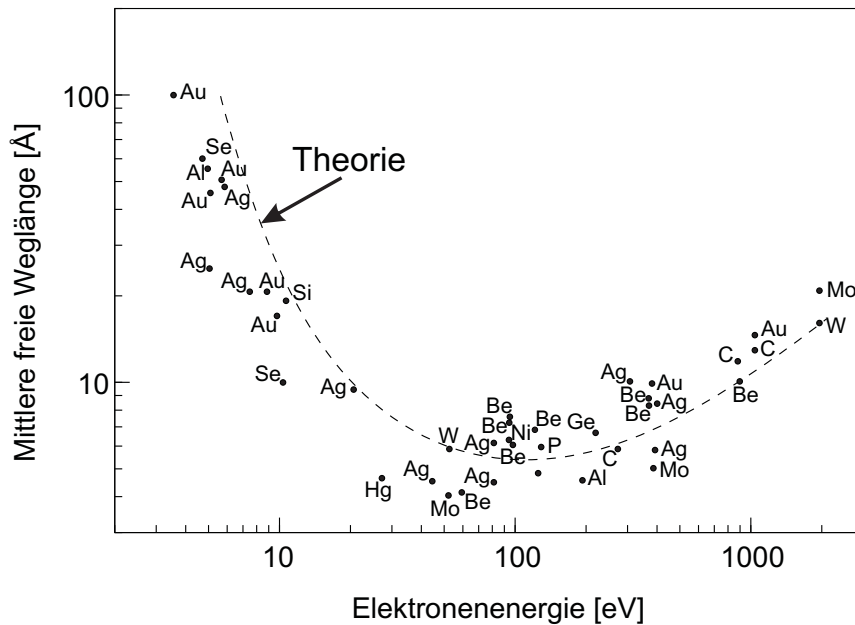
Durch Einsetzen der Konstanten  $m_e$ ,  $q$  und  $h$  und Umstellen der Einheit der Wellenlänge von m zu Å ergibt sich folgende einfache Formel, in die nur noch die Spannung  $U$  eingetragen werden muss und es kommt direkt die Wellenlänge in Å raus:

$$\lambda(\text{Å}) = \sqrt{150.4/U(V)} \quad [47]. \quad (2.72)$$

Die Wellenlänge der Elektronen (0.5-3Å) ist im Verhältnis zu den Abständen der Atome im Festkörper so klein, dass Beugung am Atomgitter nach der Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (2.73)$$

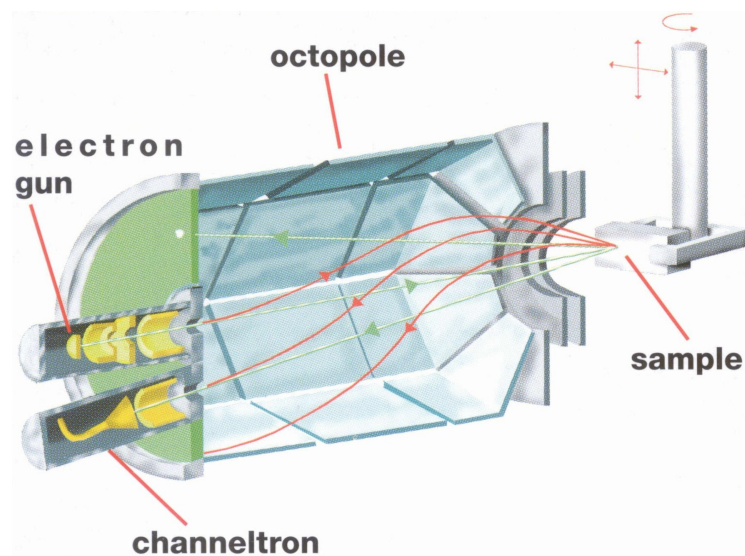




**Abbildung 2.17** – Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit von der Energie (nach [48]). Es ist eine starke Energieabhängigkeit zu sehen aber nur wenig Abweichungen für unterschiedliche Materialien bei gleicher Elektronenenergie. Als gestrichelte Linie ist die theoretische Kurve gezeigt. Die Punkte sind Messpunkte mit dem jeweiligen Kürzel des Elements.

möglich ist (Wellenlänge  $\lambda$ , Gitterabstand  $d$ , Einfallswinkel zwischen Elektronenstrahl und Gitterebene  $\Theta$ , eine natürliche Zahl  $n$ ). Die freie Weglänge der Elektronen ist bei dieser Energie in Materie 3-20 Å (siehe Abb. 2.17). Sie ist nahezu unabhängig vom Material und so kurz, dass die Beugung nur an oberflächennahen Atomen stattfindet. Das macht SPA-LEED zu einer oberflächensensitiven Methode.

Wie bei der Beugung von Licht an einem optischen Gitter interferieren die gebeugten Elektronenwellen an dem Atomgitter und bilden entsprechend der Periodizität ein Beugungsmuster. Dabei ist immer zu beachten, dass ein Realraumabstand  $r$  im reziproken Raum des gebeugten Bildes einem Abstand proportional zu  $1/r$  entspricht. Beim klassischen LEED wird das Beugungsbild durch einen fluoreszierenden Schirm sichtbar gemacht. Mit dem SPA-LEED, das in den 70ern und 80ern von *M. Henzler* entwickelt wurde, werden die gebeugten Elektronen durch elektrische Felder abgelenkt, fallen in einen Elektronenvervielfacher (Channeltron) und werden dort gezählt. Neben der Position von Beugungsreflexen enthalten auch die Profile und Intensitäten wichtige Informationen über die Oberflächenmorphologie. Mit dem SPA-LEED lassen sich diese Eigenschaften sehr detailliert untersuchen.



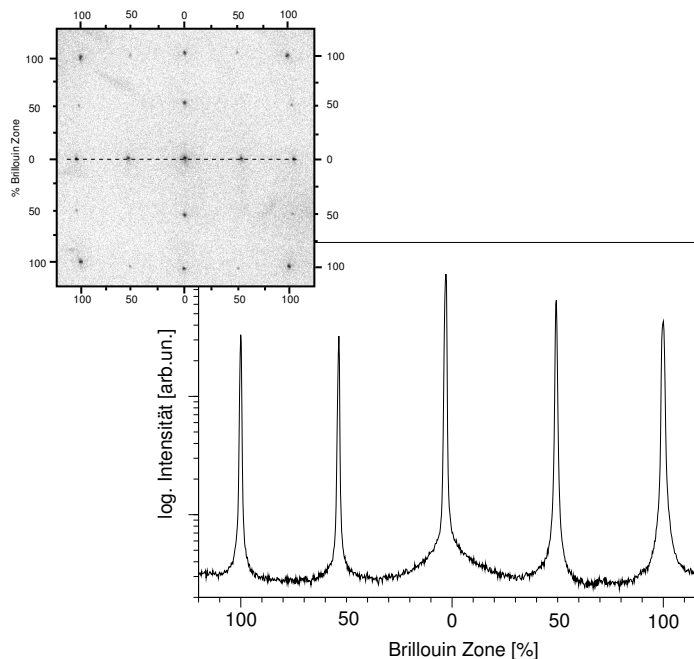
**Abbildung 2.18** – Aufbau einer SPA-LEED Apparatur [47]. Die gebeugten Elektronen werden durch die Oktopolplatten abgelenkt und durch das Channeltron gezählt.

### 2.5.1 Aufbau einer SPA-LEED Apparatur

Der Aufbau eines SPA-LEED ist in Abb. 2.18 dargestellt. Die Probe wird winkelabhängig mit einem Elektronenstrahl im reziproken Raum abgerastert. Sie bleibt dabei an einer festen Position und wird weder gedreht noch gekippt. Der Elektronenstrahl wird mittels eines Oktopols abgelenkt und trifft idealerweise gut fokussiert in einem bestimmten Winkel auf die Probe. Durch Änderung der Spannungen an den Oktopolplatten lässt sich der Einfallswinkel des Elektronenstrahls verändern und somit der reziproke Raum in einem definierten Bereich absキャンen. Der gebeugte Strahl wird durch die Bauweise des Oktopols ebenfalls abgelenkt und trifft bei passender Bedingung in einen Elektronenvervielfacher, das Channeltron, durch das die Elektronen gezählt werden. Die Zählimpulse werden an einen PC weitergegeben und dort mit einer Software ausgewertet. Durch Vorgabe von Parametern wie Scannbereich, Auflösung und Scandauer pro Messpunkt scannt das Programm durch Ansteuerung der Oktopolelektronik die Probe im reziproken Raum ab. Auf dem Bildschirm wird das Beugungsbild zweidimensional durch Helligkeitsabstufungen dargestellt. Je heller ein Pixel um so mehr Elektronen wurden vom Zähler registriert.

Zur genaueren Analyse von Spotprofilen lassen sich auch sogenannte *Linescans* durchführen. Dabei wird der reziproke Raum entlang einer Geraden abgescannt und die Intensität gegen die reziproke Länge in % Brillouin-Zone dargestellt. So ist es möglich bestimmte Merkmale besser zu erkennen, die in der 2D Darstellung nicht oder nur schwer zu erkennen sind. Beispiele hierfür sind die Ausprägung von Schultern an Hauptpeaks oder die genaue Bestimmung von relativen Verhältnissen der Peaks zueinander. Im Gegensatz zu den 2D Bildern lassen sich die Linescans mit Software zum Anfitzen von Messdaten, z.B. zur Bestimmung von integralen Intensitäten, gut auswerten.

In Abb. 2.19 ist ein solcher Linescan entlang der Hauptpeaks einer 2x1 rekonstruierten



**Abbildung 2.19** – 2D SPA-LEED Bild einer Si(001) Oberfläche mit 2x1 Überstruktur (oben links). Rechts der dazugehörige Linescan entlang der gestrichelten Linie des 2D-Bildes.

Si(001) Oberfläche gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Peaks eine geringe Halbwertsbreite haben und nur kleine Schultern aufweisen. Das ist ein Hinweis auf eine wenig gestörte Oberfläche mit geringer Rauigkeit. Diese Merkmale lassen sich in der 2D Darstellung nur bedingt erkennen.

## 2.5.2 Typen von Oberflächenanordnungen

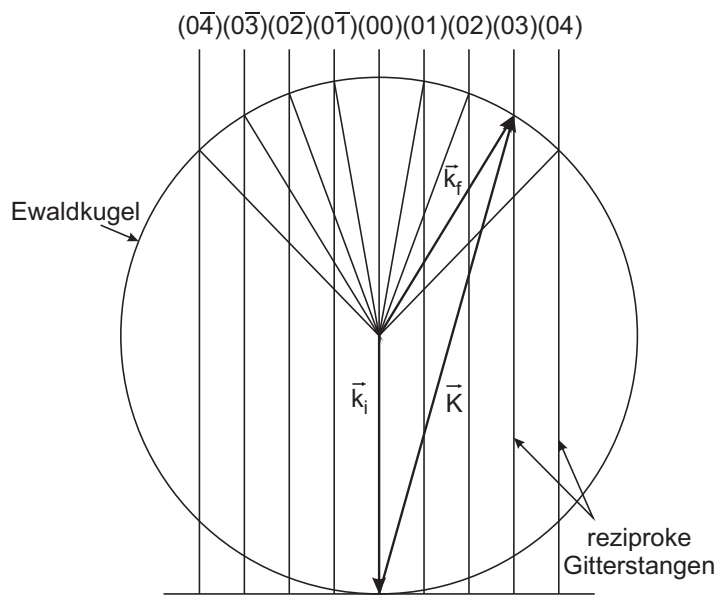
Idealisiert übernimmt eine Oberfläche die atomare Anordnung des Volumens. Energetisch ist das allerdings in vielen Fällen ungünstig. Die Atome ordnen sich daher um. Diese Umordnung geschieht in einer gewissen Nah- aber vor allem auch Fernordnung in periodischer Weise. In einem solchen Fall wird von einer Überstruktur gesprochen. Die Namensgebung entsteht dabei durch die Faktoren, die beschreiben wie sich die neue Periodizität in der x- bzw. y-Richtung gegenüber der Alten geändert hat. Das klassische Beispiel aus dieser Arbeit ist die 2x1 Überstruktur der Si(001) Oberfläche, deren SPA-LEED Bild in Abb. 2.19 zu sehen ist. Hier hat sich durch Doppelreihenbildung in einer Richtung eine doppelt so hohe Periodizität wie im Substrat ausgebildet. Die Doppelreihen laufen durch Domängengrenzen getrennt auf der Oberfläche entlang der x- aber auch der y-Richtung. Daher sieht das Beugungsbild zunächst wie eine 2x2 Überstruktur aus. Tatsächlich handelt es sich aber um eine Überlagerung von 2x1 und 1x2 Überstrukturen. Die Form und Art einer Überstruktur kann durch Defekte gestört, aufgebrochen oder zu mindestens unterbrochen werden. Unterschieden werden die Defekte nach ihrer Dimension wie in Tabelle 2.2 zu sehen. Stufenkanten an der Oberfläche werden in vielen

Dimension	Strukturelement
0	Punktfehler: Adatom, Fehlstelle, amorphe Deckschicht, Eckatome an Stufen
1	atomare Stufe, Rand einer Domäne, Phasengrenze, Grenze zwischen Domänen
2	Überstruktur, Facetten
3	Baufehler der Unterlage, Baufehler einer dicken Schicht (Mosaikstruktur, Stapelfehler, Verspannung)

**Tabelle 2.2** – Einteilung von Defekten nach ihrer Dimension [36].

Fällen zu Domänengrenzen. Adatome und Fehlstellen führen zur Störung oder in hohen Konzentrationen sogar zur Zerstörung oder Umordnung der periodischen Überstruktur. Facetten sind gegenüber der dominierenden Oberflächenrichtung geneigte Teilbereiche, die zusätzliche Beugungseffekte hervorrufen.

### 2.5.3 Beugungsbedingungen und Ewaldkonstruktion



**Abbildung 2.20** – Ewaldkonstruktion an reziproken Gitterstangen (nach [48]). Schnittpunkte der Ewaldkugel mit den Stangen führen zu LEED Reflexen. Änderungen der Energie und damit des Radius verschieben die Spots.

Mathematisch lassen sich gebeugte Elektronen beschreiben durch die Summe von Elektronen-Wellenfunktionen über alle Oberflächenatome an den Positionen  $\mathbf{r}(\mathbf{n})$  mit einfallenden Wellenvektoren  $\mathbf{k}_i$  und gebeugten  $\mathbf{k}_f$ :

$$\Psi(\mathbf{K}, \mathbf{k}_i) = \sum_n f(\mathbf{n}, \mathbf{K}, \mathbf{k}_i) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}(\mathbf{n})}. \quad [47] \quad (2.74)$$

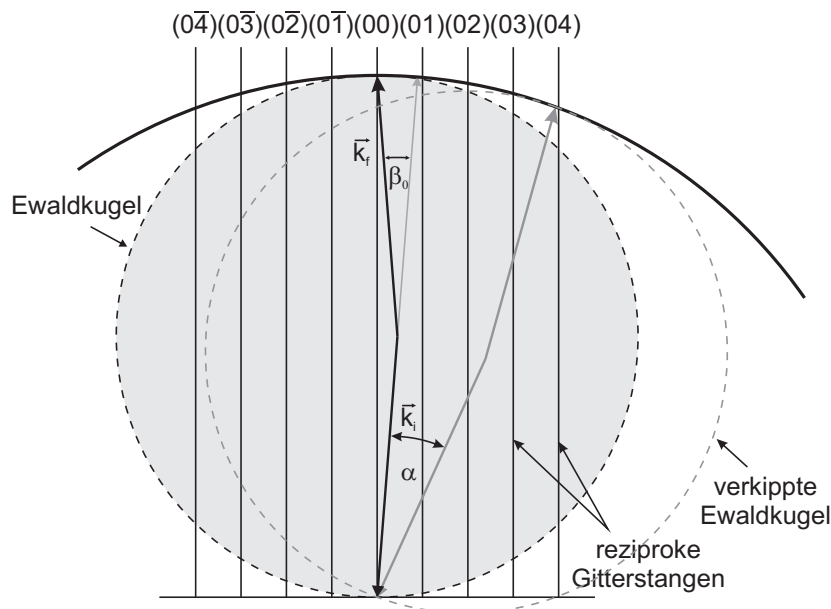
Hierbei ist  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$  der Beugungsvektor und  $f(\mathbf{n}, \mathbf{K}, \mathbf{k}_i)$  der Strukturfaktor, durch den das Beugungsverhalten an den Atomen beschrieben wird. Die Intensität ergibt sich

durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion zu:

$$I(\mathbf{K}, \mathbf{k}_i) = |\Psi(\mathbf{K}, \mathbf{k}_i)|^2 \quad (2.75)$$

$$= \sum_{n,m} f(\mathbf{n}, \mathbf{K}, \mathbf{k}_i) f^*(\mathbf{m}, \mathbf{K}, \mathbf{k}_i) e^{i\mathbf{K}(\mathbf{r}(\mathbf{n})-\mathbf{r}(\mathbf{m}))} \quad [47]. \quad (2.76)$$

Der wesentliche Beitrag zur Intensität wird durch den Strukturfaktor beschrieben. Je nachdem woran die Beugung stattfindet, gehen unterschiedliche Beiträge in ihn ein. Ein Extrembeispiel ist Röntgenstrahlung mit ihrer geringen Wechselwirkung und hoher Eindringtiefe. Dies führt zu erfüllten Bragg-Bedingungen durch die 3-dim. Periodizität des Einkristalls. Aus dieser Auswahlregel für  $\mathbf{K}_\perp$  ergeben sich wohldefinierte Punkte in der reziproken Gitterdarstellung mit Ausschmierungen in Richtung  $\mathbf{K}_\perp$ . Das andere Extrembeispiel wären He Atome. Sie stoßen lediglich an der Oberfläche und dringen gar nicht in den Festkörper ein. Es geht also nur die erste Atomlage mit in den Strukturfaktor ein. Die fehlende Periodizität in z-Richtung führt zur kompletten Abwesenheit von Auswahlregeln für  $\mathbf{K}_\perp$  und es bilden sich Oberflächengitterstangen in der reziproken Gitterdarstellung aus, wie in Abb. 2.20 zu sehen. Die Beugung von Elektronen bildet eine Situation ähnlich der von He-Atomen. Sie streuen elastisch in den ersten paar Lagen durch Elektron-Elektron Wechselwirkung. Der sich daraus ergebende geringe Einfluss der Periodizität senkrecht zur Oberfläche führt ebenfalls zu Gitterstangen, da nahezu jeder Wert für  $\mathbf{K}_\perp$  möglich ist. Im Gegensatz zu den He Atomen gibt es allerdings geringe Variationen in der Intensität längs der Gitterstangen.



**Abbildung 2.21** – Ewaldkonstruktion beim SPA-LEED: Verkippen der Ewaldkugel durch Winkeländerung  $\alpha$  zwischen einfallendem Strahl und der Probe bei festgehaltenem Winkel  $\beta_0$  zwischen einfallendem Strahl  $\mathbf{k}_i$  und gebeugtem Strahl  $\mathbf{k}_f$  (nach [47]).

Mit Hilfe dieser Gitterstangen können die Positionen der Beugungsreflexe mit der so-

genannten Ewaldkonstruktion hergeleitet werden. Dazu wird um einen Punkt auf der (00)-Stange in der reziproken Gitterdarstellung ein Kreis mit dem Radius der Länge des einfallenden Vektors  $\mathbf{k}_i$  gezeichnet. Der einfallende Vektor wird jetzt vom Mittelpunkt des Kreises im entsprechenden Einfallswinkel der Elektronen zur Oberfläche bis zum Kreis in das Bild eingefügt. In Abb. 2.20 fällt der Elektronenstrahl senkrecht zur Probe ein, was dem Winkel der meisten klassischen LEED Apparaturen entspricht. An den Punkten, wo der Kreis die Gitterstangen schneidet, findet konstruktive Interferenz statt, da dort die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Der Beugungsvektor  $\mathbf{K}$  wird nun von der Spitze von  $\mathbf{k}_i$  zu einem Schnittpunkt gezeichnet. Die Differenz von Beugungsvektor und einfallendem Vektor entspricht dem gebeugtem Vektor  $\mathbf{k}_f$ .

Durch eine kleine Erweiterung der Ewaldkonstruktion lässt sich sehr gut die Funktionsweise des SPA-LEED erklären. Beim klassischen LEED gibt es einen festen Schirm, auf dem durch Erfüllung der Beugungsbedingungen Reflexe an entsprechenden Positionen auftreten. Der gesamte Schirm steht als Abbildungsfläche zur Verfügung, was der eben besprochenen Konstruktion entspricht. Beim SPA-LEED gibt es diesen Schirm nicht. Hier wird beim Scannen der Einfallswinkel der Elektronen  $\Theta$  auf die Probe geändert und es wird an einem festen Ort (in der Nähe der Elektronenkanone), der einen festen Winkel  $\beta_0$  zum einfallenden Strahl hat, die ankommende Zahl der Elektronen mit einem Channeltron gezählt. Wird der Winkel  $\Theta$  zwischen  $\mathbf{k}_i$  und der Oberfläche um  $\alpha$  geändert, führt dies dazu, dass sich die gesamte Ewaldkugel um den selben Winkel  $\alpha$  verkippt, wie in Abb. 2.21 dargestellt. Dadurch wird der reziproke Raum in eine Richtung abgescannt. Bei passendem  $\Theta$ , bei dem die Spitze des reflektierten Strahls eine Gitterstange berührt, treten Beugungsreflexe auf. Ein Teil des reziproken Raums kann also durch Änderung des Einfallswinkels  $\Theta$  und einen festen Winkel  $\beta_0$  zwischen ein- und ausfallendem Strahl dargestellt werden. Bedingt durch den Aufbau des SPA-LEEDs entspricht der Winkel  $\beta_0$  genau dem Winkel zwischen Elektronenkanone und Channeltron (üblicherweise etwa  $7^\circ$ ). Es reicht zur 2D Darstellung des reziproken Raums der Oberfläche allerdings nicht nur der eine Winkel  $\Theta$  aus. Der zweite Raumwinkel  $\Phi$  wird ebenfalls benötigt. Er wird nach Durchfahren eines vorgegebenen Bereiches des ersten Winkels minimal geändert und dann wieder festgehalten bis zum nächsten abgeschlossenen Durchlauf von  $\Theta$ . Dadurch lassen sich die eindimensionalen Profile für jeden festen Winkel  $\Phi$  zu einem 2D Bild des reziproken Raums zusammensetzen.

### 2.5.4 Untersuchungen von Oberflächenstrukturen

Die bisher diskutierte Theorie zur Beugung von Elektronen geht davon aus, dass die Oberfläche, an der die Elektronen gebeugt werden, perfekt planar und defektfrei ist. Das ist in der Regel aber nicht der Fall. In diesem Abschnitt sollen deshalb die Einflüsse von regelmäßigen Defekten der Oberfläche auf das SPA-LEED Bild diskutiert werden.

Ist die Oberfläche nicht perfekt planar, sondern besteht sie aus mehreren Ebenen, getrennt durch Stufen, überlagern sich die gebeugten Elektronenwellen phasenverschoben. Zwei Elektronen, die jeweils an einer von zwei Ebenen mit dem Abstand  $d$  gebrochen werden, überlagern sich bei  $K_{\parallel} = 0$ , also an der Position des (00)-Spots im LEED Bild,

konstruktiv, wenn sie die Bragg-Bedingung

$$S = 2d \cos \Theta / \lambda_{\text{Elektron}} \quad (2.77)$$

erfüllen. Dabei ist  $S = K_{\perp} d / 2\pi$  die Streuphase, ein dimensionsloser Wert, der ganzzahlig sein muss für konstruktive Interferenz. Dies ist die sogenannte “in-phase“ Bedingung. Für die “out-of-phase“ Bedingung interferieren die Elektronen destruktiv. Dies führt zur Auslöschung des (00)-Spots und zu einem diffusen Untergrund neben dem scharfen Spot. Die Form und das Profil eines solchen Spots wird durch den Gitterfaktor  $G(\mathbf{K})$  beschrieben. Er setzt sich zusammen aus der Intensität des gemessenen Peaks  $I_{ij}$ , normiert durch die integrale Intensität des gesamten Spots inklusive dem diffusen Untergrund:

$$G(\mathbf{K}) = \frac{I_{ij}(\mathbf{K})}{\int d\mathbf{K}_{\parallel} I_{ij}(\mathbf{K}_{\parallel})} \quad [47]. \quad (2.78)$$

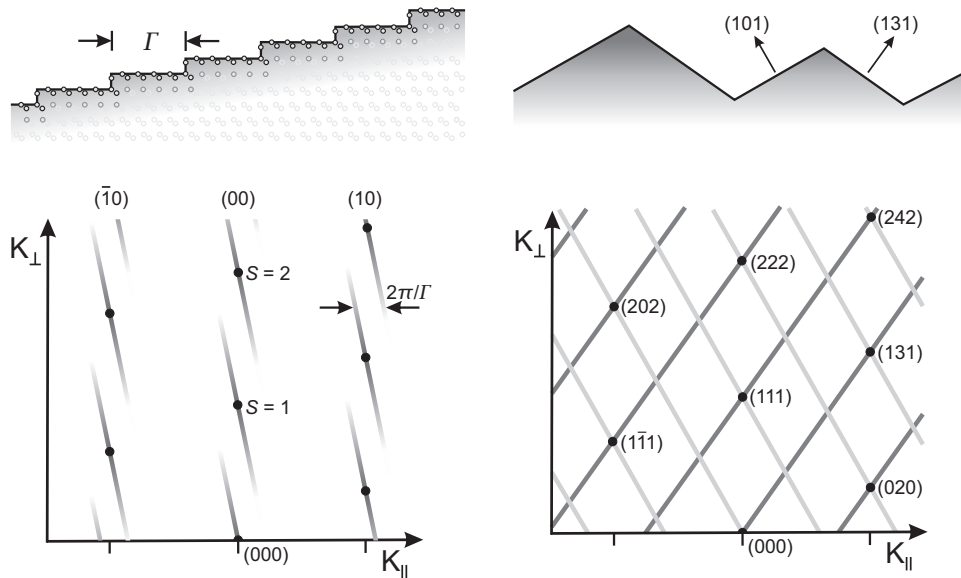
Ist die Bragg-Bedingung erfüllt wird  $G(\mathbf{K}) = 1$ , bei der “out-of-phase“ Bedingung wird  $G(\mathbf{K}) = 0$ .

Mit Hilfe des Gitterfaktors lässt sich eine Aussage über die Rauigkeit einer Oberfläche machen. Dazu wird der Gitterfaktor gegen die Energie der eingestrahnten Elektronen bzw. gegen die Streuphase  $S$  aufgetragen, ein sogenannter  $G(S)$  Plot. Bei einem idealen System entstehen gaußähnliche Kurven mit Maxima für  $S=n$  mit  $n$  ganzzahlig und Minima für  $S=n+1/2$ . Aus der Halbwertsbreite der Kurven lässt sich die Rauigkeit vertikal zur Oberfläche bestimmen. Diverse Faktoren machen die Kurven für andere nicht so ideale Systeme, z.B. mit variierendem Formfaktor oder ähnlichen Störungen, wesentlich komplizierter und schwerer auszuwerten. Details zur Auswertung von  $G(S)$  Rauigkeiten solcher Systeme sind in [47] zu finden und sollen hier nicht weiter diskutiert werden.

Ebenfalls deutlich im SPA-LEED Bild zu identifizieren sind regelmäßige Stufen auf der Oberfläche. Wird z.B. eine Si(001) Probe in einem geringen Winkel fehlgeneigt geschnitten, führt dies zu solchen Stufen, die mit einer mittleren Breite  $\Gamma$  ein zusätzliches periodisches Übergitter darstellen. Die Periodizitätslänge ist dabei die Terrassenbreite  $\Gamma$ . Diese führt zur Aufspaltung der Spots um  $\Delta k = 2\pi / Na_0 = 2\pi / \Gamma$  mit  $N$  ganzzahlig und  $a_0$  der Gitterkonstante, wie in Abb. 2.22a zu sehen. Durch die Breite der Aufspaltung eines Spots im SPA-LEED Bild kann auf die mittlere Breite von Terrassen geschlossen werden. Werden die aufgespaltenen Spots energieabhängig aufgetragen, „reciprocal space mapping“ genannt, sind verkippte Ewaldstangen, die in ihrer Intensität durch

$$A(k) = \frac{\sin^2(\frac{N}{2} K_{\perp} a_0)}{\sin^2(\frac{1}{2} K_{\perp} a_0)} \quad [47] \quad (2.79)$$

moduliert sind, zu sehen. Für  $K_{\perp} = 2\pi / a_0$  haben diese Stangen ihr Maximum, wie aus Gleichung 2.79 zu erkennen ist. Der Verkippfungswinkel der Stangen gibt dabei Auskunft über den Winkel der periodischen Überstruktur zur eigentlichen Struktur. Bei einer fehlgeneigten Probe ist bei korrekter Skalierung direkt der Neigungswinkel abzulesen. Außerdem lässt sich die Höhe der Stufen ablesen durch Bestimmung der Streuphase an den Positionen der Maxima. Die Streuphase ist gegeben durch  $S = K_{\perp} d / 2\pi$  und die Maxima



(a) Vicinale Oberfläche mit Terrassen gleichmäßiger Breite. Die zusätzliche Periodizität führt zur Aufspaltung der Peaks. Die Stärke der Aufspaltung ist reziprok proportional zur Terrassenbreite  $\Gamma$ . (b) Facetten auf einer Oberfläche in den Richtungen (101) und (131). Sie bilden Beugungsebenen mit verkippter Richtung zur ursprünglichen, wodurch auch die Beugungsreflexe entsprechend verkippt werden.

**Abbildung 2.22** – „Reciprocal Space Mapping“ auf Strukturen mit unterschiedlichen periodischen Defekten. Aus ihnen lassen sich Rückschlüsse auf bestimmte Strukturen ziehen (nach [47]).

liegen bei  $K_{\perp} = n \cdot 2\pi/a_0$ . Werden die beiden Gleichungen ineinander eingesetzt, so ist  $S = \frac{n \cdot d}{a_0}$ . Doppelstufen würden also wegen  $d = 2a_0$  dazu führen, dass  $S = 2 \cdot n$  wäre, also doppelt so groß.

Facetten sind ebenfalls durch SPA-LEED erkenn- und bestimmbar. Ähnlich wie bei vicinalen Flächen treten sie beim „reciprocal space mapping“ als verkippte Stangen auf. Die Orientierung der Facetten ist am Verkippungswinkel abzulesen. Millersche Indizes dienen dabei der Bezeichnung von Facetten. Zu ihrer Bestimmung wird die Differenz der Indizes von zwei Bragg-Punkten, die die Facettenstangen direkt nacheinander schneiden, gebildet und das Ergebnis durch das größte gemeinsame Vielfache geteilt.

Durch die hohe Dichte der einzelnen Terrassen bei Facetten können sie nicht mehr als System aus Stufen und Terrassen behandelt werden. Im Gegensatz zu den gestuften Oberflächen ist deshalb die Intensität für die gesamte Brillouin-Zone als Konsequenz aus Gleichung 2.79 konstant. In Abb. 2.22b ist ein Beispiel eines energieabhängigen Scans von Facetten auf Oberflächen zu sehen.

Um den Umfang dieser Arbeit nicht zu sehr auszudehnen, wird hier auf weitere Möglichkeiten zur Auswertung und Interpretation von SPA-LEED Bildern nicht eingegangen. Weiterführende Details sind in [47] zu finden.



## 3 Herstellung von Oxidfilmen und MOS Dioden

Für das Wachstum der amorphen und kristallinen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Mischoxidfilme, sowie der einfachen Strontium- und Bariumoxide, wurden unterschiedliche Herstellungsverfahren verwendet. Neben dem experimentellen Aufbau wird im folgenden Abschnitt das Wachstum von unstrukturierten Filmen zur strukturellen und chemischen Oberflächenanalyse und von strukturierten Proben für die Herstellung von  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  basierten MOS Dioden zur elektrischen Charakterisierung erläutert. Es werden hierzu die verwendeten Methoden beschrieben und deren Vor- und Nachteile sowie mögliche Probleme und Schwierigkeiten bei der Herstellung herausgestellt. Alle in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden mit den in diesem Kapitel dargestellten Herstellungsmethoden strukturiert und gewachsen.

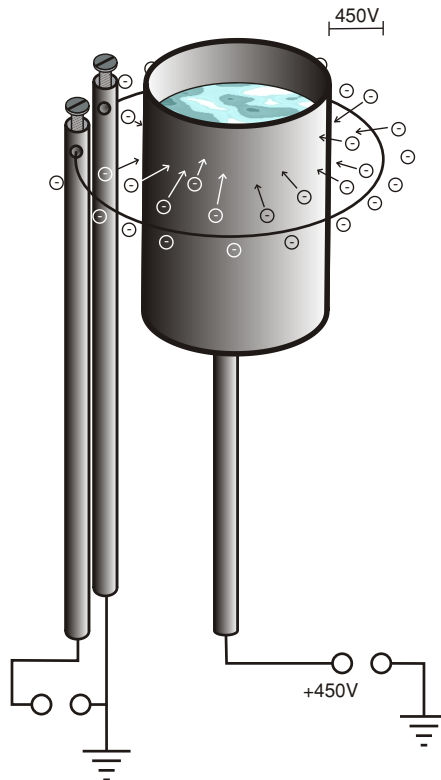
### 3.1 Experimenteller Aufbau

Die Herstellung der  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Proben findet in einem UHV System statt. Dabei handelt es sich um ein kommerziell erhältliches UHV System der Firma *Leybold-Heraeus*, das im Laufe der Jahre seit seiner Anschaffung mit diversen Erweiterungen ausgestattet wurde. Die UHV Kammer besteht im wesentlichen aus drei Teilen: Der Hauptkammer mit einem Basisdruck von  $p_B = 4 \cdot 10^{-11}\text{mbar}$ , der Hauptschleuse ( $p_B \approx 5 \cdot 10^{-10}\text{mbar}$ ) und der Vorschleuse ( $p_B \approx 1 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ ). Über das dreistufige Schleusensystem lassen sich Proben schrittweise von der Vor- über die Hauptschleuse in die Kammer einbringen, ohne sie belüften zu müssen. Dadurch wird der Aufwand beim Probenwechsel deutlich minimiert und der Probendurchsatz von einer Probe in zehn Tagen auf eine Probe in zwei Tage um das fünffache gesteigert. Zwar ist die Dauer der Herstellungsprozedur eines  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films mit wenigen Stunden recht kurz, aber der Ausgangszustand der reinen Si Probe lässt sich nach der Untersuchungsprozedur nicht wieder herstellen, was die Einschleusung einer neuen Probe nötig macht. Ein hoher Probendurchsatz ist daher wichtig um längere Ausfallzeiten der UHV Kammer zu vermeiden.

In der Hauptkammer befinden sich diverse Möglichkeiten zur Manipulation und Charakterisierung von Probenoberflächen. Zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften sind photoelektrische Spektroskopiemethoden (XPS und UPS) installiert. Die Bestimmung von strukturellen Eigenschaften ist mittels Beugung von Elektronen geringer Energie mit einem SPA-LEED möglich. Durch Detektion des Energieverlustes rückgestreuter Elektronen lassen sich anregbare Zustände mit einem EELS spektroskopieren. Diese vier genannten Methoden sind aufgrund der geringen mittleren Weglänge der Elektronen im Festkörper in den jeweiligen Energiebereichen (wenige nm) sehr oberflächensensitiv. Die Theorie dieser Untersuchungsmethoden wurde bereits in den Kapiteln 2.3, 2.4 und 2.5 ausführlich erläutert.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Restgases ist außerdem ein Massenspektro-

meter in dem UHV System vorhanden. Dies lässt sich darüber hinaus durch von außen zugeführtes Helium Gas zum Auffinden von Lecks im UHV System nutzen, wie sie an undichten Schweißnähten oder ungenügend festen oder verspannten Flanschen auftreten können.



**Abbildung 3.1** – Das Prinzip eines Elektronenstrahlverdampfers. Austritt von Elektronen durch Edison-Richardson-Effekt aus einem geheizten Filament. Diese werden durch Hochspannung auf den Tiegel beschleunigt und heizen diesen auf.

#### 3.1.1 Elektronenstrahlverdampfer

Ein weiterer wichtiger Bestandteil der UHV Kammer sind die Verdampfer. Aktuell ist jeweils ein Sr, Ba, Al und Au Verdampfer eingebaut. Es handelt sich dabei um Elektronenstrahlverdampfer, die in der Institutswerkstatt gefertigt wurden. Das zu verdampfende Material liegt dabei in einem Tiegel vor. Dieser ist entweder selber elektrisch leitfähig oder er ist von einem leitfähigen Material umschlossen (Wolfram Draht oder dünnes Ta bzw. Mo Blech). Kreisförmig um den Tiegel herum auf halber Gesamthöhe ist in einem Abstand von 2-5mm ein Wolfram Draht mit einer Dicke von  $\varnothing=0.075-0.125\text{mm}$  in zwei elektrische Kontakte gespannt, wie in Abb. 3.1 zu sehen. Mittels Stromdurchgang durch den Draht (ca.  $2\text{A}/4\text{V}$ ) fängt er an zu glühen, wodurch Elektronen aufgrund des Edison-Richardson-Effekts aus ihm heraustreten [49]. Eine positive Spannung von 450-1000V, die an den Tiegel angelegt wird, beschleunigt diese Elektronen. Beim Auftreffen auf den Tiegel geben sie ihre, auf dem Weg gewonnene, kinetische Energie an ihn ab und heizen ihn auf. Dadurch wird auch das Material im Tiegel aufgeheizt und verdampft bei ausreichend hoher Leistung. Bei vielen Materialien findet aufgrund der niedrigen Drücke im

UHV System direkt eine Sublimation aus der Festphase statt. Dadurch ist der Einbau einiger Verdampfer auch in horizontaler Lage möglich, weil die Flüssigphase unter den üblichen Betriebsbedingungen nicht auftritt. Die Stärke der Aufdampfraten hängt sehr stark von der Heizleistung und dem verwendeten Material ab. Als grober Richtwert für die Voraussage von Aufdampfraten, besonders im Vergleich zweier Materialien, lässt sich der Dampfdruck heranziehen. Dampfdrücke sind in Tabellen oder Graphen der Temperatur gegen den Druck zu finden. Je höher der Dampfdruck bei gleicher Temperatur um so höher die Verdampfungsrate. Solche Tabellen und Graphen für Dampfdrücke finden sich z.B. in [36, 50].

### 3.1.2 Schleubare Verdampfer

Ba und Sr sind sehr hygroskopische Metalle. Werden sie in Kontakt mit Luft gebracht, reicht das Wasser in der Luftfeuchtigkeit aus, um die Oberfläche der Metalle innerhalb von wenigen Sekunden in Hydroxide umzuwandeln. Innerhalb von Minuten zerfallen Stücke mit einigen mm Durchmesser vollständig in dieses weiße Pulver. Bei direktem Kontakt mit Wasser ist die Reaktion so heftig, dass es unter Ausstoß von verhältnismäßig großen Gasmengen in Form von Blasenbildung stark brodeln. Die Reaktion, die dabei abläuft sieht wie folgt aus:



Aufgrund dieser Reaktivität der reinen Ba Metalle ist die Reparatur bzw. das Wiederauffüllen der Ba/Sr Verdampfer mit großem Aufwand verbunden, da in beiden Fällen der Kontakt mit Wasser und damit auch mit der Luft aus der Umgebung verhindert werden muss.

Eine wesentliche Neuerung, die in diesem Zusammenhang an dem UHV System in den letzten Jahren stattgefunden hat, ist der Austausch des früher verbauten Ba/Ba/Sr 3-fach Verdampfers gegen drei einzelne, schleubare Verdampfer im November 2007. Um im früheren System einen defekten Verdampfer zu reparieren, musste die gesamte Hauptkammer belüftet werden. Aufgrund des hygroskopischen Verhaltens von Ba und Sr war es aber nicht möglich nur den einen defekten Verdampfer zu reparieren ohne in den anderen eine Umwandlung des Ba bzw. Sr zu Hydroxiden zu verhindern. Daher mussten immer alle drei Verdampfer gleichzeitig erneuert werden.

Das Befüllen eines Ba oder Sr Verdampfers ist umständlicher als bei den meisten anderen, weniger reaktiven Materialien. Die Tiegel werden in einem *Glovebag*<sup>1</sup> unter ständigem Durchfluss von Stickstoff Schutzgas, befüllt. Dazu wird zunächst das Ba bzw. Sr innerhalb des *Glovebags* mit einer kleinen Schneidezange in ca. 1-3mm große Brocken zerteilt. Diese Stücke werden beim Ba Verdampfer mit Hilfe eines Stößels und eines Hammers direkt in einen Mo Tiegel gehämmert um das Material zu verdichten.

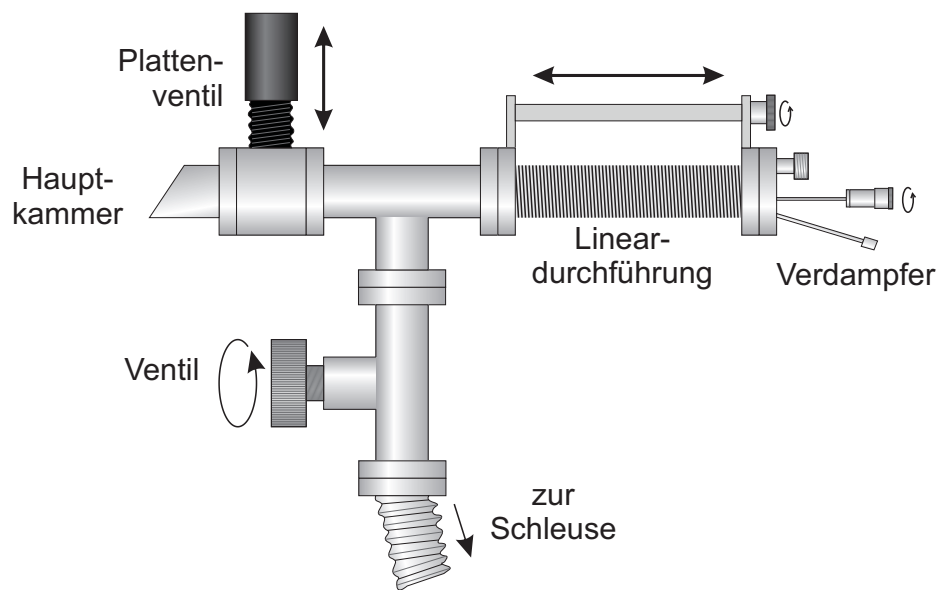
Beim Sr hat sich diese Methode als nachteilig erwiesen. Aus nicht bekannten Gründen beginnt das Sr im Betrieb aus den Mo Tiegeln raus zu kriechen. Es scheint irgendeine Reaktion zwischen dem Sr und dem Mo abzulaufen, die diesen Effekt begünstigt. Eine

<sup>1</sup>eine Art durchsichtige große Plastiktüte mit Handschuheingriffen an der Seite

mögliche Ursache wäre die Benetzung des Mo durch das Sr, wodurch ein Herauskriechen des Materials aus dem nahezu horizontal eingebauten Tiegel erleichtert wird. Trotz ebenfalls fast horizontalem Einbau des Ba befüllten Tiegels (ca. 10-15° zur Horizontalen) ist dieser Effekt dort überhaupt nicht zu beobachten. Da durch dieses Phänomen die Sr Tiegel immer viel zu schnell „leergedampft“ waren und jedes Mal eine erneute Befüllung nötig war, wurde der Mo durch einen *Glassy Carbon* Tiegel ersetzt. Dabei handelt es sich um unter hohem Druck und unter hoher Temperatur in Form gepressten hochreinen Kohlenstoff, der unter dem Namen *SIGRADUR*® von der Firma *HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH* [53] angeboten wird. Das Material ist hochtemperaturfest bis 3000°C und besitzt eine sehr geringe Benetzbarkeit für eine große Gruppe an Materialien. Der Nachteil dieses Materials liegt in der hohen Sprödigkeit, durch die es nicht mehr möglich ist das Material direkt in die Tiegel reinzuhämmern. Die Lösung liegt hier in der Herstellung von kleinen Sr Tabletten in Form und Durchmesser des Tiegelinneren. Zu diesem Zweck wurde eine zylindrische V4A Form hergestellt, mit der es möglich ist, durch Reinhämmern des Sr und anschließendem Wiederaustreiben mit Hilfe einer Haltevorrichtung, eine Tablette zu produzieren. Diese wird dann mit einer Pinzette in den *Glassy Carbon* Tiegel eingeführt.

