

Epitaktische
Seltenerd-Scandatschichten für die
Mikroelektronik

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Tassilo Heeg
aus Köln

Jülich 2007

Berichterstatter: Prof. Dr. Ch. Buchal
Prof. Dr. L. Bohatý
Prof. Dr. D. G. Schlom

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juni 2007

Kurzfassung

Die fortschreitende Erhöhung der Integrationsdichte elektronischer Schaltkreise führt zu der Notwendigkeit, das bislang als Gate-Dielektrikum von MOSFETs verwendete SiO_2 durch Materialien mit höherer Dielektrizitätskonstante, sogenannten high- κ -Dielektrika, zu ersetzen. Aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität auf Silizium sind die Seltenerd-Scandate $RE\text{ScO}_3$ (mit RE Y, La oder ein Element aus der Lanthaniden-Gruppe) mögliche Kandidaten für den Ersatz von SiO_2 . In der vorliegenden Arbeit werden dünne epitaktische und amorphe LaScO_3 -, GdScO_3 -, DyScO_3 - und LuScO_3 -Schichten untersucht sowie Vielschichtsysteme aus Scandaten und Titanaten. Das Schichtwachstum erfolgte mittels Laserablation (PLD) und Molekularstrahlepitaxie (MBE). Die epitaktischen Scandatschichten zeigen eine orthorhombische Perowskitstruktur (die im Falle von LuScO_3 durch das Substrat stabilisiert ist, da LuScO_3 eigentlich in Bixbyitstruktur kristallisiert) und eine Dielektrizitätskonstante im Bereich von 20–28 mit einer optischen Bandlücke von etwa 6 eV. Ähnliche Eigenschaften ergeben sich für amorphe Schichten auf Silizium. Anhand von Vielschichtsystemen (Nanolaminaten) aus $\text{GdScO}_3/\text{BaTiO}_3$ und $\text{DyScO}_3/\text{SrTiO}_3$ wurden die epitaktischen Orientierungsbeziehungen untersucht sowie die Möglichkeit, eine noch höhere und einstellbare Dielektrizitätskonstante zu erzielen. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß die Seltenerd-Scandate vorteilhafte Eigenschaften für den Einsatz in der Mikroelektronik aufweisen.

Abstract

Due to the continuous structure size reduction in semiconductor technology it is necessary to replace SiO_2 as a gate dielectric in MOSFET devices by materials with a higher dielectric constant, so called high- κ -dielectrics. The rare-earth scandates $RE\text{ScO}_3$, RE denoting Y, La or a lanthanide, have been proposed as candidates for the replacement of SiO_2 because of their thermodynamic stability in contact with silicon. In this work, thin epitaxial and amorphous LaScO_3 -, GdScO_3 -, DyScO_3 -, and LuScO_3 - films as well as multi-layered scandate-titanate samples have been prepared and characterized. Film deposition was performed using pulsed laser deposition (PLD) and molecular beam epitaxy (MBE). The prepared epitaxial scandate films exhibit an orthorhombically distorted perovskite structure. In the case of LuScO_3 this structure is epitaxially stabilized, whereas bulk LuScO_3 crystallizes in bixbyite structure. The dielectric constant of the films is in the range from 20 to 28, and their optical bandgap is close to 6 eV. The deposition of amorphous films on silicon results in similar properties. By means of multi-layered samples of $\text{GdScO}_3/\text{BaTiO}_3$ and $\text{DyScO}_3/\text{SrTiO}_3$ (nanolaminates) the epitaxial orientation relationships between the materials were investigated. Additionally, these nanolaminates possess a higher and tunable dielectric constant. In summary, the results indicate that the rare earth scandates exhibit electrical and structural properties, which are advantageous and promising for an application in microelectronics.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	3
Abstract	5
1 Einleitung	11
2 Grundlagen	15
2.1 Der MOSFET	15
2.1.1 Aufbau und Funktion	15
2.1.2 Einfluß der Schichtdicke des Gate-Oxids	21
2.1.3 Kurzkanaleffekte	23
2.2 High- κ -Dielektrika	24
2.2.1 Die Grenze für die Verwendung von SiO ₂	24
2.2.2 Anforderungen an alternative Gatedielektrika	26
2.2.3 EOT und CET	27
2.2.4 EOT-Plot	29
2.3 Seltenerd-Scandate	30
2.3.1 Bisherige Untersuchungen	30
2.3.2 Die Struktur der Scandate	32
2.3.3 Seltenerd-Scandate als high- κ -Dielektrika	35
3 Probenherstellung	41
3.1 Laserablation	41
3.2 Molekularstrahlepitaxie	45
3.2.1 Aufbau und Funktion	45
3.2.2 Die verschiedenen Typen von Quellen	47
3.3 Thermisches Verdampfen	48
3.4 Photolithographische Strukturierung	50
4 Charakterisierungsmethoden	53
4.1 Rutherford Backscattering Spectrometry	53
4.1.1 Elementinformation	53
4.1.2 Tiefenabhängigkeit	54

4.1.3	Stöchiometrie	55
4.1.4	Simulation	56
4.1.5	Channeling	56
4.2	Röntgendiffraktometrie	57
4.2.1	Bragg-Bedingung	57
4.2.2	Strukturfaktoren	57
4.2.3	θ - 2θ -Scan	58
4.2.4	Rockingkurve	59
4.2.5	Reciprocal Space Mapping	59
4.3	Reflective High Energy Electron Diffraction	61
4.3.1	Grundlagen	61
4.3.2	Aufbau des Beugungsmusters	62
4.3.3	Kikuchi-Linien	64
4.3.4	RHEED-Oszillationen	64
4.4	Transmissionselektronenmikroskopie	66
4.5	Elektrische Charakterisierung	67
4.5.1	Grundlagen	67
4.5.2	$C(V)$ - und $I(V)$ -Messung	68
4.6	Innerer Photoeffekt und Photoleitung	68
5	LaScO₃-, GdScO₃- und DyScO₃-Schichten	71
5.1	Epitaktische Schichten auf SrTiO ₃	71
5.1.1	LaScO ₃	71
5.1.2	GdScO ₃	74
5.1.3	DyScO ₃	75
5.2	Epitaktische Schichten auf SrTiO ₃ /Si	77
5.3	Bestimmung der optischen Bandlücke	78
5.4	Elektrische Eigenschaften	80
5.4.1	LaScO ₃	81
5.4.2	GdScO ₃	84
5.4.3	DyScO ₃	86
5.5	Amorphe Scandatschichten auf Si	86
5.6	Zusammenfassung	89
6	LuScO₃	91
6.1	Motivation	91
6.2	Herstellung	92
6.3	Strukturelle Charakterisierung	94
6.4	Kritische Schichtdicke	97
6.5	Elektrische Eigenschaften	100
6.6	Zusammenfassung	102

7 Scandat/Titanat-Vielschichtsysteme	103
7.1 Motivation	103
7.2 GdScO ₃ /BaTiO ₃ -Multilagen	103
7.2.1 Strukturelle Charakterisierung	104
7.2.2 Elektrische Eigenschaften	106
7.3 GdScO ₃ /BaTiO ₃ -Multilagen auf Silizium	108
7.4 DyScO ₃ /SrTiO ₃ -Multilagen	110
7.5 Zusammenfassung	113
8 Zusammenfassung	115
A Literaturverzeichnis	119
B Danksagung	129
C Erklärung	131
D Lebenslauf	135

Kapitel 1

Einleitung

Der MOSFET (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*) ist zweifelsohne eines der bedeutendsten elektronischen Bauelemente, nicht zuletzt aufgrund seiner über die letzten vier Jahrzehnte stetig verbesserten Schaltgeschwindigkeit und Integrationsdichte. Diese Verbesserung folgt recht genau dem Moore'schen Gesetz [1], das eine Verdopplung der Zahl der Bauelemente in einem integrierten Schaltkreis alle zwei bis drei Jahre beschreibt (Abbildung 1.1). Das ist gleichbedeutend mit einer exponentiellen Verkleinerung der minimalen Strukturgröße der Transistoren. Anfangs waren hierzu lediglich Probleme prozeßtechnischer Natur zu lösen, wie z. B. die photolithographische Herstellung der immer kleineren Strukturen. Inzwischen sind aber die verwendeten Materialien zu einem begrenzenden Faktor geworden. So ist in den aktuellen Mikroprozessorgenerationen das früher für elektrische Verbindungen genutzte Aluminium durch Kupfer ersetzt worden, ebenso wird als Isolator zwischen den Verbindungen kein reines SiO_2 mehr verwendet, sondern Mischungen oder Legierungen wie $\text{SiO}_2\text{:F}$ oder SiOCH [3, 4], die eine kleinere Dielektrizitätskonstante besitzen und somit die unerwünschten parasitären Kapazitäten verringern. Aber auch das als Gatedielektrikum verwendete SiO_2 ist mit fortschreitender Strukturverkleinerung immer dünner geworden und mit 1 bis 1,4 nm Schichtdicke ist eine Grenze erreicht, bei deren Überschreiten die Leckströme durch direktes Tunneln von Elektronen durch das Dielektrikum zu groß werden [5]. Für Schaltkreise, bei denen es primär auf Geschwindigkeit ankommt, sind Leckstromdichten von 1 A/cm^2 akzeptabel, bei Bauelementen für batteriebetriebene mobile Anwendungen allerdings sind die Anforderungen mindestens drei Größenordnungen höher ($<1 \text{ mA/cm}^2$) [6, 7]. Um das Problem des Tunnelstroms zu lösen, werden alternative Materialien, sogenannte high- κ -Dielektrika benötigt. Diese besitzen eine höhere Dielektrizitätskonstante κ als SiO_2 ($\kappa = 3,9$), ermöglichen also, ein dickeres Gatedielektrikum einzusetzen und dennoch gleichzeitig die Gatekapazität zu erhöhen [8]. Dabei muß ein solches high- κ -Dielektrikum viele Anforderungen erfüllen, um in der Nanoelektronik verwendbar zu sein.

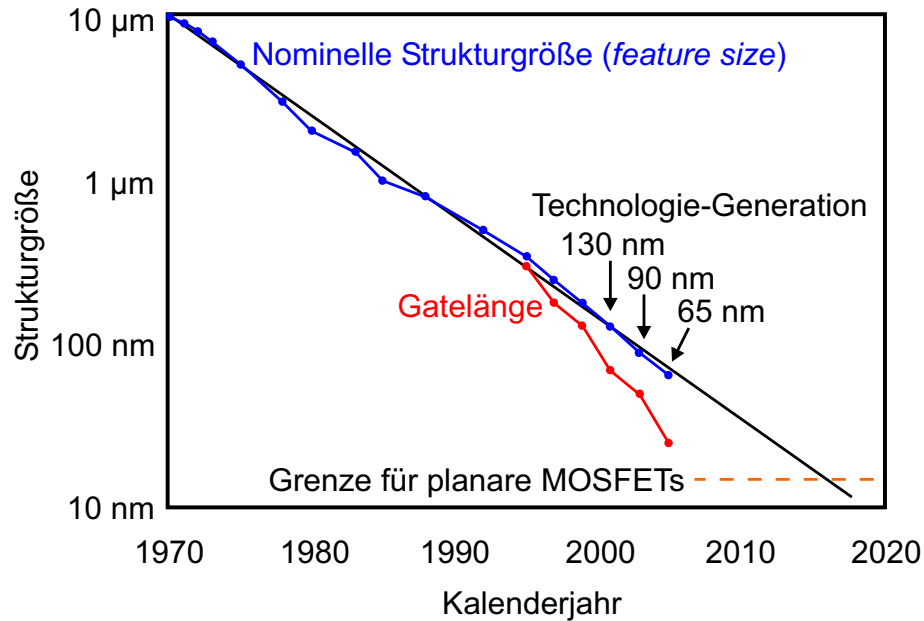


Abbildung 1.1: Entwicklung von Strukturgröße und Transistor-Gatelänge (nach [2]).

Viele potentielle Dielektrika sind z. B. allein schon deshalb nicht nutzbar, weil sie auf Silizium thermodynamisch nicht stabil sind [9], d. h. mit dem Silizium reagieren oder während der Prozessierung Sauerstoff an das Silizium abgeben, was zum Wachstum einer unerwünschten SiO_2 -Zwischenschicht führt. Die Verwendung von Oxinitriden (SiO_xN_y) als Gatedielektrikum in der aktuellen Bauelementegeneration kann aufgrund der relativ geringen erreichbaren Dielektrizitätskonstante ($\kappa_{x=0} = 7$) [10] nur eine Übergangslösung sein [11]. Aber auch andere, intensiv untersuchte Materialien wie HfO_2 haben Nachteile, wie z. B. eine geringe Rekristallisationstemperatur [12], was die Verwendung von amorphen Schichten in Bauelementen erschwert bzw. die möglichen (und bewährten) Prozeßparameter einschränkt. Allerdings ist die Verwendung von Silikaten eine Möglichkeit, die amorphe Phase zu stabilisieren [10, 13]. Abbildung 1.2 zeigt die Dielektrizitätskonstante und Bandlücke einiger Dielektrika.