Nach dem Befüllen werden die Tiegel zum Schutz bis zum Einbau ins UHV in getrocknetem n-Hexan gelagert, das einen besonders geringen Wasseranteil ( $\leq 0.004\%$  H<sub>2</sub>O [54]) aufweist. Bei der 3-fach Verdampfer Konstruktion, wie sie vor dem Umbau zu schleusbaren Verdampfern verwendet wurde, mussten im nächsten Schritt alle drei Tiegel nacheinander innerhalb von wenigen Minuten eingebaut werden. Die bereits eingebauten wurden in kurzen Abständen von wenigen Sekunden mit dem getrockneten Hexan beträufelt, um die Reaktion mit Wasser in der Umgebungsluft zu minimieren. Innerhalb von wenigen Minuten musste dieser Prozess abgeschlossen sein, um die Verdampfer einbauen zu können und sie durch Evakuieren vor weiterem Kontakt mit Wasser zu schützen.

Der schlecht handhabbare 3-fach Verdampfer wurde deshalb durch die drei schleusbaren Einzelverdampfer ersetzt. Sie lassen sich unabhängig voneinander jeweils mittels einer eigenen Lineardurchführung aus der Kammer herausfahren. Der Aufbau eines schleusbaren Verdampferzweigs ist in Abb. 3.2 zu sehen. Durch ein Plattenventil lässt sich der Zugang zur Hauptkammer verschließen. Über ein weiteres Ventil ist er mit der Hauptschleuse verbunden. Nach Öffnen dieses Ventils lässt sich der Verdampfer bei geschlossenem Plattenventil zur Hauptkammer über die Schleuse einzeln belüften und später auch wieder evakuieren. Diese Konstruktion erlaubt das Reparieren und Wiederbefüllen einzelner Verdampfer ohne die Hauptkammer belüften zu müssen. Sie stellt eine enorme Erleichterung dar und verkürzt erheblich die Ausfallzeiten der Probenpräparation, die aufgrund von defekten Verdampfern auftreten. Die hohen Ausfallzeiten entstehen vor allem dadurch, dass neu befüllte Verdampfer bis zu vierzehn Tage benötigen um ausreichend auszugasen. Ohne eine ausreichende Ausgasphase würde sich der Druck in der UHV Kammer während des Verdampfens so sehr erhöhen, dass die Qualität der Probenoberfläche darunter leiden würde. Durch das gleichzeitige Neubefüllen aller Verdampfer, fielen damit auch gleichzeitig alle für den Ausgaszeitraum aus. Die geschaffene Neuerung der Reparatur einzelner Verdampfer ermöglicht die Weiternutzung der anderen während der Ausgasphase des neubefüllten.



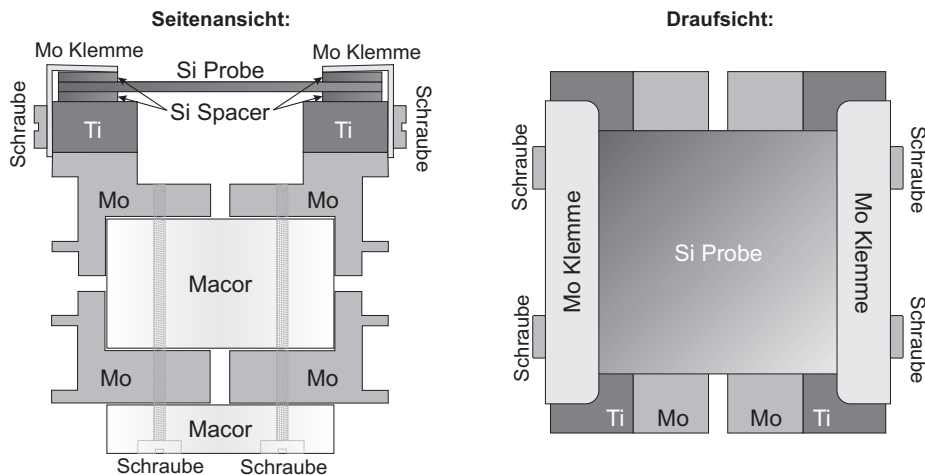
**Abbildung 3.2** – Aufbau der Verdampferschleuse. Der Verdampfer lässt sich über die Linearführung zurückziehen und von der Hauptkammer mit dem Plattenventil trennen. Über die Verbindung zur Schleuse ist ein von der Hauptkammer unabhängiges Belüften und Evakuieren möglich. Durch diese Konstruktion wird der Reparatur- und Wiederbefüllungsaufwand der Ba-/Sr-Verdampfer minimiert.

### 3.1.3 Probenhalter und Maskensystem

Zur Halterung der Proben im UHV werden, je nach Anwendung, zwei Typen von Probenhaltern verwendet. Zeichnungen der beiden Typen sind in Abb. 3.3 und 3.4 jeweils in Drauf- und Seitenansicht zu sehen. Bei beiden Probenhaltertypen ist es prinzipiell möglich bis zu sechs elektrische Kontakte über den Manipulatorarm, der die Proben im Vakuum festhält, nach außen zu führen. Vier dieser Kontakte werden durch die Mo Backen genutzt, die ohne eingebaute Probe durch Macor Blöcke elektrisch von einander isoliert sind. Zwei weitere Kontakte, die auf der Unterseite des Halters verbaut werden können, dienen der Temperaturmessung über Thermoelemente. Für den Probenhalter in Abb. 3.3 werden aktuell keine Thermokontakte verwendet. Diese ließen sich aber optional innerhalb von wenigen Stunden nachrüsten.

Für unstrukturierte Proben, deren Eigenschaften mittels XPS, EELS oder SPA-LEED untersucht werden sollen, wurde eine Konstruktion verwendet, deren Aufbau es erlaubt die Proben mittels Stromdurchgang resistiv zu heizen (siehe Abb. 3.3). Die Probe wird beim Einbau auf die beiden Ti Kontakte für den Stromdurchgang aufgelegt und mittels temperaturstabilen Molybdän Klemmen und Schrauben fixiert. Für einen idealen elektrischen Kontakt werden an beiden Kontaktflächen ober- und unterhalb der Probe sogenannte Spacer aus hochdotiertem Si platziert. Um ein direktes Aufheizen beim Stromdurchgang zu verhindern, liegt deren Leitfähigkeit deutlich über der niedriger dotierten Si Probe. Beim Einbau der Probe ist es besonders wichtig, dass sie gleichmäßigen

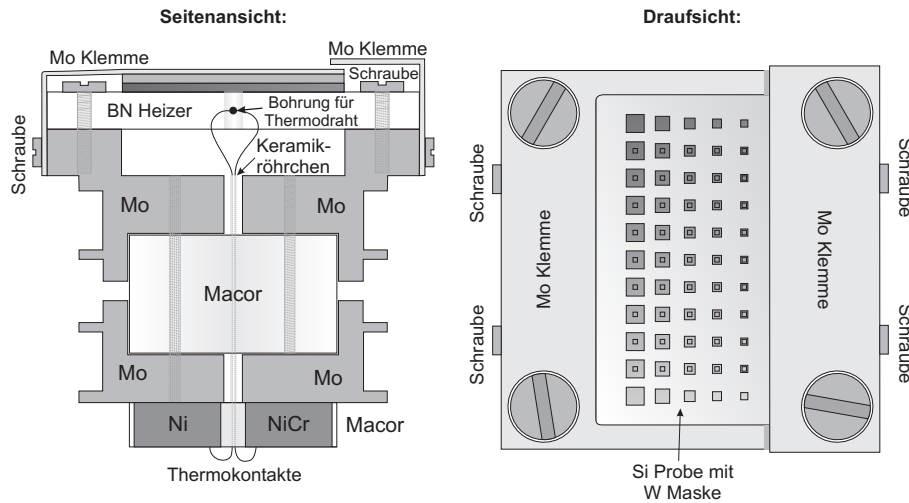
Kontakt über die gesamte Breite der Auflagefläche hat. So werden Temperaturgradienten durch unterschiedliche Kontaktwiderstände vermieden. Im Gegensatz zur direkten Auflage auf den Ti Backen wird die Kontaktfläche durch die Benutzung der Si Spacer homogener. Zusätzlich wird eine mögliche Verunreinigung der Probenoberfläche durch das Mo der Klemmen verhindert.



**Abbildung 3.3** – Verwendeter Probenhalter zur resistiven Heizung unstrukturierter Proben. Über Mo Klemmen wird die Probe mit Schrauben befestigt. Zur besseren elektrischen Kontaktierung werden beim Einbau Si-Spacer ober- und unterhalb der Probe platziert.

Für die Herstellung von strukturierten Proben wurde eine andere Variante von Probenhaltern verwendet, wie sie in Abb. 3.4 zu sehen ist. Auf diesem Typ wird nicht resistiv, sondern, vergleichbar mit einer Kochplatte, indirekt geheizt. Dazu wird ein Bor-Nitrid Heizer (BN-Heizer) der Firma *tectra* verwendet, der auf einer ähnlichen Konstruktion montiert ist, wie sie bei dem anderen Heizer verwendet wird. Der Heizer selber wird durch resistives Heizen von dünnen Drähten innerhalb des BN Materials erhitzt. Der elektrische Kontakt findet über jeweils eine Halterungsschraube auf beiden Seiten in Kontakt mit den oberen Probenhalterbacken statt. Die strukturierte Probe wird auf diesem Heizer zusammen mit einer W Maske, zur Herstellung elektrisch getrennter Bauteile, mit Molybdänklemmen befestigt. Die Klemmen sind dabei in Größe und Form so gewählt, dass Bereiche des BN Heizers, die nicht durch die Probe abgedeckt sind, durch sie abgedeckt werden. Dadurch wird ein Bedampfen der sonst frei liegenden Bereiche verhindert. Dies ist wichtig, da beim nächsten indirekten Heizen nach einer Bedampfung das Material auf den unnötig bedampften Bereichen wieder abdampft und sich somit der Druck in der Kammer verschlechtern würde.

Die Temperatur des BN-Heizers wird mit einem Ni/NiCr Thermoelementdraht gemessen, der in ein Loch (0.5mm Durchmesser und ca. 5mm tief) in die Seite des BN-Heizers gesteckt wird. Über Thermokontakte an der Rückseite des Halters in Berührung mit Auflageblechen am Manipulator werden die Thermodrähte aus dem UHV System geführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass auf dem Weg aus der Kammer keine weiteren Kontaktspannungen durch unterschiedliche Materialkombination zustande kommen, die die

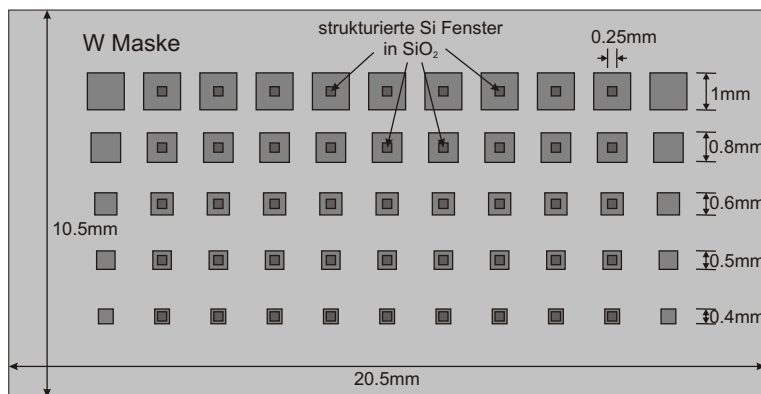


**Abbildung 3.4** – BN Probenhalter für indirektes Heizen einer strukturierten Probe und die Verwendung von Wolfram Masken. Nachdem Probe und Maske gegeneinander unter einer Stereolupe justiert wurden, wird die Probe über Mo Klemmen mit Schrauben befestigt.

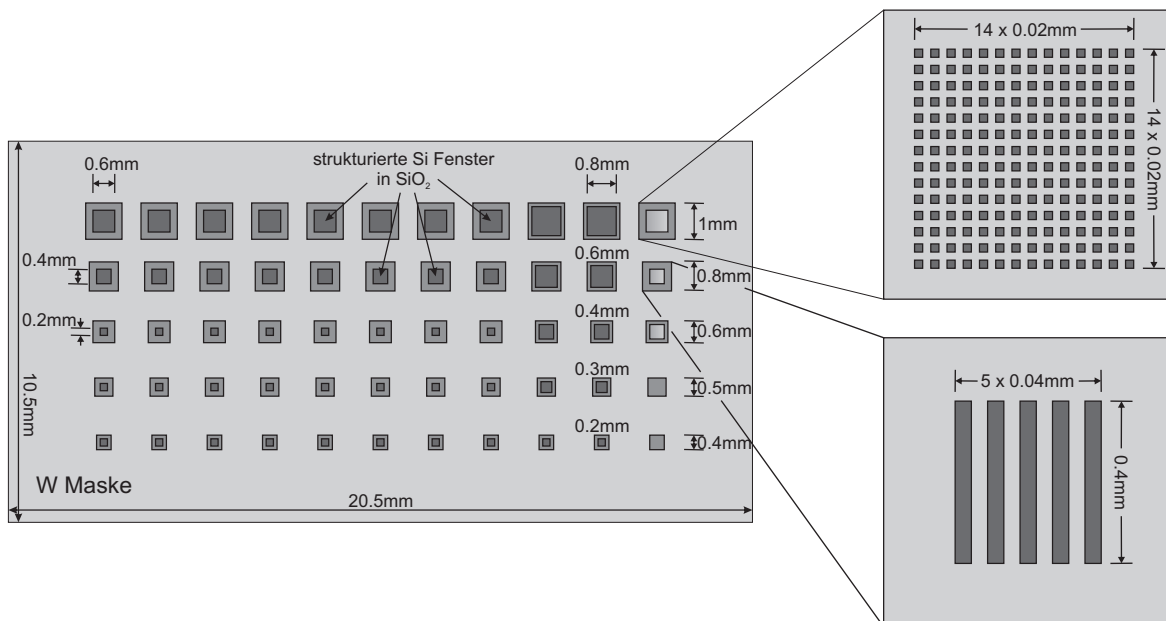
Messung verfälschen könnten. Die Steuerung der Temperatur wird über eine PID Reglerbox *tetra HC3500* realisiert, der manuell über mechanische Taster oder per RS-232 Kabel vom PC aus die gewünschten Temperaturwerte übergeben wird. Diese heizt dann den BN Probenhalter über die Stromkontakte, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Voraussetzung für ein einwandfreies Heizen der Probe ist die richtige Einstellung der PID Werte in der Steuerung, um Überschwingen, zu langsames Annähern oder Wegdriften vom Zielwert zu vermeiden.

Der Grund für die Verwendung des BN-Heizers liegt in dem benutzten Maskensystem. Zur Herstellung von freistehenden MOS Dioden wird eine Wolfram Maske, wie sie in Abb. 3.5 zu sehen ist, so auf die strukturierten Bereiche der Probe gelegt, dass durch Aufdampfen von Ba-/Sr-Oxid und einer anschließenden Al/Au Schicht durch die Fenster der Maske hindurch gleichzeitig 45 freistehende MOS Dioden hergestellt werden können. Nach Entfernen der Maske sind diese räumlich und elektrisch voneinander getrennt. Die Größe der Überlappungsbereiche ins  $\text{SiO}_2$  hinein, wird dabei durch die fünf unterschiedlichen Fenstergrößen in der Maske variiert, wodurch eine Abschätzung des Einflusses der Überlappungen aus den Ergebnissen der elektrischen Messungen möglich wird. Auf späteren Proben, wie sie in Abb. 3.6 zu sehen sind, wurden außerdem die Größen der strukturierten Bereiche innerhalb einer Probe variiert, um Einflüsse der Fläche gegenüber den Einflüssen der Randbereiche unterscheiden zu können. Auf dieser leicht veränderten Variante gibt es darüber hinaus noch Felder mit deutlich kleineren Strukturen ( $0.02\text{mm} \times 0.02\text{mm}$  bzw.  $0.04\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ ) für die einfachere Untersuchung mit dem *Rasterkraftmikroskop* (AFM), *Transmissionselektronenmikroskop* (TEM) oder dem *Rasterelektronenmikroskop* (SEM). Mit den unstrukturierten Bereichen der Proben in den Fenstern der Spalten ganz links und rechts in Abb. 3.5 lässt sich der elektrische Einfluss des Überlappungsbereichs untersuchen. Da dort keine freigeätzten Bereiche zu finden sind, lassen sich hier die elektrischen Eigenschaften der dicken  $\text{SiO}_2$  Schicht ohne die

aktiven Flächen der dünnen Ba-/Sr-Oxid basierten Diode bestimmen. Die Praxis zeigt, dass die SiO<sub>2</sub> Überlappungsbereiche, aufgrund des geringen  $\epsilon_r$  des SiO<sub>2</sub> und der hohen Dicke von 110nm im Gegensatz zu den typischen Oxidfilmdicken von 5-20nm, keine Verfälschung der elektrischen Messungen hervorrufen.



**Abbildung 3.5** – Wolfram Maske (hellgrau) zur Herstellung von freistehenden MOS Strukturen. Die Fenstergröße variiert dabei zwischen 0.4 und 1mm Seitenlänge. Zur Maske ausgerichtet ist darunter liegend die strukturierte Si Probe (mittelgrau) mit den 0.25x0.25mm<sup>2</sup> großen Si Fenstern im SiO<sub>2</sub> (dunkelgrau) eingezeichnet.



**Abbildung 3.6** – Gleiche Wolfram Maske (hellgrau) wie in Abb. 3.5, aber mit Si Fenstern im SiO<sub>2</sub> (dunkelgrau), deren Größen über die Probe variieren. In der ganz rechten Spalte in den drei obersten Feldern sind zur einfacheren Analyse mit AFM, TEM und SEM noch kleinere Strukturen vorhanden, wie in der Vergrößerung dargestellt.

Ein Vorteil des BN-Heizers ist die automatisierte Heizung der Proben. Mit Hilfe eines *Labview* Programms, lassen sich Temperaturwerte an den Temperaturcontroller *tectra HC3500* übergeben. Durch gleichzeitiges Einlesen des aktuellen Drucks lassen sich mit



dem Programm automatisierte Flashzyklen durchlaufen. Die Angabe von Maximal-, Minimaltemperatur und -druck gibt die Grenzen vor, in denen der Flashzyklus gestartet bzw. wieder abgebrochen werden soll. Zusätzlich lässt sich die Zeit zwischen zwei Flashzyklen einstellen.

Neben dem Flashen wird das Programm zur ständigen Überprüfung der eingestellten Temperatur genutzt. Dies ist entscheidend um neu eingebaute Proben über Nacht auszugasen. Ein Maximaldruck, der nicht überschritten werden darf, verhindert eventuelle Unfälle. Es kommt in seltenen Fällen vor, dass durch Kontaktprobleme der Thermoelementverbindungen, die plötzlich während des Ausgasens auftreten können, zu niedrige Temperaturen gemessen werden. In diesem Fall wird die Elektronik versuchen die Probe stärker zu heizen und die vermeidlich „richtige“ Temperatur wieder einzustellen. Dies kann zu sehr schlechten Drücken in der Kammer führen und im Extremfall durch die hohen Temperaturen den Probenhalter mit dem Manipulator an der Kontaktfläche verschmelzen. An dieser Stelle springt die eben genannte Sicherheitsvorkehrung für den Maximaldruck ein und schaltet das Heizen der Probe aus. Voraussetzung hierfür ist natürlich ein hinreichend niedrig eingestellter Maximaldruck. Das weitere Heizen der Probe nach einer Abschaltung müsste in dem Fall manuell gestartet werden.

Es gibt aber auch Nachteile bei der Verwendung des BN-Heizers gegenüber dem anderen Probenhalter. Die Proben lassen sich nicht so hoch heizen. Es ist zwar technisch möglich den Heizer bis 1200°C zu betreiben, aber der Druck in der Kammer, auch ohne eingespannte Probe, wird dabei so schlecht (ca.  $1\text{-}5\cdot 10^{-7}\text{mbar}$ ), dass die Präparation von Proben hoher Qualität nicht möglich ist. Praktisch lassen sich nur Flashzyklen bis 850°C für 1-2s durchführen. Dieses Problem wird unter anderem durch die Trägheit der Temperaturregelung und der Heizung im BN-Heizer verursacht, durch die hohe Temperaturen (800-1200°C) nicht so schnell erreicht werden können wie z.B. bei dem Probenhalter für direktes resistives Heizen. Die Umgebung heizt sich durch diese Verzögerung unnötig auf und verursacht einen schlechteren Druck in der UHV Kammer.

Ein weiterer Nachteil ist die fehlende Möglichkeit der direkten Kontrolle der Probenqualität. Durch die Maske und die Strukturierung der Probe lassen sich unsere Untersuchungsmethoden XPS, LEED und EELS nicht mehr anwenden, da sie über einen zu großen räumlichen Bereich auf der Probe mitteln und somit keine gezielte Untersuchung ausschließlich innerhalb der Strukturen möglich ist. Aus diesem Grund werden die Rezepte zur Herstellung der Filme zunächst auf unstrukturierten Proben ohne Schattenmaske getestet und mit den entsprechenden Methoden auf Qualität überprüft. Anschließend werden diese eins zu eins an den strukturierten Proben umgesetzt. Eine leichte Unsicherheit über die Qualität der Proben durch die etwas veränderten Bedingungen auf dem BN-Heizer, z.B. durch Strukturierung oder die Verwendung der W Maske, verbleibt hier allerdings.

## 3.2 Herstellung von unstrukturierten BaSrO Proben

Zur detaillierten Untersuchung der Oxidschichten mit XPS, SPA-LEED und EELS werden die Oxidfilme auf unstrukturierten Proben mit Hilfe des Probenhalters aus Abb.

3.3 hergestellt. Um kristallines Wachstum zu erreichen, sind einige Schritte nötig, die im folgenden kurz beschrieben werden. Detaillierte Infos zum Wachstum von kristallinen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filmen sind in [6, 43] zu finden.

#### 3.2.1 Reinigung der Si(001) Proben

Für ein erfolgreiches kristallines Wachstum ist eine wohldefinierte Ausgangsstruktur nötig. Die Proben in der Größe  $1 \times 1.5 \text{ cm}$  werden daher vor dem Einbau ins UHV nasschemisch behandelt. Zunächst findet eine Vorreinigung mit Petroleumbenzin, Aceton und Propanol im Ultraschallbad für jeweils 5-10min. statt. Zur Entfernung des Oxids wird dann ein HF-Dip für 20s in 1%-iger HF Lösung mit anschließender Spülung in deionisiertem Wasser durchgeführt. Das hydrophobe Verhalten der wasserstoffterminierten Si Oberfläche wird zur Kontrolle überprüft. Perlt das Wasser nach Herausnahme aus dem Becherglas komplett von der Oberfläche ab, ist das Siliziumdioxid vollständig entfernt und es hat sich eine Wasserstoffterminierung ausgebildet. Die Probe wird nun innerhalb von 5-10min. in die UHV Kammer eingeschleust. Innerhalb dieser Zeit bleibt die Wasserstoffterminierung weitestgehend erhalten und es bildet sich lediglich eine dünne Schicht von unterstöchiometrischem  $\text{SiO}_{2-x}$  aus [55].

Die Probe wird im nächsten Schritt über 12 Stunden bei ca.  $600^\circ\text{C}$  ausgegast. Um die Umgebung dabei nicht zu sehr aufzuheizen, wird der Manipulator, durch den der Probenhalter in der Kammer gehalten und elektrisch kontaktiert wird, mit Druckluft gekühlt. Der Probenhalter wird von dem Manipulator mit Kupferklemmen gehalten, die einen guten Wärmeabtransport von der Probe gewährleisten und gleichzeitig zur Wärmeabfuhr von der Druckluft durchflossen werden.

Nach dem Ausgasen wird die Probe für 1.5Std. mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Die Temperatur der Probe beträgt danach etwa  $-80^\circ\text{C}$ . Diese Kühlung ist für den anschließenden Flashzyklus nötig. Beim Flashen wird die Probe kurzzeitig für 1-2s auf  $1100^\circ\text{C}$  geheizt. Bei diesem Prozess würde sich die Umgebung ohne die Gegenkühlung zu stark aufheizen und der Druck in der Kammer steigen, wodurch die Probenqualität leiden würde. Der Druck beim Flashen sollte nie höher als  $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ , besser noch  $1 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ , sein, um eine gute Probenqualität gewährleisten zu können. Aus diesem Grund wird die Probe zunächst „trainiert“, indem sie mehrfach für 1-2min. auf  $800-850^\circ\text{C}$  gehalten wird, ohne dabei den Druck von  $1 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$  zu überschreiten. Der eigentliche Flashzyklus bis  $1100^\circ\text{C}$  wird nach dem „Training“ 3-4 mal wiederholt und die Probe anschließend mit XPS und SPA-LEED auf Sauberkeit überprüft.

Im XPS sind auf einer sauberen Probe nur der Si2p und Si2s Peak zu sehen. Der O1s und der O KLL Auger Peak vom Sauerstoff sowie der C1s Peak vom Kohlenstoff dürfen für eine ideale Ausgangsstruktur im Rahmen dieser Messmethode nicht mehr detektierbar sein. Besonders das restlose Entfernen von Kohlenstoff stellt eine große Herausforderung dar, da die C Atome erst bei sehr hohen Temperaturen um die  $1000^\circ\text{C}$  von der Oberfläche entfernt werden können. Aufgrund des Drucks in der Kammer lassen sich solche Temperaturen aber nur für sehr kurze Zeit (1-2s) realisieren. Geringe Rückstände von C sind daher auch nach vielen Flashzyklen nicht immer zu vermeiden. Wegen dieser Problematik ist darauf zu achten, dass ein Großteil der C Verunreinigung schon vor dem Einbau nasschemisch entfernt wird. Neben den bereits weiter oben in diesem Kapitel erwähnten

Methoden, bietet sich zusätzlich ein SC1 Clean an, wie er in Kap. 3.3.1 beschrieben wird. Tests an unterschiedlichen Si Proben, deren Reinheit mit XPS überprüft wurde, haben ergeben, dass die C Verunreinigung durch diese Methode um den Faktor 2-3 verringert werden konnte.

Die saubere Si(001) Oberfläche bildet aufgrund der freien Bindungen eine (2x1) Überstruktur aus, bei der sich benachbarte Atome zu Dimeren zusammenfinden und damit eine neue Periodizität mit doppelter Länge gegenüber dem eigentlichen Atomabstand ausbilden. Die Dimere sind dabei bevorzugt in einer gebuckelten asymmetrischen Form angeordnet, bei der eine Reihe etwas höher steht als die andere [56]. Die (2x1) Überstruktur lässt sich mit dem SPA-LEED nachweisen. Dabei sollten die Beugungsreflexe möglichst scharf sein. Zeigen sich im LEED Bild streifige Strukturen oder ausgefrante Beugungspeaks, spricht dies für eine schlecht präparierte Oberfläche auf der sich z.B. Facetten ausgebildet haben, deren Wachstum insbesondere durch C Verunreinigungen begünstigt wird.

### 3.2.2 Metallische Zwischenschicht

Für das kristalline Wachstum von  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  auf Si(001) ist eine dünne metallische Zwischenschicht zwingend notwendig. Diese Schicht kann sowohl aus Sr als auch aus Ba in einer Dicke von 1-1.2ML bestehen. Die Temperatur während des Aufdampfens muss dabei im Bereich von 600-800°C liegen. Je nach Dicke, Temperatur und Material entstehen unterschiedliche Überstrukturen der Atome an der Oberfläche wie (2x1), (5x1), (3x1) oder auch (2x4). Diese Zwischenschicht ist nötig, aber die Eigenschaften des kristallinen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films ist nach unserem Kenntnisstand unabhängig davon, welche Überstruktur sich nach dem Aufdampfen ausbildet. Deshalb wurde das Augenmerk in dieser Arbeit weniger darauf gelegt. Für weitere Information wird das Studium von [6, 43] empfohlen. Nahezu alle Zwischenschichten in dieser Arbeit wurden mit 1.2ML Sr, gewachsen bei 650°C, erzeugt. Diese Metallschicht erzeugt auf der Oberfläche eine (2x1) Überstruktur, die mit dem SPA-LEED verifiziert werden kann.

### 3.2.3 Wachstum des kristallinen BaSrO Films

Nach dem Aufdampfen der metallischen Zwischenschicht wird der eigentliche  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Film aufgewachsen. Wichtig ist hierbei das richtige Verhältnis von BaO ( $a_{\text{BaO}} = 5.54\text{Å}$ ) und SrO ( $a_{\text{SrO}} = 5.16\text{Å}$ ). Bei einem Verhältnis von 70% BaO und 30% SrO stellt sich eine mittlere Gitterkonstante  $a$  ein, die ziemlich genau der der Si(001) Oberfläche ( $a_{\text{Si}(001)} = 5.43\text{Å}$ ) entspricht:

$$0.7 \cdot 5.54\text{Å} + 0.3 \cdot 5.16\text{Å} = 5.426\text{Å}. \quad (3.3)$$

Die Grundidee, die damit verfolgt wird, ist die Verringerung von Verspannungen durch gitterangepasstes Wachstum des Oxidfilms zum Si Substrat.

Bei der Schichtherstellung des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films werden die beiden Metalle aus den Elektronenstrahlverdampfern gleichzeitig in einem Sauerstoffhintergrunddruck aufgedampft. Der  $\text{O}_2$  Druck in der Kammer beträgt dabei  $3 \cdot 10^{-7}\text{mbar}$ . Dieser Druck wurde in [43]

als idealer Druck bestimmt, bei dem die Reaktion mit dem Metall vollständig stattfindet und sich keine unter- oder überstöchiometrischen Verhältnisse bei den verwendeten Aufdampfzeiten ( $\approx 0.5\text{Hz/s} \approx 0.04\text{ML/s}$ ) einstellen. Der Sauerstoff wird über ein Feindosierventil in die Kammer eingelassen und lässt sich in dem Druckbereich bis auf  $\pm 0.2 \cdot 10^{-7}\text{mbar}$  genau einstellen.

Die Metalle werden mit einem Elektronenstrahlverdampfer (siehe Kap. 3.1) aufgedampft. Die beiden Verdampfer sind zur Mitte der Kammer ausgerichtet, wo die Probe zum Bedampfen positioniert wird. Mit Hilfe einer Quarzwaage wird die Aufdampfzeit gemessen. Zur Stabilisierung der Rate, und damit zur genaueren Messung der Schichtdicke, wird die Quarzwaage wassergekühlt. Die Waage befindet sich während des Aufdampfens unterhalb der Probe in der gleichen Entfernung zu den Verdampfern. Aufgrund der Geometrie der Verdampfer ist die Rate etwas geringer als an der Probenposition (typischerweise 15-20%). Um diesen Fehler auszugleichen, wird vor dem Aufdampfen ein Geometriefaktor bestimmt. Dazu wird die Rate zunächst an der Probenposition vermessen und dann an der Position, die der Quarz während des Aufdampfens einnimmt. Aus diesen beiden Raten wird ein Faktor, der Geometriefaktor, bestimmt. Mit Hilfe eines Labview Programms, das die Raten überwacht, wird die tatsächliche Aufdampfzeit auf der Probe mit Hilfe der Rate auf dem Quarz, korrigiert durch den Geometriefaktor, in Echtzeit berechnet. Mit diesem Programm wird der gesamte Aufdampfprozess überwacht. So lässt sich unter anderem simultan während des Aufdampfens die Schichtdicke in ML und nm anzeigen und grafisch der Verlauf der Raten mit der Zeit beobachten und protokollieren.

Vor dem eigentlichen Aufdampfprozess muss das Verhältnis von Ba und Sr zueinander eingestellt werden. Dazu wird die Probe um  $180^\circ$  vom Verdampfer weggedreht. So wird beim Öffnen des Verdampfershutters nur der Quarz bedampft und nicht die Probe. Beim abwechselnden Öffnen und Schließen der Verdampfershutter beider Verdampfer werden die Raten durch den Strom der Verdampferfilamente per Hand so reguliert, dass sich das gewünschte Verhältnis einstellt. Wichtig ist hier zu beachten, dass der Quarz die Massenverhältnisse bestimmt. Das Massenverhältnis von Ba und Sr lässt sich aus dem Atomverhältnis von 70%:30% recht einfach durch die atomaren Massen der beiden Metalle bestimmen:

$$\frac{0.7 \cdot m_{\text{mol},\text{Ba}}}{0.3 \cdot m_{\text{mol},\text{Sr}}} = \frac{0.7 \cdot 137.3\text{g}}{0.3 \cdot 87.6\text{g}} = 3.66. \quad (3.4)$$

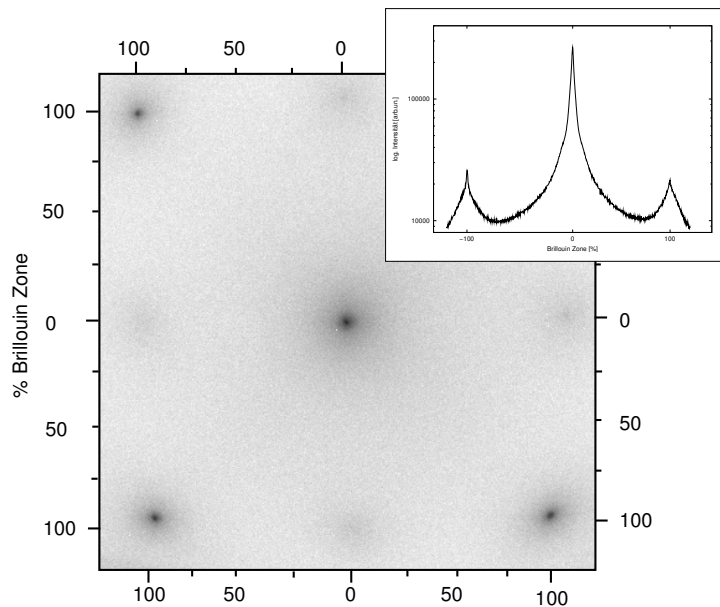
Das Verhältnis der Raten der beiden Metalle muss also 3.66 betragen, um ein atomares Massenverhältnis von 70%:30% auf der Probe zu erzielen.

Nach dem Einstellen der Rate und der Bestimmung des Geometriefaktors, wird die Probe bei geschlossenen Shuttern gedreht und an die Aufdampfposition gefahren. Der eigentliche Schichtherstellungsprozess kann nun beginnen. Dazu wird das Feindosierventil vorsichtig geöffnet und der gewünschte Sauerstoffdruck von  $3 \cdot 10^{-7}\text{mbar}$  eingestellt. Sobald der Druck erreicht ist, werden simultan die Shutter beider Verdampfer geöffnet. Durch das Labview Programm wird die aktuell erreichte Schichtdicke angezeigt, deren Messung nach Öffnen der Shutter gestartet wurde. Nach Erreichen der Schichtdicke wird zunächst das Feindosierventil und im direkten Anschluß die Shutter der Verdampfer geschlossen. Hierbei ist darauf zu achten, dass dieser Ablauf möglichst simultan abläuft, da sich sonst ein unter- oder überstöchiometrisches Verhältnis auf der Oberfläche einstellt (sichtbar in EELS und in XPS). Nun ist der Prozess der Probenherstellung abgeschlossen und die

Qualität der Probe kann mit XPS, EELS und SPA-LEED überprüft werden.

### 3.2.4 Kriterien eines gut präparierten BaSrO Films

Mit dem XPS, EELS und SPA-LEED sind einige Methoden vorhanden, um die Qualität der gewachsenen Probe *in-situ* überprüfen zu können.



**Abbildung 3.7** – (*SPA-LEED*) - Nicht rekonstruierte (1x1) Struktur der kristallinen BaSrO Oberfläche. Das kleine Bild oben rechts zeigt einen 1D Linescan entlang der Beugungsprofile.

Eine gut präparierte  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Probe ist an der Oberfläche kristallin. Es bildet sich eine (1x1) unrekonstruierte Oberfläche aus, deren Beugungsreflexe mit dem SPA-LEED vermessen werden können, wie es in Abb. 3.7 durch den 2D Scan und den zugehörigen 1D Linescan entlang der Hauptreflexe zu sehen ist. Die Reflexe wirken dabei recht breit, was an den unterschiedlichen Formfaktoren der variierenden Atomumgebungen liegt und nicht auf erhöhte Rauigkeit zurückzuführen ist. Eine Rauigkeitsanalyse von  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  ergab in [9] eine verhältnismäßig geringe RMS Rauigkeit von gerade einmal 1.1ML bei einer Schichtdicke von 55ML.

Mit dem XPS lässt sich zunächst durch Überprüfung der erwarteten Peakpositionen der drei Atomsorten im Übersichtsspektrum die Reinheit des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films überprüfen. Weitere Peaks wie C1s sollten nicht auftreten, was aber aufgrund des ausreichend guten Drucks in der Kammer und der hohen Reinheit der Ba und Sr Quellen im Rahmen der Messungen dieser Arbeit nie vorgekommen ist. Bei dünnen Schichten (<20ML) sind zusätzlich die Peaks des Si vom Interface sichtbar.

Um eine kristalline Struktur zu erhalten, ist das Mischungsverhältnis von 70% zu 30% von großer Bedeutung. Je weiter von diesem Zielwert abgewichen wird um so unwahrscheinlicher wird es, dass der Film noch kristallin wächst. Selbst wenn für einen dünnen Film noch die Kristallinität mit dem XPS nachgewiesen wurde, kann es passieren, dass sich die Fehlanpassungen bei weiterem Aufwachsen so stark aufsummieren, dass kristallines Wachstum nicht mehr möglich ist. Daher ist das richtige Verhältnis von Ba zu Sr auch ein Kriterium für einen gut präparierten  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Film. Dieses Verhältnis lässt

sich mit dem XPS unter Verwendung von *Atomic Sensitivity Factors* (ASFs) aus den integralen Intensitäten der Ba und Sr Peaks bestimmen. Ebenso lässt sich das richtige Verhältnis von 1:1 zwischen den Metallen und dem O kontrollieren. Eine detailliertere Beschreibung zur Bestimmung der relativen Verhältnisse ist in Kap. 2.3.6 zu finden.

In [6] wurden einige weitere wichtige Eigenschaften für gut präparierten  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filme mit dem XPS festgestellt, die auch im Rahmen dieser Arbeit mehrfach verifiziert werden konnten. Im Weiteren soll jedoch nicht näher darauf eingegangen werden:

- Bildung eines atomar scharfen Interfaces,
- keine Bildung von  $\text{SiO}_2$  oder Silizid am Interface,
- lediglich Bildung von SiO und Sr-Si-O Mischstrukturen an der Grenzfläche.

Mit dem EELS lässt sich die Bandlücke des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films bestimmen. Aus [6] ist bereits eine zu erwartende Größe von 4.3eV bekannt, die auch in dieser Arbeit verifiziert wurde (siehe Kap. 4.4). Für die Qualität der Oberfläche ist es außerdem wichtig, dass es im EELS keine Peakstrukturen innerhalb der Bandlücke gibt. So bilden sich im  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  bei Sauerstoffmangel Oberflächen-Farbzentren aus, deren Peaks in der Bandlücke bei 0.74eV, 1.43eV und 2.17eV sichtbar sind, sowie Volumenfarbzentren bei 2.92eV und 3.6eV. Ausführliche Untersuchungen von Farbzentren auf  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  sind in der Bachelorarbeit von *Christian Brand* [57] dokumentiert, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden ist.

## 3.3 Herstellung von MOS Dioden

MOS Dioden werden in der UHV Kammer auf vorstrukturierten  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  Proben unter der Verwendung einer W Maske hergestellt. Dabei entstehen auf einer Probe 45 elektrisch unabhängige Dioden, die im Anschluss an den Fertigungsprozess aus der Kammer geschleust und einzeln elektrisch vermessbar sind. Die Strukturierung der Proben und der anschließende Wachstumsprozess werden im Folgenden detailliert erläutert.

### 3.3.1 Strukturierung der Si(001) Proben

Zur Herstellung von freistehenden MOS Dioden werden zunächst Si(001) Proben mit einer dicken, strukturierten  $\text{SiO}_2$  Schicht (ca. 100-150nm) benötigt, die anschließend in der UHV Kammer weiter prozessiert werden. Diese Proben wurden von unseren Kooperationspartnern in der Gruppe von *Prof. Hofmann* durch *Alexandr Cosceev* im *Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik* hergestellt. Sie dienen als Ausgangsmaterial für die Herstellung der MOS Dioden. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte zur Strukturierung der Proben erläutert.

Zunächst wird der Wafer zur Reinigung einem HF-Dip<sup>2</sup> unterzogen und anschließend mit Wasser gespült. Danach kommt er zur Feuchtoxidation in einen speziellen Ofen und wird dort bei 700°C für 4h Wasserdampf ausgesetzt. Während dieses Prozesses entsteht eine

---

<sup>2</sup>HF-Dip: Eintauchen der Probe für 45s in 0,5%ige Flußsäure unter ständigem Rühren

110nm dicke SiO<sub>2</sub> Schicht auf der Oberfläche. Zur Reinigung und Entfernung von Wasser wird der Wafer in einem weiteren Ofen bei 150°C für ca. 10min. mit HDMS Lösung behandelt und abschließend mit gasförmigem Stickstoff gespült.

Für die nun folgende Strukturierung wird positiver Fotolack (AZ5214) mit einer Schleuder (4000U/min; für 1min) homogen aufgebracht, zu dessen Aushärtung der Wafer für 1min. auf einer Heizplatte bei 110°C geheizt wird. Es folgt die Ausrichtung der Lithografiemaske zum Wafer. Für 6s wird der Fotolack durch die Maske belichtet. Mit einem Entwickler (AZ726) werden die belichteten Bereiche im Fotolack innerhalb von 60s entfernt. Die eigentliche Struktur wird nun mit Ammoniumfluorid in die SiO<sub>2</sub> Schicht bis runter auf das unoxidierte Si geätzt. Dabei entsteht ein Neigungswinkel der SiO<sub>2</sub> Flanken von ca. 60° relativ zur Si Oberfläche, der an Testproben mit dem *Raster Elektronen Mikroskop* (SEM) verifiziert wurde. Der Winkel ist dabei stark von der Temperatur, der Konzentration des Ammoniumfluorids und der Ätzdauer abhängig.

Für die elektrischen Messungen ist es wichtig, dass die Rückseite der Proben mit dem Edelstahl des aufliegenden Kontaktes der Messapparatur einen Ohmschen Kontakt bildet. Dazu wird die Rückseite des Wafers mit einem Implanter hoch dotiert. Für n-Si wird Phosphor, für p-Si Bor mit 40keV implantiert. Die Dotierkonzentration an der Rückseite beträgt nach diesem Prozess  $5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . In einem Ofen werden diese implantierten Atome für 10s bei 1000°C unter Ar Schutzgas aktiviert. Beim n-Si wird zusätzlich Wolfram in einer Sputteranlage auf die Rückseite aufgebracht. Wolfram eignet sich aufgrund seiner hohen Temperaturstabilität und passender Austrittsarbeit zum n<sup>+</sup>-Si besonders gut. Für die Proben beider Verfahren wurde das ohmsche Verhalten für den Rückseitenkontakt durch Testmessungen bestätigt.

Sowohl vor der Implantation als auch vor dem Sputterprozess werden die Vorderseiten der Proben zum Schutz vor Verunreinigung mit Fotolack abgedeckt, der im Anschluss mit einem Remover (AZ100) wieder entfernt wird. Abschließend werden die Proben auf eine passende Größe von 1,5cm·1cm geschnitten und einige Minuten vor dem Einbau in die UHV Kammer mit Pyranha<sup>3</sup> und einem HF Dip erneut gereinigt.

XPS Messungen auf unstrukturierten Proben haben gezeigt, dass eine noch bessere Reinigungswirkung erreicht werden kann, wenn zusätzlich zwischen dem Pyranha und dem HF-Dip ein SC1 Reinigungsschritt durchgeführt wird. Der Anteil an Kohlenstoffresten kann damit auf ein Minimum (knapp oberhalb der Nachweisgrenze des XPS von ca. 1%) reduziert werden.

Die Proben werden nach dem letzten Reinigungsschritt innerhalb von 2-3min. im Reinraum auf dem BN-Heizer (siehe Abb. 3.4) montiert. Eine W Maske mit unterschiedlich großen quadratischen Öffnungen (siehe Abb. 3.5) wird gegen die Fenster in der Probe justiert. Für den Transport wird die Probe auf den Manipulatorarm der Vorschleuse des UHV Systems gesteckt und mit einem Ventil vor Kontakt mit Staub aus der Umgebung geschützt. Bis zum Einbau in die UHV Kammer und dem damit verbunden Evakuieren vergehen typischerweise 15min.. In dieser Zeit sollte die Wasserstoffterminierung weitestgehend erhalten bleiben (80%-90% Bedeckung). Wie bereits in 3.2 erwähnt, wird sich lediglich eine sehr geringe Bedeckung von unterstöchiometrischem SiO<sub>2-x</sub> ausbilden [55].

<sup>3</sup>Pyranha Reinigung: 98%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 30%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Verhältnis 4:1 bei ca. 100°C für 10min.

#### 3.3.2 Probenreinigung und Schichtherstellung im UHV

In der UHV Kammer werden die Oxidschichten auf die strukturierten Proben aufgewachsen. Ein wesentlicher Unterschied zur Präparation von unstrukturierten Proben (siehe Kap. 3.2) liegt in dem thermischen Reinigungsprozess. Aufgrund der wasserstoffterminierten Oberfläche des Si reicht es aus die Proben bis 850°C hochzuheizen. Diese Temperaturbehandlung wird auf dem in Kap. 3.1.3 beschriebenen BN-Probenhalter realisiert, der es ermöglicht, trotz der W Maske, die Proben zu heizen. Dabei wird ein indirektes Heizverfahren verwendet, bei dem die Probe von unten durch den BN-Heizer geheizt wird und nicht mittels Stromdurchgang durch die Probe, was aufgrund des geringen Widerstands der W Maske auch nicht möglich wäre.

Eine chemische Oberflächenanalyse (XPS) von unstrukturierten Proben mit der selben Vorbehandlung zeigen, dass die Temperaturen von 850°C ausreichen, um die H Terminierung und vorhandene  $\text{SiO}_{2-x}$  Reste zu entfernen. Sollten während der Präparation der Proben außerhalb des UHV Kohlenstoff Verunreinigungen auf die Probe gelangen, reichen die Temperaturen von bis zu 850°C allerdings nicht aus, um sie zu entfernen. Leider erlaubt es die Trägheit des Heizelementes im BN-Heizer nicht, die Proben schnell genug (innerhalb von 1-2s) von 750°C auf die nötigen 1100°C zur Entfernung von C zu heizen, ohne dass der Druck in der Kammer zu schlecht ( $> 5 \cdot 10^{-9}$  mbar) wird. Aus diesem Grund ist es besonders wichtig, dass die unstrukturierten Proben frei von C Verunreinigungen in die UHV Kammer eingeschleußt werden.

Der eigentliche Wachstumsprozess der Ba/Sr Oxide unterscheidet sich nicht von dem der unstrukturierten Proben wie er bereits in Kap. 3.2 beschrieben wurde. Aufgrund der Wolfram Maske ist es hier aber nicht möglich die Qualität der Schichten mit LEED, XPS oder EELS zu überprüfen. Aus diesem Grund werden regelmäßig unstrukturierte Proben auf dem BN-Heizer mit den selben Parametern hergestellt und ihre chemischen und strukturellen Eigenschaften überprüft. Werden die selben Präparationsschritte bei den strukturierten Proben verwendet, ist davon auszugehen, dass die gleiche hohe Filmqualität erzielt wird. Zu berücksichtigen ist hier allerdings, dass diese Voraussage nicht für die Randbereiche der strukturierten Fenster und den Film auf den unstrukturierten dicken  $\text{SiO}_2$  Bereichen gelten muss. Hier ist die Ausgangssituation vor dem Wachsen des Oxids deutlich verschieden von der Situation auf unstrukturierten Proben. Tendenziell ist das Wachstum von zwei Isolatoren aufeinander weniger kritisch, aber aufgrund der fehlenden Kristallinität des  $\text{SiO}_2$  wird auch das  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  auf ihm nicht kristallin aufwachsen. Dies führt z.B. im Randbereich zu Verspannungen und damit zu Problemen bei der Stabilität der MOS Dioden, wie es im Kap. 3.3.3 gezeigt wird.

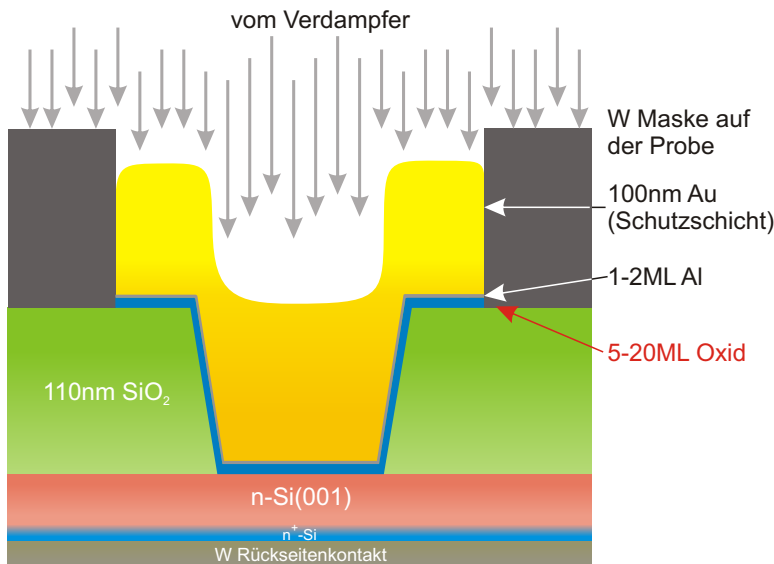
Für die elektrischen Messungen müssen die Proben aus der UHV Kammer geschleust werden. Um eine chemische Reaktion mit dem Wasser der Umgebungsluft zu vermeiden, werden die Oxidfilme mit einer Metallschicht geschützt. Nach dem Oxidwachstum werden die Proben daher in der Hauptschleuse des UHV Systems mit einer 100-150nm dicken Goldschicht aus einem Elektronenstrahlverdampfer bedampft. Diese Schicht dient außerdem als Gateelektrode für die MOS Struktur.

Durch die geringe Reaktivität von Au findet eine nur sehr schlechte Haftung auf dem



Oxid statt. Durch diesen Effekt degradiert der aufgewachsene Film außerhalb des UHVs teilweise innerhalb von wenigen Minuten. Zur Verbesserung der Haftung wird daher eine 1ML dicke Al Zwischenschicht nach dem Oxidwachstum aufgedampft. Die Idee dabei ist eine Reduktion des Oxids durch das Al zu erreichen bei gleichzeitiger Bildung einer Legierung von Au mit Al auf der anderen Seite. In der Praxis sind durch diese Veränderung deutlich längere Degradationszeiten, teilweise bis zu einigen Wochen, zu beobachten. Der Einfluss der Al Zwischenschicht auf elektrische Eigenschaften wird in 4.5 diskutiert. In dem Kapitel wird außerdem die Ursache für die verbesserte Haftung durch die Analyse von XPS Spektren gedeutet.

Die fertige MOS Struktur ist in Abb. 3.8 zu sehen. Es sind die Stapelfolgen der unterschiedlichen Schichten und die ungefähr zu erwartende Form der MOS Diode dargestellt. Die Größen- und Dickenverhältnisse sind allerdings nicht maßstabsgetreu. In der Abbildung ist beispielhaft das n-Si als Substrat Material zu sehen. Es wurden aber auch MOS Dioden auf p-Si hergestellt.

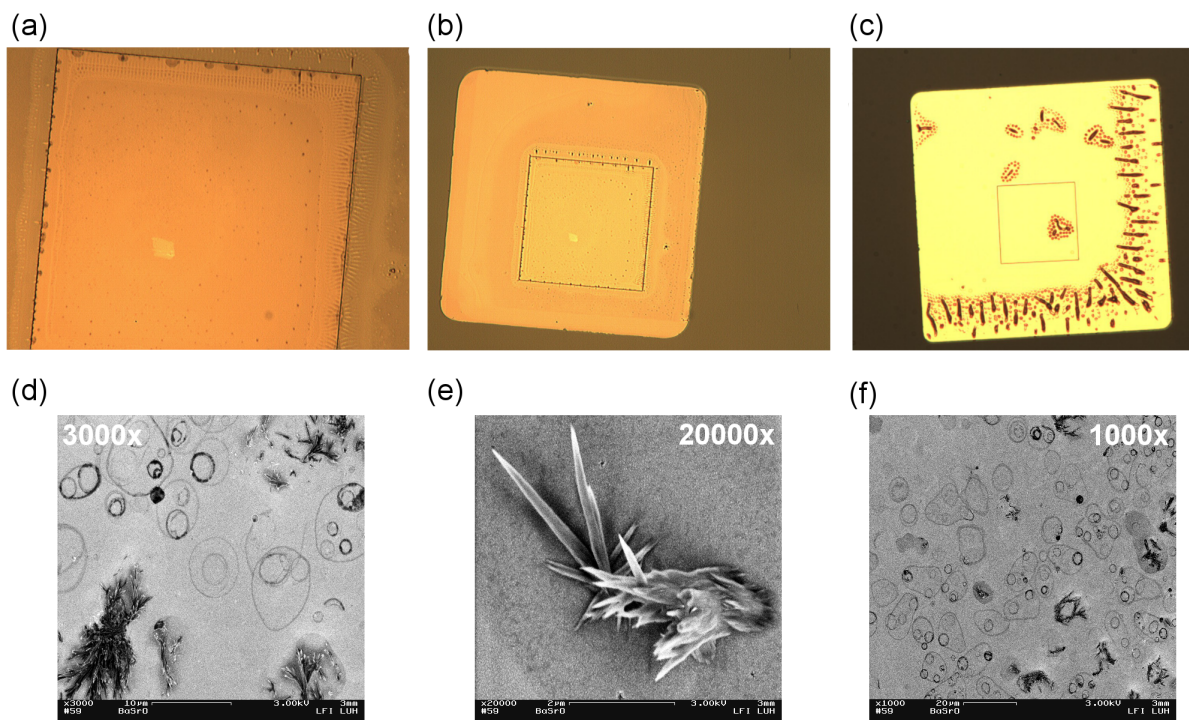


**Abbildung 3.8** – Fertige MOS Struktur nach dem Aufdampfen. Die Pfeile von oben deuten die Aufdampfrichtung durch die W Maske an. Die Skalierung der einzelnen Schichten ist nicht maßstabsgetreu. Es soll lediglich die Stapelfolge der fertigen MOS Diode dargestellt werden.

### 3.3.3 Stabilitätsprobleme außerhalb des UHV

Nach der Herausnahme der fertig strukturierten Probe aus dem UHV bereitete die Stabilität der Filme immer wieder Probleme. Die Oxidfilme sind hygroskopisch und hoch reaktiv im Kontakt mit Wasser. Zum Schutz werden sie daher vor der Herausnahme aus dem UHV mit einer ca. 100nm dicken Au Schicht bedampft. Allerdings gelingt der Schutz der Filme in vielen Fällen nicht oder nur für sehr kurze Zeit (1min. bis wenige Stunden). Optisch zeichnet sich die Instabilität der MOS Dioden dadurch aus, dass die Au Filme aufreißen, wie es in Abb. 3.9 deutlich zu sehen ist. Die Formen der Defekte, die bei diesem Degradationsprozess auftreten, sind vielfältig. So gibt es z.B. runde Krater auf der Fläche der Pads (Abb. 3.9a & b), langgezogene, grabenähnliche Defekte im Randbereich der Pads (Abb. 3.9a-c), runde blasenartige Strukturen (Abb. 3.9d & e), sowie kristallartige Strukturen, die an eine Explosion erinnern (Abb. 3.9e Mitte oder d unten).

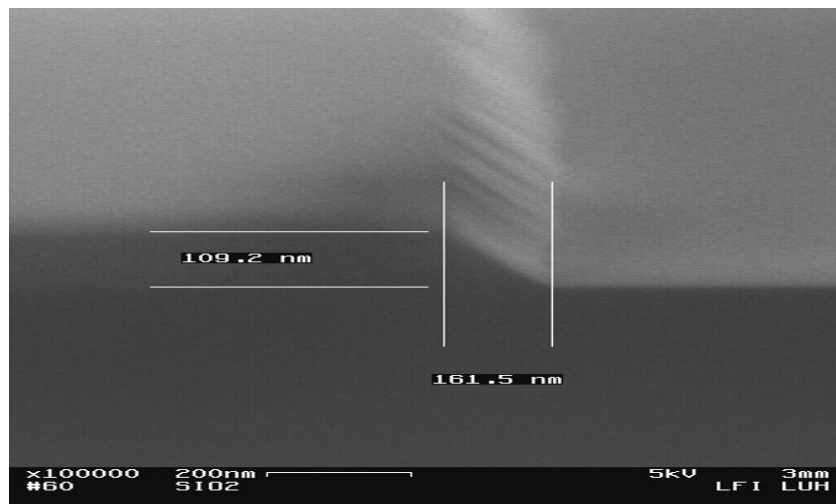
links). Besonders der letzte Typ weist aufgrund seiner Form auf eine heftige exotherme, explosionsartige Reaktion hin, die möglicherweise auf durch die Au Schicht eindringendes Wasser und die darauf folgende Reaktion des Oxids zu Hydroxid zurückzuführen ist. Eine Ursache für die Instabilität liegt in der schlechten Haftung von Au auf Oxid, durch die Wasser leichter ans Oxid gelangen kann. Aufgrund der geringen Reaktivität von Au, insbesondere mit Oxiden, findet kaum eine Bindung zwischen dem Au und dem Oxid statt. Um die Haftung zu verbessern, wurde daher das Aufbringen einer 1ML Al Zwischenschicht eingeführt. Die Idee dabei ist, dass das Al auf das Oxid reduzierend wirkt und dadurch eine Verbindung eingeht. Außerdem sind unterschiedliche Legierungen von Au mit Al für dünne Schichtsysteme aus der Literatur bekannt [58], wodurch eine Verbindung mit dem Gatemetall zustande kommen würde. Tatsächlich konnte durch die Einführung der Zwischenschicht eine höhere Ausbeute an stabilen MOS Dioden erzielt werden. Die Ursache der besseren Haftung wird in Kap. 4.5 versucht mittels XPS Untersuchung der unterschiedlichen Wachstumsstadien zu deuten.



**Abbildung 3.9** – Mikroskopieaufnahmen von Degradationseffekten auf den strukturierten MOS Pads in Draufsicht. (a)-(c): Aufnahmen unter einem optischen Mikroskop. (d)-(f): Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops (SEM).

Beim Betrachten der Defekte in Abb. 3.9 fällt auf, dass es zwar Defekte auf den Flächen der Pads gibt, dass aber die größte Ansammlung an den Randbereichen zu finden ist. Eine mögliche Ursache wäre eine zu steile Flanke des  $\text{SiO}_2$  im Randbereich der strukturierten Fenster, die entweder durch falsch gewählte Ätzparameter während der Strukturierung oder durch Heizschritte während der Prozessierung im UHV entstehen könnte. Durch zu steile Flanken entstehen leicht Abschattungseffekte im Randbereich während

des Aufdampfens des Oxid- und/oder Au-Films, durch die eine schlechte Haftung in den Randbereichen hervorgerufen werden würde. Diese Ursache lässt sich aber für den Großteil der Proben ausschließen, da die Neigungswinkel vor und nach der Prozessierung im UHV regelmäßig an einem Querschnitt von Testproben im SEM untersucht wurden, wie es an einem Beispiel in Abb. 3.10 zu sehen ist. Der dort vermessene Winkel lag dabei im Bereich von  $60 \pm 10^\circ$  zur Flächennormalen. Bei diesem Winkel sind Abschattungseffekte bei nahezu senkrechtem Einfall des Atomstrahls (maximal  $15^\circ$  Abweichung) praktisch ausgeschlossen.



**Abbildung 3.10** – (SEM) - Querschnitt einer Flanke des strukturierten  $\text{SiO}_2$  Bereichs auf einer Si Probe. Der Winkel zur Flächennormalen beträgt in diesem Beispiel:  $\alpha = \arctan\left(\frac{161.5}{109.2}\right) = 55.9^\circ$ .

Eine weitere Ursache für die erhöhte Dichte an Defekten im Randbereich, die sich am wahrscheinlichsten herausgestellt hat, ist ein Verunreinigungsproblem vor dem Einbau der Probe ins UHV. Durch chemische Reinigung mit minimal verunreinigten Chemikalien und Bechergläsern scheinen Rückstände auf der Oberfläche zu verbleiben, die sich besonders in den Randbereichen akkumulieren. Diese Verunreinigungen stören zum einen das Wachstum des Oxidfilms, zum anderen erschweren sie eine gute Haftung und damit ein geschlossenes Filmwachstum der Au Gateelektrode. Die Instabilitäten scheinen über die gesamte Probenfläche sehr zufällig verteilt zu sein. Teilweise sind auf einer Probe einige Dioden stabil und andere nicht, ohne dass dabei eine besondere Systematik erkennbar wäre. Diese zufällige Verteilung ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Verunreinigung eine mögliche Ursache für die Instabilitäten ist. Bedingt durch die Art der Reinigung kann es starke Variationen von Probe zu Probe, aber auch auf unterschiedlichen Dioden einer Probe geben. Andere Effekte, wie der oben angesprochene Neigungswinkel oder die Haftung zwischen Au/Oxid, sind solchen Variationen weniger oder gar nicht unterworfen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass bis heute zum einen nicht alle Ursachen für die Instabilität der Proben bekannt sind, zum anderen bekannte Probleme nicht in ausreichendem Maße vermieden werden können, wodurch das Problem nicht vollständig besei-

tigt werden konnte. Trotzdem wurde die Stabilität durch diverse Maßnahmen deutlich verbessert. Die wichtigste Verbesserung scheint hier die besondere Aufmerksamkeit auf eine hohe Reinheit von Chemikalien und Bechergläsern bei den Reinigungsschritten vor dem Einbau ins UHV, sowie die Einführung eines SC1 Cleans (siehe Kap. 3.3.1) zu sein. XPS Messungen auf unstrukturierten Proben haben gezeigt, dass durch diese Maßnahmen der Anteil an Kohlenstoff auf der Oberfläche um ein Vielfaches verringert werden konnte. Leider besteht aber weiterhin das Problem, dass nur wenige der präparierten Proben (1 von 5) über mehrere Tage stabil sind.

#### 3.4 Zusammenfassung zur Herstellung von MOS Dioden

Die Herstellung von MOS Dioden läuft über diverse Präparationsschritte ab. Die richtige und sorgfältige Bearbeitung jedes einzelnen Schrittes ist eine Grundvoraussetzung dafür, dass die MOS Dioden optisch und elektrisch über viele Tage stabil sind. Aus diesem Grund und der Tatsache, dass die Oxidschichten so reaktiv an Luft reagieren, ist es auch nach Jahren der Präparation von MOS Dioden nicht gelungen einen Herstellungsprozess zu finden in dem alle Schritte so optimiert ablaufen, dass die Ausbeute an stabilen Proben zufriedenstellend hoch ist. Die Anzahl der Parameter und vor allem die Anzahl an Präparationsschritten, die nicht in ausreichendem Maße kontrollierbar sind, ist einfach zu hoch. Möglicherweise wird es in Zukunft gelingen den einen Herstellungsschritt zu finden, der die gesamte Problematik löst, aber die Vermutung liegt nahe, dass es gar nicht ein bestimmter Schritt ist, der Probleme bereitet, sondern dass während der Präparation einer Probe von den 20-30 möglichen Fehlerquellen bei einer einzelnen irgendetwas nicht richtig funktioniert hat und bei der nächsten Probe ein andere die Ursache ist. Die  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  MOS Dioden verzeihen leider keinen noch so kleinen Fehler in der Herstellungskette und daher wird es mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln auch in Zukunft schwierig bleiben die Ausbeute an stabilen Proben deutlich zu verbessern.

## 4 Elektrische Charakterisierung der MOS Dioden

Für eine sinnvolle Verwendung von ultradünnen Oxidschichten in der MOSFET Technologie sind die elektrischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Eine wichtige Größe ist die für Volumenmaterial dieser Oxide vorausgesagte hohe Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r$ ), die durch C-V Messungen an dünnen Schichten bestätigt werden muss. Für die beiden reinen Oxide BaO und SrO sind die Werte  $\epsilon_{r,Ba} = 34$  und  $\epsilon_{r,Sr} = 14.5$  für Volumenmaterial bekannt [1, 2, 3]. Für das  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$  lässt sich aus diesen Werten durch Gewichtung der Anteile aus BaO und SrO eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{r,BaSrO} \approx 28$  voraussagen.

Um den Leistungsverlust von Transistoren gering zu halten, darf es außerdem keine zu hohen Leckströme geben. Eine nötige Voraussetzung hierfür ist eine möglichst geringe Anzahl von Defektzustände im Oxid und an den Grenzflächen, um das Tunneln von Elektronen durch unterschiedlichste Mechanismen möglichst gering zu halten. Weiterhin müssen sich Valenz- und Leitungsband im Bereich der Grenzfläche so anpassen, dass die Bandoffsets von Valenz- und Leitungsband größer als der technologisch relevante Wert von 1eV [5] sind. Sind diese zu gering, können die Elektronen oder Löcher durch thermische Anregung (Schottky-Emission, siehe Kap. 2.2.3) direkt vom Halbleiter in das Leitungs- bzw. Valenzband des Oxids gelangen und verursachen hohe Leckströme. Durch eine Kombination von EELS und XPS Messungen lassen sich diese Offsets bestimmen. Die elektrische Charakterisierung der ultradünnen SrO, BaO und  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$  Filme wurde an MOS Dioden von Au/Oxid auf Si-Substrat Schichtsystemen durchgeführt. Die Herstellung dieser Filme wurde bereits in Kap. 3.3 beschrieben. Die Charakterisierung besteht im Wesentlichen in der Messung von Strom-Spannungs- (I-V) und frequenzabhängigen Kapazitäts-Spannungsmessungen (C-V). Aus den Kurven lassen sich direkt qualitative Aussagen über die Proben machen. Zur quantitativen Analyse lassen sich die Messungen korrigieren und/oder weiter auswerten. Dazu wurden unter anderem Vergleiche von theoretischen, temperatur- oder frequenzabhängigen Kurven durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Die elektrischen Messungen (C-V, I-V und G-V) sowie ein Großteil der zugehörigen Auswertungen sind durch unsere Kooperationspartner im *Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik* von *Alexander Cosceev* ausgeführt worden. Im folgenden Text sind die entsprechenden Stellen durch den Literatureintrag [25] markiert. Dabei wird unterschieden zwischen:

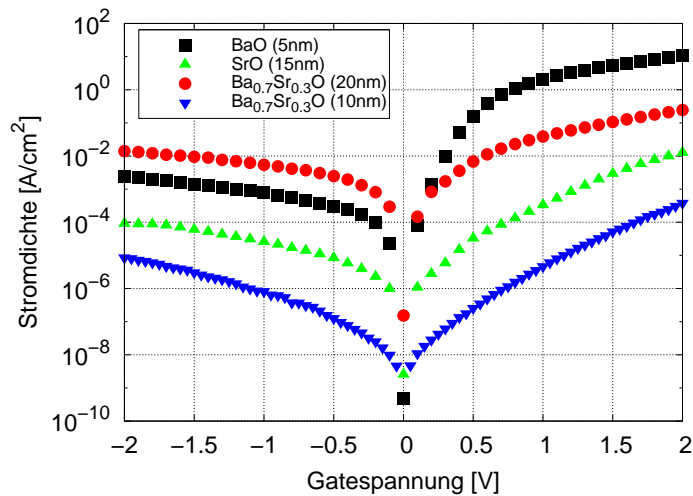
- Direkte Übernahme der Daten und Auswertungen, bei denen maximal die grafische Aufarbeitung angepasst wurde (markiert nur mit „[25]“).
- Der Übernahme der reinen (Mess-)Daten, aus denen selber Auswertungen durchgeführt wurden (markiert mit „aus Daten von [25]“) oder
- Fälle in denen aus Auswertungen selber Werte extrahiert worden sind (markiert mit „aus Auswertungen von [25]“).

Die Messungen und Auswertungen stammen von verschiedenen Proben. Um diese auseinander halten zu können, sind die Proben durchnummeriert. Die BaO, SrO und Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Proben erhalten die Bezeichnungen BaO-x, SrO-x bzw. BSO-x. An die Stelle des „x“ tritt eine fortlaufende Zahl, die lediglich daran orientiert ist, wann die Probe im Text bzw. in den Abbildungen zum ersten Mal auftritt.

Einige Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden bereits unter Beteiligung des Autors der vorliegenden Arbeit in [59] und [60] veröffentlicht.

### 4.1 Strom-Spannungsmessungen (I-V)

Durch Strom-Spannungsmessungen (I-V) an MOS Dioden lassen sich Aussagen über die Leckströme durch das Oxid treffen. Aus den Messungen können Schlüsse über die Verwendbarkeit in der MOS Technologie gezogen werden. Zu hohe Ströme erzeugen hohe Verlustleistungen. Daher dürfen maximale Grenzwerte nicht überschritten werden, um für die Anwendung interessant zu bleiben. Ein Vergleich mit SiO<sub>2</sub> Filmen äquivalenter Schichtdicken, bei denen die maximalen Grenzwerte bekannt sind, lässt eine solche Einordnung zu. Die unterschiedlichen Mechanismen, die zu Leckströmen führen können, wurden bereits in Kap. 2.2.3 beschrieben.



**Abbildung 4.1** – I-V Kurven von 5nm BaO (BaO-1) (■), 10nm (▼) und 20nm (●) Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O (BSO-1 & BSO-2) und 15nm SrO (SrO-1) (▲) Filmen auf n-Si(001) [25].

In Abb. 4.1 sind vier I-V Kurven von unterschiedlichen MOS Dioden mit unterschiedlichen Gateoxiden auf n-Si(001) dargestellt. Der Bereich positiver Spannungen entspricht der Akkumulation, negativer Spannungen der Inversion. Eine Sortierung oder Einordnung der Kurven nach bestimmten Kriterien gelingt nur bedingt. Ein Sortierkriterium wäre z.B. die Dicke der Materialien. Für dünne Filme sind höhere Leckströme als für dicke Filme zu erwarten. Dies ist der Fall im Vergleich vom 5nm BaO (BaO-1) mit dem 15nm SrO (SrO-1). Letzterer weist einen deutlich geringeren Leckstrom auf. Die beiden Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Filme folgen aber in keiner Weise diesem Trend. Dort liegt der Strom des 20nm Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Films (BSO-2) irgendwo zwischen dem SrO und BaO in Akkumulation und sogar noch darüber in Inversion, obwohl seine Filmstärke mit 20nm oberhalb der

der anderen beiden liegt. Noch ungewöhnlicher verhält sich der 10nm  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Film (BSO-1). Der erwartete Leckstrom sollte oberhalb des Stroms der 20nm Probe liegen. Tatsächlich hat dieser Film aber den geringsten Leckstrom.

Ebenso wenig wie eine Einteilung nach der Dicke der Filme, lässt sich eine Einordnung nach unterschiedlichen Materialien finden. Zu erwarten wäre, dass die  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filme aufgrund ihrer kristallinen Struktur den geringsten Leckstrom aufweisen, da die Anzahl der Defekte im Oxid und an der Grenzfläche in einem solchen Film geringer ist als in einem amorph gewachsenen. Für den 10nm  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Film (BSO-1) trifft diese Erwartung auch zu. Der 20nm  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Film (BSO-2) passt wiederum nicht in dieses Bild, da er in Akkumulation den höchsten Leckstrom aller vier Filme aufweist und das, obwohl er die höchste Dicke hat und damit den geringsten Strom aller Proben aufweisen sollte. Weiterhin müsste der SrO Film (SrO-1) einen kleineren Strom durchlassen als der BaO Film (BaO-1), denn der Bandoffset des BaO liegt sehr dicht am kritischen Wert von 1eV (siehe Kap. 4.4) und damit wird thermische Anregung von Elektronen wahrscheinlicher, wodurch der Leckstrom erhöht werden würde. Diese Voraussage lässt sich leider an den Kurven nicht verifizieren, da die Schichtdicken des BaO und SrO Films zu unterschiedlich sind.

Es lässt sich also feststellen, dass die erwarteten Trends der Leckströme bzgl. Dicke und Materialeigenschaften kaum erfüllt werden. Es entsteht eher der Eindruck, dass die Größe der Leckströme durch andere Einflüsse entsteht, die eher mit den Präparationseigenschaften, Probengeometrien oder Hafteigenschaften der Materialien untereinander einhergehen. Bereits die Messungen auf unterschiedlichen Pads der gleichen Probe variieren bis zu einem Faktor 10000 (siehe 4.1.1). Daraus lässt sich schließen, dass die gemessenen Ströme nicht die Leckströme durch die Oxide darstellen, sondern dass die Ströme in anderen Bereichen der MOS Dioden Pads fließen oder durch Eigenschaften der Gesamtdiode entstehen, die nichts mit den Eigenschaften des Oxidfilms an sich zu tun haben. Wie genau dies geschieht, lässt sich aktuell nur vermuten. Es wäre z.B. möglich, dass im Randbereich der strukturierten Fenster keine ausreichende Benetzung des Au auf dem  $\text{SiO}_2$  stattfindet und sich dadurch leitende Pfade ausbilden. Weiterhin wäre es denkbar, dass die Au Filme nicht ausreichend dicht sind und damit Wasser an die Oxidfilme gelangt, wodurch eine Reaktion stattfindet, deren Ergebnis ebenfalls zu leitenden Pfaden führen könnte. In Kap. 3.3.3 wurde bereits beschrieben, dass es vielfach Probleme mit der Stabilität der Oxidfilme gegeben hat. Oft sind diese Probleme direkt mit dem Auge oder zumindest mit dem Lichtmikroskop zu beobachten, aber es lässt sich nicht ausschließen, dass ähnliche Reaktionen in kleinerem Ausmaß auch unterhalb der Au Schicht vor sich gehen, deren Ausmaß zwar nicht bis an die Oberfläche gelangt, deren Wirkung sich aber in höheren Leckströmen wiederfinden könnte. So gab es z.B. Proben, deren elektrische Eigenschaften nach der direkten Messung (etwa 10-15min. nach der Herstellung und Herausnahme aus dem UHV) sehr vielversprechend aussahen. Nach einer weiteren Messung etwa 2-3 Stunden später änderte sich die Situation jedoch drastisch und es wurden Leckströme gemessen, deren Werte um Größenordnungen höher waren. Dieser Trend setzte sich durch weiteres Warten noch fort. Interessanterweise ließ er sich auf den Proben optisch nicht erkennen. Der Film blieb an der Oberfläche stabil und es gab keine Kraterbildung oder ähnliche Erscheinungen, die eine Degradation des Films vermuten ließen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die gemessenen Ströme sehr wahrscheinlich nicht den tatsächlich niedrigst möglichen Leckströmen entsprechen, die bei den MOS Dioden der verwendeten Oxide erreichbar wären. Trotzdem sollten wir versuchen die Leckströme einzuordnen, um eine Idee zu bekommen, ob sich die MOS Dioden trotz ihrer - auf den ersten Blick - hohen Leckströme für eine industrielle Anwendung verwenden ließen. Dazu ist ein Vergleich mit den Leckströmen in SiO<sub>2</sub> basierten MOS Dioden nötig. In der Literatur wird für einen 1.5nm SiO<sub>2</sub> Film in einer MOS Diode ein theoretischer Leckstrom von 10A/cm<sup>2</sup> vorausgesagt [61, 62]. Der maximal tolerierbare Wert liegt aber mit 1A/cm<sup>2</sup> um den Faktor 10 niedriger [62]. Durch Wachstum der SiO<sub>2</sub> Schicht in wässriger Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und anschließendem Heizen in Wasserstoffatmosphäre nach der Metallisierung konnte die Stromdichte von 1.4nm dicken Oxidschichten deutlich auf  $J \approx 0.4 \text{ A/cm}^2$  und damit unter das geforderte Limit gesenkt werden [63, 64]. Solche Verbesserungsmaßnahmen wurden an unseren MOS Dioden bisher noch nicht getestet. Sie eröffnen weitere Potentiale zur Verringerung der Leckströme.

Um einen Vergleich mit den bei uns gemessenen Stromdichten herzustellen, müssen zunächst die *kapazitiv äquivalenten SiO<sub>2</sub> Oxiddicken (CET)* unserer Oxide bestimmt werden. Dazu wird die gemessene Dielektrizitätskonstante (siehe Kap. 4.2) des Oxids ( $\epsilon_{r,Ox}$ ) und die bekannte Größe des SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_{r,SiO_2} = 3.9$ ) durcheinander geteilt und der entstehende Wert mit der tatsächlichen Oxiddicke  $d_{Ox}$  multipliziert. Alternativ lässt sich auch die gemessene Kapazität in Akkumulation  $C_{acc,max} = \frac{\epsilon_{r,Ox} \cdot \epsilon_0}{d_{Ox}}$  direkt einsetzen, wodurch dann die Dicke in der Gleichung entfällt:

$$CET_{Ox} = \frac{\epsilon_{r,SiO_2}}{\epsilon_{r,Ox}} \cdot d_{Ox} = \frac{\epsilon_{r,SiO_2} \cdot \epsilon_0}{C_{acc,max}}. \quad (4.1)$$

Die CET drückt aus, wie dick ein SiO<sub>2</sub> Film in einer MOS Diode sein müsste, um bei gleicher Fläche die gleiche Kapazität zu haben wie eine Diode mit dem betrachteten high-k Oxid als Isolator. Als Dicke  $d_{Ox}$  geht hier die nominelle Dicke ein, mit der der Film gewachsen wurde. Durch quantenmechanische Effekte (Eindringen der Wellenfunktion ins Oxid) ist die wirksame Dicke etwas kleiner. Durch eine Korrektur kann dieser Wert berechnet werden. Aus der neu bestimmten Dicke lässt sich in gleicher Weise wie bei der CET auch die *Äquivalente-Oxid-Dicke (EOT)* berechnen. In Tab. 4.1 sind die CETs für die vier oben gezeigten Oxide bestimmt worden. An den Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Dioden wurden quantenmechanische Korrekturen vorgenommen. Dies ist für die BaO und SrO Proben nicht geschehen. Typischerweise liegen die EOTs in dieser Dicke etwa 0.2-0.4nm unter den zugehörigen CET.

Durch Kenntnis von CET und EOT der Oxide, lässt sich jetzt eine Abschätzung treffen, wie gut unsere Leckströme im Vergleich zu MOS Dioden mit dünnen SiO<sub>2</sub> Oxidfilmen sind. Besonders interessant ist die 5nm BaO Probe (BaO-1) mit  $CET_{BaO}=0.8\text{nm}$  und die 10nm Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Probe (BSO-1) mit einem  $CET_{BaSrO}=1.5\text{nm}$ . Der BaO Film hat eine CET von <1nm, was als technologisch anstrebbarer Wert gilt, da die Herstellung von dünneren SiO<sub>2</sub> Filmen nur mit nicht akzeptabel hohen Leckströmen möglich ist [62]. Unser Oxidfilm weist einen Leckstrom bei +1V von  $J = 2.1\text{A/cm}^2$  auf und hat damit im Vergleich zu den nicht nachbehandelten 1.5nm dicken SiO<sub>2</sub> Filmen (siehe weiter oben) nur ein Fünftel des Leckstroms. Besonders bemerkenswert ist, dass die CET sogar noch



Oxid	Dicke	Stromdichte (+1V)	$\epsilon_r$	CET	EOT
BaO (BaO-1)	5nm	2.1A/cm <sup>2</sup>	24.1	0.8nm	–
SrO (SrO-1)	15nm	$3.3 \cdot 10^{-4}$ A/cm <sup>2</sup>	12.8	4.6nm	–
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> O (BSO-2)	20nm	$3.8 \cdot 10^{-2}$ A/cm <sup>2</sup>	28.9	2.7nm	2.4nm
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> O (BSO-1)	10nm	$4.7 \cdot 10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup>	25.7	1.5nm	1.3nm

**Tabelle 4.1** – Berechnete *Kapazitiv-Äquivalente-SiO<sub>2</sub>-Oxiddicken* (CET) und *Äquivalente-SiO<sub>2</sub>-Oxiddicken* (EOT) mit den zugehörigen charakteristischen Größen (Stromdichten aus Abb. 4.1,  $\epsilon_r$  aus Abb.4.3 und EOT aus [25]).

um den Faktor zwei kleiner ist, insbesondere deshalb, weil der Leckstrom in diesem Bereich um den Faktor 10 steigt, wenn die Dicke einer SiO<sub>2</sub> Schicht um 0.2nm abnimmt [65]. Der Leckstrom des 5nm BaO Films (BaO-1), der auf den ersten Blick hoch wirkt, stellt sich also im Vergleich mit dem SiO<sub>2</sub> als sehr niedrig dar.

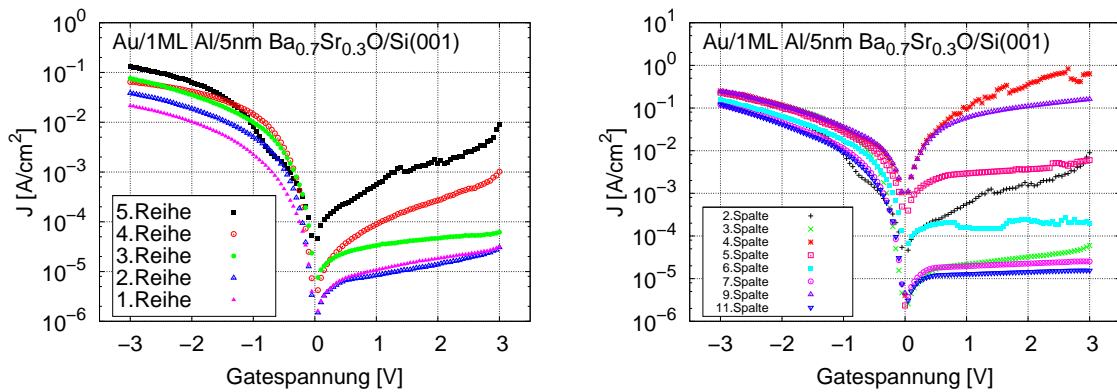
Noch interessanter ist der 10nm Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Film (BSO-1) mit  $CET_{BaSrO}=1.5$ nm und einer  $EOT_{BaSrO}=1.3$ nm [25]. Hier ist der Leckstrom bei +1V mit  $J = 4.7 \cdot 10^{-6}$ A/cm<sup>2</sup> um den Faktor 10<sup>6</sup> kleiner als vergleichbare SiO<sub>2</sub> Filme ohne Behandlung und 10<sup>5</sup> mal kleiner als die nachbehandelten SiO<sub>2</sub> Filme. Das ist ein hervorragend niedriger Wert.

Weiterführend wäre noch der Vergleich mit HfO<sub>2</sub> als high-k Oxid, das bereits seit einigen Jahren erfolgreich in der MOSFET Industrie zum Einsatz kommt. HfO<sub>2</sub> hat bei einer  $CET=1.1$ nm eine Stromdichte von  $J = 1$ mA/cm<sup>2</sup> bei +1V [66]. Die CET ist zwar um 0.4nm geringer, aber die Stromdichte ist immerhin um den Faktor 200 größer. Unter der oben bereits erwähnten Annahme, dass sich der Leckstrom beim SiO<sub>2</sub> um den Faktor 10 vergrößert bei Verringerung der Dicke um 0.2nm, wäre der zu erwartende Leckstrom für Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O bei einer  $CET=1.1$ nm in etwa  $J = J_{CET=1.5nm} \cdot 100 = 5 \cdot 10^{-4}$ A/cm<sup>2</sup>. Er ist damit immer noch um den Faktor 2 geringer als beim HfO<sub>2</sub> und das obwohl der Faktor 10 für den Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Film sehr wahrscheinlich zu hoch abgeschätzt ist.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die auf den ersten Blick recht hohen Leckströme der unterschiedlichen Oxide im Vergleich mit den äquivalenten Dicken des SiO<sub>2</sub> aber vor allem mit den HfO<sub>2</sub> Filmen durchaus konkurrenzfähig sind. Lediglich die nicht nachzuvollziehenden Schwankungen auf unterschiedlichen Pads bereiten etwas Unbehagen. Andere Gatemetalle und/oder in Form und Größe veränderte Geometrien der strukturierten Fenster könnten eine Verbesserung herbeiführen.

#### 4.1.1 Variationen der Stromdichte auf unterschiedlichen Pads einer Probe

Während der Strom-Spannungsmessungen stellte sich immer wieder heraus, dass die Messungen auf unterschiedlichen Pads der gleichen Probe unterschiedliche Stromdichten ergaben. Dies ist zunächst einmal nicht zu erwarten. Der geometrische Unterschied zwischen den einzelnen Pads liegt zum einen in der Größe der aktiven Felder und zum anderen in der Größe des Überlappungsbereichs, dessen Eigenschaften im wesentlichen durch das ca. 100-150nm dicke SiO<sub>2</sub> bestimmt wird. Bei einem idealen Schichtsystem



(a) Variationen auf unterschiedlichen Feldern bzw. Reihen in der gleichen Spalte. Die Flächen der aktiven Bereiche unterscheiden sich auf den verschiedenen Feldern. (b) Variationen auf unterschiedlichen Feldern mit der gleichen aktiven Fläche und in der gleichen Reihe, aber in verschiedenen Spalten.

**Abbildung 4.2** – Variationen der Strom-Spannungskennlinien auf unterschiedlichen Pads der selben 5nm Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O (BSO-3) Probe (aus Daten von [25]).

dürfte die Stromdichte (Strom pro Fläche) nicht von der Flächengröße abhängen. Die Größe der aktiven Fläche wird durch die Angabe der gemessenen Werte als Stromdichte unwichtig. Die Größe des Überlappungsbereichs spielt aufgrund der Dicke und der geringen  $\epsilon_r$  des SiO<sub>2</sub> keine Rolle. Zusätzlich ist es möglich, dass die Dicken der Oxidschichten zwischen den unterschiedlichen Pads um bis zu 10% von einander abweichen. Diese Abweichungen sind durch den etwas unterschiedlichen Fluss der Ba und Sr Atome an unterschiedlichen Probenpositionen bedingt. Allerdings müsste sich diese Abweichung innerhalb einer Probe von Pad zu Pad kontinuierlich verändern, also langsam an- bzw. absteigen. Eine sprunghafte Variation der Dicken von einem Pad zum nächsten ist auszuschließen.