Aufgrund einer systematischen Untersuchung bezüglich der thermodynamischen Stabilität in Kontakt mit Silizium wurden von Schlom und Haeni [14] die Scandate der Seltenen Erden REScO_3 vorgeschlagen (wobei RE Y, La oder ein Element aus der Lanthaniden-Gruppe ist). Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, kristalline dünne Schichten der Scandate herzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen. Hierzu gehören die Kristallstruktur der Schichten, ihre Stöchiometrie und elektrische Eigenschaften wie Dielektrizi-

tätskonstante, Bandlücke und Durchbruchfeldstärke. Ein weiteres Ziel ist die Herstellung und Charakterisierung von Vielschichtsystemen unter Verwendung von Scandaten und Titanaten, um so vorteilhafte Eigenschaften beider Materialklassen (Stabilität und Isolationsfähigkeit der Scandate, hohes κ der Titanate) zu vereinen. Die Ergebnisse bilden eine wichtige Grundlage für die Integration der Scandate auf Silizium.

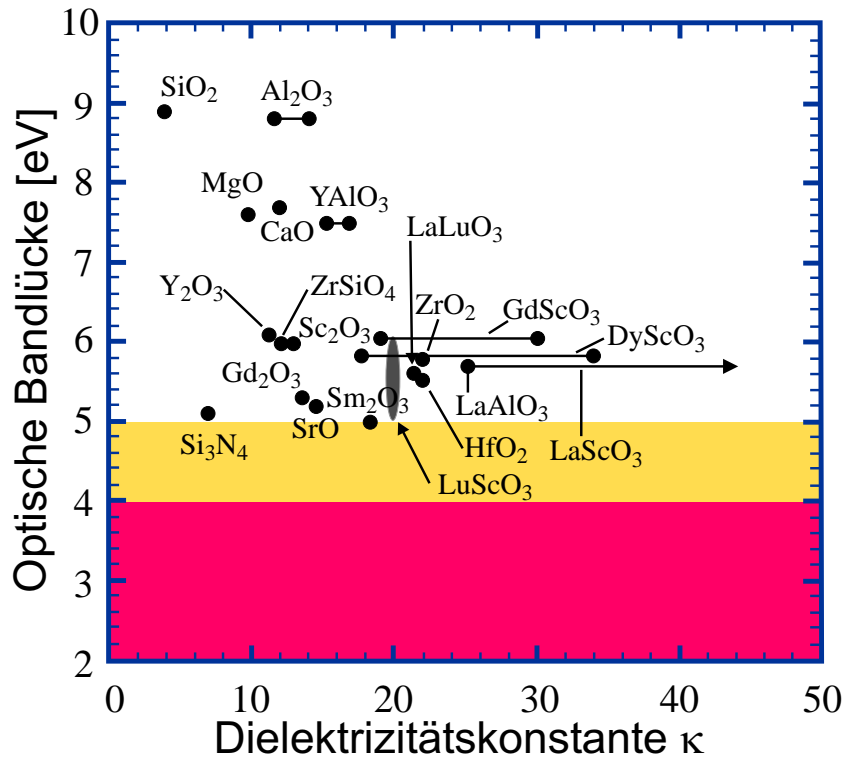


Abbildung 1.2: Optische Bandlücke (Bandlücke im Zentrum der Brillouinzone) als leicht zugängliches Maß für die zu erwartende Bandlücke bei kleinen Wellenvektoren \vec{k} und Dielektrizitätskonstante verschiedener Dielektrika (nach [14], ergänzt um einige neuere Ergebnisse). Die Isolationseigenschaften eines Gatedielektrikums werden in erster Näherung von der Bandlücke bestimmt. Materialien im rot gekennzeichneten Bereich sind nicht verwendbar [11]. Für einige Materialien ist ein Bereich von κ angegeben, weil sich κ für verschiedene Kristallorientierungen unterscheidet. Zu erkennen ist, daß eine weite Bandlücke tendenziell mit einem niedrigeren κ einhergeht.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Der MOSFET

2.1.1 Aufbau und Funktion

Der MOS-Kondensator

Wie der Name sagt, besteht der MOS-Kondensator aus einem p - oder n -dotierten Siliziumsubstrat, einer isolierenden Schicht (meist SiO_2) sowie einer metallischen Gegenelektrode, wie in Abbildung 2.1a dargestellt. Im Gleichgewicht und ohne extern angelegte Bias-Spannung liegt das Fermi-Niveau im Halbleiter und im Metall auf gleicher Höhe. Das Banddiagramm in Abbildung 2.1b zeigt diesen Zustand für den Spezialfall, daß die Austrittsarbeit des Metalls Φ_M gerade gleich der Elektronenaffinität des Halbleiters χ plus dem Abstand zwischen Leitungsbandkante und Fermi-Niveau $E_C - E_F$ ist. Das intrinsische Fermi-Niveau E_i (d. h. für den undotierten Halbleiter) liegt in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsbandkante. Im dotierten Halbleiter rückt E_F näher zu einer der Bandkanten, im nichtentarteten Fall gilt

$$e\Psi_B := E_i - E_F = \pm k_B T \cdot \ln\left(\frac{N_b}{n_i}\right), \quad (2.1)$$

wobei N_b die Konzentration der Dotieratome angibt und n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte des Halbleiters (für Si $n_i = 1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). T ist die Temperatur, das Pluszeichen gilt im Falle einer p -, das Minuszeichen für eine n -Dotierung. Die folgende Beschreibung gilt für den p -Halbleiter, im Falle der n -Dotierung sind die Vorzeichen entsprechend umzukehren. Mit dem Potential $\Psi(x) := E_{i,\text{bulk}} - E_i(x)$ (siehe auch Abbildung 2.1c) gilt für die Ladungsträgerkonzentration

$$n_p = n_{p,0} \cdot \exp\left(\frac{e\Psi}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

$$p_p = p_{p,0} \cdot \exp\left(-\frac{e\Psi}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

mit den Gleichgewichts-Konzentrationen $n_{p,0}$ und $p_{p,0}$ für Elektronen und Löcher weit entfernt von der Grenzfläche, wo $\Psi = 0$ gilt.

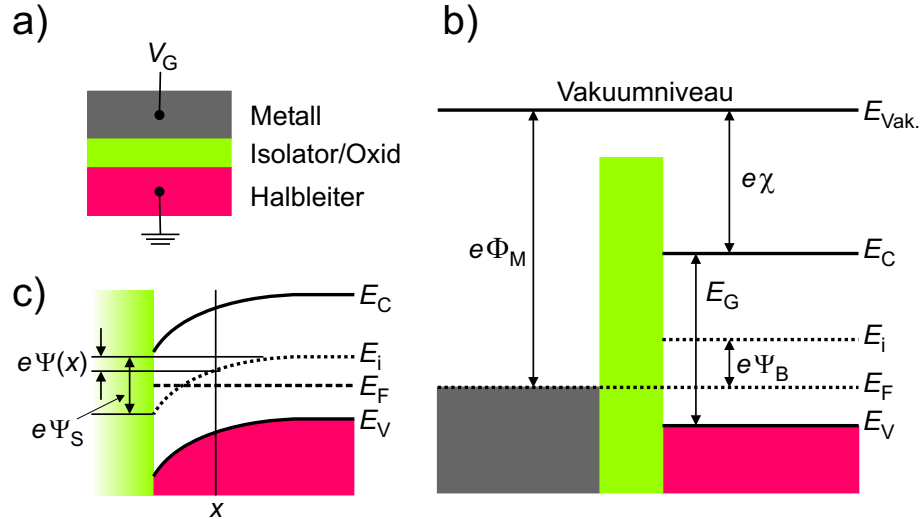


Abbildung 2.1: a) Struktur des MOS-Kondensators b) Idealisiertes Banddiagramm der MOS-Struktur (ohne Bandverbiegung). $E_V/E_C \hat{=}$ Energieniveaus der Valenz-/Leitungsbandkante, $E_F \hat{=}$ Fermi-Niveau, $E_i \hat{=}$ intrinsisches Fermi-Niveau ($= \frac{1}{2} \cdot (E_C + E_V)$), $E_{\text{Vak.}} \hat{=}$ Vakuumniveau (Energienullpunkt), $\chi \hat{=}$ Elektronenaffinität des Halbleiters, $\Phi_M \hat{=}$ Austrittsarbeit (*work function*) des Metalls. c) Zur Definition von Ψ und Ψ_S .

An der Grenzfläche zum Isolator definiert man $\Psi_S = \Psi$. Abhängig von Φ_M , χ und der von außen zwischen Halbleiter und Metall angelegten Spannung V_G kann man folgende Bereiche von Ψ_S unterscheiden:

- $\Psi_S < 0$: *Akkumulation* von Majoritätsladungsträgern, für die Spannung an der Metallelektrode gilt $V_G < V_{\text{fb}}$. V_{fb} ist die Spannung, bei der die Bandverbiegung verschwindet. Im idealen Fall (Abbildung 2.1b) mit $e\Phi_M = e\chi + (E_C - E_F)$ gilt $V_{\text{fb}} = 0$.
- $\Psi_S = 0$: Flachbandfall, $V_G = V_{\text{fb}}$, die angelegte Spannung gleicht den Unterschied der Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter gerade aus.
- $\Psi_B > \Psi_S > 0$: *Verarmung*, die beweglichen Majoritätsladungsträger werden von der Grenzfläche weggedrängt, $V_G > V_{\text{fb}}$.

- $\Psi_S = \Psi_B$: $E_F = E_i$ an der Grenzfläche, die Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche entspricht der des intrinsischen Halbleiters, $n_S = p_S = n_i$.
- $\Psi_S > \Psi_B$: *Inversion*, die Spannung an der Metallelektrode ist nun so groß, daß Minoritätsladungsträger an der Grenzfläche gesammelt werden und hier in der Mehrheit sind. Es gilt $V_G > V_T$.

Abbildung 2.2 zeigt die Banddiagramme für die verschiedenen Fälle zusammen mit der jeweiligen Ladungsverteilung im Metall und im Halbleiter. Diese Effekte der Anreicherung und Inversion im Halbleiter durch ein elektrisches Feld werden als Feldeffekt bezeichnet. Er wurde bereits 1926 von Julius Edgar Lilienfeld [15] und 1934 von Oskar Ernst Heil [16] beschrieben, jedoch dauerte es weitere 30 Jahre, ehe ein funktionierendes Bauelement hergestellt werden konnte. Dies liegt an der Beeinträchtigung des Feldeffekts durch Grenzflächenladungen an einer nicht perfekten Halbleiter-Oxid-Grenzfläche. Diese Ladungen schirmen das angelegte Feld teilweise ab, was zu einer Verschiebung der Schwellenspannung V_T führt. Bei einer zu starken Verschiebung von V_T kann der Feldeffekt nicht mehr beobachtet werden, da die erforderliche Spannung V_G die Isolationsfähigkeit des Oxids übersteigt.

Für den MOS-Kondensator bedeutet der Feldeffekt eine Änderung der Kapazität abhängig von der angelegten Spannung (Abbildung 2.3). Im Akkumulationsfall ist sie einfach durch die Kapazität des isolierenden Oxids C_{ox} gegeben, denn im Halbleiter können sich die Majoritätsladungsträger an der Grenzfläche sammeln. Im Verarmungsbereich werden die beweglichen Majoritätsladungsträger von der Grenzfläche verdrängt, die Ladung auf der Metallelektrode wird auf der Halbleiterseite durch die Ladung der Dotieratome kompensiert. Diese können sich natürlich nicht an der Grenzfläche sammeln, und die Gesamtkapazität sinkt, da effektiv der Oxidkapazität C_{ox} noch eine Kapazität C_s in Reihe geschaltet ist, die sich über die Breite der Verarmungszone im Halbleiter erstreckt. Im Falle der Inversion befinden sich die Ladungsträger wieder direkt an der Grenzfläche. Die Kapazität im quasistatischen Fall (d. h. bei sehr niedriger Meßfrequenz) steigt also wieder auf den Wert der Akkumulation. Bei höheren Meßfrequenzen ist das Verhalten jedoch unterschiedlich: Da die an der Grenzfläche gesammelten Minoritätsladungsträger ja erst thermisch generiert werden müssen, was ein relativ langsamer Prozeß ist, stehen sie bei hoher Meßfrequenz nicht zur Verfügung, und die Ladungsänderung des MOS-Kondensators wird durch eine Änderung der Breite der Verarmungszone erreicht. Die effektive Kapazität ist damit aber ebenso niedrig wie im Verarmungsfall.