In Abb. 4.2 sind J-V Kurven (Stromdichte gegen Spannung) von Messungen auf unterschiedlichen Feldern der gleichen Probe (BSO-3) gezeigt. In Abb. 4.2a sind die Ergebnisse aus Messungen unterschiedlicher Reihen der gleichen Spalte und in Abb. 4.2b unterschiedlicher Spalten der gleichen Reihe gezeigt. Auffällig sind insbesondere die extremen Variationen der Stromdichten für positive Spannungen. Der Unterschied zwischen der kleinsten und der größten Stromdichte liegt zwischen 100 (unterschiedliche Reihen) und 10000 (unterschiedliche Spalten). Bei den unterschiedlichen Reihen scheint sich immerhin ein Trend abzuzeichnen, dass der Leckstrom mit steigender Reihenzahl zunimmt. Für die unterschiedlichen Spalten lässt sich kein Trend erkennen. Vielmehr scheinen die Werte von einer zur nächsten Spalte beliebig hoch und runter zu springen.

Das Beispiel zeigt wie wenig vertrauenswürdig die gemessenen Leckströme sind. Bereits auf einer einzelnen Probe gibt es so starke Variationen von Pad zu Pad, dass ein Vergleich von Messwerten unterschiedlicher Proben absolut unsinnig wäre. Messungen mit geringen Leckströmen können lediglich als obere Grenze genutzt werden. Die tatsächlichen Leckströme durch die Oxidschicht liegen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit unter dieser Grenze.

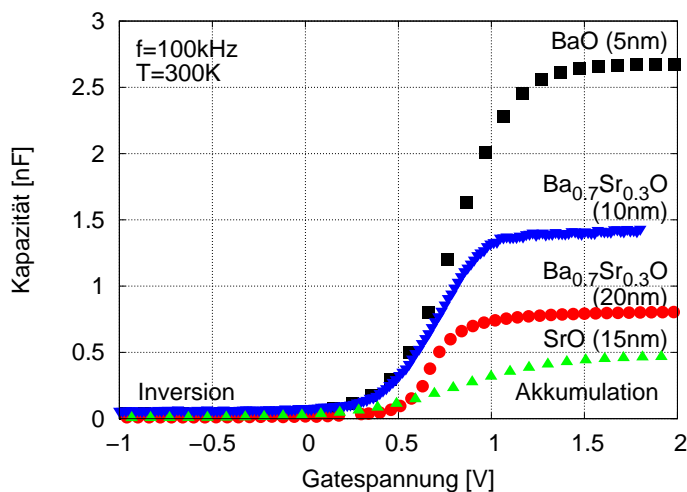
## 4.2 Kapazitäts-Spannungs-Messungen (C-V)

Aus den C-V Messungen lassen sich zunächst einmal qualitative Aussagen über die Eigenschaften der Proben machen. Dabei sind die Steigung im Übergangsbereich, die Verschiebung der Flachbandspannung gegenüber dem erwarteten Wert sowie die Hysterese bei Vor- und Rückwärtsmessung erste qualitative Merkmale der MOS Diode, wie es bereits in Kap. 2.2.1 erläutert wurde.

Eine besonders wichtige Größe, die sich aus der C-V Kurve bestimmen lässt, ist die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ . Hier lässt sich in erster Näherung die Gleichung zur Bestimmung der Kapazität eines Plattenkondensators anwenden:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}. \quad (4.2)$$

Durch die Gleichung kann aus der C-V Kurve mit der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$ , der Dicke der Isolatorschicht  $d$  und der aktiven Fläche des Kondensators  $A$  die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  bestimmt werden. Die Kapazität, die zur Berechnung benutzt wird, ist der konstante Wert des Kurvenverlaufs der C-V Kurve in Akkumulation (positive Spannung für n-Si).



**Abbildung 4.3** – C-V Kurven von 5nm BaO (BaO-1),  $\epsilon_r = 24.1$  (■), 10nm,  $\epsilon_r = 25.7$  (▼) und 20nm (●) Ba<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>O (BSO-1 & BSO-2),  $\epsilon_r = 28.9$  sowie 15nm SrO (SrO-1),  $\epsilon_r = 12.8$  (▲) [25].

Zur Messung der C-V Kurven wurde ein Agilent 4248A Impedanzanalysator mit einer Kleinsignalwechselfspannung von 25 mV eingesetzt. Er verwendet ein Zwei-Elemente-Modell eines Kondensators und eines Widerstands in Serien- oder Reihenschaltung als Modell und berechnet damit die C-V Kurve aus Real- und Imaginärteil der gemessenen Impedanz. Durch Korrektur mit dem Drei-Elemente-Modell wurde die Form der C-V Kurven den tatsächlichen Bedingungen angepasst, wie es bereits in Kap. 2.2.2 beschrieben und in Kap. 4.2.1 beispielhaft an einer C-V Kurve einer BaO MOS Diode gezeigt. In Abb. 4.3 sind C-V Kurven von verschiedenen MOS Dioden der drei verwendeten Oxide auf n-Si(001) in unterschiedlichen Dicken dargestellt. Es handelt sich dabei um die gleichen Proben wie aus Kap. 4.1 zur I-V Messung. Es ist deutlich zu erkennen, dass für alle vier Kurven die Bereiche Inversion und Akkumulation gut ausgebildet sind und konstant

auslaufen, wie es nach der Korrektur durch das Drei-Elemente-Modell zu erwarten ist. Aus den C-V Kurven lassen sich über die Formel 4.2 die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  aus den konstanten Kapazitätswerten in Akkumulation bestimmen. Dabei ergibt sich für 5nm BaO (BaO-1)  $\epsilon_r = 24.1(34)$ , für 15nm SrO (SrO-1)  $\epsilon_r = 12.8(14.5)$  sowie für 10 (BSO-1) und 20nm (BSO-2)  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$   $\epsilon_r = 25.7(28)$  und  $\epsilon_r = 28.9(28)$ . Diese Werte liegen dicht an den Werten für Volumenmaterial aus der Literatur [1, 2, 3], die in Klammern dahinter angegeben sind.

Der ansteigende Übergang zwischen den beiden konstanten Verläufen liegt für alle vier Kurven etwa im selben Bereich auf der Spannungsachse. Ein charakteristischer Wert ist die Flachbandspannung, die typischerweise im linken Teil des Anstiegs liegt. Die Methode zur genauen Bestimmung wurde bereits in Kap. 2.2.1 beschrieben. Für die Einschätzung der Lage der Flachbandspannung ist es wichtig zu wissen, welcher Wert überhaupt bei einer C-V Messung zu erwarten ist. Entscheidend für die Flachbandspannung unter der Annahme einer idealen MOS Diode, ohne weitere feste Oxidladungen, ist lediglich der Unterschied der Austrittsarbeiten des verwendeten n-Si mit der entsprechenden Dotierkonzentration (hier  $N_D = 6.3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$  [25]) und des Au Gatemetalls. Dieser Wert liegt für unsere MOS Dioden bei  $\phi_{MS} = 0.68 \text{eV}$  [67].

Der theoretisch bestimmte Wert passt auf den ersten Blick gut zu denen, wie sie sich aus Abb. 4.3 grob ablesen lassen. Tendenziell sind die Flachbandspannungen etwas zu klein. Im folgenden Kap. 4.2.2 werden die genauen Werte bestimmt. Abweichungen des gemessenen von dem theoretisch vorausgesagten Wert sind vorhanden, aber teilweise sehr gering. Daraus ließe sich im Idealfall schließen, dass es nur wenige feste Oxidladungen gibt, die eine Verschiebung der Flachbandspannung hervorrufen. Diese Aussage relativiert sich aber durch die Ergebnisse aus dem folgenden Kap. 4.5. Dort wird gezeigt, dass eine dünne Zwischenschicht von 1-2ML Al zwischen Oxid und Gatemetall die Flachbandspannung um bis zu 3eV verschieben kann. Diese Zwischenschicht hat allerdings nichts mit dem Oxid zu tun. Demnach spiegelt die Flachbandspannung mehr als nur die Anzahl von festen Oxidladungen wieder und macht damit eine Einschätzung der Qualität unmöglich.

Eine weitere wichtige Größe für die Bestimmung der Qualität einer MOS Diode ist die Steigung der C-V Kurve im ansteigenden Übergangsbereich zwischen Inversion und Akkumulation. Je höher die Steigung in dem Bereich, desto weniger Grenzflächenzustände sind vorhanden. In der Praxis stellen Grenzflächenzustände eine weitere Kapazität parallel zur Raumladungskapazität dar. Durch diese wird eine höhere Spannungsdifferenz nötig um von der Inversion in die Akkumulation zu gelangen. Aus der Abb.4.3 lässt sich erkennen, dass die Steigungen aller vier Proben nur wenig variieren, aber alle verhältnismäßig hoch sind. Lediglich die 15nm SrO Probe (SrO-1) weist eine geringere Steigung auf und müsste nach dieser groben Analyse die höchste Dichte an Defekten am Interface aufweisen.

Dieses qualitative Ergebnis lässt sich durch weitere quantitative Auswertungen der C-V Kurven nach *Terman*, *Gray-Brown* oder mit Hilfe der *Leitwertmethode* näher analysieren. Eine solche Auswertung findet in Kap. 4.3 statt. Interessanterweise zeigt sich dort, dass die Zustandsdichte von SrO sogar etwas kleiner ist, als die vom BaO. Außerdem

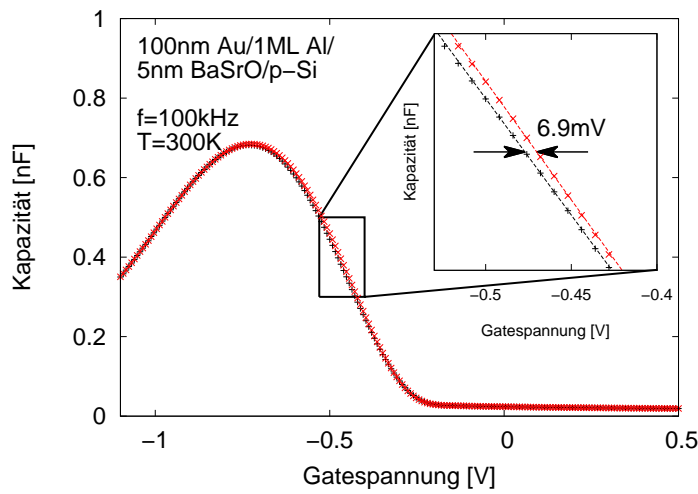
zeigt das  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  eine bis zu 100-fach kleinere Defektdichte als die BaO und SrO Proben. Ein Vergleich der Zustandsdichten an der Grenzfläche allein aus der Steigung der C-V Kurven führt demnach nicht unbedingt zu den richtigen Ergebnissen, sondern kann lediglich als erste grobe Einschätzung dienen. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Unterschiede der Steigungen so gering sind, wie in den gezeigten Beispielen.

Bei der Messung der C-V Kurven in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung lässt sich durch die Hysterese der beiden Kurven zueinander eine Abschätzung über die Dichte der umladbaren Zustände im Oxid machen. Je größer die Hysterese ist, desto mehr davon liegen im Oxid vor. Bei diesen Messungen zeigen alle drei Oxide ausgesprochen gute Ergebnisse. Die Hysteresen liegen bei den besten Proben aller drei Oxidtypen  $<10\text{mV}$  [25]. In Abb. 4.4 ist die Hysterese der C-V Kurve einer 5nm  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Probe auf p-Si (BSO-4) dargestellt. Die Hysterese beträgt in diesem Fall 6.9mV. Die Kurve beruht auf dem nicht korrekten Zwei-Elemente-Modell eines parallel geschaltetem Widerstandes und eines Kondensators, wodurch der Abfall der Kurve im Bereich der Akkumulation (linker Teil der Kurve) zu erklären ist. Die Hysterese beeinflusst er aber nicht.

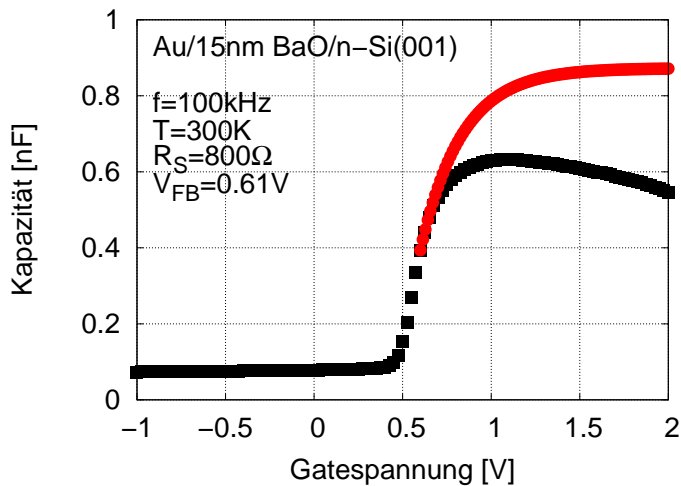
Die vermessenen, geringen Hysteresen von weniger als 10mV sind im Vergleich zu den klassisch hergestellten unbehandelten  $\text{HfO}_2$  MOS Dioden sehr gering. Eine recht aktuelle Arbeit aus 2011 hat gezeigt, dass es beim  $\text{HfO}_2$  möglich ist im Atomic Layer Deposition Verfahren (ALD) Hysteresen zu erhalten, die bei 2mV liegen [68]. Hierzu muss das Oxid bei einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  gewachsen werden. Bereits bei einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  bzw.  $250^\circ\text{C}$  erhöht sich die Hysterese auf 32 bzw. 60mV. Die Messungen aus [68] haben außerdem gezeigt, dass die Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon_r = 20.5$  bei  $250^\circ\text{C}$  auf  $\epsilon_r = 17.8$  bei  $90^\circ\text{C}$ , also um 13%, gesunken ist. Die geringere Hysterese wird folglich durch eine geringere Dielektrizitätskonstante erworben. Weiterhin befindet sich eine  $\text{SiO}_2$  Zwischenschicht einer Dicke von 1.5nm zwischen dem Oxid und dem Si. Nach Entfernung des  $\text{SiO}_2$  durch HF-Dip konnte keine so geringe Hysterese mehr erreicht werden. Die geringe Hysterese auf  $\text{HfO}_2$  ist also nur mit diversen Einschränkungen zu realisieren. Unsere Oxide unterliegen diesen Einschränkungen nicht und weisen dennoch sehr niedrige Hysteresen auf, was wiederum die ausgezeichneten Eigenschaften unterstreicht.

#### 4.2.1 Korrektur durch Drei-Elemente-Modell

In Kap. 4.1 wurde gezeigt, dass teilweise hohe Leckströme durch das Oxid fließen. Würden die C-V Messungen direkt verwendet, wie sie die Messapparatur ausgibt, gäbe es im Bereich der Akkumulation einen Einbruch der Kurven. Dieser Einbruch ist dadurch bedingt, dass die Ladungen nicht mehr an der Halbleiter/Oxid Grenzfläche akkumulieren, sondern bei höheren Spannungen die Elektronen leichter durch das Oxid tunneln können. Er nimmt für höhere Spannungen weiter zu, was an der Spannungsabhängigkeit der Tunnelmechanismen liegt. Der Grund für den Abfall liegt in der Verwendung eines Zwei-Elemente Modells durch die Messelektronik (Widerstand parallel oder seriell mit einem Kondensator). Dieses Modell entspricht aber nicht der Realität unseres Systems. Bedingt durch die hohen Leckströme muss ein weiterer Widerstand in das Modell eingeführt werden, der über die Korrektur der Messdaten mit dem 3-Elemente-Modell einfließt.



**Abbildung 4.4** – Hysterese von 6.9mV bei der C-V-Kurve einer 5nm Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Probe auf p-Si (BSO-4) ohne Korrektur nach dem Drei-Elemente-Modell. Der Leckstrom durch die Probe verursacht den Abfall in Akkumulation (negative Spannung) (aus Daten von [25]).



**Abbildung 4.5** – Korrektur der C-V Kurve durch Drei-Elemente-Modell einer 15nm BaO Diode (BaO-2). Dargestellt sind die Messwerte (schwarze Kurve) und die korrigierten Werte nach dem Drei-Elemente-Modell (rote Kurve) [25].

Die theoretische Grundlage für das Modell wurde bereits in Kap. 2.2.2 ausführlich diskutiert. Für alle in diesem Kapitel gezeigten C-V Kurven wurde das 3-Elemente-Modell bereits angewendet.

In Abb. 4.5 ist gezeigt, wie sich der Verlauf einer C-V Kurve durch die Korrektur verändert. Es ist leicht zu erkennen wie der Abfall der Kurve in Akkumulation deutlich nach oben verschoben wird und der Verlauf der Kurve nach Erreichen der Maximalwerts konstant wird. Da aus den C-V Kurven unter anderem die Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r$ ) bestimmt wird, wird hier schnell klar, wie wichtig diese Korrektur ist. Die Kapazität wird aus dem konstanten Wert in Akkumulation bestimmt. Ist dieser Bereich nicht konstant und zeigt einen zu kleinen Wert, wird auch  $\epsilon_r$  auf einen zu kleinen, falschen Wert bestimmt. Im Beispiel aus Abb. 4.5 würde aus der nicht korrigierten C-V Kurve der Maximalwert als Kapazität für die Berechnung verwendet werden. Dieser liegt mit  $C_{2-Element} \approx 0.62\text{nF}$  im Vergleich zu  $C_{3-Element} \approx 0.87\text{nF}$  um fast 30% zu niedrig, wodurch auch  $\epsilon_r$  30% zu klein gegenüber dem tatsächlichen Wert wäre.

### 4.2.2 Bestimmung der Flachbandspannung

Die Flachbandspannungen der vier betrachteten Proben wurden nach der Methode aus Kap. 2.2.1 durchgeführt. Dazu werden die C-V Kurven in der Form  $1/C^2$  gegen die Spannung  $V$  aufgetragen und die Messpunkte linear extrapoliert. Der Schnittpunkt bestimmt die Flachbandspannung.

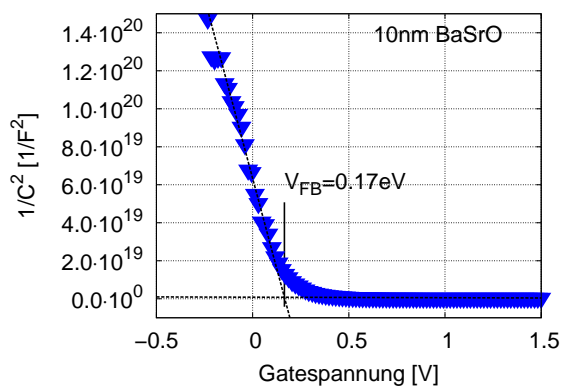
Die Ergebnisse aller vier Proben sind in Abb. 4.6 dargestellt. Die Werte variieren dabei von  $-0.19\text{eV}$  bis  $0.54\text{eV}$ . Damit liegt der Wert der Flachbandspannung der  $20\text{nm}$   $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Probe (BSO-2) am dichtesten an dem erwarteten Wert von  $0.68\text{eV}$  [67]. Die  $10\text{nm}$   $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  (BSO-1) und die  $5\text{nm}$   $\text{BaO}$  Probe (BaO-1) liegen etwa  $0.4$  bis  $0.5\text{eV}$  unter diesem Wert. Am stärksten weicht mit  $-0.19\text{eV}$  die  $15\text{nm}$   $\text{SrO}$  Probe (SrO-1) von dem idealen Wert ab.

Die Abweichungen von der idealen Situation betragen für die vier betrachteten Messungen durchschnittlich  $0.5\text{eV}$ . Wie bereits weiter oben in diesem Kapitel erwähnt, spiegelt diese Abweichung nur bedingt die Anzahl der festen Oxidladungen wieder, da weitere Einflüsse, wie die Einführung von dünnen Zwischenschichten Verschiebungen um bis zu  $3\text{eV}$  hervorrufen können (siehe Kap. 4.5), ohne die eigentliche Qualität des Oxids zu verändern.

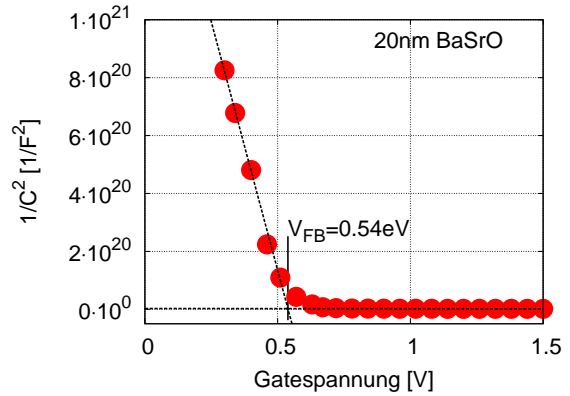
## 4.3 Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte

Die Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte ist in dieser Arbeit im Wesentlichen durch die *Terman* Methode durchgeführt worden. Darüber hinaus verbreitet sind die *Gray-Brown* Methode, sowie die *Leitwertmethode*. Die zugehörigen theoretischen Grundlagen wurden in Kap. 2.2.4 beschrieben. Zur Einordnung der Ergebnisse der *Terman* Methode wurden an einzelnen Proben jeweils auch eine der anderen Methoden durchgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse wird in Kap. 4.3.1 dargestellt und diskutiert.

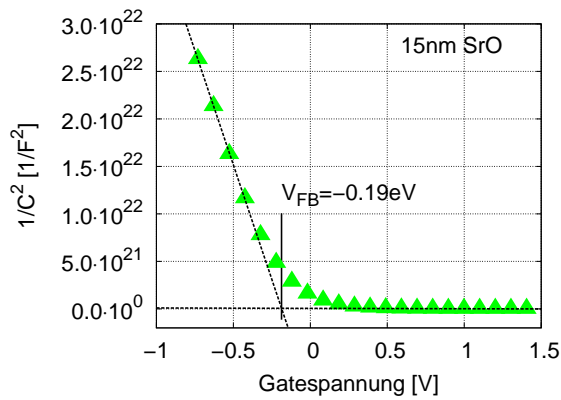
Die Ergebnisse der *Terman* Methode sind in Abb. 4.7 dargestellt. Aufgetragen sind dort die Zustandsdichten an der Grenzfläche an unterschiedlichen Energieniveaus relativ zur Energie des intrinsischen Falls, also zur Mitte der Bandlücke  $E_i$  des Siliziums. In Abb. 4.7a sind zum Vergleich die MOS Dioden der amorphen Filme des  $\text{BaO}$  (BaO-3) und  $\text{SrO}$  (SrO-3), sowie des kristallinen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  (BSO-5) dargestellt. Als charakteristische Größe für die Zustandsdichte am Interface  $D_{it}$  einer MOS Diode wird typischerweise der konstante Bereich in Richtung der kleiner werdenden Differenz von  $E$  und  $E_i$ , also in Richtung der Mitte der Bandlücke des Siliziums, genutzt. Aus dem Graph ergibt sich für das amorphe  $\text{BaO}$  (BaO-3)  $D_{it} = 4.3 \cdot 10^{12}\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ , für das amorphe  $\text{SrO}$  (SrO-3)  $D_{it} = 3.1 \cdot 10^{12}\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$  und für das kristalline  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  (BSO-5)  $D_{it} = 5.8 \cdot 10^{10}\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$  (aus Auswertungen von [25]). Damit ist die Zustandsdichte an der Grenzfläche für den kristallinen Film nahezu 100 mal kleiner als für die amorphen Filme. Dieses Ergebnis war zwar nicht quantitativ aber qualitativ bereits im Vorfeld zu erwarten, denn die Ordnung der Atome im Festkörper des kristallinen Films, insbesondere an der Grenzfläche, ist deutlich höher als bei den amorphen Filmen [6]. Eine bessere Ordnung verringert die Anzahl der Defekte, da weniger ungesättigte Bindungen vorliegen.



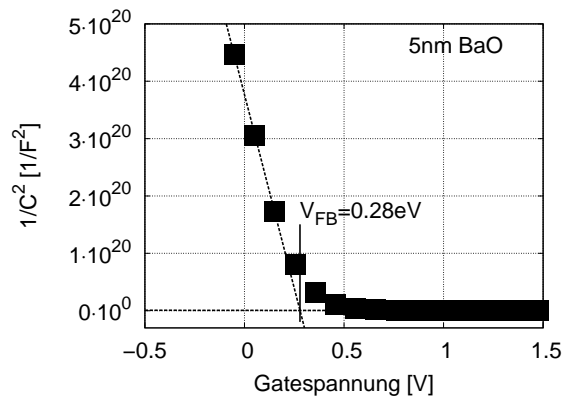
(a) Flachbandspannung der 10nm  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Probe (BSO-1).



(b) Flachbandspannung der 20nm  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Probe (BSO-2).



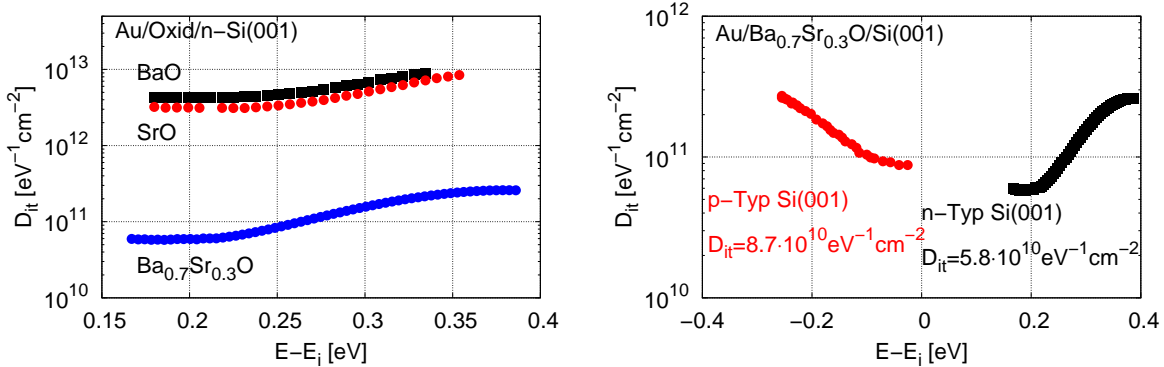
(c) Flachbandspannung der 15nm SrO Probe (SrO-1).



(d) Flachbandspannung der 5nm BaO Probe (BaO-1).

**Abbildung 4.6** – Bestimmung der Flachbandspannungen durch lineare Interpolation des  $1/C^2$  Plots nach [12] (aus Daten von [25]).





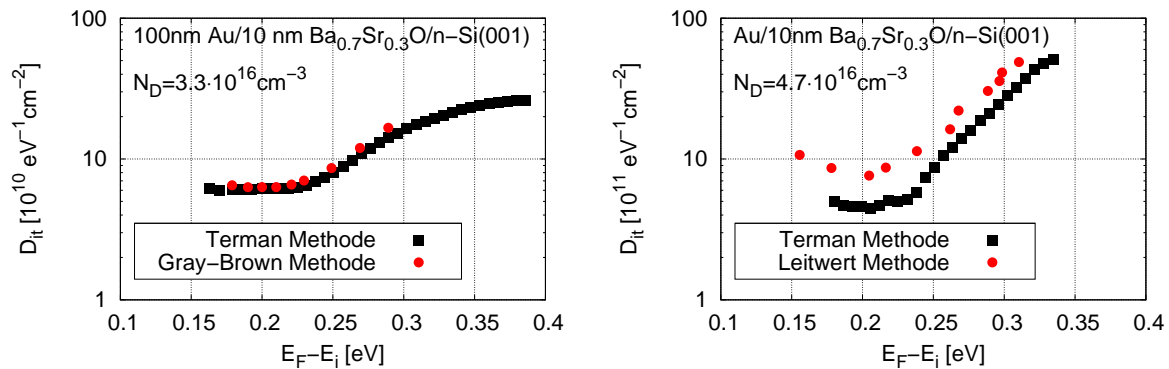
(a) Vergleich der Zustandsdichten von amorphem BaO (BaO-3) und SrO (SrO-3) sowie kristallinem Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O (BSO-5). Die Zustandsdichte des kristallinen Films ist um Größenordnungen kleiner als bei den amorphen Filmen (aus Daten von [25]).

(b) Zustandsdichten von kristallinem Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O auf n- (BSO-5) und p-Typ Si(001) (BSO-6). Die Dichten stimmen im Rahmen des Fehlers dieser Methode gut überein [25].

**Abbildung 4.7** – Bestimmung der Zustandsdichten am Interface nach der *Terman* Methode.

Zum Vergleich der Zustandsdichten von Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O auf n- und p-Typ Silizium sind in der Abb. 4.7b die zugehörigen Plots gegeneinander dargestellt. Die Ergebnisse sind mit  $D_{it,p} = 8.7 \cdot 10^{10} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$  und  $D_{it,n} = 5.8 \cdot 10^{10} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$  [25] für den p- bzw. n-Typ im Rahmen der Messmethode und der Herstellungsprozedur der MOS Dioden in sehr guter Übereinstimmung. Die Art der Substratdotierung spielt also keine Rolle für die Dichte der Fehlstellen an der Grenzfläche.

Zur Einordnung dieser absoluten Zahlen soll auch hier wieder der Vergleich mit Messwerten an MOS Dioden mit anderen (high-k) Oxiden herangezogen werden. Die Zustandsdichten von HfO<sub>2</sub> Proben aus unterschiedlichen Veröffentlichungen variieren sehr stark. Abhängig von Präparationsmethode, SiO<sub>2</sub> Zwischenschichten und Wachstumstemperatur schwanken die Werte von  $D_{it} \approx 10^{10} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$  bis zu  $D_{it} \approx 10^{13} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$  [69, 70]. Gut präparierte SiO<sub>2</sub> MOS Dioden weisen Zustandsdichten von  $D_{it} \approx 10^{10} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$  auf. Bei dem high-k Oxid La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden Werte von  $D_{it} \approx 10^{12} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$  vermessen [71]. Im Vergleich mit den dargestellten Ergebnissen anderer Oxide erweist sich das kristalline Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O als besonders gut. Die Werte liegen teilweise deutlich unter oder mindestens im Bereich der am besten präparierten Grenzflächen vergleichbarer MOS Dioden. Wichtig ist zu erwähnen, dass sehr geringe Zustandsdichten bei den anderen Oxiden vielfach nur durch Nachbehandlung (z.B. Temperung in Schutzgas) und stark optimierte Präparationsmethoden erreicht werden konnten. Einige dieser Optimierungen verschlechterten wiederum andere Eigenschaften der Oxide, wie die Dielektrizitätskonstante. Die in dieser Arbeit vorgestellten Oxide wurden ohne Nachbehandlung hergestellt.



(a) Vergleich zwischen *Terman* und *Gray-Brown* Methode an einer 10nm Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Probe (BSO-7). (b) Vergleich zwischen *Terman* Methode und *Leitwertmethode* an einer anderen 10nm Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Probe (BSO-8).

**Abbildung 4.8** – Vergleich der *Terman* sowohl mit der *Gray-Brown* als auch mit der *Leitwertmethode* zur Bestimmung der Zustandsdichte am Interface [25].

### 4.3.1 Vergleich unterschiedlicher Methoden zur Bestimmung der Zustandsdichten am Interface

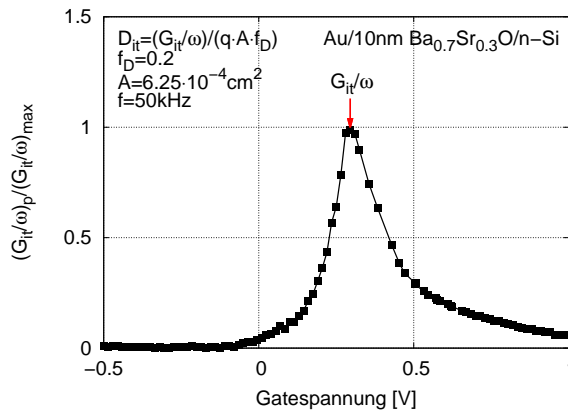
Neben der *Terman* Methode zur Bestimmung der Zustandsdichten am Interface haben sich zwei weitere Bestimmungsmethoden etabliert. Das ist zum einen die *Leitwertmethode*, bei der die Zustandsdichte aus der Leitwert-Spannungs-Kurve (G-V) bestimmt wird, zum anderen die *Gray-Brown* Methode, mit der Zustandsdichten aus C-V Kurven berechnet werden, die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden. Beide wurden bereits in Kap. 2.2.4 im Detail beschrieben.

Eine wesentliche Frage, die sich stellt, wenn mehrere Bestimmungsmethoden zur Verfügung stehen, ist die nach der Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Aus diesem Grund wurden für die Bestimmung der Zustandsdichten an der Grenzfläche an einigen wenigen Proben gleichzeitig unterschiedliche Methoden angewendet und verglichen.

Abb. 4.8 stellt jeweils die Ergebnisse aus zwei unterschiedlichen Methoden gegeneinander dar. Abb. 4.8a zeigt den Vergleich der *Terman* und der *Gray-Brown* Methode. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen sehr gut überein. Es sind praktisch keine Abweichungen zu erkennen.

Der Vergleich der *Leitwertmethode* mit der *Terman* Methode in Abb. 4.8b liefert eine etwas schlechtere Übereinstimmung. Aus der *Leitwertmethode* ergeben sich bis zu doppelt so hohe Dichten. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Werte dennoch ausreichend gut überein. In Abb. 4.9 ist ein Leitwertpeak zu sehen, der für die Ermittlung der Zustandsdichten verwendet wird. Der Maximalwert in der  $G_{it}/\omega(V_G)$  Kurve (roter Pfeil) bestimmt die Dichte der Defekte am Interface über die Formel:  $D_{it} = \frac{(G_{it}/\omega)_{max}}{q \cdot A \cdot f_D}$  mit der Fläche der Diode  $A$ , der Elementarladung  $q$  und einem Faktor  $f_D$ , der sich aus der Breite der Kurve  $G_{it}/\omega$  gegen das Oberflächenpotential bestimmen lässt und hier  $f_D = 0.26$  [25] beträgt. Die verwendete Frequenz von 50kHz entspricht einer Energie von  $\sim 0.2\text{eV}$

unter der Leitungsbandkante des Siliziums.



**Abbildung 4.9** – Leitwertpeak zur Bestimmung der Zustandsdichte nach der *Leitwertmethode* [25].

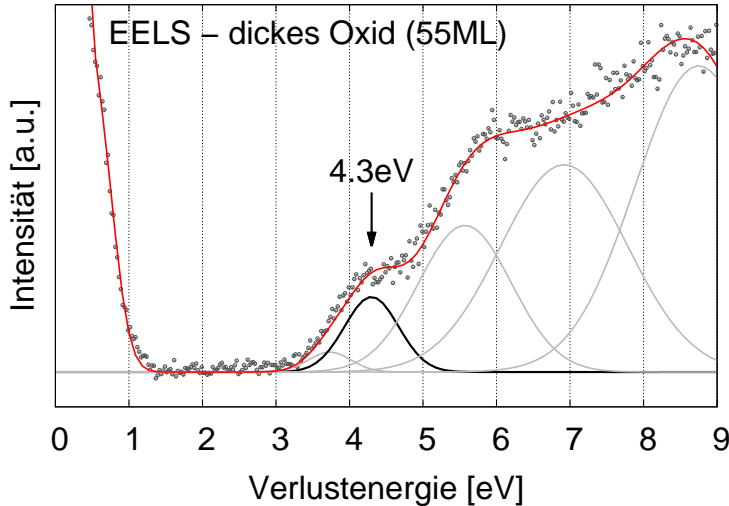
Der Vergleich der unterschiedlichen Zustandsdichten zeigt, dass alle drei ähnliche Ergebnisse liefern. Die *Terman* Methode erweist sich demnach als geeignet. Wären die Abweichungen zu groß, müssten die Zustandsdichten aus dem vorherigen Kapitel angezweifelt werden.

## 4.4 Bandoffsets

Bei einem System aus Isolator und Halbleiter, die in direktem Kontakt zueinander stehen, wie es an der Grenzfläche Si(001)/(Ba,Sr)O in den hier untersuchten MOS Dioden der Fall ist, spielen die Bandoffsets an diesem Übergang eine wichtige Rolle. Leckströme durch den Isolator sind mit ihrer Hilfe, unter Vernachlässigung von defektinduzierten oder dickenabhängigen quantenmechanischen Effekten, abschätzbar. Dazu werden die Valenz- und Leitungsbandoffsets untersucht. Gemeint sind damit jeweils die energetischen Abstände von Leitungs- zu Leitungsbandkante und von Valenz- zu Valenzbandkante im Kontaktbereich der beiden Materialien. Ist einer oder sind sogar beide Offsets zu klein, können die Elektronen bzw. Löcher durch thermische Anregung diese kleinen Barrieren durch Schottky Emission [20] überwinden (siehe auch Kap. 2.2.3 auf Seite 19), was bei angelegter äußerer Spannung zu hohen Leckströmen führen kann. Als technologisch relevanter Wert, bei dem die Leckströme noch in einem akzeptablen Bereich liegen, wird in der Literatur ein minimaler Bandoffset von 1eV gefordert [5].

Einige Materialkombinationen können durch Betrachtung der Bandlücken der beiden Materialien schon im Vorfeld ausgeschlossen werden. Ist der Unterschied  $\Delta E_G$  kleiner als 2eV, ist es ganz offensichtlich nicht möglich Offsets größer 1eV an beiden Bandkanten zu erreichen. Damit ist eine erste nötige, aber lange nicht hinreichende Bedingung zunächst zu erfüllen. Für die Materialkombinationen SrO ( $E_G = 6.3\text{eV}$ ), BaO ( $E_G = 4.2\text{eV}$ )[6] und Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O ( $E_G = 4.3\text{eV}$ ) auf Si ( $E_G = 1.1\text{eV}$ ) sind diese Bedingung erfüllt, da die Differenzen in allen drei Fällen  $>2\text{eV}$  sind. Da sich die Energieunterschiede an der Grenzfläche durch zusätzliche Ladungen meistens so einstellen, dass die Offsets nicht

symmetrisch sind, ist eine genaue Bestimmung der Bandoffsets unabdingbar.



**Abbildung 4.10** – Bestimmung der Bandlücke einer 55ML dicken  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Schicht aus einem EELS Spektrum.

Die Vermessung der Bandoffsets in dieser Arbeit ist mit der *Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)* und der *Energieverlustspektroskopie von Elektronen (EELS)* nach einer Methode von Waldrop *et al.* [72] durchgeführt worden. Bei dieser Methode werden drei unterschiedliche Wachstumsstadien der Materialkombination untersucht und die Energiepositionen kernnaher (core level) Elektronen und der Valenzbandkante in den unterschiedlichen Stadien mit dem XPS vermessen und verglichen. Als weitere Größe ist die Bandlücke des Oxids nötig, die mit dem EELS bestimmt werden kann. In Abb. 4.10 ist die Vermessung der Bandlücke des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  mit  $E_G = 4.3\text{eV}$  dargestellt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [6].

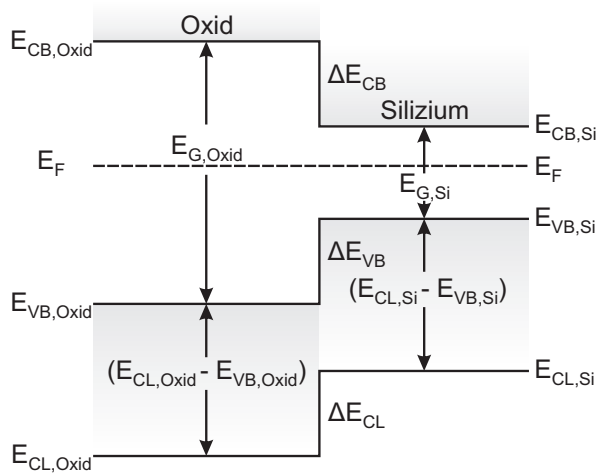
Zur Bestimmung der Energieunterschiede mit dem XPS wurde zunächst der Energieunterschied zwischen dem kernnahen Si2p Peak  $E_{CL,Si}$  und der Valenzbandkante  $E_{VB,Si}$  auf der reinen Si(001) Oberfläche vermessen. Als nächstes wurde ein ca. 3ML dünnes Oxid aufgewachsen, so dass durch Röntgenstrahlung angeregte Elektronen der Grenzfläche noch in ausreichend hoher Menge in den Analysator gelangen konnten. Hier wurde der Energieabstand  $\Delta E_{CL}$  der Peaks der kernnahen Elektronen O1s und Si2p vermessen. Als letzter Schritt wurde eine dicke Oxidschicht aufgedampft, bei der der Einfluss vom Interface vernachlässigbar ist, und hier der Abstand von O1s Peak  $E_{CL,Oxid}$  und der Valenzbandkante  $E_{VB,Oxid}$  bestimmt. Alternativ zum O1s bzw. Si2p Zustand kann auch die Energie jedes anderen beliebigen kernnahen Zustandes  $E_{CL}$ , der in dem jeweiligen Material vorkommt, wie z.B. Ba3d, Sr3p oder Si2s, verwendet werden.

Mit den so bestimmten Werten und der Kenntnis über die Bandlücken  $E_G$  der beiden Materialien lassen sich sowohl Valenz-  $\Delta E_{VB}$  als auch Leitungsbandoffset  $\Delta E_{CB}$  über folgende einfache Zusammenhänge bestimmen:

$$\Delta E_{VB} = (E_{CL,Si} - E_{VB,Si}) - (E_{CL,Oxid} - E_{VB,Oxid} - \Delta E_{CL}) \quad (4.3)$$

$$\Delta E_{CB} = E_{G,Oxid} - \Delta E_{VB} \quad \text{nach [72]}. \quad (4.4)$$

In Abb. 4.11 ist zu erkennen, wie die energetischen Zusammenhänge der Gleichungen (4.3) und (4.4) zur Bestimmung der Bandoffsets entstehen.



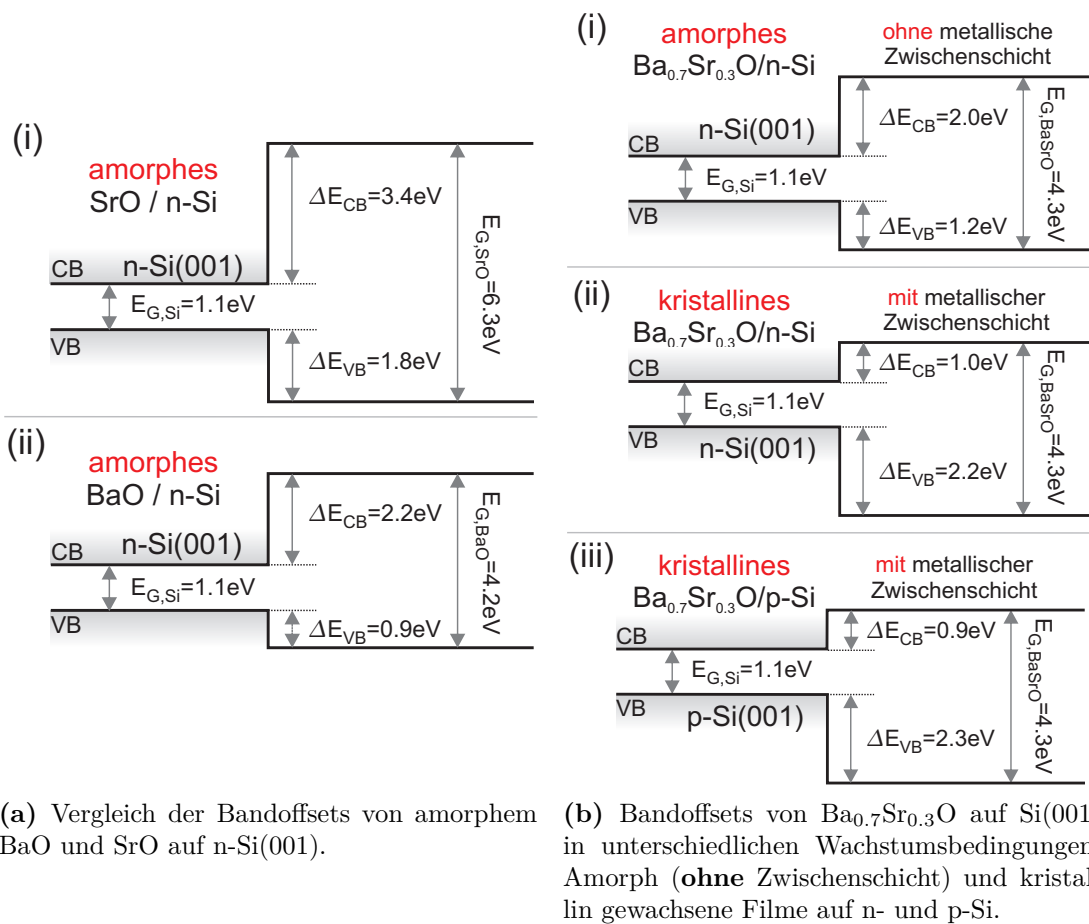
**Abbildung 4.11** – Darstellung der energetischen Verhältnisse an der Grenzfläche Oxid/Si zur Bestimmung der Bandoffsets aus XPS Messungen nach Waldrop *et al.* [72]

Bereits in [6] wurde gezeigt, dass kristallines  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$  auf n-Si(001) einen ausreichend hohen Bandoffset hat. Es wurde ein Valenzbandoffset  $E_{VB} = 2.2\text{eV}$  und ein Leitungsbandoffset  $E_{VB} = 1.0\text{eV}$  bestimmt. Vom Autor dieser Arbeit wurde im Rahmen seiner Diplomarbeit in 2006 ein vergleichbares Ergebnis  $E_V = 1.9\text{eV}$  und  $E_{VB} = 1.3\text{eV}$  vermessen [73]. Innerhalb der Fehlertoleranz dieses Bestimmungsverfahrens von  $\pm 0.2\text{eV}$ , sind die Werte in guter Übereinstimmung. Damit erfüllen die Werte die Forderung  $E_{VB,CB} > 1\text{eV}$ .

Wie sich der Bandoffset an einer Grenzfläche einstellt, hängt ganz entscheidend von den dort vorliegenden elektronischen Bedingungen ab. Defekte mit zusätzlichen oder fehlenden Ladungen würden zu Verschiebungen der Offsets führen. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die Bandoffsets von BaO, SrO und nicht kristallinem  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$  untersucht. Bei dem nicht kristallinen  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$  beginnt das Wachstum direkt mit dem Oxid auf dem Si, ohne zunächst eine Zwischenlage reines Ba oder Sr aufzuwachsen. Daher war schon im Vorfeld davon auszugehen, dass sich die Bandoffset Verhältnisse entscheidend ändern werden gegenüber den Ergebnissen der kristallinen  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$  Filme auf Si(001) mit der metallischen 1ML Zwischenschicht.

Abb. 4.12 stellt die Ergebnisse zur Bestimmung der Bandoffsets dar. Im linken Teil sind die Bandoffsets des amorphen BaO und SrO zu sehen. Es fällt auf, dass in beiden Fällen der Offset des Leitungsbandes deutlich größer ist als der des Valenzbandes. Bei BaO liegt der Valenzbandoffset mit  $E_{VB} = 0.9\text{eV}$  knapp unterhalb des geforderten Wertes von  $E_{VB} > 1.0\text{eV}$ . Das ist eine mögliche Ursache für den verhältnismäßig hohen Leckstrom gegenüber den anderen Oxiden, wie er in Kap. 4.1 gezeigt wurde.

In Abb. 4.12b sind die Offsets vom  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$  für unterschiedliche Wachstumssituationen dargestellt. Zum einen werden die Offsets des amorphen und kristallinen  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$  auf n-Si(001) verglichen, zum anderen der Unterschied bei Wachstum auf p- anstatt auf n-Si. Interessanterweise kehrt sich die Situation der Bandoffsets beim Wechsel von kristallinem zu amorphem Oxid um. Der zuvor recht hohe Valenzbandoffset von  $E_{VB,kr.} = 2.2\text{eV}$  verringert sich um  $1\text{eV}$  zu  $E_{VB,am.} = 1.2\text{eV}$ , woraus folgt, dass sich der Leitungsbandoffset



**Abbildung 4.12** – Durch XPS bestimmte Bandoffsets von drei Oxiden mit unterschiedlichen Wachstumsbedingungen nach einer Methode von Waldrop *et.al.* [72].

von  $E_{CB,kr.} = 1.0\text{eV}$  um den selben Betrag auf  $E_{CB,kr.} = 2.0\text{eV}$  vergrößert. Im Vergleich dazu ist beim Wechsel von n- zu p-Si im Rahmen des Fehlers dieser Bestimmungsmethode von  $\approx 0.2\text{eV}$  überhaupt keine Veränderung zu erkennen.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem amorphen und dem kristallinen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Film liegt in der metallischen Zwischenschicht, die das kristalline Wachstum erst ermöglicht, sowie in der deutlich geordneteren Struktur, nicht nur im Volumen des gesamten Oxids, sondern vor allem am Interface. Die Unordnung an der Grenzfläche des amorphen Films scheint eine Situation zu erzeugen, die eine deutlich erhöhte Anzahl an Oberflächenzuständen am Interface hervorruft. In der Folge entsteht eine deutlich messbare Verschiebung der Bandoffsets. Hervorzuheben ist zudem, dass es Parallelen zwischen dem amorphen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  und dem amorphen BaO und SrO gibt. In allen drei Fällen stellen sich die Offsets so ein, dass sie beim Valenzband am geringsten sind.

Ein Vergleich mit Kap. 4.3, in dem die Messungen der Grenzflächenzustandsdichten vorgestellt wurden, unterstützt das Argument der Verschiebung des Bandoffsets durch Ladungen an der Grenzfläche. In Abb. 4.7a sind die Zustandsdichten für die drei betrachteten Oxide dargestellt. Das amorphe BaO und SrO weisen eine etwa 100-fach größere Dichte an Defekten auf als das kristalline  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ . Diese Tatsache scheint offensichtlich zu der Verschiebung der Bandoffsets zu führen.

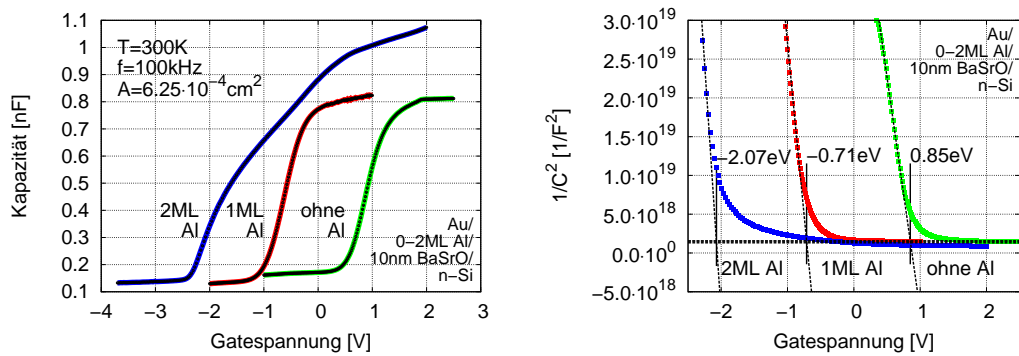
Die beim n- und p-Typ Si übereinstimmenden Bandoffsets lassen sich durch die Bindung zwischen Oxid und Halbleiter erklären. Trotz der stark unterschiedlichen Lagen der Fermi-niveaus wird die Lage durch die Leitungs- und Valenzbänder zueinander bestimmt. Sie sind quasi gepinnt. Ein Grund dafür könnten die geringen Fehlstellen an der Grenzfläche sein. Sie verhindern ein Pinnen des Fermi-niveaus, wodurch andere Bindungseigenschaften der beiden Materialien bei der Anordnung der Bänder zueinander dominant werden.

Interessant ist hier wieder ein Vergleich mit den Bandoffsets von  $\text{HfO}_2$  auf Si. In [74] wurde ein Leitungsbandoffset von  $\text{HfO}_2$  auf Si von  $1.13\text{eV}$  vermessen.  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  besitzt zwar einen Offset, der etwa  $0.1\text{-}0.2\text{eV}$  niedriger liegt, aber auch  $\text{HfO}_2$  liegt ziemlich dicht an dem Grenzwert von  $1.0\text{eV}$  und findet dennoch Einsatz in der MOS Technologie. Daher ist davon auszugehen, dass auch  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  einen ausreichend hohen Bandoffset hat. Diese Aussage wird außerdem durch die Ergebnisse aus Kap. 4.1 unterstützt, da die Leckströme im Vergleich zum  $\text{HfO}_2$  niedrig sind. Wären die Bandoffsets nicht ausreichend hoch, wären die Leckströme deutlich oberhalb der Ströme, die bei vergleichbaren  $\text{HfO}_2$  Proben vermessen wurden.

## 4.5 Einfluss der Al Zwischenschicht auf elektrische Eigenschaften

Bei der Herstellung der MOS Dioden wurde bei einem Großteil der zuletzt präparierten Proben zwischen der Isolatorschicht und der Au Gateelektrode eine dünne Schicht Al aufgedampft. Die Grundidee, die dabei verfolgt wird, ist die Haftung zwischen dem  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  und dem Au zu verbessern. Vor dem Einsatz der Al Zwischenschicht kam es öfter zu Instabilitäten der MOS Schicht und zum Aufreißen des Au Films, wie es bereits in Kap. 3.3.3 beschrieben wurde. Das Auftreten dieses Phänomens wurde durch den Einsatz von Al deutlich verringert. Eine mögliche Ursache für die Instabilitäten sind





(a) C-V Plot der originalen und der verschobenen Kurven [25]. (b) Bestimmung der Flachbandspannungen durch  $1/C^2$ - $V_G$  Plot und linearer Extrapolation (aus Daten von [25]).

**Abbildung 4.13** – Verschiebung der C-V Kurven in Abhängigkeit von der Dicke der Al Zwischenschicht einer Au/Al/Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O/n-Si MOS Diode.

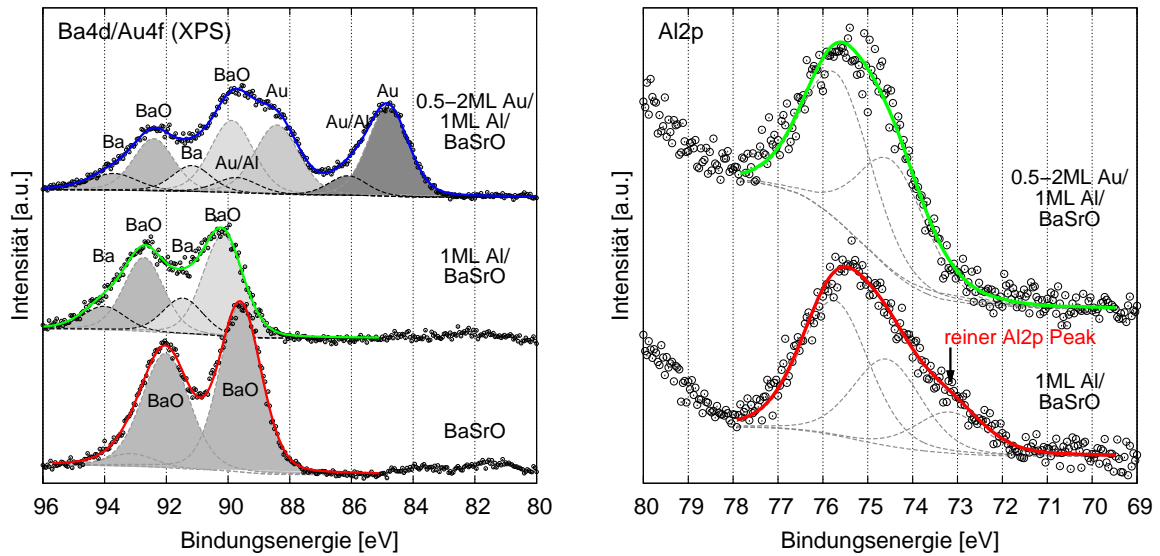
die unterschiedlichen Oberflächenenergien der beiden Materialien, durch die ein Haftung des Au auf dem Oxid kaum möglich ist. Das Al soll als Haftvermittler dienen, auf der Isolatorseite reduzierend wirken und damit eine Bindung mit dem Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O eingehen. Weiterhin ist bekannt, dass Al eine Legierung mit Au eingeht, wodurch eine chemische Bindung mit der Metallseite gegeben wäre [58, 75].

Die Praxis zeigt, dass die Al Zwischenschicht tatsächlich die Haftung verbessert, da durch die Verwendung die Ausbeute an Proben, die über eine längere Zeit (einige Tage bis Wochen) stabil waren, deutlich gesteigert werden konnte. Ein regelrechtes Abblättern der Metallisierung, wie es vor der Einführung der Al Zwischenschicht teilweise beobachtet wurde, fand gar nicht mehr statt. Als stabilste Konfiguration hat sich eine Al Dicke von 1ML herausgestellt.

Die Verwendung des Al hat nicht nur Einfluss auf die Haftung, sondern bildet sich auch in den elektrischen Messungen ab. Die C-V Kurven von Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Proben auf n-Si(001) verschieben sich auf der Spannungsachse in negative Richtung. Dieser Effekt ist abhängig von der Dicke der Al Schicht. In Abb. 4.13a ist zu sehen, wie sich die C-V Kurve mit dicker werdender Al Schicht immer weiter in Richtung negativer Spannung verschiebt. Bei 2ML ist außerdem zu erkennen, wie sich die Form der C-V Kurve in Akkumulation verändert. Ohne genau beurteilen zu können, was mit der Kurvenform bzw. der MOS Schicht passiert ist, unterstützt dies die Beobachtung, dass Al Schichtdicken größer 1ML zu weniger stabilen MOS Dioden führen.

Aus dem Plot des Quadrates der inversen Kapazität gegen die Gatespannung ( $1/C^2$ - $V_G$ ) wurde durch lineare Extrapolation in Abb. 4.13b die Flachbandspannung bestimmt, wie es bereits in Kap. 4.2.2 an anderen Proben beschrieben und durchgeführt wurde. Hieraus wurden für die Diode ohne Al, mit 1ML Al und mit 2ML Al die Werte  $V_{FB} = 0.85\text{eV}$ ,  $-0,71\text{eV}$  und  $-2.07\text{eV}$  bestimmt. Damit ergibt sich durch die erste Monolage Al eine Verschiebung von  $1.56\text{eV}$  und weitere  $1.36\text{eV}$  durch die zweite. Diese Verschiebungen sind





(a) Ba4d/Au4f Spektren: Deutliche Schultern an den Ba4d und Au4f Peaks deuten auf Bindungen zwischen den Filmen hin. Das  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  wird durch das Al reduziert. Au legiert mit dem Al.

(b) Al2p Spektren: Neben dem reinen Al Peak entstehen Nebenpeaks, die auf eine Verbindung des Al mit dem Au und dem  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  hindeuten.

**Abbildung 4.14** – XPS Spektren einer Au/1ML Al/BaSrO Probe zur Verdeutlichung der Haftwirkung zwischen Au und  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  durch eine 1ML Al Zwischenschicht. Sowohl das Au als auch das Oxid gehen eine Verbindung mit dem Al ein.

auf den ersten Blick unerwartet hoch und machen deutlich, wie empfindlich die Position der Flachbandspannung selbst auf eine sehr dünne Zwischenschicht geeigneten Materials reagiert.

Zum genaueren Verständnis der Phänomene, die durch das Einbringen der Al Zwischenschicht zu beobachten sind, wurden XPS Messungen durchgeführt. Dazu wurden Spektren jeweils auf einer dicken 15ML  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Schicht (Effekte vom Si/  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Interface können ausgeschlossen werden), auf einer dünnen 1ML Al Schicht auf dem  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  und anschließend auf einer dünnen 0.5-2ML Au Schicht auf dem Al aufgenommen. Die Dicke der Goldschicht auf der Probe lässt sich leider nicht genauer bestimmen. Der Grund dafür ist der ungekühlte 10Mhz Quarz, der für die Dickenmessung verwendet wurde. Der Au Verdampfer wird bei sehr hoher Leistung (50-70W) betrieben. Beim Öffnen des Shutters bekommt der Quarz eine große Menge Strahlungsenergie ab. Dadurch wird die Messung für etwa 30 Sekunden verfälscht, bis sich der Quarz auf die neue Temperatur eingestellt hat. Die Probe wird in dieser Zeit aber schon bedampft. Eine Messung im unteren ML Bereich ist daher nur mit entsprechender Ungenauigkeit möglich.

Die einzelnen Spektren der Wachstumsserie stammen jeweils von der selben Probe, auf die schrittweise die verschiedenen Materialien aufgewachsen wurden. In Abb. 4.14 sind die Spektren des Al2p und des Au4f, der teilweise mit dem Ba4d überlagert ist, in ihren

unterschiedlichen Wachstumsstadien dargestellt.

In Abb. 4.14a sind im untersten Spektrum die typischen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Peaks bei 89.6 und 92.0eV zu sehen. Nach Aufbringen der Al Zwischenschicht in der Mitte des Bildes verschieben sich die Peaks um 0.6 bis 0.7eV zu 90.2 und 92.7eV. Der Einfluss des Al auf der Oberfläche scheint so langreichweitig zu sein, dass die Ba4d Elektronen des BaO in ihrer Energie verschoben werden. Darüber hinaus bilden sich Nebenpeaks, die bei 1.3eV höheren Bindungsenergien zu finden sind. Sie sind reinem Ba zuzuordnen. Das Al hat demnach eine reduzierende Wirkung auf das  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ .

Nach dem Aufbringen der Au Schicht im oberen Teil der Abbildung verschieben die BaO/Ba Strukturen wieder zurück zur Ausgangsposition. Der Einfluss des Al auf die BaO Elektronen scheint sich durch die Bindung des Al mit dem Au zu neutralisieren. Aufgrund der dünnen Au Schicht verringert sich die Intensität der Ba/BaO Peaks. Neben den intensiven Au4f Peaks bei 84.8eV und 88.4eV entwickeln sich zusätzliche Nebenpeaks mit 1.3eV größerer Bindungsenergie, die einer Legierung aus Au und Al zugeordnet werden können.

Nach Aufbringen der Al Zwischenschicht ist in dem Al2p Spektrum im unteren Teil von Abb. 4.14b zu erkennen, wie sich neben dem reinen Al Peak bei 73.2eV zwei weitere Peaks bei 74.6 und 75.7eV entwickelt haben. Diese entsprechen zwei Oxidphasen des Al. Nach Aufbringen der Au Schicht im oberen Teil von Abb. 4.14b verschwindet der reine Al Peak nahezu vollständig. Die zugehörige Intensität verteilt sich auf die anderen beiden Peaks. Dies ist ein weiterer Hinweis für die Verbindung zwischen Au und Al. Die beiden verbleibenden Peaks stellen eine Mischung aus Al Oxid und Al/Au dar, deren Intensitätsverhältnisse aufgrund der zu kleinen Auflösung nicht getrennt dargestellt werden können.

Die Ergebnisse aus den XPS Spektren unterstützen die Beobachtung, dass die Haftung durch die Al Zwischenschicht verbessert wird. Das Al bildet ein verbindendes Element zwischen dem Au und dem Oxid, indem es mit beiden Seiten eine Bindung eingeht.

Die XPS Spektren haben gezeigt, dass sich eine Al-Oxid Zwischenschicht gebildet hat. Dies ist auch die Erklärung für die Verschiebung der Flachbandspannung. Das Oxid bildet eine Dipolschicht, durch die eine Verschiebung der Flachbandspannung hervorgerufen wird. An  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  Systemen wurde dieser Effekt durch Einbringen von Zwischenschichten mit Dipolwirkung ebenso beobachtet und durch theoretische Berechnungen bestätigt [76, 77, 78].

## 4.6 Zusammenfassung zur elektrischen Charakterisierung

Die Ergebnisse aus diesem Kapitel sind sehr vielversprechend in Hinblick auf die Verwendbarkeit von BaO, SrO und vor allem  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  als alternatives Gateoxid in der MOS Technologie. Es konnten auch an wenigen nm dicken Schichten hohe Dielektrizitätskonstanten von  $\epsilon_{r,\text{BaO}} = 24.1(34)$ ,  $\epsilon_{r,\text{SrO}} = 12.8(14.5)$ , und  $\epsilon_{r,\text{BaSrO}} = 28.9(28)$  nachgewiesen werden. Diese Werte liegen bei BaO und SrO zwar geringfügig unter den Werten für Volumenmaterial (in Klammern [1, 2, 3]), beim  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  liegt der Wert aber sogar etwas oberhalb des gemittelten Werts (70:30) der anderen beiden Oxide.

Die auf den ersten Blick hohen Leckströme erweisen sich im Vergleich zum  $\text{SiO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  als ausreichend niedrig. Sie sind teilweise um mehrere Größenordnungen kleiner. Die gemessenen Ströme sind darüber hinaus nicht die niedrigsten, die von den Oxiden zu erwarten sind. Von besser präparierten Proben sollten sich deutlich kleinere Werte, als die hier vermessenen, beobachten lassen, wie es neben den starken Variationen auf unterschiedlichen Pads einer Probe viele weitere Ergebnisse aus diesem Kapitel deutlich machen. So sind z.B. die Bandoffsets von Leitungs- und Valanzband zwischen dem Oxid und dem Siliziumsubstrat im Bereich von 1eV oder deutlich höher, was als eine technologische Grenze für niedrige Leckströme gilt [5]. Außerdem zeigen die qualitativen und quantitativen Ergebnisse aus den C-V Messungen, dass die Proben geringe Defektdichten haben. Dies gilt sowohl für unladbare und bewegliche wie für feste Defekte am Interface. Insbesondere das  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  zeigt hier ausgesprochen gute Werte mit Grenzflächenzustandsdichten, die für einzelne Proben bis runter auf  $D_{it,n} = 5.8 \cdot 10^{10} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$  nochmal um knapp zwei Größenordnungen kleiner sind als beim Ba- und Sr-Oxid. Das wurde durch Auswertungen der C-V Kurven mit der *Terman-*, *Gray-Brown-* und *Leitwertmethode* nachgewiesen. Eine geringe Anzahl an Defekten ist die Grundlage für kleine Leckströme, da die Elektronen nicht über die elektronischen Zustände der Defekte durch das Oxid tunneln können.

Weitere Messungen haben ergeben, dass keine wirklich relevanten Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Oxide auf n- oder p-Typ Silizium zu erkennen sind. Lediglich die Flachbandspannungen sind unterschiedlich. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass sie sich durch Einbringen von ultradünnen Al Zwischenschichten zwischen dem Oxid und dem Au Gate dickenabhängig um bis zu 3eV verschieben lassen. Diese Tatsache ließe sich trotz unterschiedlicher Flachbandspannungen von Dioden auf n- und p-Typ ausnutzen, um MOS Transistor Chips zu realisieren, bei denen gleichzeitig pnp und npn MOSFETs Verwendung finden.

Zusammenfassend ist aus Sicht der elektrischen Charakterisierung ein hohes Potential für die Nutzung von BaO, SrO und vor allem  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  als high-k Oxid in der MOS Technologie vorhanden.



## 5 Temperaturstabilität der metastabilen $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ Filme

Die Temperaturstabilität eines alternativen Gateoxids spielt für die Verwendung in der CMOS Technologie eine bedeutende Rolle. Bei der industriellen Herstellung müssen die Oxidfilme kurze Temperaturerhöhungen bis zu  $1000^\circ\text{C}$  für ca. 5s überstehen [5], ohne sich dabei chemisch oder strukturell zu verändern oder zumindest, ohne eine negative Beeinflussung ihrer elektrischen Eigenschaften zu erfahren.

Die Effekte, die sich dabei an der Grenzfläche zwischen Oxid und Halbleiter abspielen, sind besonders relevant. Eine chemische Reaktion zwischen Substrat und aufgedampftem Film kann zu zusätzlichen Ladungen an der Grenzfläche führen, die wiederum die Bandoffsets zwischen Halbleiter und Isolator beeinflussen können und damit die elektrischen Eigenschaften verschieben, wie es bereits in Kap. 4.4 diskutiert wurde. Solche chemischen Veränderungen können z.B. durch die Bildung von Siliziumdioxid oder Silizid an der Grenzfläche hervorgerufen werden. Durch deren Einfluss wird die Dielektrizitätskonstante des Oxids durch Serienschaltung von zwei Kondensatoren ebenfalls nach unten korrigiert. Beispiele von High-k Oxiden aus der Literatur, für die dies zutrifft, ist die Bildung von  $\text{SiO}_2$  Zwischenschichten beim Wachstum von Hafniumoxid Filmen im ALD Prozess mit anschließendem Heizen auf  $700^\circ\text{C}$  [79], von  $\text{ZrO}_2$ , gewachsen bei  $300^\circ\text{C}$  [80], oder von Lanthanid- und Yttrium-basierten Oxiden, gewachsen bei  $350\text{-}750^\circ\text{C}$  [81]. Die Dicken der Zwischenschichten lassen sich durch den Sauerstoffdruck und die Temperatur während des Heizens beeinflussen. Die Bildung der  $\text{SiO}_2$  Schicht durch das Heizen entsteht dabei in den meisten Fällen nicht durch den Sauerstoff aus dem Oxidfilm, sondern durch Diffusion des Sauerstoffs aus dem Restgas in der Vakuumkammer zur Grenzfläche [82]. Bei Verwendung von geringerem Sauerstoffdruck während des Heizens lässt sich beim  $\text{ZrO}_2$  z.B. auch Silizid als Zwischenschicht wachsen [80]. Beim Wachstum von Barium auf Silizium findet bei RT noch keine Bildung einer Silizid Zwischenschicht statt, wird aber nach Heizen auf  $280^\circ\text{C}$  eindeutig nachweisbar [83].

Für  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  ist aus der Arbeit von Zachariae *et.al.* [6] bekannt, dass beim Wachstum bei Raumtemperatur auf Si(001) keine Bildung einer  $\text{SiO}_2$  oder Silizid Zwischenschicht stattfindet. Untersuchungen zur Temperaturstabilität gibt es zu diesem Material allerdings bisher nicht. Ein vergleichbares Beispiel aus der Literatur sind die Ergebnisse von Kazzi *et.al.* über das Wachstum von Strontiumsilikat [84]. Hier wird ein sehr ähnliches Filmwachstum wie beim  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  verwendet. Durch Aufdampfen von Strontium in einer Sauerstoffatmosphäre auf ein Silizium Substrat bei RT entsteht ein SrO Film. Durch Erhöhung der Substrattemperatur auf  $500^\circ\text{C}$  entsteht beim Wachstum auf einer weiteren Probe ein Silikatfilm ( $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ) [84]. Die Ergebnisse der Arbeit von Kazzi *et.al.* geben einen ersten Hinweis darauf, dass durch eine Temperaturbehandlung der  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filme auf Si ebenfalls eine Umwandlung in ein Silikat stattfinden könnte.

Um die Temperaturstabilität von kristallinen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filmen zu überprüfen, wurden Proben unterschiedlicher Dicke Temperaturbehandlungen unterzogen. Die Oberflächen wurden anschließend auf chemische, strukturelle und elektrische Veränderungen mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), der Profilanalyse von gebeugten Elektronen niedriger Energie (SPA-LEED) und der Elektronenverlustspektroskopie (EELS) untersucht.

Ein Großteil der Ergebnisse, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, wurden bereits unter Mitarbeit des Autors dieser Arbeit in [85] veröffentlicht.

### 5.1 Versuchsanordnung

Zur Untersuchung der Temperaturstabilität wurden  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filme unterschiedlicher Dicke auf unstrukturierten Si(001) Proben präpariert. Die kristallinen Isolatorschichten wurden bei RT mit einer 1.2ML dünnen metallischen Sr Zwischenschicht aufgewachsen. Die Zwischenschicht wurde bei einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  aufgedampft, wie es bereits in Kap. 3.2 beschrieben wurde. Die Dicke der  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Schicht wurde bei den dünnen Filmen mit 2-3ML so gewählt, dass in den XPS Spektren noch die Temperatureinflüsse am Interface zu beobachten sind. Bei den dicken Filmen (55ML) wurde die Dicke so gewählt, dass sie deutlich größer als die freie Weglänge der Photoelektronen in der Oxidschicht ist (ca. 10ML [86, 87, 88]). Dadurch sind Einflüsse vom Interface bei der XPS Messung, zumindest für Temperaturbereiche jenseits der Desorption der Isolatorschicht, auszuschließen.

Die kristalline und chemische Qualität, sowie die Größe der Bandlücke der  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Ausgangsschicht, wurden zunächst mit SPA-LEED, XPS und EELS überprüft. Die Proben wurden danach für 5min. auf eine bestimmte Temperatur geheizt und anschließend ohne weiteres Heizen mit den oben genannten Methoden untersucht. Die Temperatur der mittels Stromdurchgang resistiv geheizten Probe wurde mit einem IR-Pyrometer überprüft. Die Emissivität wurde entsprechend der gewünschten Probenoberflächentemperatur in jedem Schritt nachjustiert. Zugrunde lag hier eine Kurve für Emissivitäten für Si, die für unser System aufgrund der geringen Oxidschichtdicke im Vergleich zur Wellenlänge der IR Strahlung ( $1.3\mu\text{m}$ ) die richtigen Werte liefert [89]. Das Heizen und die nachfolgenden Untersuchungen der Oberfläche wurden in 20 bzw.  $50^\circ\text{C}$  Temperaturschritten mehrfach bis zu einer Maximaltemperatur wiederholt. Jeder einzelne dieser Temperaturschritte dauerte dabei inklusive der zugehörigen XPS, EELS und/oder SPA-LEED Messungen etwa zwei Stunden. Aufgrund dieser langen Messdauer wurden an einer Probe nie alle drei Methoden durchgeführt, sondern neben XPS nur EELS oder SPA-LEED. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Messungen detailliert dargestellt und diskutiert.

### 5.2 Chemische Veränderungen

Die chemischen Veränderungen auf der Probenoberfläche der  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filme nach den einzelnen Temperaturschritten wurden mit dem XPS untersucht. Es wurden die Spektren

innerer Elektronen der Metalle (Ba3d, Ba4d, Sr3d, Sr3p) und des Sauerstoffs (O1s) im Isolator sowie des Silizium Substrats (Si2p) jeweils mit einer Passenergie des Analysators von 50eV und einer Photonenenergie der Mg Anode von 1253.6eV aufgenommen. Zur genauen Bestimmung von Position, Intensität und Halbwertsbreite der einzelnen Peaks wurden die Spektren mit der freien Software *XPSPeak 4.1* von *Raymond Kwok* durch *Pseudo-Voigt* Profile [90, 91] (20% Lorentz, 80% Gauß) angefitzt und der Untergrund nach *Shirley* [92] bestimmt. Die Energie des XPS Spektrometers wurde auf den Au4f<sub>7/2</sub> bei 84.00eV ± 0.05eV kalibriert.

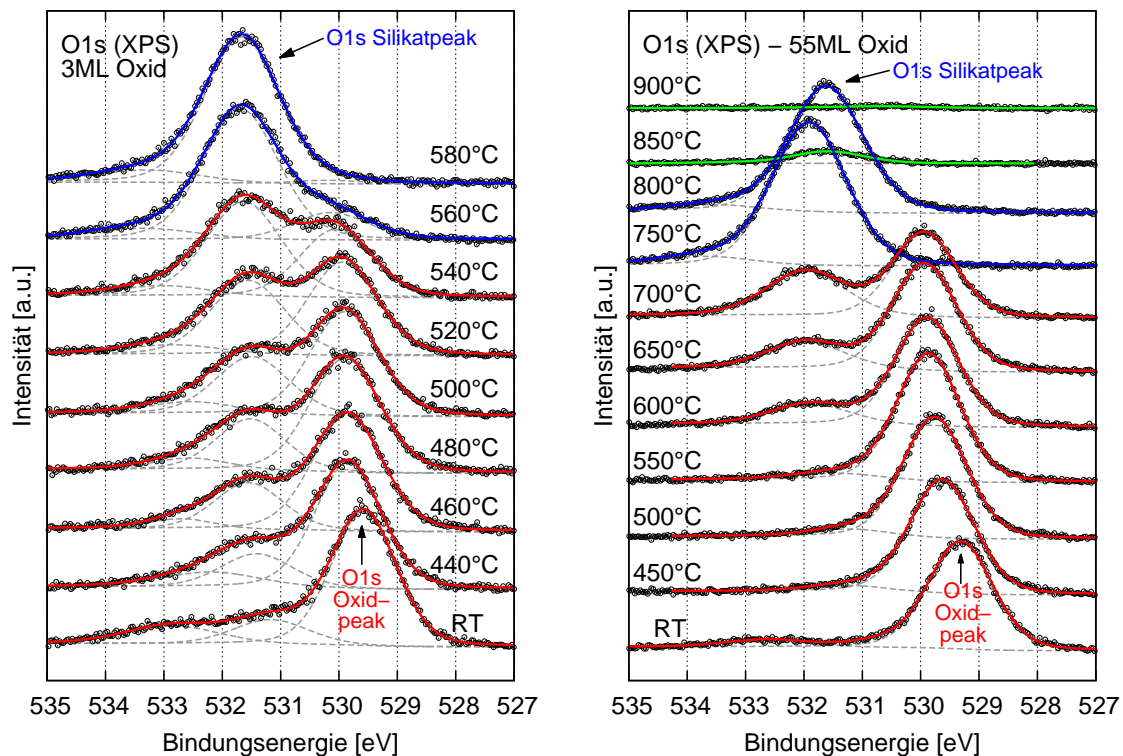
Die wesentlichen chemischen Veränderungen sind an den Peaks vom Si2p und O1s zu erkennen. Die Auswertungen der Spektren zeigen eine mit steigender Temperatur immer schneller ablaufende Umwandlung des Oxids in ein Silikat, deren chemische Auswirkungen in den Spektren eindeutig identifizierbar sind. Dieser Prozess läuft durch Diffusion der Si Atome vom Interface aus ab und breitet sich ins Oxid aus. Aus diesem Grund gibt es eine Schichtdickenabhängigkeit der Umwandlung, die sich in den unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen der verschiedenen Isolatorfilmdicken widerspiegelt. Die einzelnen XPS Spektren, aus denen sich diese Ergebnisse ablesen lassen, werden im Folgenden ausführlich diskutiert. Weiterführende Diskussionen zur Veränderung der Intensitäten und Peakpositionen mit der Temperatur werden in Kap. 5.2.4 geführt.

### 5.2.1 Sauerstoff O1s Peak

Die Entwicklung des Sauerstoff O1s Peaks mit der Temperatur ist in Abb. 5.1 für einen dünnen 3ML und einen dicken 55ML Isolatorfilm dargestellt. Die Ausgangsstruktur des Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Films bei RT für den dünnen 3ML Film auf Si(001) in Abb. 5.1a setzt sich aus drei Peaks zusammen. Der große Hauptpeak bei 529.6eV gehört zu den O1s Elektronen des Sauerstoffs im Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O. Die Peaks bei 531.2 eV und 532.9eV stammen von O1s Elektronen in der Grenzflächenschicht zum Silizium. Es handelt sich dabei um Si-O-Sr Bindungen (mittlerer Peak) und einfach oxidiertes Si (linker Peak), deren absolute Positionen und Verschiebungen gegenüber dem Hauptpeak in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [6] sind.

Bereits nach dem ersten Heizschritt bei 440°C ist deutlich die Entstehung eines neuen Peaks bei 531.7eV zu erkennen. Der leicht verschobene Hauptpeak bei 529.9eV verliert zu Gunsten dieses Peaks im Laufe der Heizschritte immer mehr an Intensität. Bei 580°C ist diese Umwandlung vollständig abgeschlossen. Fast die gesamte Intensität befindet sich nun in dem Peak bei 531.7eV. Ein kleiner Peak des einfach oxidierten Si vom Interface ist als Nebenpeak bei 533.2eV noch erkennbar. Dessen Intensität hat sich durch die Heizschritte nicht verändert. Dies lässt vermuten, dass das einfach oxidierte Si am Interface unverändert vorliegt. Über die Situation der Si-O-Sr Bindungen am Interface lässt sich aufgrund der Überlagerung mit dem neuen Peak nichts aussagen.

Der neu entstandene Peak passt zu der Bindung von Sauerstoff in einem Silikatfilm, wie er bereits in der Einleitung erwähnt wurde. Diese Tatsache lässt sich allerdings nicht allein aus den O1s Peaks erkennen, da es diverse mögliche Bindungssituationen des Sauerstoffs gibt, deren Positionen hier passen würden. Die Auswertung der Si2p Peaks im folgenden Abschnitt gibt hier mehr Aufschluss.



(a) (XPS) - O1s eines 3ML dicken Oxidfilms. Bei RT: Die Elektronen der gebundenen Sauerstoffatome am Interface sind als Nebenpeaks eindeutig zu erkennen. Bei höheren Temperatur: Komplette Umwandlung des Oxidpeaks in eine neue Silikatspezies.

(b) (XPS) - O1s eines 55ML dicken Oxidfilms. Bei RT: Keine Informationen der Grenzfläche sichtbar. Ab 600°C: Deutlich verzögerter Beginn der Umwandlung in die Silikatphase. Ab 800°C beginnend: Desorption des Sauerstoffs. Bei 900°C: Vollständige Desorption des Sauerstoffs.

**Abbildung 5.1** – (XPS) - Temperaturabhängige chemische Veränderungen am O1s XPS Peak für einen dünnen (a) und einen dicken Film (b). Die Farben sollen die unterschiedlichen Phasen der **oxiddominierten** und **silikatdominierten Phase** sowie der **Desorption** andeuten.



Die Ausgangssituation bei RT für den dicken Film (55ML) in Abb. 5.1b unterscheidet sich geringfügig von der des dünnen Films. Das Spektrum des O1s besteht nur aus einem einzigen Peak bei 529.3eV, der dem Sauerstoff in der Umgebung von Ba und Sr im  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  zuzuordnen ist. Aufgrund der Oxiddicke ist die Bindungssituation des Sauerstoffs am Interface nicht mehr zu erkennen. Daher sind auch keine weiteren Peaks in dem Spektrum zu erwarten. Diese Ausgangssituation entspricht ebenfalls den Beobachtungen für dicke  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filme aus [6].

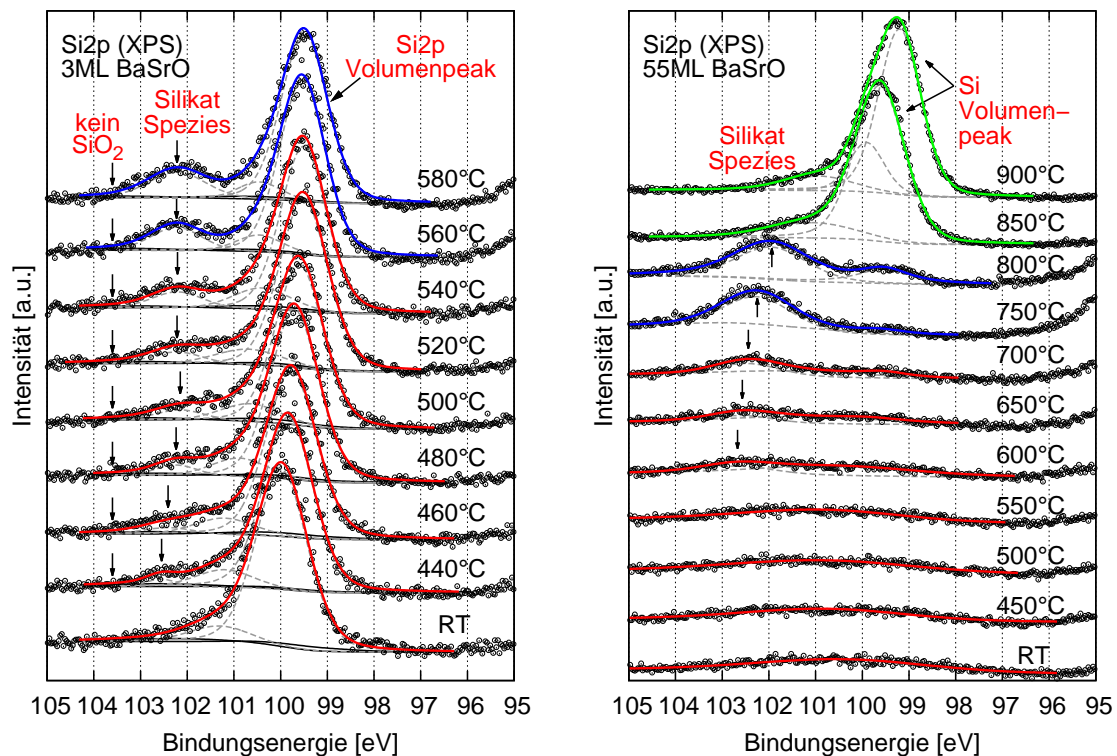
Durch die Temperaturbehandlung findet auch für den dicken Film eine Umwandlung des Hauptpeaks in einen neuen Peak bei höheren Bindungsenergien statt. Allerdings setzt die Umwandlung in diesem Fall erst bei 600°C und damit ca. 150-200°C später als bei dem dünnen Film ein. Der Abschluss der Umwandlung findet bei 750°C ebenfalls etwa 170°C höher statt. Das ist ein erster Hinweis darauf, dass sich der Umwandlungsprozess vom Interface her ausbreitet. Die Diffusion und die Umordnung der Atome im Film benötigen eine gewisse Zeit. Die Temperaturschritte von 5min. sind dafür offensichtlich zu kurz. Die höheren Temperaturen beschleunigen außerdem die Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch auch bei den kurzen Temperaturschritten die Umwandlung der Schicht bis an die Oberfläche stattfinden kann. In späteren Versuchen (vgl. Abb. 5.14) wurde gezeigt, dass bereits Temperaturen um die 650°C über eine Dauer von 30min. ausreichend sind um eine vollständige Umwandlung von dicken Filmen bis an die Oberfläche zu erreichen.

Oberhalb von 800°C findet eine deutliche Abnahme der Gesamtpeakintensität statt. Bei 900°C ist die Sauerstoff Konzentration unter die Nachweisgrenze des XPS von etwa 1% gesunken. Dies entspricht vermutlich einer vollständigen Desorption des Sauerstoffs. Ein anderes mögliches Szenario wäre die Diffusion des Sauerstoffs in das Volumen des Substrats. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da sich sonst vermutlich zunächst  $\text{SiO}_2$  gebildet hätte, das hier nicht nachweisbar ist (siehe Kap. 5.2.2).

### 5.2.2 Silizium Si2p Peak

An den XPS Spektren des Si2p in Abb. 5.2 lassen sich ganz wesentliche Erkenntnisse über die Umwandlung während des Heizens gewinnen, die an dem O1s Peak nicht eindeutig erkennbar sind. Hier spielt vor allem die Dickenabhängigkeit bei der Umwandlung der Isolatoroberfläche eine entscheidene Rolle für das Verständnis der Umwandlungsprozesse, die durch das Heizen hervorgerufen werden.

Die Ausgangssituation des Si2p Spektrums für dünne Filme (3ML) bei Raumtemperatur (RT) in Abb. 5.2a besteht aus dem Hauptpeak bei 100eV, der dem reinen Si des Substrats zugeordnet werden kann. Zusätzlich gibt es drei Nebenpeaks, deren Ursprung zunächst nicht direkt zu verstehen ist. Ein Vergleich mit [6] gibt hier Aufschluss. Dort wurde gezeigt, dass es bei  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  im Energiebereich des Si2p, unabhängig vom Substrat, Satellitenpeaks des Ba4d gibt, die um 9.7eV gegenüber den eigentlichen Ba4d Peaks verschoben sind. Diese tragen als kleine Peaks zum Gesamtspektrum bei. In Abb. 5.2a sind diese als durchgezogene schwarze Kurven dargestellt, die aber aufgrund ihrer gerin-



(a) (XPS) - Si2p eines 3ML dünnen Films. Es findet keine Ausbildung von SiO<sub>2</sub> am Interface statt (linke Pfeile). Die Ausbildung eines Silikatpeaks bei ca.102.2eV ist zu erkennen (rechte Pfeile).