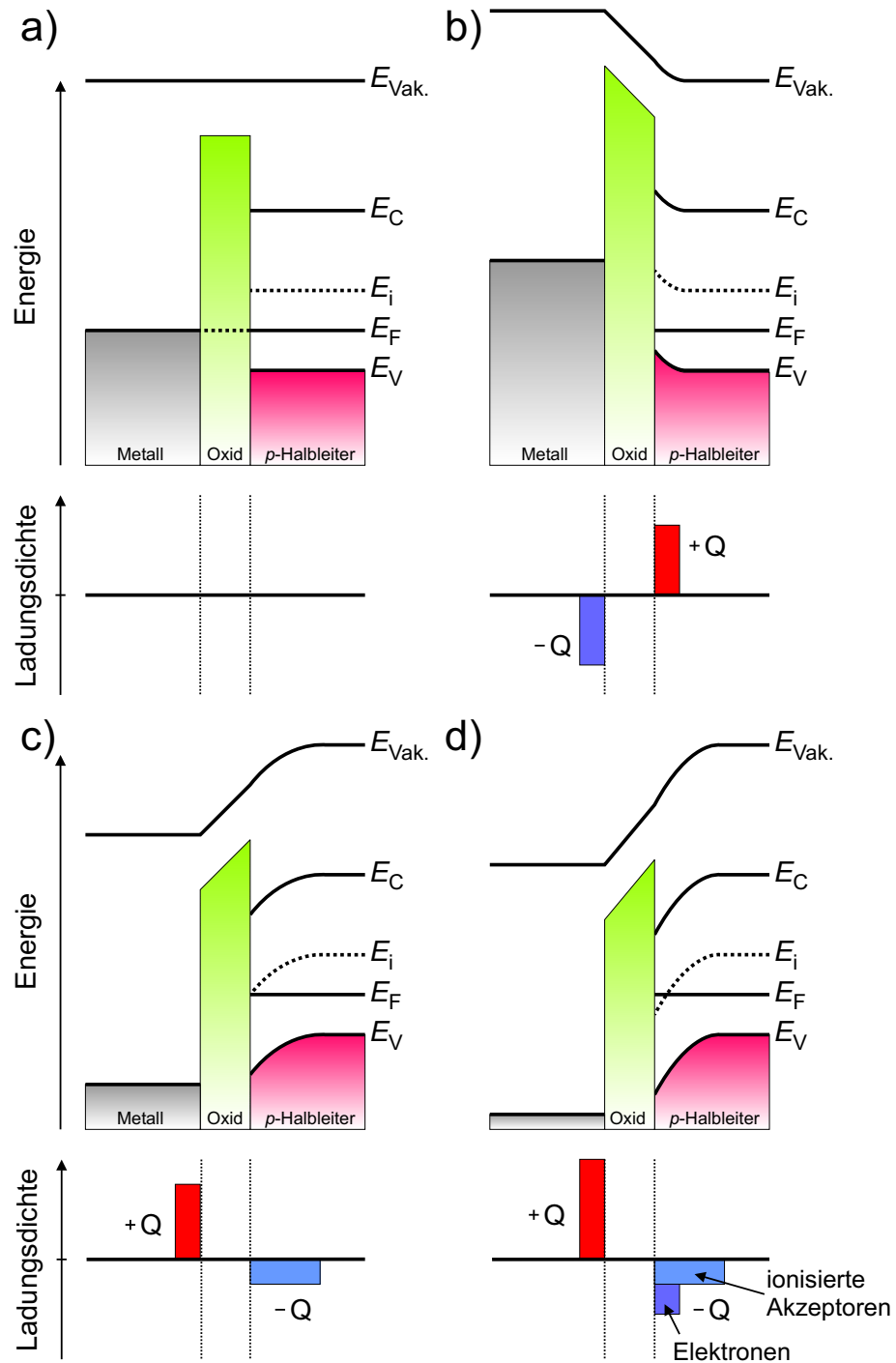


Abbildung 2.2: Banddiagramm und Ladungsverteilung im MOS-Kondensator im a) Flachband-, b) Akkumulations-, c) Verarmungs- und d) Inversionszustand.

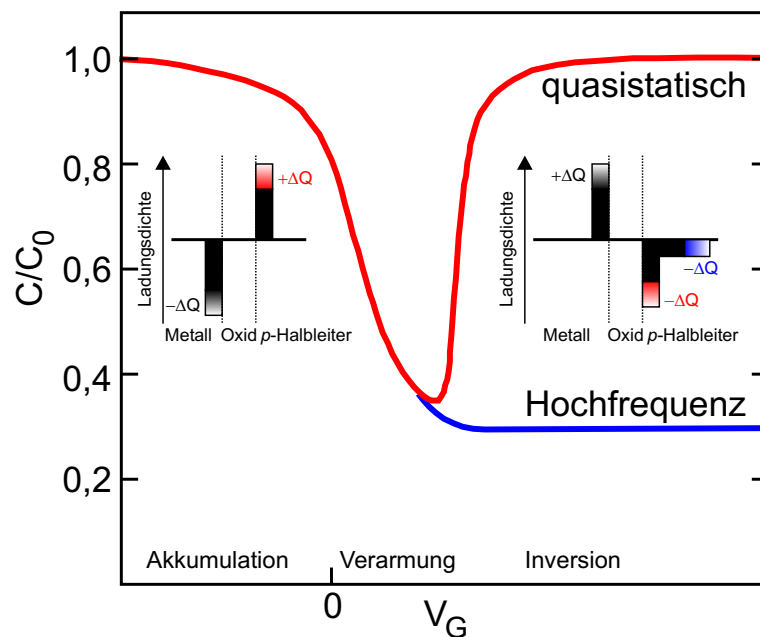


Abbildung 2.3: $C(V_G)$ -Verlauf eines MOS-Kondensators (nach [17]) und Ladungsverteilung im Akkumulations- und Inversionszustand. Die Bereiche ΔQ kennzeichnen die während der Kapazitätsmessung veränderlichen Ladungen.

Der MOSFET

Fügt man dem MOS-Kondensator zwei umgekehrt zum Substrat dotierte Bereiche hinzu, wie in Abbildung 2.4 gezeigt, erhält man den MOSFET. Für die nachfolgende Betrachtung sei das Substrat wieder p -dotiert, der n^+ -dotierte Source-Bereich (Quelle) sowie das Substrat seien geerdet ($V_S = 0$). Solange die an die Gate-Elektrode angelegte Spannung V_G kleiner ist als die Schwellenspannung V_T , ist nur der pn -Übergang zwischen n^+ -Drain (Senke) und p -Substrat wirksam, für $V_D \geq 0$ ist dieser in Sperrrichtung gepolt, es fließt kein Strom. Erhöht man V_G über V_T , so bildet sich wie im MOS-Kondensator eine Inversionsschicht an der Grenzfläche. Zwischen Source und Drain gibt es nun einen durchgehenden n -Kanal, Elektronen können von Source zu Drain fließen. Die Leitfähigkeit des Kanals kann durch die Gatespannung V_G gesteuert werden, denn die Zahl der verfügbaren Ladungsträger im Kanal entspricht der Ladung des MOS-Kondensators. Nimmt man aufgrund von $V_D > 0$ einen gleichmäßigen Feldverlauf von Source zu Drain an (der die über V_G bestimmte Ladung des Kondensators vermindert), so ergibt sich im Bereich $0 \leq V_D \leq V_{D,\text{sat}}$ und $V_G \geq V_T$ für den zwischen Source

und Drain fließenden Strom

$$I_D = \frac{W\mu C_{\text{inv}}}{L} \left((V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right), \quad (2.4)$$

wobei W und L die Kanalbreite und -länge sind, μ die Ladungsträgerbeweglichkeit, C_{inv} die Kapazitätsdichte des MOS-Schichtaufbaus im Inversionszustand (in erster Näherung gilt $C_{\text{inv}} \approx C_{\text{ox}}$), V_G die Gate- und V_T die Schwellenspannung des Transistors. Für eine konstante Gatespannung V_G und kleine Drainspannungen V_D verhält sich der Transistor wie ein Widerstand, $I_D \propto V_D$, da der quadratische Term in Gleichung 2.4 nicht ins Gewicht fällt. Sobald aber V_D größer wird, ändert sich das Verhalten. Der Spannungsabfall im Kanal wirkt dem invertierenden Einfluß des Gates entgegen, die Zahl der Inversionsladungsträger im Kanal und damit die Leitfähigkeit sinkt. Typischerweise setzt dies bei einer Drainspannung von einigen Zehntelvolt ein. Schließlich wird ein Punkt erreicht, an dem die Inversionsschicht in der Nähe des Drains vollständig verschwindet (*pinch off*), nämlich bei $V_{D,\text{sat}} = V_G - V_T$. Der Strom kann nun nicht weiter erhöht werden, denn eine Vergrößerung von V_D vergrößert nur noch diesen verarmten Bereich. Die resultierende Kennlinienschar ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

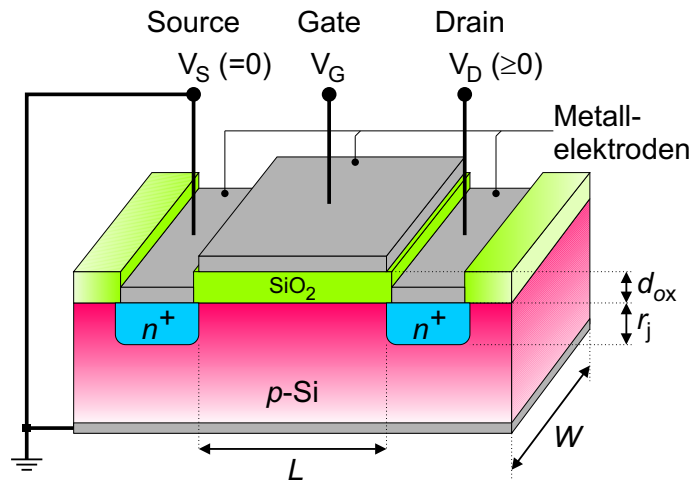


Abbildung 2.4: Aufbau eines n -Kanal MOSFETs und Definition der Kanallänge L , -breite W , der Oxiddicke d_{ox} und der *junction depth* r_j , also der (Dotier-)tiefe des Transistors.

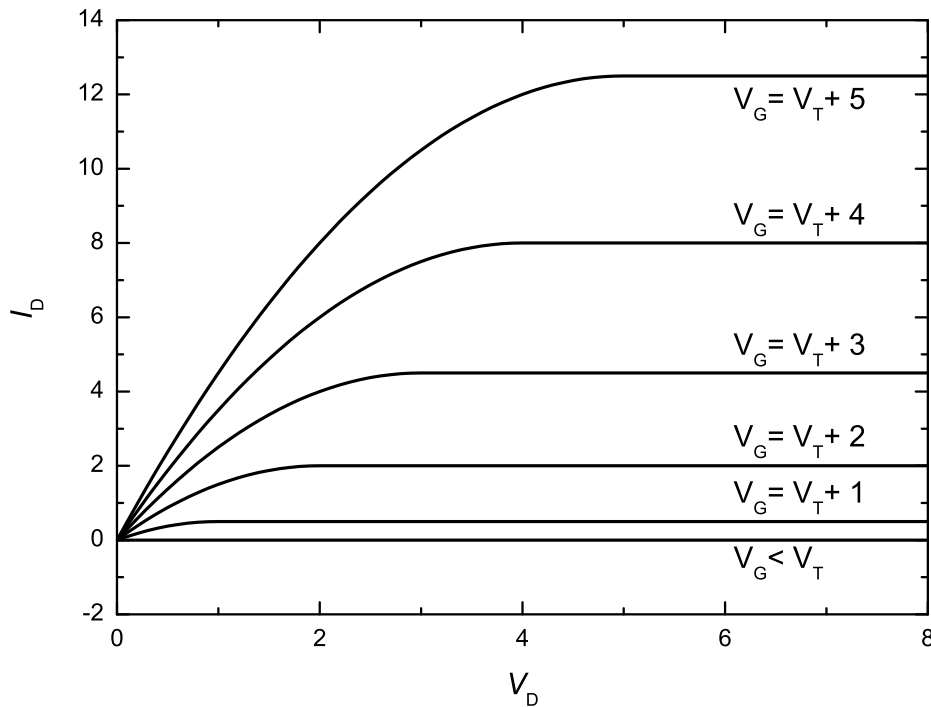


Abbildung 2.5: Grundlegende I_D - V_D -Kennlinie eines MOSFETs (mit $L \gg L_{\min}$). Die Achsen sind in willkürlichen Einheiten skaliert.

2.1.2 Einfluß der Schichtdicke des Gate-Oxids

Der maximale Drainstrom eines MOSFETs beträgt näherungsweise [6]

$$I_{D,\text{sat}} = \frac{W}{L} \mu C_{\text{inv}} \frac{(V_G - V_T)^2}{2}, \quad (2.5)$$

wie sich durch Einsetzen von $V_{D,\text{sat}} = V_G - V_T$ in Gleichung 2.4 ergibt. Die Geschwindigkeit eines Schaltkreises wird erhöht, wenn der Transistor die Kapazitäten der nachfolgenden Komponenten (C_{load}) schnell aufladen oder leeren kann. Deshalb erhält man ein schnelles Bauelement bei einem hohen Drainstrom. Um diesen bei gegebenen Abmessungen des Transistors zu vergrößern, bleiben nur C_{inv} und V_G , denn μ liegt für das gegebene Halbleitermaterial fest und V_T kann nicht beliebig klein gemacht werden ($< 200 \text{ mV}$, da bei Raumtemperatur $k_B T \approx 25 \text{ meV}$), ohne den Strom im ausgeschalteten Zustand zu beeinflussen. Die Gatespannung (und damit die Betriebsspannung V_{DD}) kann jedoch nicht beliebig erhöht werden, da einerseits ein zu großes elektrisches Feld über dem Gateoxid die Zuverlässigkeit reduziert, andererseits mit zunehmender Betriebsspannung die Verlustlei-

stung steigt. Der dynamische Leistungsbedarf eines Schaltkreises mit der Ausgangslastkapazität C_{load} bei der Betriebsfrequenz f beträgt

$$P_{\text{diss}} = f \cdot C_{\text{load}} V_{\text{DD}}^2. \quad (2.6)$$

Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Verlustleistung von der Versorgungsspannung gibt es hier fast keinen Spielraum, denn mit Leistungsdichten in der Größenordnung von 100 W/cm^2 ist man hier bereits an der Grenze des mit vertretbarem Aufwand Beherrschbaren angelangt. Gegenüber der dynamischen Verlustleistung ist die Verlustleistung durch Leckströme zunächst zu vernachlässigen.

Der Geschwindigkeitsgewinn durch einen erhöhten Drainstrom ist allerdings dadurch begrenzt, daß die Last, die in einer integrierten Schaltung von einem Transistor angesteuert wird, ja gerade wieder durch die Gate-Kapazitäten weiterer Transistoren gebildet wird. Allgemein ist die Umschaltzeit gegeben durch

$$\tau = \frac{C_{\text{load}} V_{\text{DD}}}{I_{\text{D}}}, \quad (2.7)$$

wobei sich die Lastkapazität C_{load} zusammensetzt aus den Gate-Kapazitäten der angeschlossenen Transistoren sowie den parasitären Kapazitäten (wie z. B. insbesondere der Kapazität der Verbindungsleitungen). Unter Verwen-

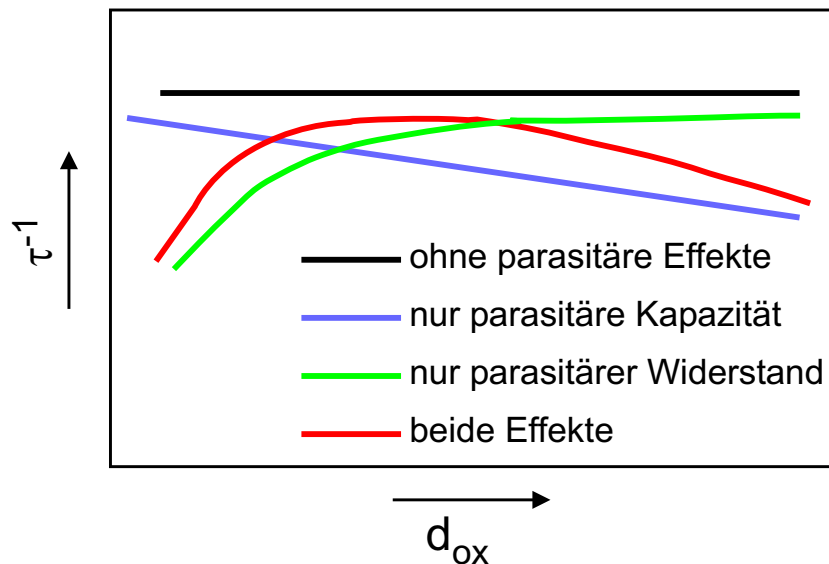


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der Schaltgeschwindigkeit eines Transistors von der Gateoxidicke unter dem Einfluß von parasitären Kapazitäten und Leitungswiderständen (nach [6]).

dung von Gleichung 2.5 erhält man

$$\tau \propto \frac{(FC_{\text{Gate}} + C_{\text{para}})V_{\text{DD}}}{C_{\text{Gate}}V_{\text{DD}}^2} \quad (2.8)$$

mit dem *fan out*-Faktor F , der angibt, wie viele Transistor-Gates im Mittel von einem Transistor geschaltet werden (ein typischerweise angenommenes *fan out* ist $F = 3$). Erhöht man also die Gate-Kapazität, wird ein Teil des vergrößerten Drainstromes wieder von der höheren Lastkapazität aufgezehrt. Es verbleibt bei gegebener Betriebsspannung V_{DD}

$$\tau \propto \frac{C_{\text{para}}}{C_{\text{Gate}}}. \quad (2.9)$$

Berücksichtigt man auch noch parasitäre Serienwiderstände, erhält man den in Abbildung 2.6 gezeigten Zusammenhang zwischen der Schaltgeschwindigkeit und der Gatekapazität. Es gibt also für jede Technologiegeneration eine optimale Gateoxiddicke d_{ox} bzw. -kapazitätsdichte.

2.1.3 Kurzkanaleffekte

Verkleinert man die Abmessungen eines MOSFETs, so verändern sich beim Unterschreiten einer gewissen Schwelle die Strom-Spannungscharakteristik ($I_{\text{D}}-V_{\text{D}}$) sowie die Schwellenspannung V_{T} des Transistors. $I_{\text{D}}(V_{\text{D}})$ sättigt nicht mehr, sondern zeigt im Extremfall auch bei $V_{\text{G}} \ll V_{\text{T}}$ (wenn der Transistor eigentlich sperren sollte) eine quadratische Abhängigkeit $I_{\text{D}} \propto V_{\text{D}}^2$. Auch die Schwellenspannung V_{T} verschiebt sich [17]. Wenn das von der Drain-Elektrode ausgehende elektrische Feld bis zum Source-Gebiet reicht, erniedrigt es die Barriere zwischen Source und Kanal, man spricht von *drain induced barrier lowering* (DIBL, [18]). Als empirische Abschätzung für die Kanallänge L_{min} , unterhalb derer Kurzkanaleffekte auftreten, ergibt sich [19]

$$L_{\text{min}} = 0,4 \mu\text{m} \cdot \sqrt[3]{\frac{r_{\text{j}}}{\mu\text{m}} \frac{d_{\text{ox}}}{\text{Å}} \left(\frac{W_{\text{S}} + W_{\text{D}}}{\mu\text{m}}\right)^2}, \quad (2.10)$$

wobei r_{j} die Tiefe des Transistors (*junction depth*) ist und W_{S} sowie W_{D} die Breite der Verarmungszonen von Source und Drain angeben. Verkleinert man den Transistor (bei gleichbleibender Dotierkonzentration), so nähert sich die Kanallänge der Breite der Verarmungszonen von Source und Drain. Dann wird das elektrische Feld in Längsrichtung des Transistors (\mathcal{E}_{y}) vergleichbar mit dem von der Gate-Elektrode gesteuerten Feld quer zum Kanal (\mathcal{E}_{x}) [20]. Die Potentialverteilung im Kanal wird zweidimensional und zunehmend auch von der Spannung zwischen Source und Drain bestimmt, die Kontrolle durch die Gate-Spannung nimmt ab. Am Ende kommen sich

die Verarmungszonen von Source- und Draingebiet so nahe (das Bauelement ähnelt dann einem Bipolartransistor mit sehr schmaler Basis), daß ein Durchbruch (*punch-through*) erfolgt und Strom unterhalb des eigentlichen Kanals, der vom Gate kontrolliert wird, durch die sich berührenden Raumladungszonen von Source und Drain fließen kann.

Ein weiterer Effekt, der die Funktion des Transistors beeinträchtigt, tritt bei hinreichend hohem V_D auf: Ladungsträger im Kanal haben genügend Energie, um Elektron-Loch-Paare zu erzeugen. Im Falle des n -Kanal MOSFETs fließen die zusätzlich erzeugten Elektronen zum Drain, die Löcher fließen über das Substrat ab. Verkürzt man nun den Kanal, fließt ein Teil des Löcherstromes in der Nähe des Source-Gebiets. Aufgrund des Substratwiderstands entsteht eine Spannungsdifferenz zwischen Substrat und Source, die den zugehörigen pn -Übergang vorspannt und die Injektion von Elektronen ins Substrat ermöglicht. Von diesen erreicht ein Teil das Drain-Gebiet, wird von V_D beschleunigt und kann seinerseits wieder neue Elektron-Loch-Paare erzeugen [17]. Auch dieser Stromfluß wird nicht vom Gate gesteuert.

Ebenso unerwünscht ist die Aufladung des eigentlich isolierenden Gateoxids. Im Draingebiet können Ladungsträger hinreichend viel Energie erhalten, um die Potentialbarriere zwischen Si und SiO_2 zu überwinden und in das Oxid einzudringen. Ein Teil der Ladung kann von Störstellen eingefangen werden und verbleibt im Oxid, was zu einer Aufladung führt. Für $L \gg L_{\min}$ hat dies nur einen geringen Einfluß, da es nur einen kleinen Teil des Gateoxids nahe am Drain beeinflusst. Bei geringer Kanallänge ist dieser Teil jedoch viel bedeutender, was zu einer Verschiebung der Schwellenspannung V_T führt.

Schließlich ist zu erwähnen, daß bei großen Feldstärken (wie sie bei kleinen Bauelementen möglich sind) die Geschwindigkeit der Ladungsträger im Kanal sättigt, was den maximalen Strom durch den Transistor $I_{D,\text{sat}}$ begrenzt.

Wie Gleichung 2.10 zu entnehmen ist, kann man den Kurzkanaleffekten durch ein dünneres Gateoxid (d. h. eine höhere Gatekapazität) sowie durch eine höhere Dotierung im Kanal (und damit kleinere Verarmungszonen W_S und W_D) entgegenwirken.

2.2 High- κ -Dielektrika

2.2.1 Die Grenze für die Verwendung von SiO_2

Wie in Abschnitt 2.1.2 und 2.1.3 gezeigt, sinkt die optimale Dicke des SiO_2 -Gateoxids mit zunehmender Integrationsdichte. Jedoch kann man die Oxiddicke nicht unbegrenzt reduzieren, denn durch eine zu dünne Oxidschicht können Ladungsträger tunneln, wie in Abbildung 2.7 dargestellt. Abhän-

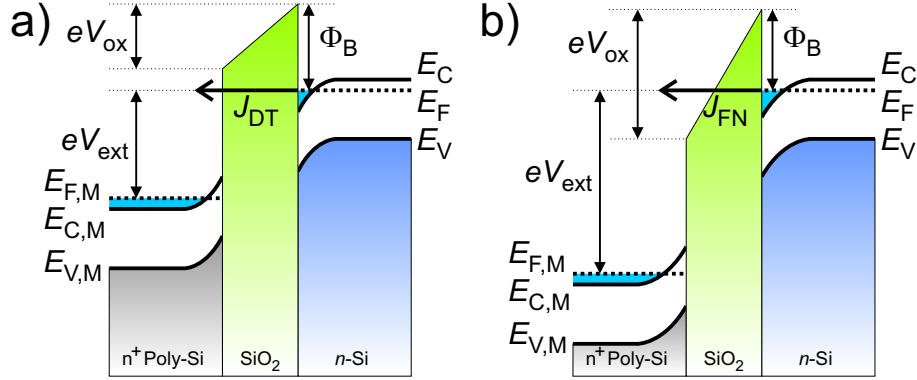


Abbildung 2.7: Banddiagramm eines n^+ -Polysilizium/ SiO_2 / n -Si MOS-Kondensators im Falle des a) direkten Tunnelns und b) Fowler-Nordheim-Tunnelns. Das bis in die Entartung dotierte n^+ -Polysilizium entspricht der Metallelektrode, die Struktur befindet sich im Akkumulationszustand. Die Situation für einen MOS-Kondensator auf p -Si im Inversionszustand ist ähnlich. V_{ext} ist die extern angelegte Spannung, V_{ox} der Spannungsabfall am Oxid. Φ_B ist die Höhe der Tunnelbarriere für Elektronen. E_C , E_V und E_F sind Leitungsband-, Valenzband- und Fermienergie auf Halbleiterseite, $E_{x,M}$ die entsprechenden Energien auf der Metallseite (nach [21]).

gig von der Form unterscheidet man zwischen direktem Tunneln bei einer trapezförmigen und Fowler-Nordheim-Tunneln im Falle einer dreieckigen Barriere. Für die Stromdichte beim direkten Tunneln gilt im vereinfachten Fall einer stark entarteten Akkumulationsschicht im Siliziumsubstrat nach [21]

$$J_{\text{DT}} = \frac{A \mathcal{E}_{\text{ox}}^2}{\left(1 - \sqrt{\frac{\Phi_B + eV_{\text{ox}}}{\Phi_B}}\right)^2} \cdot \exp \left[-\frac{B}{\mathcal{E}_{\text{ox}}} \left(1 - \frac{(\Phi_B - eV_{\text{ox}})^{\frac{3}{2}}}{\Phi_B^{\frac{3}{2}}} \right) \right] \quad (2.11)$$

mit dem elektrischen Feld im Oxid \mathcal{E}_{ox} , der Spannung über dem Oxid V_{ox} , der Barrierenhöhe Φ_B (siehe Abbildung 2.7), der Elementarladung e sowie den Parametern

$$A = \frac{e^3}{16\pi^2 \hbar \Phi_B}$$

und

$$B = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_{\text{ox}}^*}}{e\hbar} \Phi_B^{\frac{3}{2}},$$

wobei m_{ox}^* die effektive Masse der tunnelnden Ladungsträger ist. Im Falle des Fowler-Nordheim-Tunnelns gilt [22, 23]

$$J_{\text{FN}} = A\mathcal{E}_{\text{ox}}^2 \exp\left(-\frac{B}{\mathcal{E}_{\text{ox}}}\right). \quad (2.12)$$

Welcher Tunnelmechanismus vorliegt, hängt in der MOS-Struktur also vom Verhältnis von der Barrierenhöhe Φ_B zur Barrierenbreite eV_{ox} ab. Wie Gleichung 2.11 und 2.12 zu entnehmen ist, steigt der Tunnelstrom exponentiell mit abnehmender Barrierenbreite, denn es gilt $\mathcal{E}_{\text{ox}} \propto V_{\text{ox}}/d_{\text{ox}}$. Simulationsrechnungen ergeben, daß der Strom durch die SiO₂-Schicht eines n -MOSFETs bei Gatespannung von 1,5 V und einer Abnahme der Oxiddicke von 36 Å auf 15 Å um zehn Größenordnungen zunimmt [24]. Zwischen 1 nm und 2 nm wird die kritische Stromdichte von 1 A/cm² überschritten.