(b) (XPS) - Si2p eines 55ML dicken Films. Die Ausbildung eines Si Peaks im Bereich 102-103eV (kleine Pfeile), die ab 700°C deutlich wird, ist der Beweis für die Umwandlung des Oxids in ein Silikat durch Diffusion von Si ins Oxid. Ab 850°C hat bereits starke Desorption, zugunsten einer Ba Silizidbildung, stattgefunden.

**Abbildung 5.2** – (XPS) - Temperaturabhängige chemische Veränderungen am Si2p XPS Peak für dünne und dicke Filme. Die Farben sollen die unterschiedlichen Phasen **oxiddominierte**, **silikatdominierte Phase** und **Desorption** andeuten.

gen Intensität kaum erkennbar sind. Zusätzlich gibt es einen deutlich sichtbaren Peak bei 101.3eV, der wie der Nebenpeak im O1s Spektrum, dem einfach oxidierten Silizium an der Grenzfläche zum Substrat zuzuordnen ist. In Anlehnung an [6] wurden in dieser Arbeit die Peaks in der eben geschilderten Weise unter Berücksichtigung des Ba4d Hauptpeaks angefitet. Ein Fit ohne diese Vorkenntnisse der erwarteten Situation führt zu keinem eindeutigen Ergebnis, da die Einzelpeakstrukturen in dem Gesamtspektrum des Si2p nicht ausreichend aufgelöst sind.

Für das Spektrum des dicken Films in Abb. 5.2b sieht die Ausgangssituation bei RT etwas anders aus. Hier sind keine ausgeprägten Peaks zu erkennen. Dies ist wiederum auf die Dicke des Oxidfilms zurückzuführen. Die angeregten Elektronen aus dem Si Substrat können durch ihre geringe freie Weglänge nicht an die Oberfläche gelangen und tragen damit nicht zum Si2p Spektrum bei. Lediglich minimale Strukturen im leicht erhöhten Untergrund sind zu sehen, die, wie eben schon für dünne Filme erläutert, den Satellitenpeaks des Ba4d zuzuordnen sind.

Bei der Umwandlung des Oxids mit der Temperatur ist für den dünnen Film (3ML) in Abb. 5.2a zunächst nur die Entstehung eines neuen Peaks bei ca. 102.6eV zu sehen, dessen Intensität bis 580°C mit einer leichten Energieverschiebung zu 102.2eV anwächst. Der Ursprung des Peaks lässt sich aber zunächst nicht zuordnen. Möglich wäre eine Reaktion an der Grenzfläche, z.B. die Ausbildung einer SiO Zwischenschicht. Aus den Erkenntnissen der anderen XPS Spektren lässt sich dieser Peak eindeutig dem Silikat zuordnen. Die Zuordnung kann jedoch nicht aus diesem Spektrum alleine erfolgen.

Eine wichtige Aussage lässt sich dennoch aus den Si2p Peaks der dünnen Schicht gewinnen. Aus [6] ist bereits bekannt, dass sich während des Wachstums des Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O bei RT kein SiO<sub>2</sub> am Interface bildet. Über diese Kenntnis hinaus findet nach Abb. 5.2a entgegen der Erwartung auch bei höheren Temperaturen bis zur Desorption des Mischoxids keine Ausbildung von SiO<sub>2</sub> am Interface statt. Die Position des SiO<sub>2</sub> Peaks bei 103.3eV [38] ist in Abb. 5.2a mit einem Pfeil angedeutet. Es ist klar zu erkennen, dass sich hier kein Peak ausbildet. Damit ist auch die Ausbildung von SiO<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen in der Oxidschicht, aber vor allem an der Grenzfläche Si/Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O ausgeschlossen. Dies ist eine wichtige Erkenntnis, da sich die Ausbildung einer dünnen SiO<sub>2</sub> Zwischenschicht, mit den Eigenschaften eines in Serie geschalteten Kondensators, negativ auf die Gesamtkapazität der MOS Diode und damit auf deren elektrische Schalteigenschaften auswirken würde. Die effektive Dielektrizitätskonstante würde sich entscheidend verringern und damit zumindest teilweise einen der Vorteile des Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O bzw. Bariumstrontiumsilikats als high-k Material gegenüber dem SiO<sub>2</sub> neutralisieren.

Durch die Analyse des Si2p Peaks bei dickeren Oxidschichten, wie die 55ML Schicht in Abb. 5.2b, lassen sich eindeutiger Erkenntnisse über die Art der chemischen Veränderungen gewinnen. Bis 500°C ist kein Si2p Peak zu sehen. Ab ca. 600°C beginnt aber die Ausbildung eines Signals bei 102.6eV. Diese Position entspricht dem zunächst nicht eindeutig zu identifizierenden Peak des dünnen Films. Dieser wächst weiter bis zu einer Temperatur von 750°C und verschiebt sich dabei leicht zu 102.2eV.

Ab 800°C hat bereits die Desorption der Oxidschicht eingesetzt. Das ist an der Ausbildung des Si Volumenpeaks bei 99.6eV, bei gleichzeitiger Abnahme der Ba, Sr Signale

(vgl. Kap. 5.2.3, Abb. 5.3 & 5.4), sowie durch die Abnahme des O Peaks (vgl. Abb. 5.1) zu erkennen. Bis zur Maximaltemperatur von 900°C verschiebt sich dieser Peak noch einmal um etwa 0.5eV zu kleineren Bindungsenergien. Diese Verschiebung ist durch die Bildung eines Ba Silizids zu erklären. Bei dieser Temperatur sind im Gesamtspektrum lediglich Signale von Silizium und Barium zu messen. Die Bildung eines Silizids ist daher höchst wahrscheinlich. Im Vergleich mit Literatur passt die beobachtete Richtung der Verschiebung außerdem zu den Ergebnissen aus [83]. Dort wurde die Bildung von Bariumsilizid aus einem 5ML Ba Film auf Si(001) bereits ab ca. 300°C nachgewiesen.

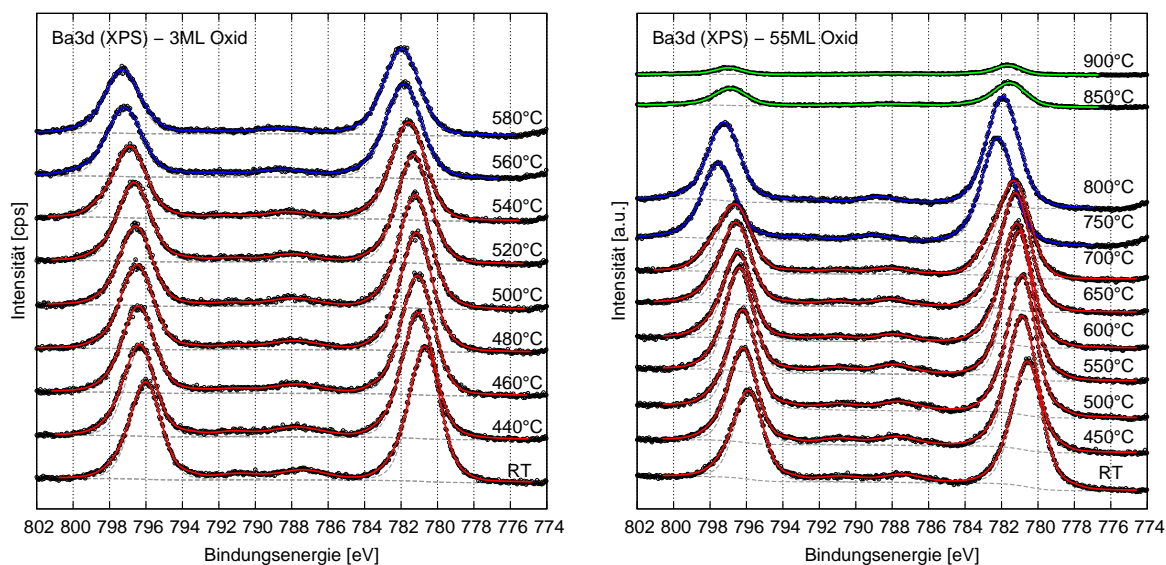
Die Ursache für die Ausbildung des Peaks bei 102.2eV lässt sich nur durch die Diffusion von Si in das Oxid hinein verstehen. Da bei der Temperatur von 750°C für den dicken Film praktisch noch keine Desorption stattgefunden hat (vgl. Kap. 5.2.4), ist die Diffusion des Siliziums die einzige Erklärung für das Erscheinen des Si2p Signals. Das diffundierte Silizium reagiert innerhalb des Films mit dem Oxid. Es bildet sich aus dem metastabilen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  eine Silikatspezies aus, deren Zusammensetzung im folgenden Kap. 5.2.5 beschrieben wird.

Das direkte Wachstum eines Silikats durch Aufdampfen von SrO auf Si bei 500°C ist aus der Literatur bekannt [84]. In der Arbeit von Kazzi *et.al.* bildet sich direkt beim Aufdampfen des Sr in O Atmosphäre bei 500°C eine Silikatphase aus, erkennbar an einem Nebenpeak am Si2p Peak, dessen Position in guter Übereinstimmung mit unserem Ergebnis ist. Durch ein ähnliches Verfahren wurde in einer anderen Arbeit von Norton *et.al.*  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  durch Aufdampfen von Ba in einer Sauerstoffatmosphäre auf eine Strontiumsilikat terminierte Si(001) Oberfläche bei 500°C erzeugt [93]. Beide Veröffentlichungen unterstützen die an unserer Probe gesehene Umwandlung und belegen, dass die Oxidphase von Ba und Sr metastabil ist und eine Umwandlung in ein Silikat bei Temperaturen um die 500°C stattfindet.

### 5.2.3 Barium und Strontium Metall Peaks

Im Gegensatz zu den Silizium und Sauerstoff Signalen ist bei den Metallpeaks des Ba und Sr durch die Temperaturbehandlung nur wenig Veränderung erkennbar. In Abb. 5.3 ist für den Ba3d Peak zu sehen, dass sich keine neuen Nebenstrukturen ausbilden, sondern sich mit der Temperatur lediglich die Positionen der Peaks leicht zu höheren Bindungsenergien verschieben. Insgesamt nimmt die Intensität bis zum Abschluss der Silikatbildung bei 580°C für den dünnen und 750°C für den dicken Filme nur minimal ab, was für eine leichte Desorption aber auch für eine Diffusion ins Volumen sprechen könnte. Oberhalb von 800°C hat bereits eine starke Desorption des Bariums stattgefunden. Aber auch bei 900°C ist immer noch ein Bariumsignal messbar. Dies wurde bereits in Kap. 5.2.2 durch die Bildung von Bariumsilizid als einzig verbleibende und offensichtlich sehr stabile Schicht auf der Substratoberfläche erklärt. Die leichte Verschiebung der Bariumpeaks zu geringeren Bindungsenergien bei der Umwandlung ins Silizid ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [83].

Nahezu das gleiche Verhalten ist beim Sr3d Peak in Abb. 5.4 zu erkennen. Auch hier ist



(a) Ba3d Signal eines dünnen 3ML  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films.

(b) Ba3d Signal eines dicken 55ML  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films.

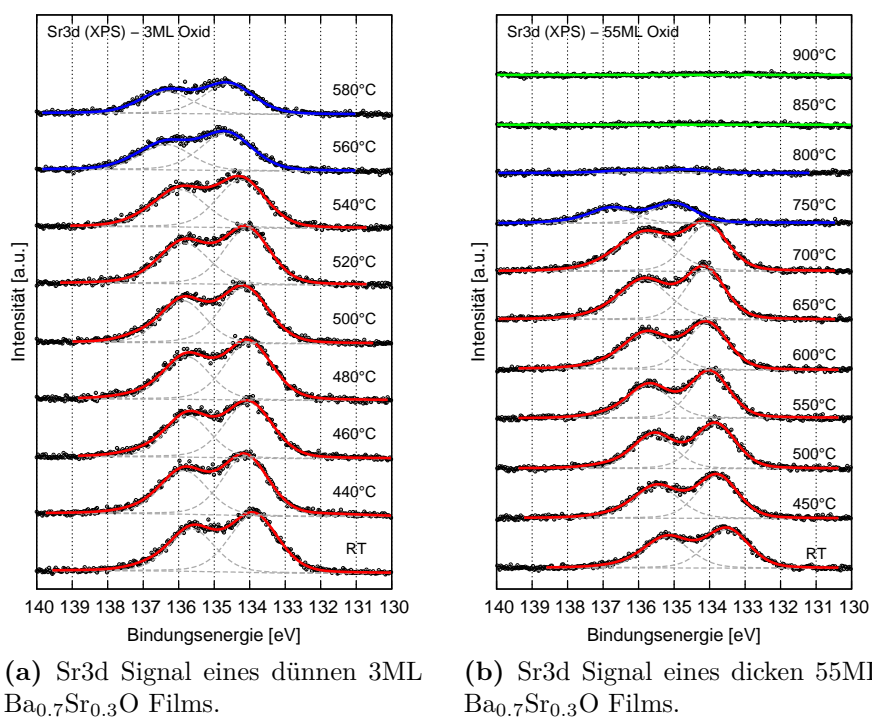
**Abbildung 5.3** – (XPS) - Ba3d Peakveränderungen bei Silikatbildung und Desorption. Trotz gleichzeitiger, vollständiger Sauerstoff und Strontium Desorption (siehe Abb. 5.1b & 5.4b) verbleibt für den dicken 55ML Film nach dem 900°C Temperaturschritt ein Rest von Ba auf der Oberfläche.

lediglich eine leichte Verschiebung der Peaks und eine minimale Abnahme des Signals bei Temperaturen bis zur Silikatbildung erkennbar. Bereits bei 800°C ist durch Desorption fast die komplette Menge an Strontium von der Oberfläche verschwunden. Ab 850°C ist das Signal unter die Nachweisgrenze des XPS gesunken. Beim Strontium findet, wie beim Sauerstoff, eine vollständige Desorption statt. Möglich, jedoch eher unwahrscheinlich, wäre auch an dieser Stelle eine Diffusion des Sr ins Volumen.

Die weiteren Metallpeaks des Strontiums (Sr3p) und des Bariums (Ba3p) weisen das gleiche Verhalten auf und werden daher aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Eine detailliertere Diskussion über die Desorption der unterschiedlichen Materialien und die Energieverschiebungen folgt im nächsten Kapitel.

#### 5.2.4 Intensitätsentwicklung und Peakverschiebungen

Die Analyse der XPS Daten der dicken Oxidfilme zeigt, dass in den hohen Temperaturbereichen oberhalb von 800°C eine starke Abnahme der Intensitäten für alle Materialien stattfindet, die auf das Silizium Substrat aufgewachsen wurden. Ab 900°C ist auf der Oberfläche weder Sauerstoff noch Strontium mit dem XPS nachzuweisen, wie es in Abb. 5.1b & 5.4b zu sehen ist. Lediglich in Abb. 5.3b ist eine geringe Restmenge an Barium zu erkennen. Dieser Rest ist auch beim Flashen der Probe bis ca. 1100°C nicht zu entfernen



**Abbildung 5.4** – (XPS) - Sr3d Peaks einer temperaturbehandelten  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Probe. Nur geringe Peakverschiebungen und -verkleinerungen der Intensität bei der Silikatbildung bis zur Desorption. Ab 850°C ist der Sr Anteil in dem Silikatfilm vollständig desorbiert.

(hier nicht gezeigt) und wurde bereits in den beiden vorangegangenen Abschnitten der Bildung von Bariumsilizid zugeordnet.

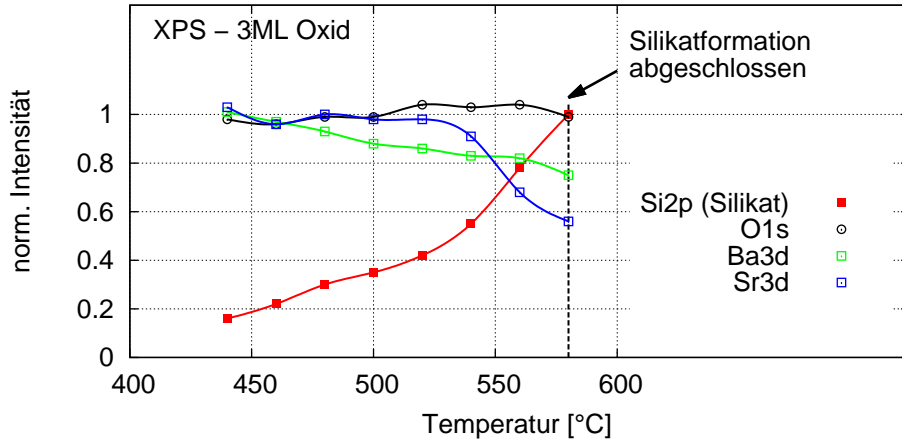
In diesem Unterkapitel soll es um die detailliertere Analyse des Intensitätsverlaufs vor, während und nach der Bildung der Silikatphase gehen. In Abb. 5.5 sind die Entwicklungen der integralen Peakintensitäten der unterschiedlichen Atomsorten dargestellt. Dabei wurden die integralen Intensitäten von allen XPS Peaks, die in den jeweiligen Energiebereichen liegen, aufsummiert, unabhängig von ihrer chemischen Umgebung. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Summen auf den jeweils ersten Heizschritt bei 440 bzw. 460°C normiert. Die Si2p Signale wurden auf die maximale Intensität am Ende des Prozesses normiert. Die Intensitäten der Peaks, die dem Silikat zugeordnet werden können, und die des Si2p Substratpeaks sind getrennt gezeigt.

Für den 3ML dünnen Oxidfilm in Abb. 5.5a bleibt die Intensität vom O1s über den gesamten Temperaturbereich in den Grenzen der Meßgenauigkeit von  $\pm 5\%$  konstant. Bis zu einer Temperatur von 530°C ist dies auch beim Sr3d Signal der Fall. Allerdings bricht dann die Intensität zum Ende der Temperaturschritte bis auf ca. 60% der Ausgangsintensität zusammen. Sr verliert damit am stärksten von allen drei Atomsorten. Das Ba3d Signal dagegen beginnt vom ersten Heizschritt an mit einer geringen Rate zu schrumpfen bis auf etwa 75% der Ausgangsintensität.

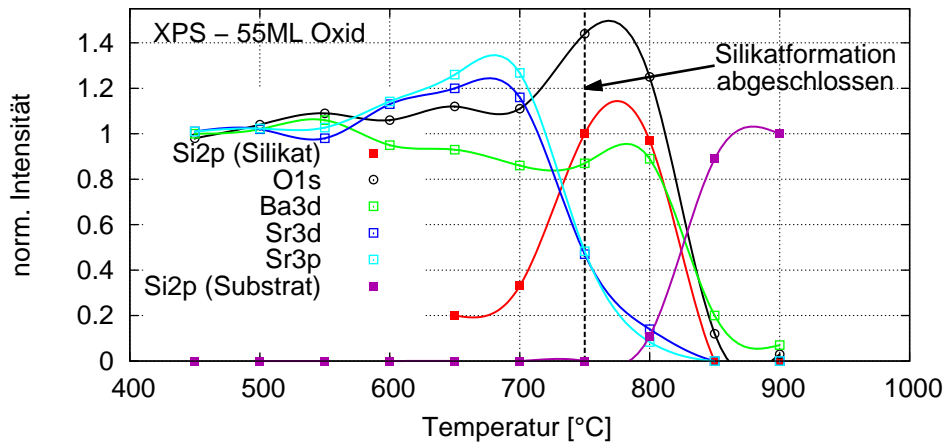
Das Signal des Si2p Silikats wächst zu Beginn in etwa parallel zum Abfall des Ba3d. Ab ca. 540°C ist ein deutlicher Anstieg des Si2p Silikatsignals zu erkennen. Diese Zunahme scheint mit der Abnahme des Sr3d Signals zu korrelieren - ein Hinweis darauf, dass das diffundierende Silizium zunächst an die Positionen der Bariumatome tritt. Ab ca. 540°C werden zusätzlich die Strontiumatome ersetzt. Die Silikatbildung findet also teilweise in Form einer Ersetzung der Metallatome durch die Si Atome statt. Die Verdrängung von Sr und Ba durch die diffundierten Si Atome und die damit verbundene Bildung von Silikat stellt offensichtlich die energetisch günstigere und damit stabilere Struktur dar.

Für den dicken Oxidfilm zeigt sich ein ganz ähnliches Verhalten. Da die Diffusion und damit die Silikatbildung durch die Dicke der Schicht im Vergleich zum dünnen Film erst bei höheren Temperaturen an der Oberfläche sichtbar ist, finden die Prozesse zwar in sehr ähnlicher Weise zum dünnen Oxidfilm statt, aber sie sind um ca. 150-170°C zu höheren Temperaturen verschoben. Auffällig ist allerdings, dass zunächst ein Anstieg der Intensitäten des Strontium und des Sauerstoff Signals stattfinden. Das lässt sich damit erklären, dass sich auf der Oberfläche eine SrO Schicht mit verringertem Anteil an Ba bildet. Das Barium Silikat scheint die stabilere Struktur zu sein, wodurch Sr zusammen mit Sauerstoff an die Oberfläche getrieben wird. Die kleinere Gitterkonstante des SrO gegenüber dem BaO begünstigt diesen Effekt. Ab 700°C stellt sich eine vergleichbare Situation, wie sie zuvor bei dem dünnen Film zu sehen war, ein. Das Strontium Signal sinkt zu Gunsten des Siliziums stark ab. Auch hier werden die Metallatome verdrängt und an ihre Stelle treten die Si Atome.

Oberhalb von 750°C setzt für alle vier Atomsorten die Desorption ein. Ab 900°C ist nur noch der Ba- sowie der Substratpeak vom Si zu sehen, der durch die Desorption des



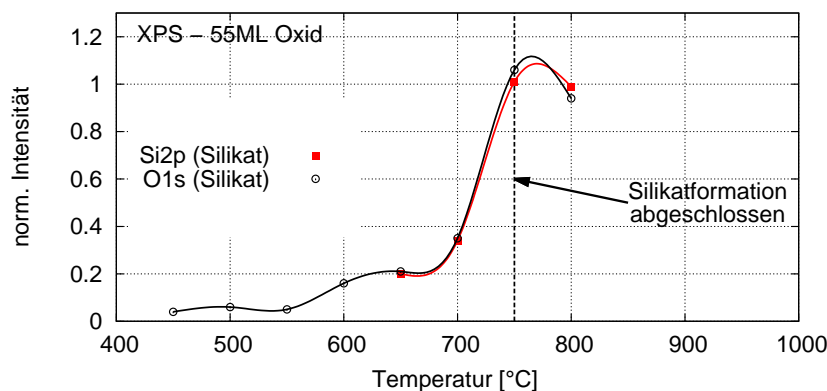
(a) Peakintensitäten bei Umwandlung eines 3ML Oxidfilms.



(b) Peakintensitäten bei Umwandlung eines 55ML Oxidfilms.

**Abbildung 5.5** – (XPS) - Entwicklung der Peakintensitäten (Messunsicherheit  $\pm 5\%$ ) bei der Silikatbildung. Die Intensitäten sind normiert auf den jeweiligen Wert nach dem ersten Heizschritt. Die Si2p Peaks sind auf die Maximalintensität normiert. Die Verbindung der Messpunkte wurde über Interpolation mit kubischen Splines [94] realisiert und folgt keiner besonderen Umwandlungstheorie. Die vertikale gestrichelte Linie zeigt die Temperatur an, bei der die Silikatumwandlung abgeschlossen ist.





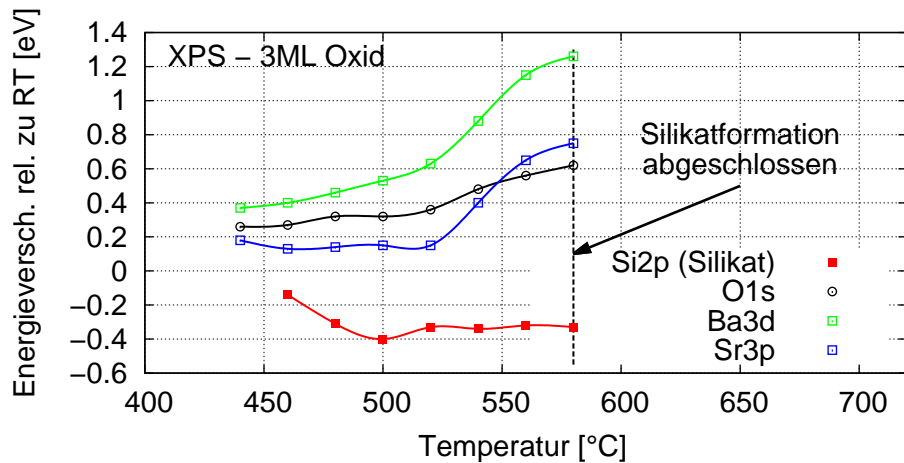
**Abbildung 5.6** – (XPS) - Intensitätsverlauf der Silikatanteile der Si2p und O1s Peaks. Die Intensitäten entwickeln sich simultan. Normiert sind sie jeweils auf den Mittelwert der beiden Punkte höchster Temperaturen.

Oxid-/Silikatfilms stark an Intensität gewinnt.

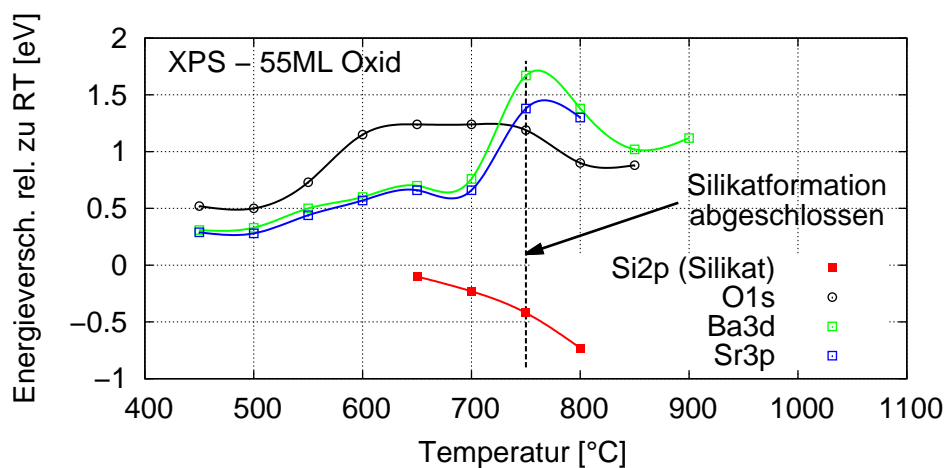
In der Abb. 5.6 sind die Intensitäten der Silikatpeaks aus den Si2p und O1s Spektren des 55ML Films dargestellt, die laut Argumentation der vorangegangenen Unterkapitel als Beweis für die Umwandlung des Oxids zum Silikat gelten und explizit den Silikaten zugeordnet werden. Sofort erkennbar ist der simultane Anstieg der Intensitäten bei der Bildung des Silikats. Die beiden Peaks sind demnach der Entstehung der gleichen Spezies zuzuordnen. Hierdurch wird nochmal verdeutlicht, dass sie den gleichen Ursprung haben und es sich bei der entstandenen Struktur tatsächlich um ein Silikat als Produkt eines Zusammenspiels von Silizium und Sauerstoff zusammen mit den Metallen handelt.

In Abb. 5.7 sind die Energieverschiebungen der Peaks für den dünnen 3ML (a) und den dicken 55ML Film (b) während der Heizschritte zu sehen. Sie sind jeweils relativ zu der Energieposition der Proben bei Raumtemperatur dargestellt. Die Verschiebungen der Silikatpeaks des Si2p sind relativ zum jeweils ersten sichtbaren Peak aufgetragen (440°C für den 3ML und 600°C für den 55ML Film). Duplettstrukturen wie beim Ba3d verhielten sich von der Verschiebung simultan. Daher ist immer nur eine der Kurven in dem Plot zu sehen.

Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass sich die Verschiebungen der Metallpeaks von Ba und Sr sehr simultan verhalten und in den einzelnen Umwandlungsphasen bis zur Silikatbildung unabhängig von der Dicke des Films sind. Zunächst gibt es eine leicht ansteigende Bindungsenergie, die zu dem Zeitpunkt, an dem das Sr durch das Silizium verdrängt wird (520°C [3ML] bzw. 700°C [55ML]), stärker wird. Der Sauerstoff weist für den dünnen Film eine sehr ähnliche Charakteristik auf (mit geringerem Anstieg als bei den Metallen), aber mit Knicken an den gleichen Positionen im Kurvenverlauf. Diese korrelieren sehr gut mit den Knicken aus dem Intensitätsverlauf. Der erste Bereich mit der leichten Verschiebung lässt sich dem Verlust der Ba Atome zuordnen und der zweite deutliche Knick stimmt mit der Temperatur überein, bei der das Sr Signal sichtbar einbricht. Die damit verbundene Umordnung der Struktur bedingt eine neue chemische



(a) Peakverschiebungen eines 3ML dicken Oxidfilms.



(b) Peakverschiebungen eines 55ML dicken Oxidfilms. Die Peakverschiebungen des Si2p Silikatpeaks sind relativ zu dem Si2p Peak des Silikats bei 600°C. Bei niedrigeren Temperaturen ist noch kein Si2p Peak vorhanden (vgl. Abb. 5.2b).

**Abbildung 5.7** – (XPS) - Energieverschiebungen der Peakpositionen durch Silikatbildung gegenüber den Peaks direkt nach dem Wachstum bei RT als Referenz. Die gestrichelte vertikale Linie zeigt jeweils die Temperatur bei der die Silikatbildung abgeschlossen ist. Die Verbindung der Messpunkte wurde über Interpolation mit kubischen Splines [94] realisiert und folgt keiner Verschiebungstheorie.

Umgebung der Atome, durch die die Bindungsenergien der beteiligten Elektronen offensichtlich erhöht werden.

Für den dicken Film ist das Verhalten des O1s Peaks erkennbar verschieden zu den anderen Atomsorten. Zunächst ist eine recht große Energieverschiebung im Bereich zwischen 500 und 600°C zu erkennen. Ab 600°C findet dann bis zum Abschluss der Silikatbildung keine Energieverschiebung mehr statt. Ein Zusammenhang zum Intensitätsverlauf lässt sich nicht erkennen. Es scheinen weitere Effekte als die reine Umordnung der Atome die Bindungsenergien stärker zu beeinflussen. Eventuell ruft die Energieverschiebung von etwa 1.3eV ab 600°C eine Abschirmung durch äußere Elektronen hervor, durch die weitere Einflüsse von außen keine Wirkung mehr auf die O1s Elektronen haben. Die Bindungsenergie bleibt daher in diesem Bereich konstant.

Für den Si2p lassen sich die beiden Kurvenverläufe schlecht vergleichen, da der Kurvenverlauf für den dicken Film nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich zu messen ist. Dennoch lässt sich festhalten, dass die Verschiebungen in beiden Fällen in die entgegengesetzte Richtung zu den anderen Atomsorten geht und dass kein Zusammenhang zum Intensitätsverlauf zu erkennen ist. Aufgrund der komplizierten und sich ständig verändernden Umgebungssituation ist die Ursache hierfür aber nicht offensichtlich.

Für alle Atomsorten gibt es bei beginnender Desorption dann nochmal eine negative Energieverschiebung von ca. 0.2-0.4eV. Diese Verschiebung wird durch die unterschiedlich starke Desorption der verschiedenen Atomsorten und der sich daraus ergebenden veränderten Umgebungssituation hervorgerufen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass es eine starke Korrelation zwischen dem Intensitätsverlauf und den Energieverschiebungen gibt, deren Ursache im wesentlichen durch die strukturellen Umordnungen und den damit verbundenen Veränderungen der chemischen Umgebung hervorgerufen wird. Außerdem lässt sich feststellen, dass es zum Zeitpunkt des Abschlusses der Silikatbildung zwar schon eine selektive Desorption bestimmter Atomsorten gegeben hat, dass aber im wesentlichen die Gesamtdicke des Oxidfilms für den Silikatfilm erhalten bleibt. Das ist daran zu erkennen, dass sich beim 55ML Film, trotz einer Filmstärke nahe der Austrittstiefe der Photoelektronen, nach Abschluss der Silikatbildung kein Si Substratpeak zeigt (vgl. Abb. 5.2a; 750°C). Wichtig für eine kontrollierte Silikatbildung, ohne dabei eine Verringerung der Filmstärke hervorzurufen, ist die richtige Wahl der Temperatur. Eine Umwandlung bei 750°C ist dabei schon sehr dicht an der beginnenden Desorption von 800°C. Als sinnvoll hat sich 650°C herausgestellt, die dann aber über einen Zeitraum von etwa 30min. gehalten wird. In Kapitel 5.5 wird ein Silikatfilm vorgestellt, der bei 650°C, gehalten über 30min., erzeugt wurde. Dieser weist die typischen Charakteristika einer abgeschlossenen Silikatbildung, wie die vollständige Umwandlung des O1s Peaks oder die Ausbildung des Silikatpeaks beim Si2p, auf.

### 5.2.5 Zusammensetzung des Silikats

Ausgehend von den relativen Verhältnissen des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  und der Entwicklung der Intensitäten bis zur Bildung des Silikats lässt sich die Zusammensetzung der neuen Struktur bestimmen. Bekannt ist das Verhältnis von Ba und Sr zu O in der Ausgangsstruktur: 0.7 Ba zu 0.3 Sr zu 1 O. Aus den XPS Messungen lässt sich bestimmen, wie sich die Inten-

sitäten relativ geändert haben. Dazu werden jeweils die Intensitäten des Ausgangsoxids mit den Intensitäten zum Zeitpunkt des Abschlusses der Silikatbildung, also bei 580°C für den dünnen und 750°C für den dicken Film, miteinander verglichen.

Der dünne Film hat eine relative Intensität zum Oxid vor der Behandlung von 74%  $\text{Ba}_{\text{BaSrO}}$ , 56%  $\text{Sr}_{\text{BaSrO}}$  und 89%  $\text{O}_{\text{BaSrO}}$ . Dies ergibt ein Verhältnis Ba:Sr:O von  $0.74 \cdot 0.7 : 0.56 \cdot 0.3 : 0.89 \Rightarrow 0.52 : 0.17 : 0.89$ . Daraus wird für die Metalle nach leichter Rundung 80% Ba zu 20% Sr. Für das Verhältnis von (Ba+Sr) zu O lässt sich kein sinnvoller, ganzzahliger Zusammenhang finden. Die geringe Dicke des Films scheint dazu zu führen, dass das Silikat nicht stöchiometrisch vorliegt. Einflüsse der Grenzfläche könnten hier eine entscheidene Rolle spielen.

Für den dicken Film betragen die relativen Intensitäten 89%  $\text{Ba}_{\text{BaSrO}}$ , 50%  $\text{Sr}_{\text{BaSrO}}$  und 147%  $\text{O}_{\text{BaSrO}}$ . Der Anteil an Silizium lässt sich ebenfalls bestimmen. Die Intensität des Si Peak des Silikats bei 750°C entspricht 35% des nahezu vollständig desorbierten Films mit fast 100% Siliziumanteil. Damit ergibt sich ein Verhältnis Ba:Sr:Si:O von  $0.89 \cdot 0.7 : 0.5 \cdot 0.3 : 0.35 : 1.47 \Rightarrow 0.62 : 0.15 : 0.35 : 1.47$ . Nach einer Produktbildung auf ganze Zahlen und leichter Rundung wird daraus ein Verhältnis Ba zu Sr von  $0.8 : 0.2$ , (Ba+Sr) zu O von  $1 : 2$  und Si zu O von  $1 : 4$ . Das Silikat hat also die Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{SiO}_4$ . Diese Zusammensetzung scheint plausibel zu sein, da die Stöchiometrie passt: Ba und Sr geben jeweils zwei Elektronen ab, Silizium vier und Sauerstoff nimmt gerne zwei auf. Damit ergibt sich die korrekte Gleichung

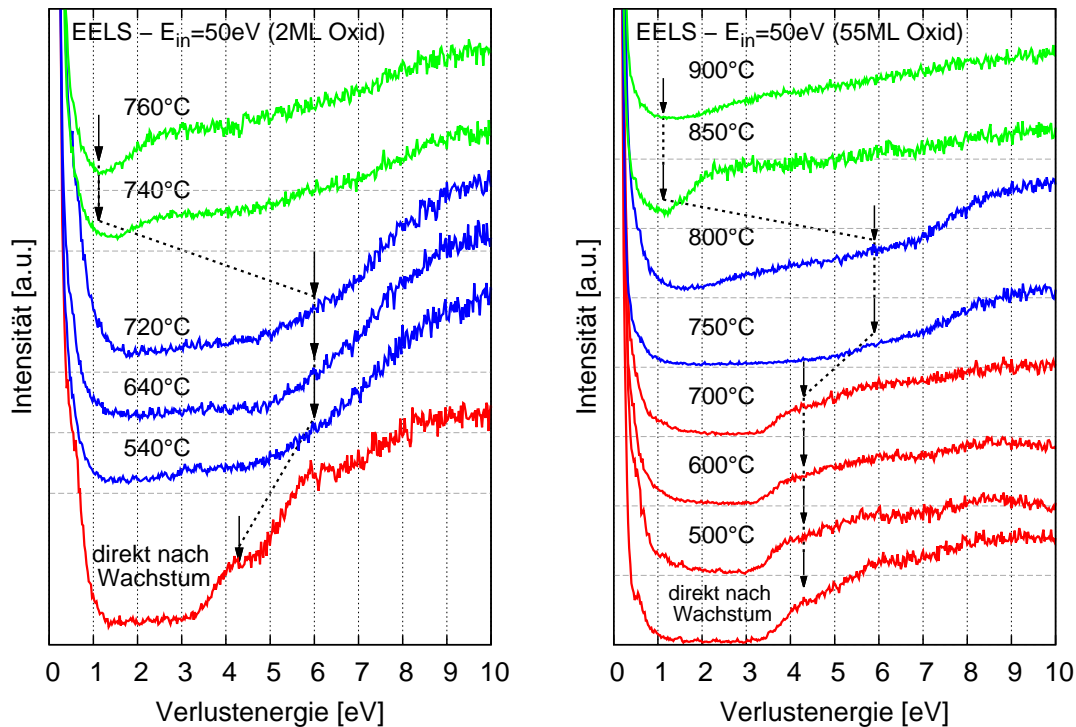
$$\underbrace{2 \cdot 2e}_{\text{Ba,Sr}} + \underbrace{4e}_{\text{Si}} - \underbrace{4 \cdot 2e}_{\text{O}} = 0, \quad (5.1)$$

mit der elementaren Elektronenladung  $e$ .

### 5.3 Elektrische Veränderungen

Im vorangegangenen Abschnitt 5.2 konnte gezeigt werden, dass bei Temperaturbehandlung von  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  auf Si(001) eine chemische Umwandlung in ein Silikat stattfindet. Mit einer Umwandlung dieser Art, die die Atome nicht nur an der Grenzfläche umordnet, sondern sich im gesamten Film ausbreitet, sind untrennbar Veränderungen der elektrischen Eigenschaften verbunden. Welche Auswirkungen die Umwandlung auf die Größe der Bandlücke der Oberfläche hat, können EELS Messungen zeigen. Für das Ausgangsmaterial  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  auf Si(001) wurde mit dieser Methode in Kap. 4.4 eine Bandlücke von etwa 4.3eV bestimmt. Die folgenden Messungen sollen darstellen, welchen Einfluss die Temperaturbehandlung auf diese Bandlücke hat.

Die EELS Messungen für den dünnen Oxidfilm wurden in 20°C Schritten aufgenommen, die des dicken Films in 50°C Schritten. Zur übersichtlicheren Darstellung wurden einige Spektren bei der Darstellung weggelassen, in denen keine Veränderung zum Vorgänger erkennbar sind. Die Primärenergie der Elektronen betrug bei den Messungen  $E_{in} = 50\text{eV}$  und die Passenergie des Analysators  $E_{pass} = 20\text{eV}$ . Die Elektronenkanone wurde mit



(a) Vergrößerte Bandlücke eines 2ML Films zwischen 540 und 720°C auf ca. 6eV. Nahezu vollständige Desorption der Isolatorfilme ab 740°C.

(b) Vergrößerte Bandlücke eines 55ML Films zwischen 750 und 800°C und damit etwa 200°C höher als beim 2ML Film. Die Bandlücke vom Si bzw. Bariumsilizid dominiert das Spektrum ab 850°C.

**Abbildung 5.8** – (EELS) - Entwicklung der Bandlücken (Pfeile) nach Temperaturbehandlung von  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filmen unterschiedlicher Dicke. Vergrößerte Bandlücke als blaue Kurven und nahezu vollständige Desorption als grüne Kurven dargestellt.

einem BaO Filament betrieben, deren Elektronen durch eine Zugspannung beschleunigt werden und deren Elektronenstrahl nicht zusätzlich monochromatisiert wurde.

Die Spektren der EELS Messungen für einen dünnen (2ML) und einen dicken (55ML)  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Film nach diversen Temperaturbehandlungsschritten sind in Abb. 5.8 dargestellt. Ausgangssituation vor dem Heizen ist jeweils das EELS Spektrum eines sauberen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films auf Si(001) mit einer Bandlücke von 4.3eV (vgl. Kap. 4.4). Mit den Pfeilen ist jeweils die Position der dominanten Bandlücke markiert, die in dem entsprechenden Spektrum am stärksten zur Geltung kommt. Mit „Bandlücke“ ist der energetische Abstand zwischen der kleinsten möglichen Anregungsenergie bzw. hier Verlustenergie oberhalb möglicher excitonischer Anregungen und dem Maximum des elastischen Peaks bei 0eV gemeint.

In den Spektren in Abb. 5.8 sind Veränderungen der Größe der Bandlücke durch die Temperaturbehandlung der Probe leicht zu identifizieren. Die Farben der Kurven sollen die unterschiedlichen Phasen darstellen. Zunächst entwickelt sich eine vergrößerte Band-

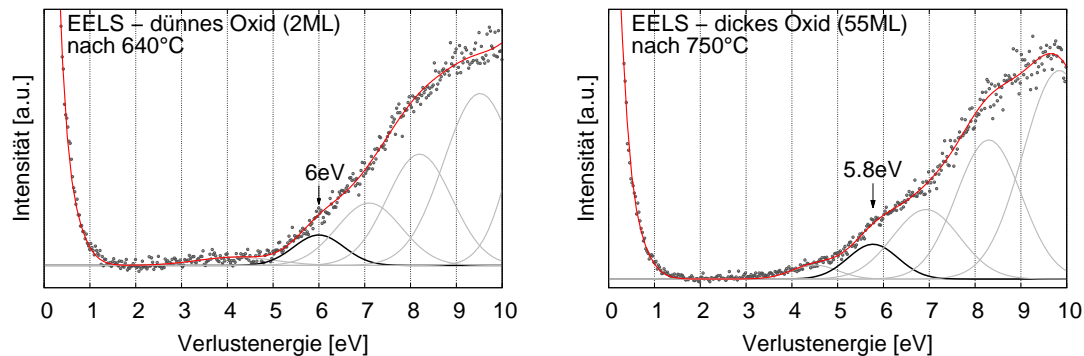
lücke mit etwa 5.8-6eV. Durch sie dominierte Bereiche sind in der Abbildung durch die blaue Färbung hervorgehoben. Dies entspricht der Silikatphase, wie sie bereits in der Untersuchung der chemischen Eigenschaften in dem selben Temperaturbereich identifiziert wurde (vgl. Kap. 5.2). Damit hat das Silikat eine etwa 1.5eV größere Bandlücke als die  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Ausgangsstruktur. Eine genauere Bestimmung der Bandlücke durch Fits der Messkurven folgt im weiteren Verlauf dieses Abschnitts.

Die grünen Kurven stellen den Bereich der Desorption dar. Die Bandlücke wird im Wesentlichen durch das verbliebene Bariumsilizid dominiert. Sie liegt mit 1.25eV für den direkten und 1.15eV für den indirekten Übergang [95] sehr dicht an der des Si mit 1.11eV [96]. Aufgrund der geringen Dicke des Bariumsilizids könnte es sich auch um eine Überlagerung der Anregungszustände des Substrats und des Films handeln. Die geringe Auflösung des EELS im Vergleich zu dem kleinen Unterschied der beiden Bandlücken von nur 0.05-0.14eV, sowie die geringe Intensität des Signals, machen jedoch eine genauere Aussage unmöglich.