Aber selbst wenn die hohen Tunnelströme tolerierbar wären, würde bald aufgrund der kristallographischen Nahordnung des SiO₂ eine absolute Grenze erreicht. Denn in einer zu dünnen SiO₂-Schicht kann sich keine ausreichend große Bandlücke ausbilden, wie sie zur Isolation notwendig wäre. Nach [25] ist die lokale Bandlücke in SiO₂ direkt abhängig von der Zahl der Sauerstoff-Nachbaratome, die ein Sauerstoffatom besitzt. Diese Zahl kann aber frühestens in der zweiten Reihe von Sauerstoffatomen hinter dem Si-SiO₂-Interface den Wert für Bulk-SiO₂ annehmen, also nach ca. 3 Å. Da dies ebenso auf das Interface zwischen SiO₂ und Gateelektrode zutrifft, ist von einer minimalen SiO₂-Dicke von 7 Å bis 8 Å auszugehen, unterhalb derer das Oxid seine isolierenden Eigenschaften verliert [6]. Um die Gatekapazitätsdichte dennoch weiter erhöhen zu können, ist es erforderlich, das SiO₂ durch ein anderes Material mit einer höheren Dielektrizitätskonstante κ zu ersetzen.

2.2.2 Anforderungen an alternative Gatedielektrika

Ein high- κ -Dielektrikum muß eine Reihe von Anforderungen erfüllen, um als Alternative zu SiO₂ Anwendung finden zu können [7, 26]:

1. Ein hinreichend hohes κ , günstig ist hier ein Bereich von 20–30, damit einerseits ein deutlicher Vorteil im Vergleich zu SiO₂ erzielt wird, andererseits ist ein zu hohes κ ungeeignet, da es zu unerwünscht hohen Randfeldern (*fringing fields*) an Source- und Drainelektrode kommen kann [27, 28].
2. Thermodynamische Stabilität in Kontakt mit Silizium, da sich das Gatedielektrikum in direktem Kontakt mit dem darunterliegenden Silizium befindet und die Bildung von Siliziden oder SiO₂ verhindert werden muß.

3. Kompatibilität mit den etablierten Fertigungsprozessen, d. h. mit Temperaturen von 1000°C für mindestens 5 s. Dies bedeutet auch, daß eine kinetische Barriere für ein thermodynamisch nicht stabiles Material sehr hoch sein müßte [9].
4. Hinreichende Isolationsfähigkeit, dies bedeutet, daß sowohl der Valenzals auch der Leitungsbandoffset zu Silizium mehr als 1 eV betragen muß. Zusammen mit der Bandlücke von Si von 1,1 eV bedeutet dies, daß eine Bandlücke von 4, besser 5 eV notwendig ist [11], denn nur in den seltensten Fällen werden die Bandoffsets exakt symmetrisch sein.
5. Eine hohe Interfacequalität zum Silizium, d. h. eine geringe Defektdichte am Interface. Wie in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, führen geladene Störstellen am Interface zu einer unerwünschten Verschiebung und auch zu einer unkontrollierbaren Hysterese der Flachbandspannung V_{fb} .
6. Nur wenige elektrisch aktive Bulk-Defekte; sind zu viele dieser Defekte vorhanden, so führt das Laden und Entladen auch dieser Defekte zu einer unkontrollierten Hysterese von V_{fb} und die Durchbruchspannung des Dielektrikums wird reduziert.

Insbesondere Punkt 5 stellt eine große Herausforderung dar, denn der Vorteil, in dem die Verwendung von Silizium als Halbleitermaterial in der Mikroelektronik begründet ist, liegt in der exzellenten Interfacequalität, die SiO_2 auf Si aufweist. Weiterhin kann SiO_2 sehr einfach durch thermische Oxidation hergestellt werden, bietet aber gleichzeitig eine weite Bandlücke von 9 eV und damit hervorragende Isolation und eine sehr geringe Bulk-Defektdichte. Dies bedeutet aber auch, daß der Hauptvorteil von Silizium als Halbleitermaterial für MOSFETs verlorengelht, sobald SiO_2 durch ein high- κ -Dielektrikum ersetzt wird. Möglicherweise werden daher in Zukunft auch wieder andere Materialien wie z. B. III-V-Halbleiter vermehrt Verwendung finden [7].

2.2.3 EOT und CET

Zur einfachen Vergleichbarkeit von MOS-Strukturen mit unterschiedlichen Materialien definiert man die äquivalente Oxiddicke EOT (*equivalent oxide thickness*)

$$d_{\text{ox}} = \text{EOT} := \left(\frac{3,9}{\kappa} \right) d_{\text{high-}\kappa} \quad (2.13)$$

mit der statischen Dielektrizitätskonstante von Silizium von 3,9, der Schichtdicke des alternativen Dielektrikums $d_{\text{high-}\kappa}$ und seiner Dielektrizitätskonstante κ . Sie gibt an, wie dick eine SiO_2 -Schicht sein müßte, um die gleiche

Kapazität zu erhalten wie mit dem high- κ -Material der Dicke $d_{\text{high-}\kappa}$. Durch Kapazitätsmessungen ist die äquivalente Oxiddicke EOT allerdings nicht direkt zugänglich, denn die Gesamtkapazität des MOS-Kondensators ist nicht nur durch das eigentliche Dielektrikum bestimmt. Hinzu kommt noch der Einfluß einer eventuell vorhandenen Schicht mit geringerer Dielektrizitätskonstante am Interface zwischen Si und dem high- κ -Material, z. B. SiO_2 [26]. Weiterhin ist das elektrische Feld nicht nur auf das Dielektrikum beschränkt, sondern reicht abhängig von der Ladungsträgerkonzentration etwas in den Halbleiter und auch in die Gateelektrode hinein [7], insbesondere wenn diese aus (stark dotiertem) poly-Si besteht, was in diesem Sinne ein eher schlechtes Metall ist (Abbildung 2.8). Die wirksame Gesamtkapazität setzt sich aus diesen Beiträgen zusammen:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{ox}}} + \frac{1}{C_{\text{gate}}} + \frac{1}{C_{\text{Si}}} = \left(\frac{1}{C_{\text{high-}\kappa}} + \frac{1}{C_{\text{interface}}} \right) + \frac{1}{C_{\text{gate}}} + \frac{1}{C_{\text{Si}}}. \quad (2.14)$$

Die zugehörige kapazitätsäquivalente Schichtdicke CET (*capacitance equivalent thickness*) oder auch ECT (*effective capacitance thickness*) ist damit

$$\text{CET} = \text{EOT} + d_{\text{gate}} + d_{\text{Si}}. \quad (2.15)$$

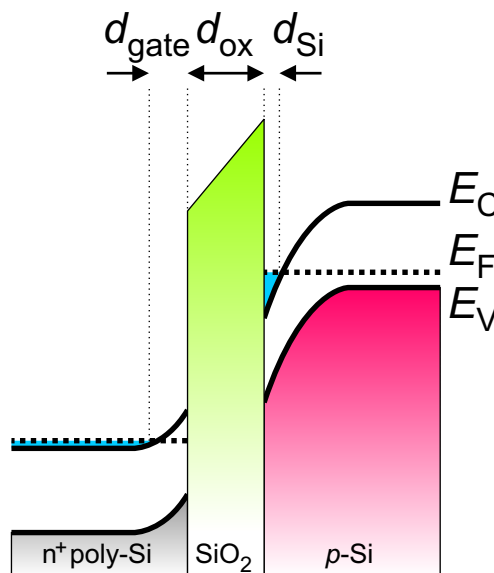


Abbildung 2.8: Die unterschiedlichen Beiträge zur Gesamtkapazität des MOS-Gatekondensators: Kanal (d_{Si}), Dielektrikum (d_{ox}) und Gate (d_{gate}).

Also beschreibt EOT üblicherweise die Kapazität von high- κ -Dielektrikum und eventuell vorhandenem low- κ -Interface, CET die direkt gemessene Kapazität, in die die Beiträge aus Silizium und Gate eingehen. Um EOT zu bestimmen, müssen die Effekte im Gate und im Si aus der Kapazität herausgerechnet werden. Ein häufig verwendetes Verfahren hierzu ist der Hauser-Fit, der auch quantenmechanische Effekte auf die Ladungsverteilung berücksichtigt [29].

Wie in Gleichung 2.15 zu erkennen ist, kann die wirksame Kapazität nie größer werden als der Beitrag von Gate und Silizium. Für hochdotiertes Poly-Si als Gateelektrode ist die wirksame zusätzliche Länge d_{gate} mindestens 1 bis 2 Å. Für die angestrebten geringen Oxiddicken $\text{EOT} \leq 10 \text{ Å}$ ist dies ein nennenswerter zusätzlicher Beitrag. Daher ist zu erwarten, daß im Zuge der Einführung von high- κ -Dielektrika auch „echte“ Metalle als Gateelektrode zum Einsatz kommen werden (*metal gates*) [6, 7].

2.2.4 EOT-Plot

Will man die Dielektrizitätskonstante κ des Dielektrikums eines MOS-Kondensators bestimmen, stört immer noch eine eventuell vorhandene Interfaceschicht mit geringerem κ . Oft ist es schwierig oder zur bloßen Materialcharakterisierung zu aufwendig, diese zu vermeiden, denn die Oberfläche von Si oxidiert bei Luftkontakt rasch zu SiO_2 [30, 31]. Um dennoch κ bestimmen zu können, findet der sogenannte *EOT-Plot* Verwendung. Hierzu wird eine Serie von Proben mit unterschiedlicher Dicke des high- κ -Dielektrikums verwendet. Man trägt dann EOT gegen die Schichtdicke des high- κ -Materials auf (Abbildung 2.9). Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden, aus deren Steigung sich κ ergibt:

$$\text{EOT} := \left(\frac{3,9}{\kappa} \right) d_{\text{high-}\kappa} + \left(\frac{3,9}{\kappa_{\text{interface}}} \right) d_{\text{interface}}. \quad (2.16)$$

Der rechte Teil von Gleichung 2.16 entspricht dem Achsenabschnitt. Dieser liefert also die Dicke des Interfaces. Trägt man CET statt EOT auf, so verändert sich die Steigung in erster Näherung nicht. Lediglich in den Achsenabschnitt geht nun auch die Ladungsverteilung in Gateelektrode und Si-Substrat ein. Genaugenommen muß man nun allerdings die Kapazität bei konstantem Feld messen, d. h. die angelegte Biasspannung der Schichtdicke $d_{\text{high-}\kappa}$ anpassen, da der Beitrag der quantenmechanischen Korrekturen feldabhängig ist.

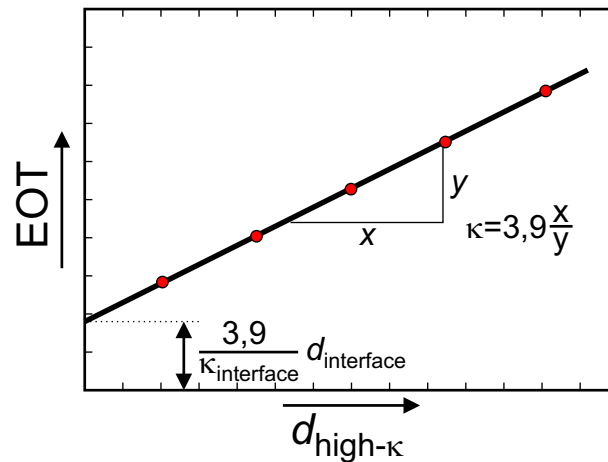


Abbildung 2.9: Bestimmung der Dielektrizitätskonstante κ aus dem EOT-Plot. $d_{\text{interface}}$ ist die Dicke einer evtl. vorhandenen low- κ -Interfaceschicht, $d_{\text{high-}\kappa}$ die Schichtdicke des high- κ -Dielektrikums. 3,9 ist die Dielektrizitätskonstante von SiO_2 .

2.3 Seltenerd-Scandate

2.3.1 Bisherige Untersuchungen

Die Scandate der Seltenen Erden mit der Summenformel $RE\text{ScO}_3$, wobei RE für Y, La oder ein Element aus der Lanthanidengruppe (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) steht, sind eine bislang nur wenig untersuchte Materialgruppe. Viele der bis zum Beginn des 21. Jahrhunderts veröffentlichten Untersuchungen beschränken sich auf die Bestimmung der Kristallstruktur mittels Pulverdiffraktometrie: Gränicher [32] erwähnte 1951 LaScO_3 und NdScO_3 als deformierte Perowskite, Keith et al. [33] beschrieben 1954 LaScO_3 , CeScO_3 und NdScO_3 , welche eine verzerrte Perowskitstruktur aufweisen (die Mischung $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ kristallisierte nicht in Perowskitstruktur), ohne allerdings die Struktur wirklich zutreffend aufzulösen. Geller [34] gab erstmals detaillierte Daten zur orthorhombischen Kristallstruktur von LaScO_3 , PrScO_3 , NdScO_3 , GdScO_3 und YScO_3 an. Schneider et al. [35] ergänzten diese 1961 um SmScO_3 , EuScO_3 , DyScO_3 und HoScO_3 . Die Scandate von Er, Yb und Lu kristallisierten ausschließlich als Mischkristall der Einzeloxide. Trzebiatowski et al. [36] lieferten 1965 erste Daten zum Phasendiagramm von $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ und $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. Faucher et al. [37] lieferten ausführliche Röntgenbeugungsdaten zur Struktur sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektren von EuScO_3 . Clark et al. [38] untersuchten 1978 erneut die Kristallstruktur der vollständigen Reihe der Seltenerd-Scandate (außer CeScO_3) und konnten unter hohem Druck auch

ErScO_3 und TmScO_3 in Perowskitstruktur darstellen. Greedan et al. [39] bestimmten 1981 die Struktur von CeScO_3 mittels Pulverdiffraktometrie und gaben einige magnetische Eigenschaften von CeScO_3 an. Amayan et al. [40] beschrieben 1987 erstmals die Züchtung von GdScO_3 -Einkristallen. Ausführliche Untersuchungen zur Bestimmung der Phasendiagramme der RE_2O_3 - Sc_2O_3 -Systeme wurden von Badie et al. [41–45] durchgeführt. Erst 2004 haben Liferovich und Mitchell [46] erneut mit modernen Röntgenmethoden systematisch die Struktur der REScO_3 -Reihe bestimmt.

Erkenntnisse über die elektrischen Eigenschaften der Scandate wurden bislang nur wenige veröffentlicht. Gränicher [32] gab 1951 für LaScO_3 eine (vermutlich an einer Pulverprobe gemessene) Dielektrizitätskonstante von 30 und für NdScO_3 von 27 an. Von dünnen Schichten aus YScO_3 , NdScO_3 [47], PrScO_3 , SmScO_3 , EuScO_3 und GdScO_3 [48] wurde 1979 bzw. 1980 der spezifische Widerstand sowie die Dielektrizitätskonstante κ bestimmt. Allerdings weisen die damals publizierten Werte für κ von 8...15 im Ver-

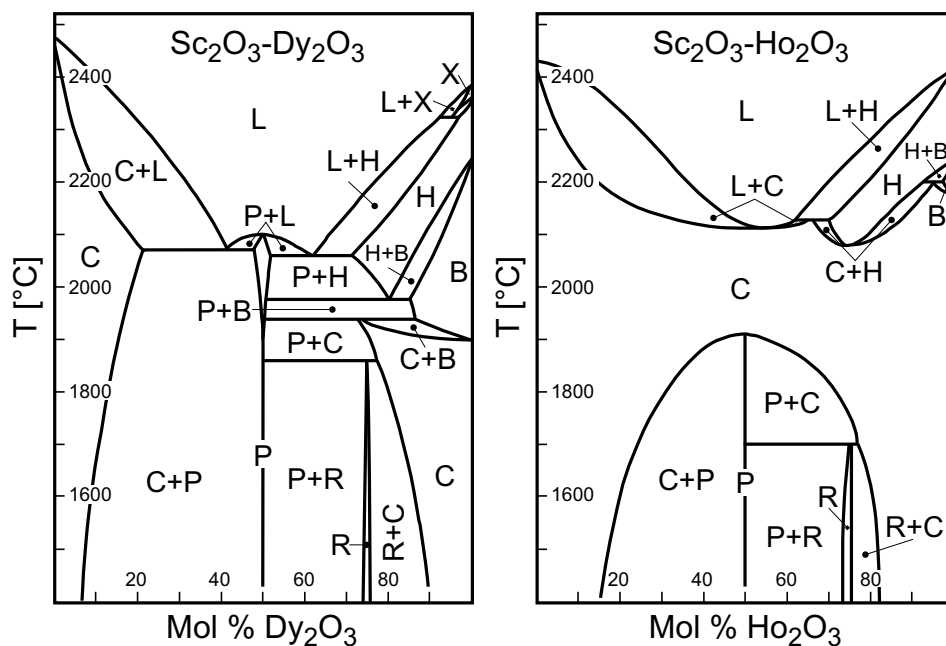


Abbildung 2.10: Phasendiagramm der Systeme a) Sc_2O_3 - Dy_2O_3 und b) Sc_2O_3 - Ho_2O_3 . Hierbei bezeichnet C die kubische Mischkristall-Phase in Bixbyit-Struktur, H eine hexagonale Lösung von Sc_2O_3 in RE_2O_3 , B eine monokline Lösung von Sc_2O_3 in RE_2O_3 , X eine kubische Lösung von Sc_2O_3 in RE_2O_3 , P die orthorhombische Perowskit-Phase REScO_3 , R die rhomboedrische Phase RE_3ScO_6 und L die Schmelze (nach [44]).

gleich mit den aktuellen Messungen an Einkristallen und auch mit den in der vorliegenden Arbeit an epitaktischen Schichten erhaltenen Daten darauf hin, daß die Filme nicht in Perowskitstruktur vorlagen. Theoretische Untersuchungen von Igarashi et al. [49] zeigen, daß die Scandate auch bei sehr tiefen Temperaturen paraelektrisch bleiben (und nicht ferroelektrisch werden). Zusätzlich liegen einige Untersuchungen der (Ionen-)Leitfähigkeit von dotiertem und undotiertem LaScO_3 vor [50, 51].

Daten von Einkristallen stehen bislang nur für einige der Scandate zur Verfügung, nämlich für NdScO_3 , SmScO_3 , GdScO_3 und DyScO_3 [52]. Die Züchtung von Einkristallen der übrigen Scandate ist oftmals aufgrund der hohen Schmelzpunkte (z.B. LaScO_3 : 2290°C) schwierig. Weiterhin erstarren die meisten anderen Scandate beim Abkühlen aus der Schmelze als Mischkristall in der kubischen Bixbyitstruktur der Einzeloxide (RE_2O_3), was das Züchten von Einkristallen in der erwünschten orthorhombischen Struktur erschwert, denn diese ist erst $200\dots 400^\circ\text{C}$ unterhalb des Schmelzpunktes stabil (Abbildung 2.10, [44]). Von SmScO_3 , GdScO_3 und DyScO_3 ist inzwischen auch der Dielektrizitätstensor, bestimmt an einkristallinen Scheiben, bekannt [53, 54]. Ein wachsendes Interesse besteht an DyScO_3 und GdScO_3 als Substratmaterialien [55–57], denn für das epitaktische Wachstum von Oxiden füllen sie eine Lücke in den bislang verfügbaren Substratgitterparametern und auch ihre thermische Ausdehnung ist gleichzeitig kompatibel zu Materialien wie BaTiO_3 oder SrTiO_3 [58].

2.3.2 Die Struktur der Scandate

Die meisten Seltenerd-Scandate kristallisieren in einer orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur [59–61] in der Raumgruppe $Pbnm$ (62), isostrukturell zu GdFeO_3 . Ein Maß für die Stabilität von Perowskiten der Zusammensetzung ABO_3 ist der Goldschmidt-Toleranzfaktor

$$\alpha := \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.17)$$

mit den Ionenradien r_A und r_B der Kationen auf den A- und B-Plätzen und dem Ionenradius r_O von Sauerstoff [59]. Er beschreibt, wie gut die A-Kationen in die Lücken zwischen den BO_6 -Oktaedern der Perowskitstruktur passen. Im allgemeinen ist die Perowskitstruktur stabil für α zwischen 0,8 und 1, wobei $\alpha \rightarrow 1$ der idealen (kubischen) Struktur entspricht. Für kleinere α ist die Struktur oftmals verzerrt, wie im Falle der Seltenerd-Scandate, die eine orthorhombische Kristallstruktur besitzen. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Scandate, ihre Goldschmidt-Faktoren und die Gitterparameter der bekannten Scandate in Perowskitstruktur.

Die orthorhombische Struktur entsteht aus der idealen kubischen Perowskitstruktur durch eine Rotation und Verkipfung der BO_6 -Oktaeder. Dies

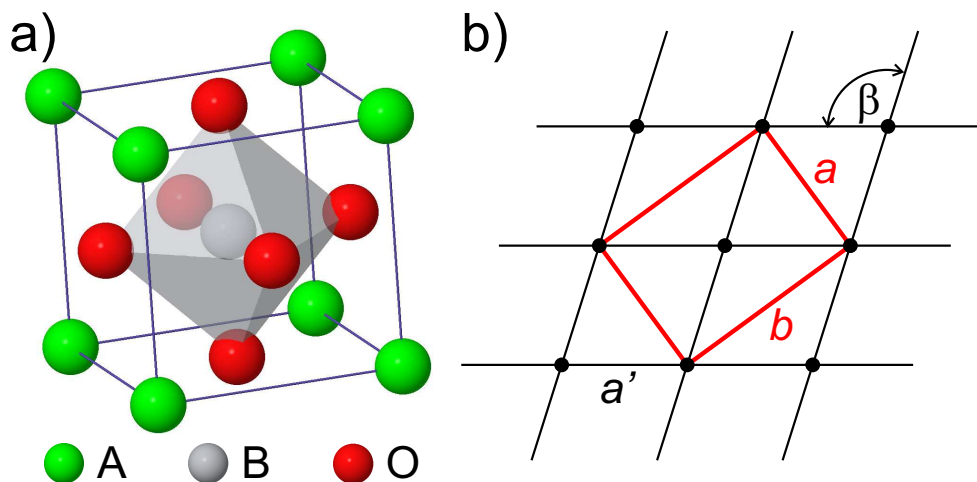


Abbildung 2.11: a) Kubische Einheitszelle der unverzerrten Perowskitstruktur, wie sie z.B. bei $ABO_3 = SrTiO_3$ vorliegt. b) Verzerrung des quadratischen Grundgitters und Entstehung der neuen Gitterparameter a und b aus dem ursprünglichen Gitter. Für $\beta \simeq 90^\circ$ gilt $a \approx b \approx \sqrt{2} \cdot a'$. Nicht gezeigt ist die Verdopplung der c -Achse.

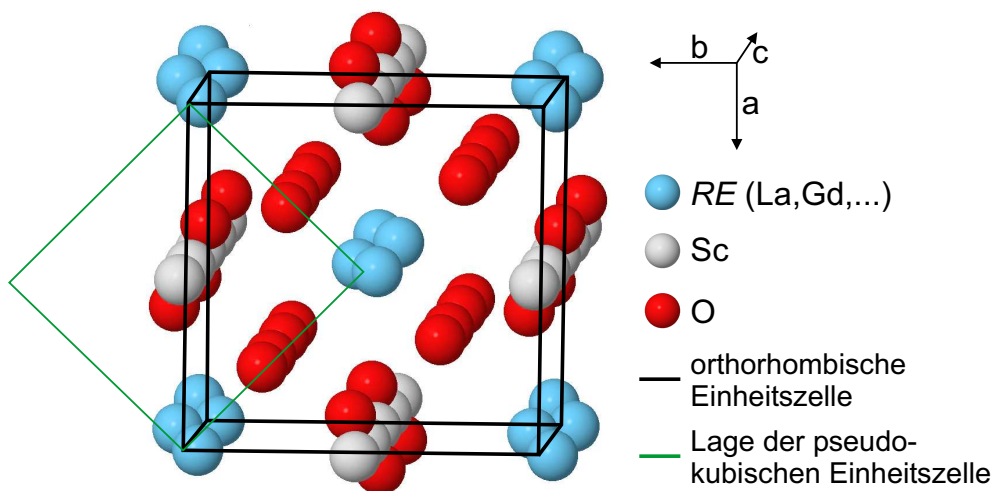


Abbildung 2.12: Zur Verdopplung der c -Achse in der orthorhombisch verzerrten Struktur: Die Atome auf den A-Plätzen (RE) sind in jeder zweiten Lage leicht versetzt, ebenso wie einige der Sauerstoffatome (O). Dies führt zu einer von Lage zu Lage abwechselnden Verkippung der ScO_6 -Oktaeder.