Bei der EELS Messung findet die Umwandlung des dicken Films ähnlich der XPS Untersuchung in einem anderen Temperaturbereich statt als die des dünnen Films, bei dem bereits bei 540°C eine Vergrößerung der Bandlücke stattgefunden hat. Bei dieser Temperatur des dünnen Films ist noch ein leicht angehobener Untergrund innerhalb der Bandlücke zu erkennen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die neue Bandlücke des Silikats zwar dominiert, aber durchaus noch Anregungen zu sehen sind, die der kleineren Bandlücke des Oxids von 4.3eV entsprechen. Die Umwandlung hat vermutlich noch nicht in allen Bereichen der Oberfläche vollständig stattgefunden. Bei 640°C ist der Bereich innerhalb der Bandlücke im Wesentlichen durch einen konstanten Untergrund bestimmt. Ab 720°C sind bereits Strukturen im Untergrund zu erkennen, die ab 740°C dominant werden. Ab dieser Temperatur hat die Desorption eingesetzt. Die Bandlücke wird daher von den Anregungseigenschaften der Elektronen im Silizidfilm bzw. Si Substrat dominiert. Bis zur Desorption ist der dünne Oxidfilm sehr wahrscheinlich geschlossen, was sich an dem deutlich ausgebildeten, breiten und konstanten Bereich ohne Intensität im Spektrum erkennen lässt, in dem keine Signale des Si EELS Signals auffindbar sind.

Für den dicken Oxidfilm in Abb. 5.8b finden die eben beschriebenen Umwandlungen erst bei deutlich höheren Temperaturen statt. Bei 700°C ist die Bandlücke des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  noch voll erhalten und erst ab 750°C findet die Umwandlung hin zur größeren Bandlücke des Silikats statt. Im Bereich ab 3eV ist aber dennoch deutlich Intensität zu erkennen, was dafür spricht, dass der Film nicht perfekt ist. Dies könnte durch eine lokal variierende Stöchiometrie hervorgerufen werden. Ab 800°C ist schon ein deutlich erhöhter Untergrund und die damit verknüpfte Desorption zu sehen, die bei 850°C weitestgehend abgeschlossen ist. Die dabei entstehende Bandlücke des Bariumsilizids mit 1.15-1.25eV [95] bzw. des Si mit 1.11eV [96] entspricht der dominierenden Bandlücke im EELS Spektrum, wie bereits weiter oben diskutiert.

Die Temperaturbereiche der erhöhten Bandlücke beider Filmdicken korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen aus den XPS Messungen und sind eindeutig der Silikatphase zuzuordnen. Zur Bestimmung des genauen Wertes wurden die EELS Spektren angefitet, wie in Abb. 5.9 zu sehen. Aus dem Fit ergibt sich für den dünnen und den dicken Silikatfilm



(a) Silikatphase des dünnen Films (2ML) mit  $E_G = 6.0\text{eV}$  Bandlücke. (b) Silikatphase des dicken Films (55ML) mit  $E_G = 5.8\text{eV}$  Bandlücke.

**Abbildung 5.9** – (EELS): Durch Fits bestimmte Größe der Bandlücken in den Silikatphasen für dünne und dicke Filme. Die Pfeile deuten die Position der Anregung vom Valenz- ins Leitungsband mit der kleinsten Energie an. Dies entspricht der Bandlücke.

eine Bandlücke von  $E_{G,2ML} = 6.0 \pm 0.2\text{ eV}$  (Abb. 5.9a) bzw.  $E_{G,55ML} = 5.8 \pm 0.2\text{ eV}$  (Abb. 5.9b). Damit stimmen die Werte beider Filmdicken im Bereich des Fehlers dieser Bestimmungsmethode gut überein. Das Ergebnis zeigt außerdem, dass sich die Bandlücke bereits bei 2ML Schichtdicke voll ausbildet.

In den Spektren befindet sich links von den Peaks zur Bestimmung der Bandlücke ein leicht erhöhter Untergrund. Dieser könnte zum einen Signale von Anregungen von verbliebenen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Teilbereichen in der Schicht oder die Anregung von möglichen Excitonen darstellen. Für  $\text{SiO}_2$  und für  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  (3.5eV [6]) ist die Existenz von Excitonzuständen bekannt. Daher ist auch für das Silikat die Erzeugung von Excitonen wahrscheinlich. Eine weitere mögliche Ursache könnte eine Superposition der elektrischen Strukturen sein, wie sie in der Literatur bei Mischsilikaten von Hf und Zr Erwähnung finden [97, 98]. Eine genaue Positionsbestimmung oder die Auflösung von Substrukturen ist aufgrund der geringen Intensität der Signale allerdings nicht möglich.

### 5.3.1 Abschätzung der erwarteten Silikatbandlücke

In der Literatur finden sich keine Daten zur Messung der Bandlücke von Ba/Sr - Silikaten, insbesondere nicht in der hier gefundenen Stöchiometrie. Daher wird im Folgenden eine Abschätzung der Korrektheit, der in dieser Arbeit gemessenen Bandlücke, durchgeführt. Dies geschieht unter Berücksichtigung vergleichbarer Ergebnisse anderer Veröffentlichungen.

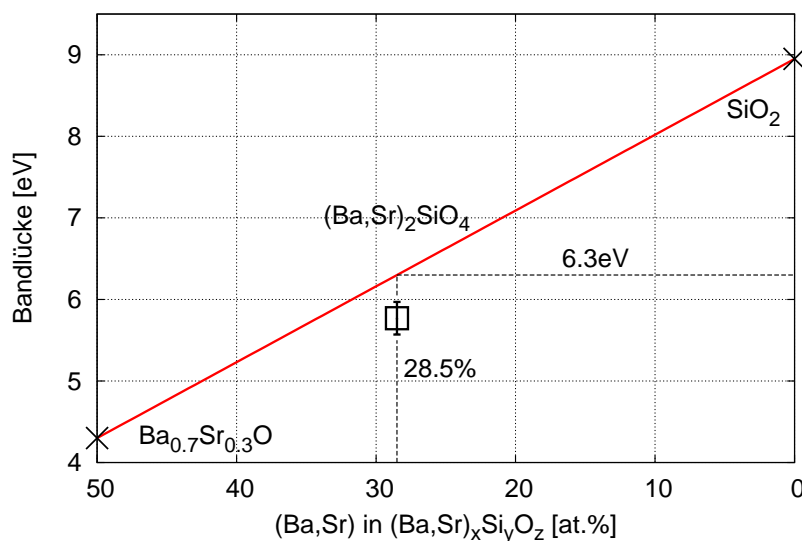
In einer theoretischen Arbeit von Kawamoto *et.al.* wurden die Bandlücken von Zirkoniumsilikaten berechnet [99]. Für einen vollständig relaxierten Film liegt die Bandlücke von  $\text{ZrSiO}_4$  in der Arbeit ziemlich genau auf einer linear interpolierten Geraden zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ , wenn die Bandlücke gegen den relativen Zr Anteil aufgetragen wird. Durch Kenntnis dieses Ergebnisses ließe sich abschätzen, wie realistisch die Werte der

Bandlückenfits aus Abb. 5.9 in dieser Arbeit sind.

Für unser System erwarten wir für reines  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  die Bandlücken 8.95eV [100] bzw. 4.3eV [6]. Unter der Annahme, dass das (Ba,Sr)-Silikat bei Änderung des Metallanteils ähnlichen elektrischen Veränderungen unterworfen ist wie das Zirkoniumsilikat, müsste die Bandlücke eines vollständig relaxierten (Ba,Sr)-Silikatfilms ebenfalls auf einer linearen Interpolation zwischen den beiden eben genannten Oxiden befinden.

Für den in dieser Arbeit erzeugten Silikatfilm ist davon auszugehen, dass der Film wie in der Arbeit von Kawamoto *et.al.* ebenfalls vollständig relaxiert ist. Die Ausgangsstruktur des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  weist diese Eigenschaft bereits auf, was alleine auf der Tatsache beruht, dass der Film vollständig gitterangepasst aufgewachsen wird. Da es keine aktive, äußere Kühlung der Probe durch Druckluft oder flüssigen Stickstoff nach den Heizschritten der Umwandlung gab, dürften auch die Silikatschichten vollständig relaxiert vorliegen, da ausreichend Zeit für Ausheilprozesse während der Heizschritte und des langsamen Abkühlens zur Verfügung steht. Ohne Gegenkühlung vergehen etwa 15-20min. um nach der Umwandlung ins Silikat von 750°C auf 30°C zu gelangen.

In Kap. 5.2.5 wurde bereits die Zusammensetzung des dicken stöchiometrischen Silikats bestimmt:  $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4$ . Daraus ergibt sich ein atomarer Anteil von (Ba,Sr) im Silikat von 2:7=28.5%.



**Abbildung 5.10** – Abschätzung der Silikat Bandlücke durch lineare Interpolation mit Änderung des (Ba,Sr)-Anteils nach [99]. Eingezeichnet ist die gemessene Bandlücke von  $5.8 \pm 0.2$  eV des 55ML dicken Oxidfilms nach der Umwandlung in ein Silikat durch Temperaturbehandlung (□). Die Interpolation ergibt eine Abschätzung der zu erwartenden Bandlücke von 6.3eV.

In Abb. 5.10 sind die Bandlücken gegen die Konzentration an (Ba+Sr) für die verschiedenen Oxid- bzw. Silikatfilme aufgetragen. Neben den Vergleichsfilmen des  $\text{SiO}_2$  (0% (Ba+Sr)) und des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  (50% (Ba+Sr)) auf der ganz rechten bzw. linken Seite sind die Messwerte der Bandlücken aus unseren EELS Spektren für den dicken Film



( $5.8 \pm 0.2$  eV,  $[\square]$ ) eingetragen. Bei einer linearen Interpolation ergibt sich bei einem Metallanteil von 28.5% im Silikat eine erwartete Bandlücke von 6.3eV. Die Energie der tatsächlich vermessenen Bandlücke liegt damit 0.5eV unter dem Wert aus der linearen Interpolation. Im Rahmen der Messgenauigkeit der Bandlücke und der Tatsache, dass es sich hier nur um eine relativ grobe Methode handelt, wird die EELS Messung zur Bestimmung der Ba/Sr-Silikat Bandlücke durch diese Abschätzung unterstützt.

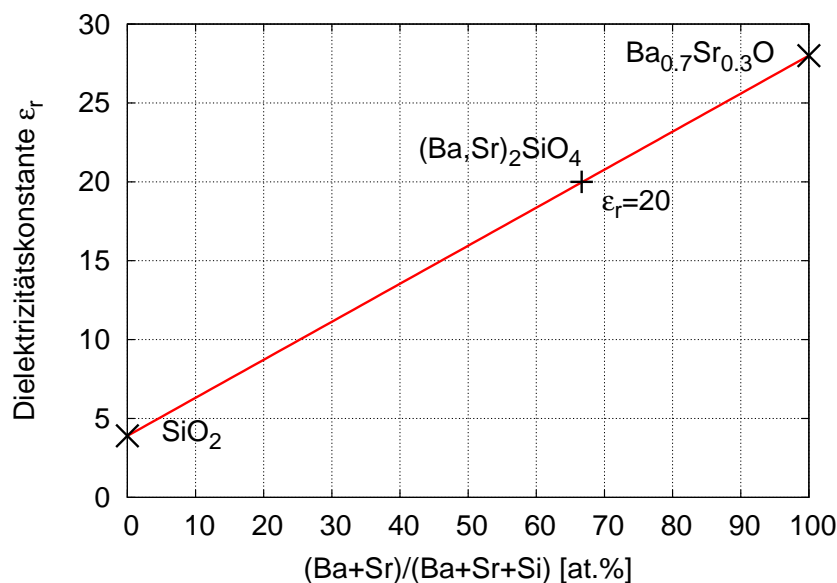
### 5.3.2 Abschätzung der Dielektrizitätskonstante des Silikats

Eine entscheidende Frage, die sich durch die Umwandlung des Oxidfilms bei Temperaturbehandlung ergibt, ist die Frage nach der möglichen Verwendbarkeit des Silikats als alternatives Gateoxid. Neben der Größe des Leckstroms, der durch einen solchen Film fließt, ist vor allem die Größe der Kapazität und die damit direkt verbundene Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r$ ) des Silikatfilms von großer Bedeutung. Für deren Bestimmung wäre eine C-V Messung an strukturierten Proben nötig, deren Herstellung in Kap. 3.3 bereits beschrieben wurde. Bisher hat dies allerdings noch nicht in zufriedenstellender Weise stattgefunden. Trotzdem soll hier eine Abschätzung der erwarteten Werte einer solchen Messung gegeben werden.

Im Allgemeinen gilt die Tendenz, dass Materialien mit größeren Bandlücken, kleinere Dielektrizitätskonstanten besitzen [4, 5]. Für Hf- Silikat wird der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis Hf/(Hf+Si) und dem  $\epsilon_r$  als annähernd linear beschrieben [101]. Ausgehend vom SiO<sub>2</sub> bis zum HfO<sub>2</sub> erhöht sich  $\epsilon_r$  mit steigendem Hf und sinkendem Si Anteil. Die tatsächlichen Werte liegen dabei immer etwas höher als die lineare Interpolation. Durch diese Methode ist daher nur eine Abschätzung des  $\epsilon_r$  nach unten möglich, deren Abweichung zum tatsächlichen Wert aber nur gering sein dürfte.

Angelehnt an das eben beschriebene Verhalten des  $\epsilon_r$  eines Silikats in Abhängigkeit von seinem Metallanteil, wird im Folgenden versucht dieses Modell auch an unserem System anzuwenden. Als Ausgangswerte verwenden wir für SiO<sub>2</sub> und Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O die Werte  $\epsilon_{r, SiO_2} = 3.9$  [5] und  $\epsilon_{r, BaSrO} = 28$ . Das Atomverhältnis (Ba+Sr)/(Ba+Sr+Si) ist in unserem Fall für den dicken Film von 55ML  $2/3 = 0.66$  nach den Zusammensetzungen der Silikate aus Kap. 5.2.5: (Ba,Sr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Durch die in Abb.5.11 dargestellte lineare Interpolation ergibt sich für den Silikatfilm die Abschätzung  $\epsilon_r = 20$ . Die tatsächliche Größe der Dielektrizitätskonstante dürfte in Anlehnung an [101] sogar noch um etwa 10-15% größer sein. Messungen von C-V Kurven der Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O MOS Dioden, deren Oxidfilm vor dem Aufbringen des Au Gatemetalls durch Temperung in ein Silikat umgewandelt wurde, sind hier nötig, um diese Abschätzung zu verifizieren.

Diese Abschätzung zeigt, dass es durchaus Hoffnung gibt Dielektrizitätskonstanten der getemperten Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Probe zu erhalten, die in einem Bereich liegen, der für eine Anwendung als alternatives Gateoxid weiterhin interessant ist. Was allerdings berücksichtigt werden muss, ist die Tatsache, dass sich der abgeschätzte Wert auf einen homogenen Silikatfilm bezieht, dessen Grenzschicht atomar scharf ist. Ob dies für den Silikatfilm noch der Fall ist, lässt sich bisher nicht einwandfrei verifizieren. Besonders in der Nähe der



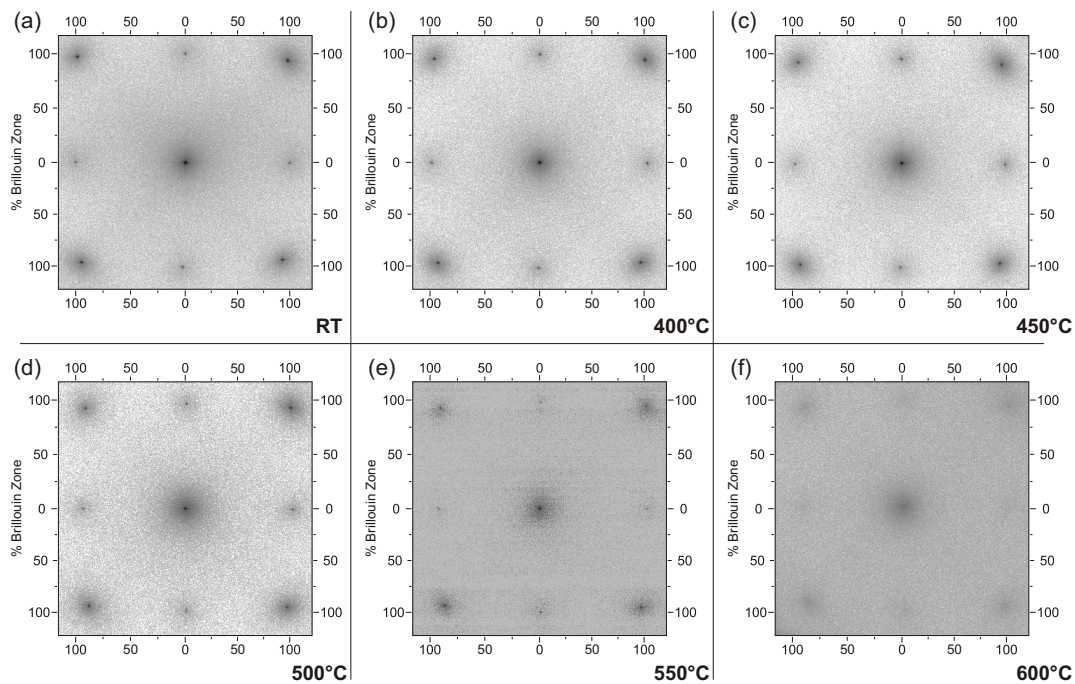
**Abbildung 5.11** – Abschätzung der zu erwartenden Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  für das  $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4$  Silikat der getemperten  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filme ( $(\text{Ba+Sr})/(\text{Ba+Sr+Si})=66.\bar{6}\%$ ) durch lineare Interpolation der bekannten  $\epsilon_r$ -Werte des  $\text{SiO}_2$  und des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  nach [101].

Grenzfläche ist die strukturelle Situation nicht einwandfrei geklärt und auch über die Homogenität des Films lassen sich aktuell keine eindeutigen Aussagen machen. Da Grenzflächenzustände und Inhomogenitäten durch entstehende bewegliche und feste Störstellen einen negativen Einfluss auf das  $\epsilon_r$  haben, müsste der Wert in dem Fall nach unten korrigiert werden. Die Abschätzung gibt also vorerst nur eine grobe mögliche Richtung vor, die im Idealfall für den Silikatfilm erreicht werden könnte. Weitere Untersuchungen zur Verifizierung der Abschätzung sind notwendig. Detailliertere XPS Messungen, hochauflösende SEM und TEM Bilder in Seitenansicht zur strukturellen Untersuchung, sowie die oben bereits erwähnten C-V Messungen zur direkten Bestimmung von  $\epsilon_r$  könnten hier weitere Aufschlüsse geben.

## 5.4 Entwicklung der Kristallinität

Die  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Isolatorschichten lassen sich mit Hilfe einer 1 bis 1.2ML dicken Sr oder Ba Zwischenschicht, gewachsen bei 600-700°C, aufgrund des gitterangepassten Wachstums auf Si(001) kristallin herstellen. Die Oberfläche ist dabei nicht rekonstruiert und stellt eine 1x1 Oberfläche der kubischen Grundstruktur dar (siehe auch Kap. 3.2). Mittels SPA-LEED wurden die strukturellen Veränderungen der Oberfläche eines 3ML  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films auf Si(001) in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Die Kristallinität ist durch die Temperung über weite Temperaturbereiche bis zu 500°C sehr gut erhalten. Dies ist in Abb. 5.12 gut sichtbar, da es kaum Veränderungen im Kontrast der 2D SPA-LEED Bilder gibt und sich weder die Breiten der Beugungsstrukturen noch ihre Positionen verändern. Erst ab 550°C lässt sich eine deutlich wahrnehmbare

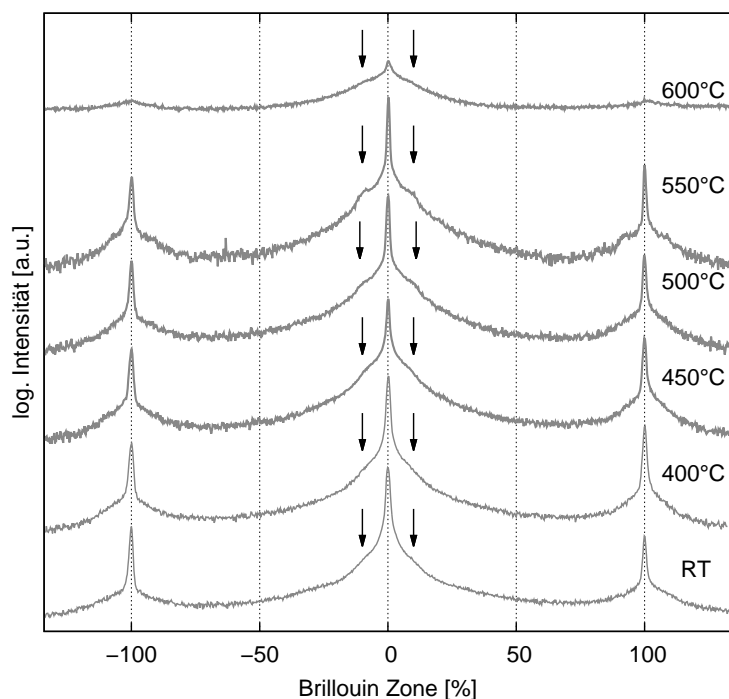


**Abbildung 5.12** – 2D SPA-LEED Bilder der nicht rekonstruierten  $1 \times 1$  Oberfläche eines 3ML dünnen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films auf  $\text{Si}(001)$  nach diversen Heizschritten für jeweils 5min. Ab  $550^\circ\text{C}$  deutlicher Verlust des Peak-Kontrastes, der sich bei  $600^\circ\text{C}$  noch stärker ausbildet. Kompletter Verlust der Peakstrukturen ab  $650^\circ\text{C}$  (hier nicht gezeigt).

Abnahme des Kontrastes feststellen. Bei  $600^\circ\text{C}$  setzt sich dieser Trend weiter fort. Das auf den vorherigen Bildern deutlich erkennbare Maximum im Zentrum der Beugungsstrukturen ist hier stark verwaschen. Wird die Probe weiter bis  $650^\circ\text{C}$  geheizt, sind gar keine Beugungsstrukturen mehr vorhanden (hier nicht gezeigt). Eine globale kristalline Ordnung ist damit nicht mehr zu finden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass noch mikrokristalline Bereiche im Isolator vorhanden sind, deren kristalline Ausrichtungen jedoch so zufällig verteilt sind, dass keine definierten Spots mehr im LEED Bild zustande kommen. An den zugehörigen 1D Linescans in Abb. 5.13 entlang der Beugungsmaxima sind weitere Eigenschaften zu erkennen. In den Seitenarmen des gaußförmigen Hauptpeaks im  $(00)$  Reflex sind bereits bei der nicht geheizten Probe leichte Schultern zu erkennen (Pfeile). Diese stammen nicht von einer hohen Rauigkeit des Mischoxidfilms, wie zunächst anzunehmen ist, sondern von der Variation in den Formfaktoren durch die verschiedenen koordinierten Umgebungen der einzelnen Atome an den unterschiedlichen Positionen im Film. Diese entstehen durch die sehr stark durchmischte Struktur mit unterschiedlichen Atomsorten in unterschiedlichen Bindungsumgebungen, die wiederum dadurch zustande kommen, dass in der Ausgangsstruktur jedem Sauerstoffatom 0.3 Strontium- und 0.7 Bariumatome zur Verfügung stehen. Dieser Effekt wurde bereits in [9] ausführlich diskutiert.

Während der Aufheizschritte gibt es kaum Änderungen in der Kurvenform der 1D Reflexe. Ab  $500^\circ\text{C}$  lässt sich eine leichte Erhöhung der Schultern erkennen, die sich bei  $550^\circ\text{C}$  noch deutlicher darstellt. Es scheint sich eine gewisse Unordnung der Schichten zu entwi-

ckeln. Ab 600°C ist das Maximum nur noch sehr gering gegenüber den Schultern und dem Untergrund ausgebildet. Ein Großteil der Gesamtintensität wandert in den Untergrund. Dies spricht für eine deutliche Verschlechterung der kristallinen Ordnung. Ab 650°C ist selbst im 1D LEED Bild keine Struktur mehr zu erkennen (hier ebenfalls nicht gezeigt). Eine kristalline Fernordnung ist nicht mehr gegeben.



**Abbildung 5.13** – Veränderungen in den 1D SPA-LEED Linescans entlang der Hauptspots der 1x1 Oberfläche eines 3ML dünnen  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films auf Si(001) nach diversen Heizschritten. Stärkere Ausbildung der Schultern des (00) Reflexs ab 500°C (Pfeile) und deutlicher Einbruch der Peakintensität bei 600°C. Ab 650°C keine Struktur mehr erkennbar (hier nicht gezeigt).

Der Temperaturbereich, in dem das Aufbrechen der kristallinen Struktur stattfindet, ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Temperatur, bei der die Silikatbildung im XPS als abgeschlossen gilt. Der Grund für den Verlust der kristallinen Struktur, lässt sich daher gut mit den Ergebnissen der chemischen Umwandlung aus Kap. 5.2 verbinden. Eine derartige Umwandlung der Schicht durch Diffusion von Silizium bei gleichzeitiger Desorption von Sr und Ba legt die Vermutung nahe, dass die neue Ordnung eine andere Gitterkonstante und vermutlich auch Gitterstruktur besitzt und dadurch der Film nicht mehr angepasst zum Substrat vorliegt. Folglich wird ein kristalliner Aufbau energetisch ungünstig.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die erzeugten Silikatfilme im Gegensatz zum Ausgangsoxid nicht mehr kristallin vorliegen. In wie weit sich das auf die Dichte der Defekte und damit auf die elektrischen Eigenschaften auswirkt, insbesondere in Hinblick auf die Leckströme, bleibt zu untersuchen.

## 5.5 Stabilität des Silikatfilms außerhalb des UHV

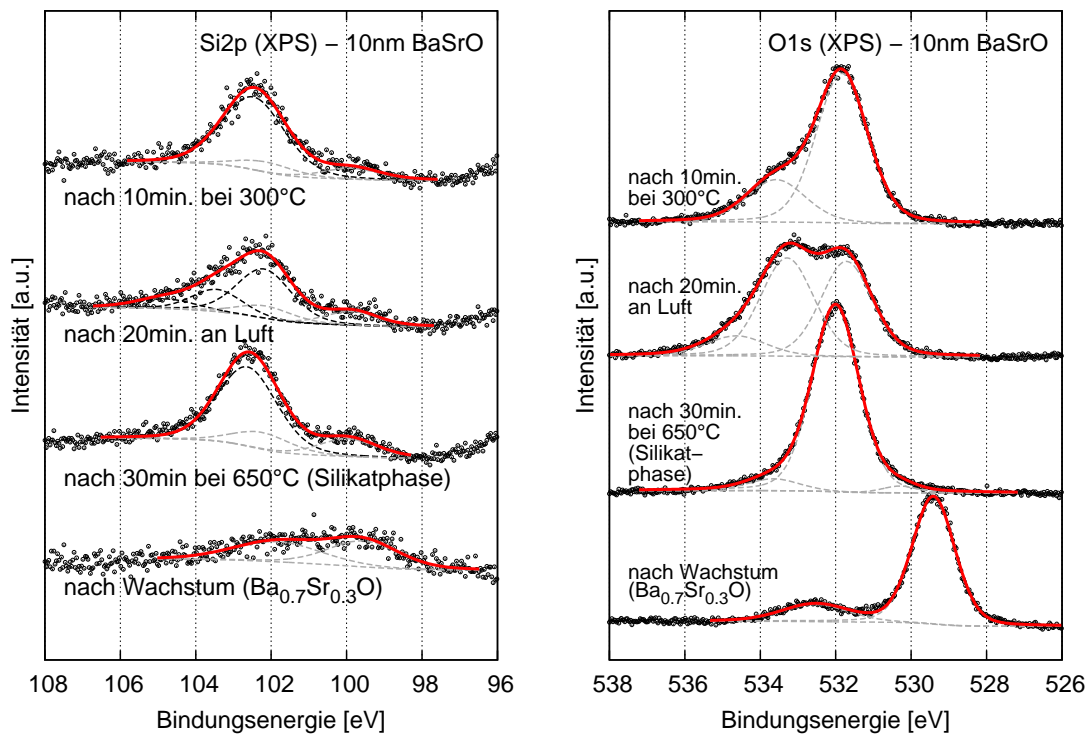
Von den  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filmen ist bekannt, dass sie aufgrund ihres hygroskopischen Verhaltens sehr reaktiv auf das Wasser in der Luft reagieren, sobald sie aus dem UHV genommen werden. Der in diesem Kapitel viel diskutierte Silikatfilm, der durch Temperung des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films entsteht, liegt in einer chemisch deutlich veränderten Struktur vor, die durchaus weniger reaktiv auf das Wasser in der Luft reagieren könnte. Eine höhere Stabilität des Silikatfilms gegenüber dem Oxid wäre eine sehr interessante Eigenschaft, die den  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filmen fehlt, die aber für eine industrielle Anwendung viele Vorteile brächte. Die geringere Reaktivität mit Wasser würde viele Prozessschritte in der Produktion erleichtern, bei denen die komplette Abwesenheit von Wasser nicht ausreichend gewährleistet werden kann. Dazu zählen z.B. einfache Transporte durch Luft zwischen zwei Prozessschritten oder unverzichtbare Polierschritte, bei denen trotz Versiegelung der Oxidschichten Probleme auftreten können, wenn die Reaktivität mit Wasser zu intensiv ist.

Zum Testen der Probenstabilität an Luft wurde der aus dem  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  erzeugte Silikatfilm ohne schützende Au Schicht für 20min. aus dem UHV entfernt und anschließend wieder eingeschleust. Vor und nach der Herausnahme wurden XPS Spektren aufgenommen und verglichen. Die Spektren sind mit einer Primärenergie der Mg-Anode von 1253.6eV und einer Passenergie des Halbkugelanalysators von 50eV aufgenommen worden.

In Abb. 5.14 sind jeweils vier Spektren des O1s und des Si2p zu sehen. Das jeweils unterste Spektrum stellt den 10nm dicken  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Film auf Si(001) direkt nach dem Wachstum dar. Bei den schwachen Peaks im Si2p Spektrum handelt es sich nicht um Si2p Signale sondern um Satellitenpeaks des Ba4d, wie sie bereits in Kap. 5.2.2 und [6] diskutiert wurden. Die Ausgangssituation des O1s entspricht dem typischen Spektrum des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ , wobei hier zusätzlich ein leichter Peak bei 532.3eV vorhanden ist, der überschüssigem Sauerstoff auf der Oberfläche zugeordnet werden kann. Dieser Sauerstoff ist auf ein, um wenige Sekunden verzögertes, Schließen des Sauerstoffventils gegenüber dem Schließen der Shutter der Metallverdampfer am Ende des Filmwachstums zurückzuführen. Da sich dieser Überschuss an Sauerstoff aber nicht auf die Struktur des Silikats auswirkt, wie die folgenden Kurven zeigen, wird dem zusätzlichen Sauerstoff keine weitere Beachtung geschenkt.

Die zweiten Spektren von unten in Abb. 5.14 zeigen den für 30min. bei 650°C getemperten Oxidfilm, der sich bereits vollständig in einen Silikatfilm umgewandelt hat. Im Si2p Spektrum ist das Signal des diffundierten Siliziums im Silikatverbund bei 102.4eV zu sehen, sowie weiterhin die Satellitenpeaks vom Ba4d (grau gestrichelt). Beim O1s ist der typische O1s Peak des Silikats zu sehen, der gegenüber dem Oxidpeak um etwa 2.5eV zu höheren Energien verschoben ist, wie bereits in Kap. 5.2.1 beschrieben. Da der ursprüngliche Peak des O1s aus dem untersten Spektrum nicht mehr vorhanden ist, ist davon auszugehen, dass die Umwandlung ins Silikat bereits vollständig abgeschlossen ist. Der genaue Ursprung der beiden kleinen Peaks jeweils links und rechts des Hauptpeaks lässt sich nicht eindeutig zuordnen, soll aber aufgrund der geringen Intensität vernachlässigt werden.

Die beiden vorletzten Kurven zeigen die Spektren nachdem die Probe für 20min. der Um-



(a) Spektren des Si2p: Nach dem letzten Heizschritt ist ein nur leicht verbreiteter Peak der ursprünglichen Silikatstruktur sichtbar.

(b) Spektren des O1s: Die Veränderung durch Aussetzen an Luft lassen sich durch den Heizschritt nicht vollständig zurück in die Ausgangsstruktur des Silikats zurück wandeln. Eine deutliche Schulter bei höheren Bindungsenergien bleibt erhalten.

**Abbildung 5.14** – (XPS): Untersuchung der Silikatfilm-Stabilität unter Luft-/Wassereinfluss. Die Probe wurde hierzu 20min. der Umgebungsluft ausgesetzt und erneut XPS Spektren nach dem Einbau und nach erneutem Heizen auf 300°C aufgenommen.

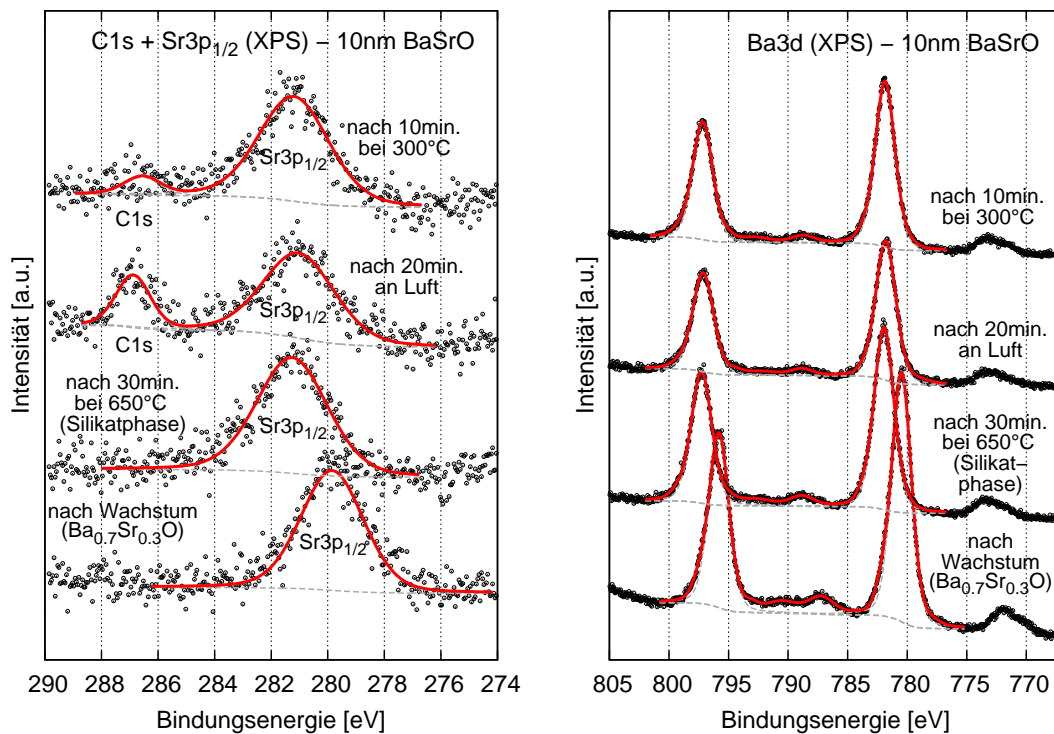
gebungsluft ausgesetzt wurde und dann nach dem Wiedereinbau ins UHV erneut XPS Messungen vorgenommen wurden. In beiden Spektren ist deutlich eine Veränderung zu erkennen. Es scheinen sich Adsorbate auf der Probe abgelagert zu haben, deren Ursprung aber schwer zuzuordnen ist. Denkbar wäre absorbiertes Wasser oder eine Reaktion des Sauerstoffs aus der Luft mit dem Silikat. Eindeutig lassen sich die Peaks aber nicht zuordnen. Dennoch ist die Bildung von OH Gruppen auf der Oberfläche klar auszuschließen, da durch sie eine weitere Erhöhung des Peaks bei 532eV entstehen würde [102].

Die obersten beiden Kurven zeigen die Spektren nachdem die Probe für 12min. im UHV auf ca. 300°C geheizt wurde. Dieser letzte Heizschritt dient der Entfernung von möglichem Wasser und anderen leicht entfernbaren Adsorbaten auf der Oberfläche der Probe. Im Vergleich zu den Spektren vor dem Heizschritt scheint dies gelungen zu sein. Besonders beim Si2p Spektrum ist die Situation des Silikats vor dem Herausnehmen nahezu vollständig wiederhergestellt. Ein geringer Intensitätsverlust von 11% und eine leichte Peakverbreiterung verbleiben. Ansonsten ist die Peakposition wieder gleich der Ausgangssituation und es gibt neben den Ba4d Satellitenpeaks auch keine weiteren Nebenmaxima mehr.

Beim O1s ist die Situation nach dem Heizen zwar auch wieder näher an der Ausgangssituation als vor dem Heizen, aber es verbleibt ein deutlicher Nebenpeak, der um +1.7eV gegenüber dem Hauptpeak verschoben ist und gute 30% dessen Intensität besitzt. Der Hauptpeak ist gegenüber der Situation des Silikats vor dem Herausnehmen aus dem UHV an der selben Position zu finden. Seine Halbwertbreite (FWHM) hat sich von 1.46 minimal auf 1.6 vergrößert. Zusammen mit dem Nebenpeak ist die Peakintensität um 6% gestiegen. Welche Art von Reaktion und womit sie stattgefunden hat, lässt sich aber nicht eindeutig feststellen, da in der Literatur zu viele mögliche Bindungssituationen an dieser Energieposition zu finden sind. Die Bildung von Hydroxid, wie sie bei Kontakt von  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  mit Luft bzw. Wasser entsteht, hat sehr wahrscheinlich nicht stattgefunden. Der O1s Peak von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  liegt bei 531.2eV [103] und damit ca.2.5eV neben dem nicht zu identifizierenden Peak. Mögliche Adsorbate wären hier Wasser sowie kohlen- und sauerstoffhaltige Spezies [102].

In Abb. 5.15 sind die Spektren des C1s und Sr3p sowie des Ba3d zu sehen. Sowohl beim Strontium als auch beim Barium ist durch die Bildung des Silikats eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien zu erkennen. In den weiteren Prozessschritten bleibt die Position aber konstant und es ändern sich lediglich die Intensitäten der Peaks. Dabei ist das Verhalten vergleichbar mit dem des Si Peaks: Nach Aussetzen an Luft sinkt die Intensität deutlich ab. Nach dem Heizschritt stellt sich die Ausgangsintensität wieder nahezu vollständig ein. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass sich Adsorbate auf der Oberfläche gebildet haben, die die Intensitäten aller XPS Signale des ursprünglichen Silikatfilms (außer C1s) absenken und nach Entfernung wieder herstellen.

Die Spektren des C1s Peaks bringen einige neue Erkenntnisse über die Art der Adsorbate. Da das C1s Signal erst nach dem Aussetzen an Luft in Erscheinung tritt, kann der Kohlenstoff nur aus der Umgebungsluft außerhalb der Kammer stammen. Dabei könnte es sich um  $\text{CO}_2$  oder um Reste von Kohlenwasserstoffen, die sich auf der Probe adsorbiert haben, handeln. Nach dem Heizschritt sinkt die Intensität des C1s Signals auf 35% des ursprünglichen Wertes. Eine mögliche Ursache für den Verbleib des Kohlenstoffs wäre die



(a) Spektren des Sr3p<sub>1/2</sub> & des C1s: Kohlenstoffverbindungen verbleiben auch nach dem Heizschritt weiterhin auf der Probe. Das Sr3p<sub>1/2</sub> Signal verschiebt wie üblich bei der Silikatbildung, ansonsten aber keine wesentlichen Veränderungen.

(b) Die Spektren des Ba3d verschieben bei der Silikatbildung. Anschließend bis auf Intensitätsschwankungen keine Veränderungen erkennbar.

**Abbildung 5.15** – (XPS): Untersuchung der Silikatfilm-Stabilität unter Luft-/Wassereinfluss an XPS Spektren von C, Sr, Ba. Die Probe wurde hierzu 20min. der Umgebungsluft ausgesetzt und erneut wurden XPS Spektren nach dem Einbau und nach erneutem Heizen auf 300°C aufgenommen.



Bildung von Carbonaten, wie sie von der XPS Position des O1s Nebenpeaks ebenfalls in [84] gesehen wurden.

Zur genaueren Analyse der entstandenen chemischen Strukturen auf der Oberfläche sind noch weitere Untersuchungen nötig. Mögliche Szenarien wären dabei das kontrollierte Aussetzen der Silikat Probe mit hochreinem Sauerstoff, Wasser oder CO<sub>2</sub> innerhalb der UHV Kammer über ein Feindosierventil um Referenzspektren zu erzeugen. Außerdem ist bisher nicht geklärt, ob sich der Kohlenstoffrest und die Sauerstoff Nebenpeaks bei weiterem Heizen bis zur Stabilitätsgrenze des Silikats bei 750°C entfernen ließen. Ob die Proben auch über mehrere Stunden und Tage an Umgebungsluft ähnlich vielversprechendes Verhalten in der Stabilität zeigen, wäre ebenfalls interessant zu untersuchen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass sich die Silikatproben deutlich stabiler als die Ba<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>O Proben verhalten. Bis auf die eben erwähnten Rückstände auf der Oberfläche scheinen die Filme unter Einfluss der Umgebungsluft weitestgehend stabil zu sein. Insbesondere scheinen sich die Veränderungen in Form von Adsorbaten nur auf der Oberfläche abzuspielen und nicht bis ins Volumen vorzudringen, was mit der Entfernung eines Großteils der Adsorbate durch Heizen gezeigt werden konnte.

Durch die höhere Stabilität eröffnen sich ganz neue Möglichkeiten im Hinblick auf die Präparation von Proben für die TEM Untersuchung. In der Vergangenheit konnten die Ba<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>O Proben aufgrund ihrer hohen Reaktivität mit Wasser nicht mit dem TEM untersucht werden, da bereits bei der Präparation für das Mikroskop die Filme vollständig degradiert sind. Darüber hinaus dürfte die elektrische Untersuchung der Silikatfilme weniger Probleme bereiten, da die Instabilitäten der MOS Dioden an Umgebungsluft, wie sie in Kap. 3.3.3 beschrieben wurden, deutlich geringer sein dürften.

## 5.6 Zusammenfassung zur Temperaturstabilität

Die Untersuchungen zur Temperaturstabilität von Ba<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>O Filmen auf Si(001) haben wichtige neue Erkenntnisse gebracht. Die Filme sind bis ca. 400°C stabil. Oberhalb dieser Temperatur setzt eine Umwandlung in ein Silikat ein. Dies geschieht durch Diffusion von Silizium aus dem Substrat ins Oxid, das sich langsam ins Volumen des Ba<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>O Films ausbreitet. Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt dabei ganz entscheidend von der Temperatur ab, wodurch sich die Umwandlung vom Oxid ins Silikat bei höheren Temperaturen entsprechend beschleunigt. Eine Temperatur von 750°C hat sich dabei als maximale Temperatur herausgestellt, bei der der Film gerade noch nicht desorbiert und trotzdem innerhalb von wenigen Minuten eine vollständige Umwandlung von Filmen vieler Monolagen (getestet bis 55ML) in ein Silikat stattfindet. Ab 800°C setzt bereits eine Desorption des Silikatfilms ein. Ab 900°C ist nur noch ein schwaches Ba zusammen mit Si Substrat Signal zu messen. In dieser Phase ist das Ba mit dem Si zu einem Bariumsilizid reagiert und lässt sich auch durch Flashzyklen über 1000°C für bis zu 5s nicht mehr von der Si Probe entfernen.