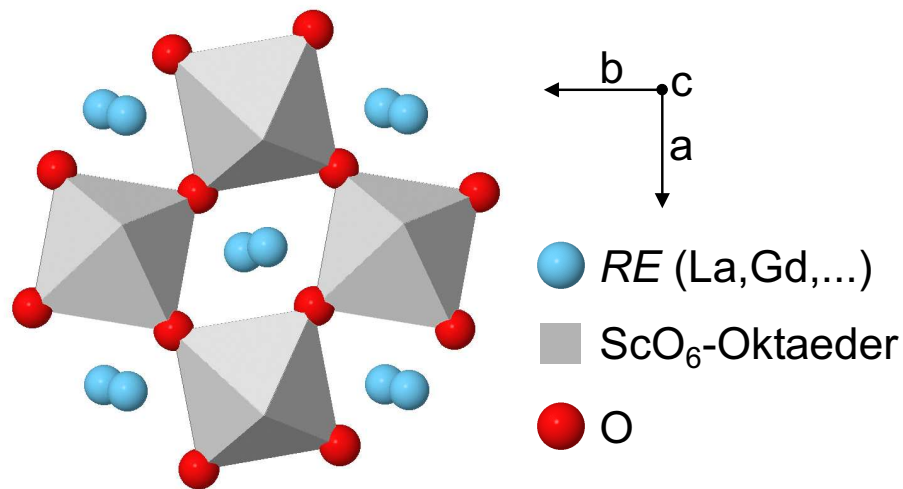


Abbildung 2.13: Sicht entlang der c -Achse auf die verdrehten und verkippten Sauerstoffoktaeder der $REScO_3$ -Einheitszelle.

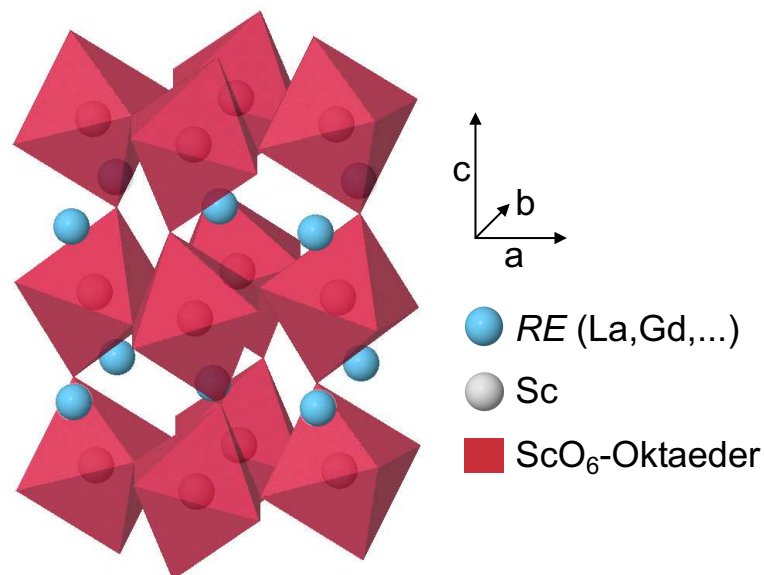


Abbildung 2.14: Sicht entlang der b -Achse auf die $REScO_3$ -Einheitszelle. Zu erkennen ist, daß sich die Verdrehung und Verkipfung der Sauerstoffoktaeder in jeder zweiten Lage wiederholt, was zur gegenüber dem unverzerrten Perowskit verdoppelten c -Achsenlänge führt.

führt zu einer Verzerrung der ursprünglichen kubischen Einheitszelle, die nun nicht mehr rechtwinklig ist, sondern monoklin verzerrt mit einem Winkel β , wie in Abbildung 2.11 und 2.13 gezeigt. Die neue orthorhombische Einheitszelle liegt in der ab -Ebene um 45° gedreht und besitzt eine doppelt so lange c -Achse (Abbildung 2.12 und 2.14). Für den Verzerrungswinkel gilt

$$\beta = 2 \cdot \arctan \frac{b}{a} \quad (2.18)$$

und für den Gitterparameter der pseudokubischen (ursprünglichen) Einheitszelle

$$a_{\text{pc}} = \sqrt[3]{\frac{a \cdot b \cdot c}{4}}. \quad (2.19)$$

Hierbei berücksichtigt der Divisor 4, daß die orthorhombische Einheitszelle vier Formeleinheiten $REScO_3$ umfaßt, die einfache kubische Zelle aber nur eine. Der pseudokubische Gitterparameter ist hilfreich beim Vergleich des Gitterparameters mit anderen Oxiden in Perowskitstruktur, um die Kompatibilität für epitaktisches Wachstum zu beurteilen.

Nicht alle Scandate kristallisieren jedoch in Perowskitstruktur. Wie am abnehmenden Goldschmidt-Faktor zu erkennen ist (Tabelle 2.1), wird diese mit steigender Ordnungszahl der Seltenen Erde immer ungünstiger. $YScO_3$, $ErScO_3$ und $TmScO_3$ wachsen daher als Mischkristall der Einzeloxide in kubischer Bixbyitstruktur, können aber bei hohem Druck in orthorhombisch verzerrter Perowskitstruktur hergestellt werden [38, 46]. Abbildung 2.15 zeigt die Bixbyitstruktur, in der die Oxide der Seltenerd-Metalle kristallisieren. Der Mischkristall ist dann eine feste Lösung von A_2O_3 in B_2O_3 , es sind einfach Atome vom Metall A gegen Atome vom Metall B ausgetauscht. Der Gitterparameter des Mischkristalls entspricht dann ungefähr dem anteilig gewichteten Mittelwert der Gitterparameter der beiden Komponenten. Abbildung 2.10 zeigt exemplarisch das Phasendiagramm von Sc_2O_3 - Dy_2O_3 . Außer der orthorhombischen Perowskit-Phase existiert abhängig vom Verhältnis Sc:Dy und der Temperatur noch eine Vielzahl weiterer Phasen, insbesondere z.B. für Dy, Ho und Y auch eine rhomboedrische Struktur RE_3ScO_6 . Von $YbScO_3$ und $LuScO_3$ ist nur die Bixbyitstruktur bekannt.

2.3.3 Seltenerd-Scandate als high- κ -Dielektrika

Wie in Kapitel 2.2.2 dargelegt, müssen potentielle high- κ -Dielektrika eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Wichtig ist unter anderem die Stabilität im Kontakt mit Silizium. Hubbard, Schlom, Haeni et al. [9, 14, 63] haben diese systematisch für die binären Oxide und Nitride untersucht. Abbildung 2.17 zeigt die Ergebnisse dieser Studien für die Oxide. Die Zahl der verwendbaren Materialien wird hierdurch bereits deutlich eingeschränkt. Nicht

Material	r_A [Å]	α	Struktur	Quelle
YScO ₃	1,019	0,797	orthorhombisch (bei 2 GPa)	[38]
LaScO ₃	1,160	0,844	orthorhombisch	[46]
CeScO ₃	1,143	0,838	orthorhombisch	[39]
PrScO ₃	1,126	0,833	orthorhombisch	[46]
NdScO ₃	1,109	0,827	orthorhombisch	[46]
PmScO ₃	1,093	0,822	keine Daten verfügbar (Pm radioaktiv)	
SmScO ₃	1,079	0,817	orthorhombisch	[46]
EuScO ₃	1,066	0,813	orthorhombisch	[46]
GdScO ₃	1,053	0,809	orthorhombisch	[46]
TbScO ₃	1,040	0,804	orthorhombisch	[46]
DyScO ₃	1,027	0,800	orthorhombisch	[46]
HoScO ₃	1,015	0,796	orthorhombisch	[46]
ErScO ₃	1,004	0,792	orthorhombisch (bei 2 GPa)	[38]
TmScO ₃	0,994	0,789	orthorhombisch (bei 2 GPa)	[38]
YbScO ₃	0,985	0,786	kubischer Mischkristall	[38]
LuScO ₃	0,977	0,784	kubischer Mischkristall	[38]

Material	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β	a_{pc} [Å]	Quelle
YScO ₃	5,4230	5,7091	7,8907	92,94°	3,938	[38]
LaScO ₃	5,6803	5,7907	8,0945	91,10°	4,053	[46]
CeScO ₃	5,626	5,787	8,047	91,62°	4,031	[39]
PrScO ₃	5,6118	5,7802	8,0276	91,69°	4,023	[46]
NdScO ₃	5,5809	5,7765	8,0072	91,97°	4,011	[46]
SmScO ₃	5,5343	5,7622	7,9674	92,31°	3,990	[46]
EuScO ₃	5,5109	5,7565	7,9515	92,50°	3,980	[46]
GdScO ₃	5,4862	5,7499	7,9345	92,69°	3,970	[46]
TbScO ₃	5,4654	5,7292	7,9170	92,70°	3,957	[46]
DyScO ₃	5,4494	5,7263	7,9132	92,84°	3,952	[46]
HoScO ₃	5,4295	5,7148	7,9011	92,93°	3,943	[46]
ErScO ₃	5,4071	5,6985	7,8852	93,01°	3,931	[38]
TmScO ₃	5,3913	5,6808	7,8860	93,00°	3,923	[38]

Tabelle 2.1: Goldschmidt-Toleranzfaktor α , Struktur und Gitterparameter der Seltenerd-Scandate $REScO_3$. r_A ist der Ionenradius für das (in der orthorhombisch verzerrten Struktur 8-fach koordinierte) $^{viii}A^{3+}$ -Kation nach Shannon [62], mit $r_B = 0,745 \text{ \AA}$ für $^{vi}Sc^{3+}$ und $r_O = 1,4 \text{ \AA}$ für $^{vi}O^{2-}$. β ist die Verzerrung der kubischen Perowskitzelle nach Abbildung 2.11, a_{pc} gibt den pseudokubischen Gitterparameter an.

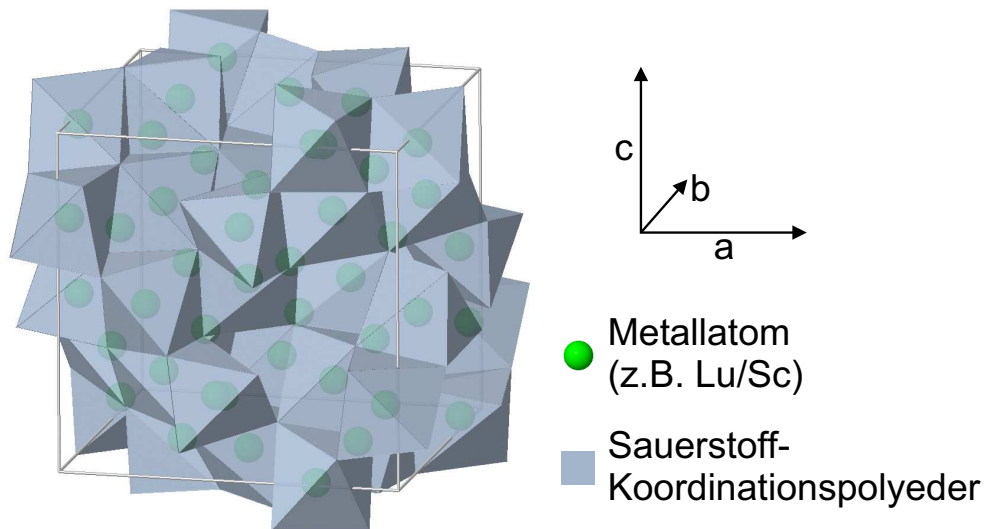


Abbildung 2.15: Kubische Bixbyitstruktur.

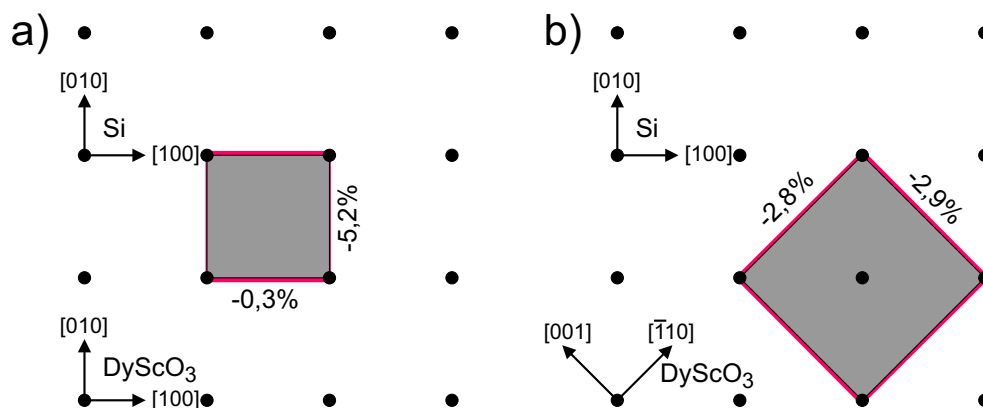


Abbildung 2.16: Die wahrscheinlichsten Orientierungen für das epitaktische Wachstum von DyScO_3 auf Si. a) $(001)\text{DyScO}_3 \parallel (001)\text{Si}$, $[010]\text{DyScO}_3 \parallel [010]\text{Si}$ und $[100]\text{DyScO}_3 \parallel [100]\text{Si}$, b) $(110)\text{DyScO}_3 \parallel (001)\text{Si}$, $[001]\text{DyScO}_3 \parallel [\bar{1}10]\text{Si}$ und $[\bar{1}10]\text{DyScO}_3 \parallel [110]\text{Si}$. Angegeben ist die Fehlanpassung von Si im Vergleich zu DyScO_3 , die rote Fläche zeigt die Größe der unverspannten DyScO_3 -Zelle. Ähnliche Orientierungsbeziehungen sind auch für die anderen Scandate zu erwarten, nur die Fehlanpassung ändert sich natürlich mit den Gitterparametern (nach [53]).

berücksichtigt sind jedoch die ternären Systeme, allerdings gilt als Faustregel: Sind die beiden binären Oxide auf Silizium stabil, gilt dies auch für das ternäre Oxid. Wie man sieht, bestehen die Seltenerd-Scandate diesen Test. Auch die vorhandenen Daten zur Dielektrizitätskonstante von 27...30 [32] passen zu den Kriterien für high- κ -Materialien. Desweiteren scheint ein epitaktisches Wachstum der Scandate auf Silizium möglich (siehe Abbildung 2.16), denn auch die Verwendung von kristallinen Gate-Dielektrika wird nicht ausgeschlossen, wenngleich bislang die Verwendung von amorphen Materialien bevorzugt wird, da hier eventuelle störende Effekte von Korngrenzen per se ausgeschlossen sind (allerdings sind die bisherigen Versuche, Scandate epitaktisch auf Silizium abzuscheiden, gescheitert [64]). Vor diesem Hintergrund erscheint es sehr lohnend, die Eigenschaften von dünnen Seltenerd-Scandatfilmen zu untersuchen.