Die kristalline Struktur des Oxids bricht bei der Umwandlung ins Silikats auf. Die Diffusion des Si, sowie die Desorption von Teilen der Metalle und die damit verbundene

strukturelle Änderung des Films, macht eine kristalline Anordnung energetisch ungünstig.

Bereits bei 650°C lassen sich komplette Umwandlungen von Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Filmen (getestet mit 10nm) erreichen, wenn eine ausreichend lange Zeit (für 10nm reichen 30min.) gewartet wird, um die Diffusion und die damit verbundene, vollständige Umwandlung in ein Silikat abschließen zu können. Das neu entstandene Silikat hat die chemische Zusammensetzung (Ba,Sr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> und besitzt neue interessante Eigenschaften. Die Bandlücke ist mit 5.8-6eV um 1.5eV größer als die des Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O, was aber gleichzeitig eine Verringerung der Dielektrizitätskonstante bedeuten müsste. Eine Abschätzung ergab einen zu erwartenden Wert von  $\epsilon_r = 20$ . Sollte sich diese Abschätzung als richtig herausstellen, wäre es durchaus interessant das entstandene Silikat als alternatives Gateoxid (oder eher Gatesilikat) ins Auge zu fassen. Eine abschließende Verifizierung dieses Wertes durch C-V Messungen steht noch aus. Ebenso unbekannt sind weitere wichtige Kenngrößen wie Leckströme oder die Anzahl an Störstellen innerhalb des Silikats bzw. an der Grenzfläche. Auch diese Werte müssen sich als ausreichend niedrig herausstellen, um das Silikat für eine mögliche Anwendung zu qualifizieren.

Die Ausgangsfrage nach der Temperaturstabilität von Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O für die Verwendung in der CMOS Technologie lässt sich nur teilweise beantworten. Gefordert wird von der Industrie eine Stabilität bis 1000°C für 5s [5]. Der Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Film selber erfüllt die Kriterien bei weitem nicht, weil, wie eben bereits erwähnt, Umwandlungen bereits ab 400°C einsetzen. Da der Silikatfilm aber Temperaturen von 750°C für 5min. aushält, ist davon auszugehen, dass ein kurzer Temperaturschritt für wenige Sekunden bis 850 oder auch 900°C ohne chemische und strukturelle Veränderungen möglich ist. Bisher wurde dies allerdings noch nicht getestet. Würde dieser Test positiv ausfallen, entspräche zwar das Oxid nicht den Anforderungen, aber zu mindestens das Silikat käme sehr nah ran.

Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O stellt in jedem Fall nur eine metastabile Struktur dar, die sich beginnt bei Temperaturen um die 400°C in die stabilere Form eines Silikats umzuwandeln. Für die reinen Oxide BaO und SrO wurden in der Literatur bei etwas veränderten Präparationsbedingungen sehr ähnliche Umwandlungen in Silikate bei 500°C Substrattemperatur während des Wachstums festgestellt [84, 93]. Im Vergleich mit der Temperaturstabilität anderer alternativer Gateoxide schneidet das Silikat gut ab. Beim HfO<sub>2</sub> z.B. wird die Temperaturstabilität an dem Zeitpunkt festgemacht, an dem die Kristallisation einsetzt. Das geschieht bereits bei 300-400°C [104]. Ähnlich der Beobachtungen beim Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O lässt sich die Stabilität aber durch Zugabe von Al oder Si um einige 100°C bis auf 900°C steigern [104, 101].

Eine sehr wichtige neue Eigenschaft, die das Silikat im Gegensatz zu dem Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O mitbringt, ist die Stabilität außerhalb des UHV. Erste Versuche haben ergeben, dass durch die Herausnahme der Probe aus der UHV Kammer und dem daraus entstehenden Kontakt mit Wasser aus der Umgebungsluft kaum eine Reaktion stattfindet. XPS Untersuchungen zeigen, dass sich im Wesentlichen Absorbate auf der Oberfläche ablagern, die dann zum großen Teil durch einen Heizschritt von 300°C für 10min wieder runter

geheizt werden können. Es verbleiben nach diesem Heizschritt zwar immer noch kleine Veränderungen in der Peakstruktur gegenüber der ursprünglichen Situation des Silikats, die hauptsächlich durch Kohlenstoff hervorgerufen werden, aber die chemische Struktur konnte bisher nicht im Detail geklärt werden. Ebenso wurde nicht getestet, ob sich diese Veränderungen durch Heizen auf die maximale Temperatur der Stabilität von 700-750°C wieder rückgängig machen lassen.

Das neu entstandene Silikat ist ein sehr interessantes Material und liefert viele neue vielversprechende Ansätze, die es zu erforschen gibt. Besonders die elektrischen Eigenschaften, wie Leckströme und Defektdichten bzw. tiefer gehende Untersuchungen zur Stabilität der Silikatschicht an Luft, sind spannende Anknüpfungspunkte, durch die viele neue Möglichkeiten für weitere Forschungen eröffnet werden.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der Arbeit konnten zeigen, dass BaO, SrO und Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O faszinierende Materialkombinationen sind, deren Eigenschaften eine Verwendung in der MOS Technologie rechtfertigen. Die elektrischen Charakteristiken einiger weniger, gut präparierter Proben sind hervorragend: Die Dielektrizitätskonstanten des amorphen BaO und SrO sowie des kristallinen Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O liegen mit  $\epsilon_{r,SrO} = 12.8(14.5)$ ,  $\epsilon_{r,BaO} = 24.1(34)$  und  $\epsilon_{r,BaSrO} = 28.9(28)$  dicht an den Werten für das Volumenmaterial (in Klammern [1, 2, 3]). Die Leckströme sind im Vergleich zum HfO<sub>2</sub> und den SiO<sub>2</sub> Filmen äquivalenter Dicke sehr klein. Ein Grund hierfür sind die ausreichend hohen Bandoffsets von Leitungs- und Valenzband zwischen Halbleiter und Oxid. Für alle drei Oxide konnte ein Offset größer oder sehr dicht an dem technologisch geforderten Wert von 1eV [5] bestimmt werden. Qualitative Auswertungen von Kapazitäts-Spannungsmessungen haben gezeigt, dass die Defektdichten von beweglichen, umladbaren und festen Störstellen in den Filmen gering sind. Ebenso sind die Defektdichten am Interface, die mit unterschiedlichen Methoden quantitativ bestimmt wurden, sehr niedrig. Besonders herausragend ist hier die Qualität des kristallinen Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O. Dort wurden auf einzelnen Proben Dichten bis zu  $D_{it} \approx 6 \cdot 10^{10} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$  erreicht. Die geringe Dichte an Defekten ist eine weitere Erklärung für die kleinen Leckströme. Überdies hinaus zeigten die Auswertungen, dass die minimalsten zu erwartenden Ströme durch den Isolator noch gar nicht erreicht wurden. Andere Effekte, die nicht den Eigenschaften des Oxids bzw. der MOS Diode selbst zuzuschreiben sind, scheinen die Leckströme nach oben zu treiben. Die genaue Ursache ist noch nicht gefunden. Es wird vermutet, dass sich leitende Pfade parallel zum Isolatorfilm ausbilden, durch die Elektronen und Löcher fließen können.

Die Flachbandspannung der MOS Dioden lässt sich durch eine 0.5-2ML dicke Schicht Al zwischen dem Oxid und der Au Schutzschicht um bis zu 3eV verschieben. Dieses Erkenntnis ermöglicht die gezielte Manipulation der Flachbandspannung auf nahezu beliebige Werte. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass diese Zwischenschicht die Haftung zwischen dem Oxid und der Au Schicht verbessert, wodurch eine erhöhte Stabilität der Oxidfilme außerhalb des UHV erreicht wird.

Leider konnten diese guten elektrischen Eigenschaften nur an wenigen Proben vermessen werden. Viele Proben waren an Luft nicht über eine ausreichend lange Zeit stabil. Die Messergebnisse veränderten sich mit der Zeit in Richtung kleinerer Dielektrizitätskonstanten und größerer Leckströme. Die tatsächlichen Ursachen für die Instabilitäten konnten bis zum Abschluss dieser Arbeit nicht geklärt werden. Vermutet werden unter anderem Sauberkeitsprobleme bei der Präparation der vorstrukturierten Si Proben. Dennoch zeigen die Ergebnisse, welche idealen Messwerte mit gut präparierten und stabilen MOS Dioden zu erreichen sind.

Die Temperaturstabilität der Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O Filme ist mit ca. 400°C nicht so hoch wie erhofft. Oberhalb dieser Temperatur findet durch Diffusion des Siliziums aus dem Substrat eine Umwandlung des Oxids in ein Silikat statt. Die chemische Zusammensetzung wurde

durch Vergleich der XPS Peakintensitäten auf  $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4$  bestimmt. Die Eigenschaften des Silikats geben Hoffnung, dass auch diese Filme für die Verwendung in einer industriellen Anwendung geeignet sind. Die Bandlücke ist mit 6eV etwas größer als die des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ , wodurch die abgeschätzte Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r \approx 20$  etwas niedriger liegt. Die Temperaturstabilität des Silikatfilms ist mit 750°C über einen Zeitraum von mindestens 10min. deutlich höher als die des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films. Ab 800°C fangen die Silikatfilme an zu desorbieren. Ein Rest an Barium, das mit dem Substrat zu Bariumsilizid reagiert, ist selbst bei Heizschritten bis 1100°C auf der Oberfläche der Probe nachweisbar.

Die Kristallinität des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Films wird durch die Umwandlung ins Silikat aufgebrochen. In SPA-LEED Messungen zeigt sich eine Verschlechterung des Kontrastes der Beugungsstrukturen im Temperaturbereich der Silikatbildung.

Besonders interessant ist die verhältnismäßig hohe Stabilität der Silikate an Luft. Sie ist deutlich höher als beim  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ . Das macht Silikat für industrielle Produktionsschritte wesentlich attraktiver, bei denen der Luft- bzw. Wasserkontakt nur sehr schwer über alle Prozessschritte hinweg unterbunden werden kann.

Von  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  war bereits aus früheren Messungen bekannt, dass sich an der Grenzfläche bei RT kein  $\text{SiO}_2$  bildet [6]. Diese Arbeit hat darüber hinaus gezeigt, dass sich auch bei höheren Temperaturen keine  $\text{SiO}_2$  Zwischenschicht ausbildet. Es konnte gezeigt werden, dass nicht der Sauerstoff Richtung Grenzfläche diffundiert, sondern das im Gegensatz dazu das Silizium des Substrats ins Oxid wandert. Zudem ist aus der Literatur bekannt, dass Sr- und Ba-Silikate die thermodynamisch günstigere Verbindung darstellen [105]. Es ist also weder aus kinetischer noch aus thermodynamischer Sicht zu erwarten, dass sich  $\text{SiO}_2$  an der Grenzfläche bildet.

Die aktuellen Ergebnisse lassen sehr viel Spielraum für weitere Untersuchungen. Insbesondere die neu entstandenen Silikatfilme bieten viele neue Möglichkeiten. So könnten alle elektrischen Untersuchungen, die an den Oxidfilmen in dieser Arbeit durchgeführt wurden, ebenfalls für das Silikat durchgeführt werden. Die wichtigsten offenen Fragen sind dabei die Größe der Dielektrizitätskonstante, die Defektdichte an der Grenzfläche und die Leckströme durch das Silikat. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass die Silikatfilme geschlossen sind. Jedoch ist die Anzahl der Defekte, insbesondere am Interface, vermutlich größer als in den Oxidfilmen. Die gute Qualität der Grenzfläche des  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  wird durch die Diffusion des Siliziums stark gestört und hinterlässt mit hoher Wahrscheinlichkeit diverse Störstellen.

Die gesamte Wachstumskinetik des Silikats könnte ebenfalls noch intensiver studiert werden. Was passiert zum Beispiel bei hohen Temperaturen mit den Metallen, die nicht mehr im XPS zu detektieren sind? Desorbieren sie wirklich von der Oberfläche oder diffundieren sie eventuell an die Grenzfläche? Im letztgenannten Fall würden sich vermutlich Silizide bilden, die Bandlücken ähnlich dem Si haben. Die Bildung einer metallischen Zwischenschicht ist nicht zu erwarten. Offen bleiben dennoch die Verteilung und die genaue chemische Zusammensetzung der Grenzfläche. Bleibt sie atomar scharf? Zur Lösung einiger dieser Fragen sind andere Untersuchungsmethoden wie TEM, SEM oder STM nötig. Dafür wäre mit dem aktuellen Aufbau der Präparationskammer der Transport zu einer anderen Kammer an Luft nötig. Um diese Schritte zu überstehen ist die Stabilität au-

---

ßerhalb des UHV, zu mindest für einige Minuten, wichtig. Hierzu haben in dieser Arbeit schon erste vielversprechende Versuche stattgefunden, aber sicherlich sollten auch diese Untersuchungen noch stärker vertieft werden. Zum Beispiel ist bisher unklar, ob die durch Luftwirkung entstandenen Veränderungen an den Proben mit Temperaturerhöhungen auf mehr als 300°C vollständig wieder rückgängig gemacht werden können. Ebenso wenig ist klar, welche Bestandteile aus der Luft genau mit dem Silikat reagieren. Auch hier wären noch weitere detailliertere Forschungen nötig.

An den  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  Filmen ließen sich ebenso weitere interessante Ansätze verfolgen. Zunächst wäre es wünschenswert die Ausbeute an funktionierenden MOS Dioden deutlich zu erhöhen. Hier sehe ich allerdings die bereits erwähnte Schwierigkeit, dass die Anzahl an möglichen Fehlerquellen sehr hoch ist und dadurch der Aufwand sehr groß wird, dieses Problem in den Griff zu bekommen. Ein weiterer nächster Schritt könnte die Herstellung eines  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  basierten MOSFETs sein. Da aber noch deutlich mehr Prozessschritte dazukommen würden, halte ich diesen Schritt für sehr schwierig und zeitintensiv. Trotz des damit verbundenen Aufwands, ist dies der zwingende nächste Schritt um einer möglichen Anwendung in der MOSFET Technologie näher zu kommen.

Abschließend möchte ich nochmal festhalten, dass diese Arbeit gezeigt hat, dass  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  sowie  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$  und eventuell auch das daraus entstehende Silikat sehr vielversprechende Materialien für die Anwendung in der MOS Technologie sind. Bis zu einer tatsächlich praktizierten Anwendung müssen dennoch sehr viele offene Fragen gelöst werden.





## Veröffentlichungen

A. Cosceev, D. Müller-Sajak, H. Pfnür and K.R. Hofmann, **“Investigation of the electrical properties of the alkaline-earth oxides BaO, SrO and Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O on Si(001) as alternative gate dielectrics”**. Elsevier B.V. Thin Solid Film 518 (2010) pages 281-284

D. Müller-Sajak, A. Cosceev, C. Brand, K. R. Hofmann and H. Pfnür, **“Preparation and electrical characterization of amorphous BaO, SrO and Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O as high-k gate dielectrics”**. Phys.Status Solidi C 7, No. 2, 316-320 (2010)

D. Müller-Sajak, S. Islam, H. Pfnür und K. R. Hofmann, **“Temperature stability of ultra-thin mixed BaSr-oxide layers and their transformation”**. Nanotechnology 23, 305202 (2012)



## Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau einer MOS Diode . . . . .	5
2.2	Energiebänderdiagramm einer MOS Diode . . . . .	6
2.3	Charakteristische Banddiagramme einer idealen MOS Diode . . . . .	7
2.4	Schema eines MOSFETs . . . . .	8
2.5	Messaufbau der C-V Messungen . . . . .	12
2.6	Bestimmung der Flachbandspannung aus einer C-V Kurve . . . . .	13
2.7	Ersatzschaltbilder für C-V Messungen . . . . .	15
2.8	Hochfrequenz C-V Kurve einer SiO <sub>2</sub> MOS Diode (aus [14]) . . . . .	16
2.9	Tunnelstrommechanismen . . . . .	18
2.10	Terman Methode: Vergleich ideale / gemessene C-V Kurve . . . . .	21
2.11	Ersatzschaltbilder für die Leitwertmethode . . . . .	24
2.12	Austrittsarbeit des Spektrometers (XPS) . . . . .	27
2.13	Auger Prozess . . . . .	30
2.14	Aufspaltung des O1s Peaks bei Silikatbildung . . . . .	32
2.15	Bildladungseffekt beim EELS . . . . .	34
2.16	Dipolstreuung beim EELS . . . . .	35
2.17	Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper . . . . .	37
2.18	Aufbau SPA-LEED . . . . .	38
2.19	(SPA-LEED) - Si(001) 2x1 Oberfläche . . . . .	39
2.20	Ewaldkonstruktion an reziproken Gitterstangen . . . . .	40
2.21	Ewaldkonstruktion beim SPA-LEED . . . . .	41
2.22	Periodische Defekte im „Reciprocal Space Mapping“ . . . . .	44
3.1	Prinzip eines Elektronenstrahlverdampfers . . . . .	46
3.2	Aufbau der Verdampferschleuse . . . . .	49
3.3	Probenhalter für unstrukturierte Proben (Zeichnung) . . . . .	50
3.4	Probenhalter für strukturierte Proben (Zeichnung) . . . . .	51
3.5	Wolfram Maske (Zeichnung) . . . . .	52
3.6	Wolfram Maske mit neuer Lithomaske (Zeichnung) . . . . .	52
3.7	(SPA-LEED) - (1x1) Struktur der kristallinen BaSrO Oberfläche . . . . .	57
3.8	Querschnitt der MOS Diode (Zeichnung) . . . . .	61
3.9	Degradationseffekte der MOS Pads an Luft . . . . .	62
3.10	(SEM) - Querschnitt der Flanke einer strukturierten SiO <sub>2</sub> /Si Probe . . . . .	63
4.1	I-V Kurven der drei Oxide . . . . .	66
4.2	Variation der I-V Kurven unterschiedlicher Pads . . . . .	70
4.3	C-V Kurven der drei Oxide . . . . .	71
4.4	Hysterese der C-V Kurve . . . . .	74
4.5	Korrektur der C-V Kurve durch Drei-Elemente-Modell . . . . .	74

4.6	Bestimmung der Flachbandspannungen durch $1/C^2$ Plot . . . . .	76
4.7	Zustandsdichten am Interface nach Terman . . . . .	77
4.8	Vergleich Terman/Gray-Brown/Leitwertmethode . . . . .	78
4.9	Leitwertpeak zur Bestimmung der Zustandsdichte . . . . .	79
4.10	Bandlücke des $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O$ . . . . .	80
4.11	Energieverhältnisse zur Bestimmung der Bandoffsets . . . . .	81
4.12	Bandoffsets von drei Oxiden mit unterschiedlichen Wachstumsbedingungen	82
4.13	Verschiebung der Flachbandspannung . . . . .	84
4.14	(XPS) - Al Haftwirkung . . . . .	85
5.1	(XPS) - Spektren des O1s Peaks nach Temperaturbehandlung . . . . .	92
5.2	(XPS) - Spektren des Si2p Peaks nach Temperaturbehandlung . . . . .	94
5.3	(XPS) - Spektren der Ba3d Peaks nach Temperaturbehandlung . . . . .	97
5.4	(XPS) - Spektren der Sr3d Peaks nach Temperaturbehandlung . . . . .	98
5.5	(XPS) - Entwicklung der Peakintensitäten bei Silikatbildung . . . . .	100
5.6	(XPS) - Intensitätsverlauf der O1s und Si2p Silikatpeaks . . . . .	101
5.7	(XPS) - Energieverschiebungen durch Silikatbildung . . . . .	102
5.8	(EELS) - Spektren nach Temperaturbehandlung des Oxidfilms . . . . .	105
5.9	(EELS) - Fit zur Bestimmung der Bandlücke des Silikats . . . . .	107
5.10	Abschätzung der Bandlücke der Silikatphase . . . . .	108
5.11	Abschätzung der Dk des Silikats . . . . .	110
5.12	(2D SPA-LEED) - Entwicklung der Kristallinität nach Temp.-Behandlung	111
5.13	(SPA-LEED) - Linescans der Oxidfilme nach Temperaturbehandlung . .	112
5.14	(XPS) - Stabilität der Silikatfilme außerhalb des UHV . . . . .	114
5.15	(XPS) - Stabilität der Silikatfilme außerhalb des UHV (C/Sr/Ba) . . . .	116

## Literaturverzeichnis

- [1] Henry B. DeVore und John W. Dewdney, “**Photoconductivity and Photoelectric Emission of Barium Oxide**”, *Phys. Rev.* **83**, 805–811 (Aug 1951)
- [2] R. A. Bartels, J. C. Koo und M. L. Thomas, “**The temperature and pressure dependence of the dielectric constants of CaO and SrO**”, *physica status solidi (a)* **52**, K213–K216 (1979), ISSN 1521-396X
- [3] O. Madelung, U. Rössler und M. Schulz, “**Barium oxide (BaO) dielectric constants, optical and photoelectric properties**”, in *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Vol. 41B (Springer Berlin Heidelberg, 1999) pp. 1–7, ISBN 978-3-540-64964-9
- [4] P. W. Peacock und J. Robertson, “**Band offsets and Schottky barrier heights of high dielectric constant oxides**”, *Journal of Applied Physics* **92**, 4712–4721 (2002)
- [5] John Robertson, “**High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors**”, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 327–396 (2006)
- [6] J. Zachariae und H. Pfnür, “**Growth conditions, stoichiometry, and electronic structure of lattice-matched SrO/BaO mixtures on Si(100)**”, *Phys. Rev. B* **72**, 075410 (Aug 2005)
- [7] 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 45nm Logic Technology with High-k+Metal Gate Transistors, Strained Silicon, 9 Cu Interconnect Layers, 193nm Dry Patterning, and 100% Pb-free Packaging**”, in *Electron Devices Meeting, 2007. IEDM 2007. IEEE International* (2007) pp. 247–250
- [8] J.H. Choi, Y. Mao und J.P. Chang, “**Development of hafnium based high-k materials - A review**”, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **72**, 97 – 136 (2011), ISSN 0927-796X
- [9] J. Zachariae und H. Pfnür, “**Surface morphology of epitaxial lattice-matched Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O on Si(001) and vicinal Si(001)-4°[110] substrates**”, *Surface Science* **600**, 2785-2794 (2006)

- [10] S.M. Sze und K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, Wiley-Interscience publication (Wiley-Interscience, 2007) ISBN 9780471143239
- [11] D.K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization* (IEEE Press, 2006) ISBN 9780471739067
- [12] R. J. Hillard, J. M. Heddleson, D. A. Zier, P. Rai-Choudhury und D. K. Schroder, “**Direct and rapid method for determining flatband voltage from non-equilibrium capacitance voltage data**”, in *Electrochemical Society Proceedings*, Vol. 92-2 (1992) pp. 261–274
- [13] F.P. Heiman und G. Warfield, “**The effects of oxide traps on the MOS capacitance**”, *Electron Devices, IEEE Transactions on* **12**, 167 – 178 (apr 1965), ISSN 0018-9383
- [14] K.J. Yang und Chenming Hu, “**MOS capacitance measurements for high-leakage thin dielectrics**”, *Electron Devices, IEEE Transactions on* **46**, 1500 –1501 (Jul. 1999), ISSN 0018-9383
- [15] David P. Norton, “**Capacitance-voltage measurements on ultrathin gate dielectrics**”, *Solid-State Electronics* **47**, 801 – 805 (2003), ISSN 0038-1101
- [16] K. Eisenbeiser, J. M. Finder, Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, J. A. Hallmark, R. Droopad, W. J. Ooms, L. Salem, S. Bradshaw und C. D. Overgaard, “**Field effect transistors with SrTiO<sub>3</sub> gate dielectric on Si**”, *Applied Physics Letters* **76**, 1324–1326 (2000)
- [17] R. Tsu und L. Esaki, “**Tunneling in a finite superlattice**”, *Applied Physics Letters* **22**, 562–564 (1973)
- [18] R. H. Fowler und L. Nordheim, “**Electron Emission in Intense Electric Fields**”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **119**, 173–181 (1928)
- [19] T. Hori, *Gate dielectrics and MOS ULSIs: principles, technologies, and applications*, Springer series in electronics and photonics (Springer, 1997) ISBN 9783540631828
- [20] P. R. Emtage und W. Tantraporn, “**Schottky Emission Through Thin Insulating Films**”, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 267–268 (Apr 1962)
- [21] M. Stoneham und J. Dhote, “**A compilation of crystal data for halides and oxides**”, [www.cmmp.ucl.ac.uk/~ahh/research/crystal/homepage.htm](http://www.cmmp.ucl.ac.uk/~ahh/research/crystal/homepage.htm) **0** (2003)
- [22] J. Frenkel, “**On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors**”, *Phys. Rev.* **54**, 647–648 (Oct 1938)
- [23] J. R. Yeargan und H. L. Taylor, “**The Poole-Frenkel Effect with Compensation Present**”, *Journal of Applied Physics* **39**, 5600–5604 (1968)

- 
- [24] L.M. Terman, “**An investigation of surface states at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes**”, *Solid-State Electronics* **5**, 285 – 299 (1962), ISSN 0038-1101
- [25] A. Cosceev, “**Messungen und Auswertungen der Messdaten zur elektrischen Charakterisierung. Persönliche Übergabe der Ergebnisse**”, (2009-2012)
- [26] E. H. Nicollian und J.R. Brews, *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*, Metal Oxide Semiconductor Physics and Technology (Wiley, 1982) ISBN 9780471085003
- [27] E. H. Nicollian und A. Goetzberger, “**MOS CONDUCTANCE TECHNIQUE FOR MEASURING SURFACE STATE PARAMETERS**”, *Applied Physics Letters* **7**, 216–219 (1965)
- [28] E.H. Nicollian und A. Goetzberger, “**Si-SiO<sub>2</sub> Interface - Electrical Properties as determined by Metal-Insulator-Silicon Conductance Technique**”, *Bell Syst. Tech. J.* **46**, 1055 (1967)
- [29] K.H. Zaininger und G. Warfield, “**Limitations of the MOS capacitance method for the determination of semiconductor surface properties**”, *Electron Devices, IEEE Transactions on* **12**, 179 – 193 (apr 1965), ISSN 0018-9383
- [30] J.R. Brews, “**Rapid interface parameterization using a single MOS conductance curve**”, *Solid-State Electronics* **26**, 711 – 716 (1983), ISSN 0038-1101
- [31] Hyundoek Yang, Yunik Son, Sangmoo Choi und Hyunsang Hwang, “**Improved Conductance Method for Determining Interface Trap Density of Metal–Oxide–Semiconductor Device with High Series Resistance**”, *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, L1460–L1462 (2005)
- [32] Peter V. Gray und Dale M. Brown, “**Density of SiO<sub>2</sub>-Si interface states**”, *Applied Physics Letters* **8**, 31–33 (1966)
- [33] Dale M. Brown und Peter V. Gray, “**Si-SiO<sub>2</sub> Fast Interface State Measurements**”, *Journal of The Electrochemical Society* **115**, 760–766 (1968)
- [34] P.V. Gray, “**The silicon-silicon dioxide system**”, *Proceedings of the IEEE* **57**, 1543 – 1551 (sept. 1969), ISSN 0018-9219
- [35] M.R. Boudry, “**Theoretical origins of N<sub>ss</sub> peaks observed in Gray-Brown MOS studies**”, *Applied Physics Letters* **22**, 530–531 (1973)
- [36] M Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner Studienbücher, 1991)
- [37] D.P. Woodruff und T.A. Delchar, *Modern techniques of surface science*, Cambridge solid state science series (Cambridge University Press, 1994) ISBN 9780521424981

- [38] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, 1992)
- [39] C. D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell und J. R. Rumble, “**NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database**”, <http://srdata.nist.gov/xps/>(2007)
- [40] D. Briggs und M.P. Seah, *Practical surface analysis: by auger and x-ray photoelectron spectroscopy* (Wiley, 1983) ISBN 9780471262794
- [41] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne und Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules* (North-Holland Publ., Amsterdam, 1969)
- [42] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond und L. H. Gale, “**Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis**”, *Surface and Interface Analysis* **3**, 211–225 (1981), ISSN 1096-9918
- [43] J. Zachariae, *Kristalline und gitterangepasste Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O-Schichten auf ebenen und vizinalen Si(001)-Oberflächen*, Ph.D. thesis, Leibniz Universität Hannover (2006)
- [44] H. Ibach und J.D. Carette, *Electron spectroscopy for surface analysis*, Topics in Current Physics (Springer, 1977) ISBN 9783540080787
- [45] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces* (Springer, 2006) ISBN 9783540347095
- [46] C.J. Davisson, “**Are electrons waves?**”, *Journal of the Franklin Institute* **205**, 597–623 (1928)
- [47] M. Horn-von Hoegen, “**Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction**”, *Zeitschrift für Kristallographie* (Oldenbourg Verlag) **214**, 591–629, 684–721 (1999)
- [48] A. Zangwill, *Physics at surfaces* (Cambridge University Press, 1988) ISBN 9780521347525
- [49] O.W. Richardson, “**Thermionic phenomena and the laws which govern them**”, Nobel Lecture, December **12**, 1929 (1929)
- [50] R.H. Perry und D.W. Green, *Perry’s chemical engineers’ handbook*, Chemical Engineers Handbook (McGraw-Hill, 2008) ISBN 9780071422949
- [51] R.J. Meyer, E. Pietsch und A. Kotowski, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 30: Barium* (Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1960)
- [52] R.J. Meyer und E. Pietsch, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 29: Strontium* (Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1960)
- [53] “**HTW Hochtemperatur- Werkstoffe GmbH**”, [www.htw-germany.com](http://www.htw-germany.com)



- [54] Merck KGaA, “**Datenblatt - n-Hexan, getrocknet, SeccoSolv<sup>®</sup>**”, Darmstadt, Germany (Juni 2011)
- [55] D. Graf, M. Grundner, R. Schulz und L. Muhlhoff, “**Oxidation of HF-treated Si wafer surfaces in air**”, Journal of Applied Physics **68**, 5155-5161 (1990)
- [56] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf und W. Moritz, “**Surface atomic geometry of Si(001)-(2×1): A low-energy electron-diffraction structure analysis**”, Phys. Rev. B **55**, 4731–4736 (Feb 1997)
- [57] C. Brand, “**Herstellung und Untersuchung amorpher und kristalliner Erdalkalioxide auf n-Si(001)**”, Bachelorarbeit (2009)
- [58] H Piao und N.S McIntyre, “**High resolution XPS studies of thin film gold-aluminum alloy structures**”, Surface Science **421**, L171 – L176 (1999), ISSN 0039-6028
- [59] A. Cosceev, D. Müller-Sajak, H. Pfnür und K.R. Hofmann, “**Investigation of the electrical properties of the alkaline-earth oxides BaO, SrO and Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O on Si(001) as alternative gate dielectrics**”, Thin Solid Films **518**, 281-284 (2010)
- [60] D. Müller-Sajak, A. Cosceev, C. Brand, K. R. Hofmann und H. Pfnür, “**Preparation and electrical characterization of amorphous BaO, SrO and Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O as high-k gate dielectrics**”, physica status solidi (c) **7**, 316–320 (2010), ISSN 1610-1642
- [61] A.I. Kingon, J.P. Maria, SK Streiffer *et al.*, “**Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices**”, Nature **406**, 1032–1038 (2000)
- [62] S.-H. Lo, D.A. Buchanan, Y. Taur und W. Wang, “**Quantum-mechanical modeling of electron tunneling current from the inversion layer of ultra-thin-oxide nMOSFET’s**”, Electron Device Letters, IEEE **18**, 209 –211 (may 1997), ISSN 0741-3106
- [63] Woo-Byoung Kim, Taketoshi Matsumoto und Hikaru Kobayashi, “**Ultrathin SiO<sub>2</sub> layer with an extremely low leakage current density formed in high concentration nitric acid**”, Journal of Applied Physics **105**, 103709 (2009)
- [64] Asuha, Takuya Kobayashi, Osamu Maida, Morio Inoue, Masao Takahashi, Yoshihiro Todokoro und Hikaru Kobayashi, “**Ultrathin silicon dioxide layers with a low leakage current density formed by chemical oxidation of Si**”, Applied Physics Letters **81**, 3410–3412 (2002)
- [65] S. C. Song, C. H. Lee, H. F. Luan, D. L. Kwong, M. Gardner, J. Fulford, M. Allen, J. Bloom und R. Evans, “**Formation of high quality oxynitride gate dielectrics by high pressure thermal oxidation of Si in NO**”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **567**, 83 (1999)

- [66] Kunio Saito, Yoshito Jin und Masaru Shimada, “**MOS-Diode Characteristics with HfO<sub>2</sub> Gate Insulator Deposited by ECR Sputtering**”, Journal of The Electrochemical Society **151**, G328–G337 (2004)
- [67] B.E. Deal, E.H. Snow und C.A. Mead, “**Barrier energies in metal-silicon dioxide-silicon structures**”, Journal of Physics and Chemistry of Solids **27**, 1873 – 1879 (1966), ISSN 0022-3697
- [68] J. Shen, C.Y. Zhang, T.T. Xu, A.N. Jiang, Z.Y. Zhang, S. Wang und Q. Chen, “**Hysteresis-free HfO<sub>2</sub> film grown by atomic layer deposition at low temperature**”, Thin Solid Films **519**, 7723 – 7726 (2011), ISSN 0040-6090
- [69] N. A. Chowdhury, R. Garg und D. Misra, “**Charge trapping and interface characteristics of thermally evaporated HfO<sub>2</sub>**”, Applied Physics Letters **85**, 3289–3291 (2004)
- [70] S.J. Lee, C.H. Choi, A. Kamath, R. Clark und D.L. Kwong, “**Characterization and reliability of dual high-k gate dielectric stack (poly-Si-HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) prepared by in situ RTCVD process for system-on-chip applications**”, Electron Device Letters, IEEE **24**, 105 –107 (feb. 2003), ISSN 0741-3106
- [71] Kiichi Tachi, Kuniyuki Kakushima, Parhat Ahmet, Kazuo Tsutsui, Nobuyuki Sugii, Takeo Hattori und Hiroshi Iwai, “**Improvement of Interface Properties of W/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si MOS Structure Using Al Capping Layer**”, ECS Transactions **11**, 191–198 (2007)
- [72] J. R. Waldrop, R. W. Grant, S. P. Kowalczyk und E. A. Kraut, “**Measurement of semiconductor heterojunction band discontinuities by x-ray photoemission spectroscopy**”, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 835–841 (1985)
- [73] D. Müller-Sajak, “**Herstellung und Untersuchung epitaktischer, kristalliner Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub> Mischoxide und amorpher Ba Oxide auf Si(001)**”, Diplomarbeit(2006)
- [74] W.J. Zhu, Tso-Ping Ma, T. Tamagawa, J. Kim und Y. Di, “**Current transport in metal/hafnium oxide/silicon structure**”, Electron Device Letters, IEEE **23**, 97 –99 (feb 2002), ISSN 0741-3106
- [75] H. Piao und N.S. McIntyre, “**High-resolution valence band XPS studies of thin film Au-Al alloys**”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **119**, 29 – 33 (2001), ISSN 0368-2048
- [76] Yasuhiro Abe, Noriyuki Miyata, Yasuhiro Shiraki und Tetsuji Yasuda, “**Dipole formation at direct-contact HfO<sub>2</sub>/Si interface**”, Applied Physics Letters **90**, 172906 (2007)
- [77] C. K. Chiang, C. H. Wu, C. C. Liu, J. F. Lin, C. L. Yang, J. Y. Wu und S. J. Wang, “**Effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Capping Layers Prepared by Different ALD**

- Lanthanum Precursors on Flatband Voltage Tuning and EOT Scaling in TiN/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si MOS Structures**", Journal of The Electrochemical Society **158**, H447–H451 (2011)
- [78] L. Lin und J. Robertson, "**Atomic mechanism of flat-band voltage shifts at La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> capping layers**", Microelectronic Engineering **86**, 1743 – 1746 (2009), ISSN 0167-9317
- [79] M.-T. Ho, Y. Wang, R. T. Brewer, L. S. Wielunski, Y. J. Chabal, N. Moumen und M. Boleslawski, "**In situ infrared spectroscopy of hafnium oxide growth on hydrogen-terminated silicon surfaces by atomic layer deposition**", Applied Physics Letters **87**, 133103 (2005), ISSN 00036951
- [80] Susanne Stemmer, Zhiqiang Chen, Ralf Keding, Jon-Paul Maria, Dwi Wicaksana und Angus I. Kingon, "**Stability of ZrO<sub>2</sub> layers on Si (001) during high-temperature anneals under reduced oxygen partial pressures**", J. Appl. Phys **92**, 82–86 (2002), ISSN 00218979
- [81] S. Guha, E. Cartier, M. A. Gribelyuk, N. A. Bojarczuk und M. C. Copel, "**Atomic beam deposition of lanthanum- and yttrium-based oxide thin films for gate dielectrics**", Applied Physics Letters **77**, 2710–2712 (2000), ISSN 00036951
- [82] V. Narayanan, S. Guha, M. Copel, N. A. Bojarczuk, P. L. Flaitz und M. Gribelyuk, "**Interfacial oxide formation and oxygen diffusion in rare earth oxidesilicon epitaxial heterostructures**", Applied Physics Letters **81**, 4183–4185 (2002), ISSN 00036951
- [83] P.J.W. Weijs, J.C. Fuggle und P.A.M. van der Heide, "**The Ba/Si(100)-2 x 1 interface: I. XPS and XAES studies of silicide formation**", Surface Science **260**, 97 – 101 (1992), ISSN 0039-6028
- [84] M. El Kazzi, G. Delhaye, C. Merckling, E. Bergignat, Y. Robach, G. Grenet und G. Hollinger, "**Epitaxial growth of SrO on Si(001): Chemical and thermal stability**", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **25**, 1505–1511 (2007)
- [85] D. Müller-Sajak, S. Islam, H. Pfnür und K. R. Hofmann, "**Temperature stability of ultra-thin mixed BaSr-oxide layers and their transformation**", Nanotechnology **23**, 305202 (2012)
- [86] M. P. Seah und W. A. Dench, "**Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids**", Surface and Interface Analysis **1**, 2–11 (1979), ISSN 1096-9918
- [87] C. D. Wagner, L. E. Davis und W. M. Riggs, "**The energy dependence of the electron mean free path**", Surface and Interface Analysis **2**, 53–55 (1980), ISSN 1096-9918

- [88] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, “**Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials**”, Surface and Interface Analysis **11**, 577–589 (1988), ISSN 1096-9918
- [89] P. Pigeat, D. Rouxel und B. Weber, “**Calculation of thermal emissivity for thin films by a direct method**”, Phys. Rev. B **57**, 9293–9300 (Apr 1998)
- [90] G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West und D. N. E. Buchanan, “**Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes**”, Review of Scientific Instruments **45**, 1369–1371 (nov 1974), ISSN 0034-6748
- [91] P. Thompson, D. E. Cox und J. B. Hastings, “**Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$** ”, Journal of Applied Crystallography **20**, 79–83 (Apr 1987)
- [92] D. A. Shirley, “**High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold**”, Phys. Rev. B **5**, 4709–4714 (Jun 1972)
- [93] D. P. Norton, C. Park, Y. E. Lee und J. D. Budai, “**Strontium silicide termination and silicate epitaxy on (001) Si**”, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **20**, 257–262 (2002)
- [94] Hsieh Hou und H. Andrews, “**Cubic splines for image interpolation and digital filtering**”, Acoustics, Speech and Signal Processing, IEEE Transactions on **26**, 508 – 517 (dec 1978), ISSN 0096-3518
- [95] Tomoyuki Nakamura, Takashi Suemasu, Ken ichiro Takakura, Fumio Hasegawa, Akihiro Wakahara und Motoharu Imai, “**Investigation of the energy band structure of orthorhombic  $\text{BaSi}_2$  by optical and electrical measurements and theoretical calculations**”, Applied Physics Letters **81**, 1032–1034 (2002)
- [96] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg, 2005)
- [97] Nobuyuki Ikarashi und Kenzo Manabe, “**Spatially-resolved valence-electron energy-loss spectroscopy of Zr-oxide and Zr-silicate films**”, Applied Physics Letters **80**, 4127–4129 (2002)
- [98] Nobuyuki Ikarashi und Kenzo Manabe, “**Electronic structure analysis of Zr silicate and Hf silicate films by using spatially resolved valence electron energy-loss spectroscopy**”, Journal of Applied Physics **94**, 480–486 (2003)
- [99] Atsushi Kawamoto, Kyeongjae Cho, Peter Griffin und Robert Dutton, “**First principles investigation of scaling trends of zirconium silicate interface band offsets**”, Journal of Applied Physics **90**, 1333–1341 (2001)
- [100] S. Miyazaki, H. Nishimura, M. Fukuda, L. Ley und J. Ristein, “**Structure and electronic states of ultrathin  $\text{SiO}_2$  thermally grown on Si(100) and Si(111) surfaces**”, Applied Surface Science **113-114**, 585 – 589 (1997), ISSN

- 0169-4332, proceedings of the Eighth International Conference on Solid Films and Surfaces
- [101] Dongwon Lee, Dongchan Suh, Yeonho Pae, Hyoungsub Kim, Mann-Ho Cho und Dae-Hong Ko, “**The Dielectric Characteristics and Thermal Stability of Hf-Silicate Films with Different Si Contents**”, Journal of The Electrochemical Society **154**, H708–H712 (2007)
- [102] Susumu Yamamoto, Tom Kendelewicz, John T. Newberg, Guido Ketteler, David E. Starr, Erin R. Mysak, Klas J. Andersson, Hirohito Ogasawara, Hendrik Bluhm, Miquel Salmeron, Gordon E. Brown und Anders Nilsson, “**Water Adsorption on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) at near Ambient Conditions**”, The Journal of Physical Chemistry C **114**, 2256–2266 (2010)
- [103] J.A.Th. Verhoeven und H. Van Doveren, “**An XPS investigation of the interaction of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> with a barium surface**”, Surface Science **123**, 369 – 383 (1982), ISSN 0039-6028
- [104] W. Zhu, T.P. Ma, T. Tamagawa, Y. Di, J. Kim, R. Carruthers, M. Gibson und T. Furukawa, “**HfO<sub>2</sub> and HfAlO for CMOS: thermal stability and current transport**”, in *Electron Devices Meeting, 2001. IEDM Technical Digest. International* (2001) pp. 20.4.1 –20.4.4
- [105] R. Barany, E. G. King und S. S. Todd, “**Heats of Formation of Crystalline Silicates of Strontium and Barium**”, Journal of the American Chemical Society **79**, 3639–3641 (1957), <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01571a006>



# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name	Dirk Müller-Sajak
Geburtsdatum	01.10.1980
Geburtsort	Stade
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet

## Schule:

1987-1991	Grundschule Iselersheim
1991-1993	Orientierungsstufe Bremervörde
1993-2000	Gymnasium Bremervörde
Juni 2000	Abitur (Allgemeine Hochschulreife)

## Zivildienst:

2000-2001	Paritätischer Wohlfahrtsverband Bremervörde
-----------	---

## Studium:

2001-2006	Physik Studium an der Universität Hannover
April 2004	Vordiplom
Okt. 2005-Okt. 2006	Diplomarbeit 'Herstellung und Untersuchung epitaktischer, kristalliner $Ba_{0.7}Sr_{0.3}$ Mischoxide und amorpher Ba Oxide auf Si(001)'
November 2006	Diplom

## Promotion:

Dez. 2006-Apr.2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik, Abteilung ATMOS Leibniz Universität Hannover Appelstr. 2, 30167 Hannover Anfertigung der Dissertation unter der Betreuung von Prof. Dr. H. Pfnür
--------------------	---

## Beruf:

seit Juni 2011	Projektleiter und Anwendungsberater in EDV Projekten mit Dynamics AX bei Circon Circle Consulting
----------------	---