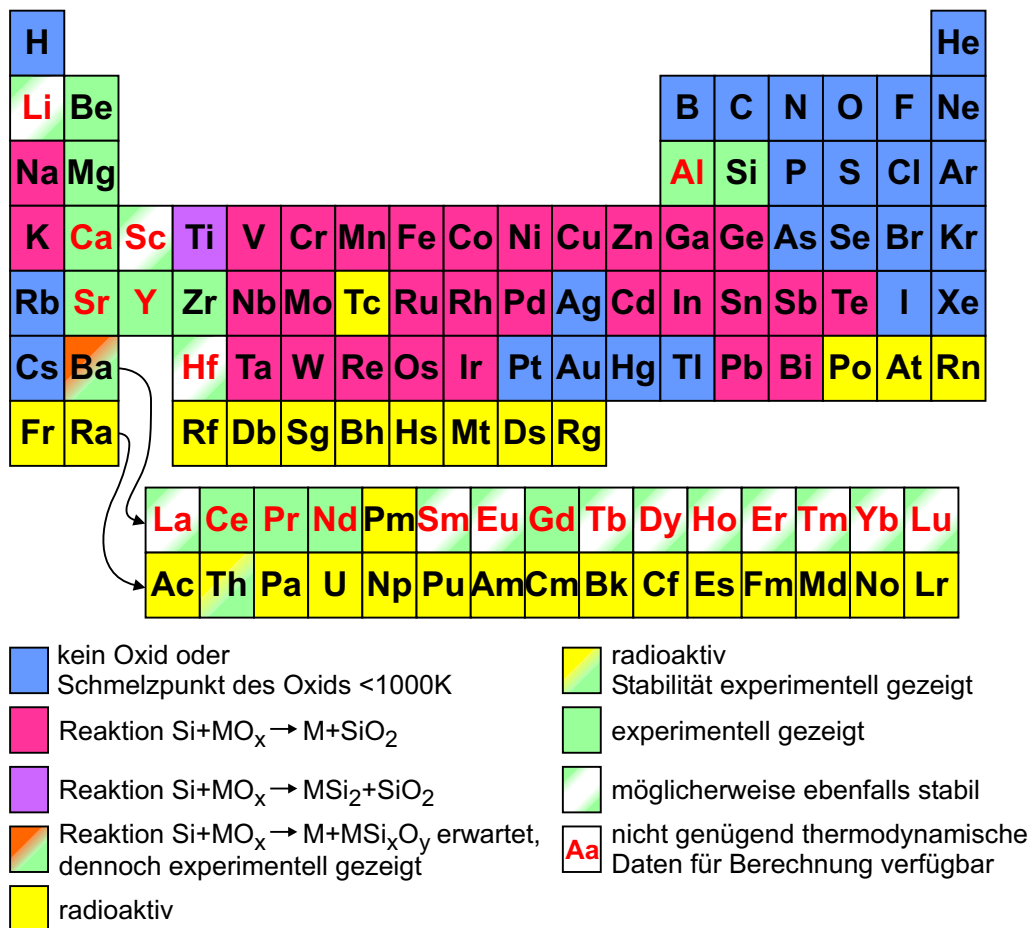


Abbildung 2.17: Zur Stabilität der Oxide auf Silizium bei einer Temperatur von 1000 K. Die verschiedenen Farben geben an, ob bzw. aus welchem Grund das jeweilige Oxid für die Verwendung als Gatedielektrikum geeignet bzw. nicht geeignet ist (nach [14]).

Kapitel 3

Probenherstellung

3.1 Laserablation

Die Laserablation oder *Pulsed Laser Deposition* (PLD) ist ein gerade in der Forschung häufig verwendetes Verfahren, um dünne Schichten nahezu beliebiger Materialien herzustellen. Erstmals eingesetzt wurde es 1965 von Smith und Turner [65]. Die Popularität der PLD ist wesentlich auf die seit ca. 1987 erzielten großen Erfolge bei der Deposition von Schichten des Hochtemperatur-Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zurückzuführen [66–69]. Das Funktionsprinzip der Laserablation ist verhältnismäßig einfach: Innerhalb einer Vakuumkammer wird ein energiereicher kurzer Laserpuls auf ein Target aus der zu deponierenden Substanz fokussiert. Ein Teil des Materials verdampft, bildet ein Plasma und scheidet sich auf dem Substrat ab, das im Ausbreitungskegel des Plasmas positioniert wird [70].

Mehrere Faktoren begünstigen den Einsatz der Laserablation gerade bei der Herstellung von Schichten aus mehrkomponentigen Oxiden, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden:

- Der **gute Stöchiometrieübertrag**: Für viele Materialien wird die Zusammensetzung des Targets stöchiometrisch auf die Schicht übertragen.
- Die **hohe Abscheiderate**: Abhängig vom Material können sehr hohe Schichtwachstumsraten erzielt werden, die um Größenordnungen höher liegen als bei anderen Verfahren, wie z. B. bei den hier untersuchten Seltenerd-Scandaten ca. $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Der **einfache Zugang zu neuen Materialien**: Es wird lediglich ein Target aus dem abzuschheidenden Material benötigt. Hierfür kommen ebenso Einkristalle wie auch Sinterkörper in Frage, selbst eine scheinbar Anordnung verschiedener Komponenten zur Abscheidung des Mischprodukts ist möglich. Lediglich zwei Punkte schränken

die Targetwahl ein. Zum einen sollte das Target eine homogene und dichte Oberfläche besitzen, denn dies reduziert das Absprengen größerer Partikel durch den einfallenden Laserpuls, die die Schichtqualität mindern. Zum anderen muß das Material Strahlung der gewählten Laserwellenlänge hinreichend stark absorbieren, damit das Material an der Targetoberfläche verdampft.

- Die Möglichkeit, bei verhältnismäßig hohem Druck in **reaktiver Atmosphäre** wie z. B. O_2 zu arbeiten, was die vollständige Oxidation von Oxidschichten erleichtert oder z. B. auch die Herstellung von MgO-Schichten mit Hilfe eines metallischen Mg-Targets ermöglicht. Es ist aber auch ein *inertes* Füllgas wie Ar oder N_2 möglich.

Für einen guten Stöchiometrieübertrag vom Target auf die hergestellte Schicht ist es notwendig, eine hohe Flächenleistungsdichte des Laserpulses an der Targetoberfläche zu erzielen. Dadurch wird erreicht, daß das Material nicht einfach aufschmilzt und thermisch verdampft, wobei die Zusammensetzung des verdampften Materials auch von den unterschiedlichen Dampfdrücken der Komponenten abhängen würde, sondern daß durch die hohe Feldstärke Bindungen direkt aufgebrochen werden können, so daß die Elementverhältnisse im Plasmakegel denen im Target entsprechen (Ablation). Um die hohe Leistungsdichte zu erzielen, wird ein gepulster Laser mit einer kurzen Pulsdauer von 10–200 ns verwendet. Die erforderliche Wellenlänge hängt von der Reflektivität des Targetmaterials und der Absorption im Target ab. Je nach Material kommen CO_2 -Laser (10,6 μm) oder Nd:YAG-Laser (1,06 μm) in Frage, für viele Oxide ist jedoch eine kürzere Wellenlänge erforderlich, um die Ablationsschwelle zu überschreiten. Deshalb werden Excimer-Laser eingesetzt (ArF: 193 nm, KrF: 248 nm, XeCl: 308 nm) [69]. Das von der Targetoberfläche verdampfte Material absorbiert stark die einfallende Laserstrahlung, so daß ein energiereiches Plasma entsteht. Dieser Plasmakegel setzt sich aus einzelnen Atomen, Molekülen und größeren Clustern zusammen. Die Energie dieser Teilchen beträgt in der Nähe des Targets einige 50–100 eV, abhängig von der Pulsenergie, und nimmt mit zunehmendem Abstand zum Target durch Streuung am Füllgas ab. Der Druck in der Vakuumkammer beeinflußt also ebenso wie der Abstand zwischen Substrat und Target die Energie der auf das Substrat treffenden Teilchen. Üblicherweise wird ein Druck von 10^{-4} bis 1 mbar verwendet. Die hohe Teilchenenergie ist ein wichtiger Unterschied zu anderen Verfahren wie z. B. der MBE (Abschnitt 3.2), bei der die verdampften Teilchen thermische Energien von weniger als 1 eV besitzen. Im Kernbereich des Kegels entspricht die Zusammensetzung des Plasmas der des Targets. Im Randbereich kann die Stöchiometrie abweichen, da hier vermehrt Teilchen aus thermischen Verdampfungsprozessen vorzufinden sind [70]. Auch mit dem

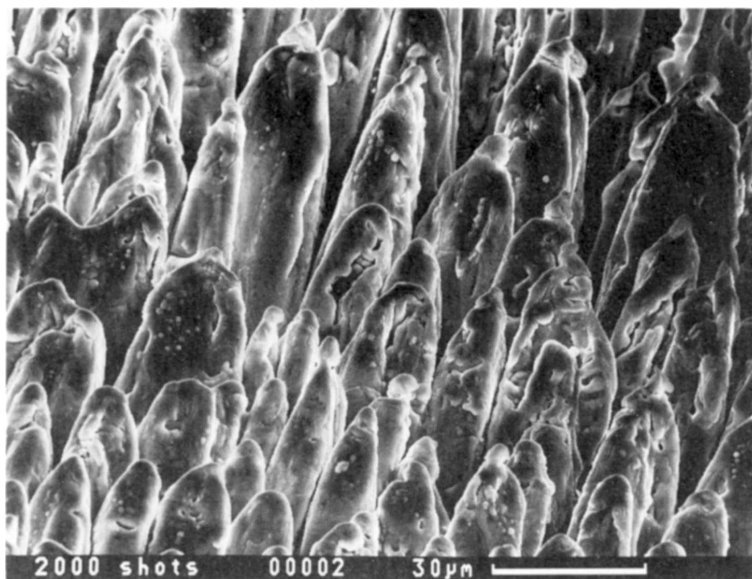


Abbildung 3.1: Bildung von kegelförmigen Oberflächenstrukturen an einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Target nach 2000 Laserpulsen (aus [71]).

Abstand zum Target kann sich die Zusammensetzung ändern, denn leichte Elemente werden durch das Füllgas stärker gestreut.

Die Laserbestrahlung bleibt nicht ohne Einfluß auf das Target. Abhängig vom Material können Inhomogenitäten und Strukturen der Oberfläche zu Abschattungseffekten führen. Das Material wird nicht gleichmäßig abgetragen und es bilden sich kegelförmige Oberflächenstrukturen (Abbildung 3.1). Dies verschiebt den austretenden Plasmakegel, so daß er nicht mehr senkrecht zur Oberfläche austritt, sondern von den Kegeln geführt wird und in Richtung der einfallenden Laserstrahlung kippt. Weiterhin können Aufschmelz- und anschließende Rekristallisationsvorgänge zu einer Anreicherung bestimmter im Target enthaltener Elemente in den Kegeln mit entsprechend negativen Auswirkungen auf die Stöchiometrie des Plasmas führen [70]. Diese Gefahr besteht besonders bei gesinterten Targets und ist bei Einkristallen geringer. Schließlich erhöht eine raue Targetoberfläche die Gefahr, größere Partikel abzusprengen, die die Schichtqualität mindern. Daher ist es wichtig, das Target geeignet zu rotieren und gegebenenfalls regelmäßig die Oberfläche abzuschleifen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein KrF-Excimer-Laser (Hersteller Lambda-Physik) verwendet, der Laserpulse mit einer Wellenlänge von 248 nm, einer Energie von etwa 1 J und einer Länge von 20 ns erzeugt. Der Strahl wird auf eine Fläche von ca. $2 \times 0,1 \text{ cm}^2$ fokussiert. Berücksichtigt man den Verlust durch Fenster und Linsen, erhält man also ei-

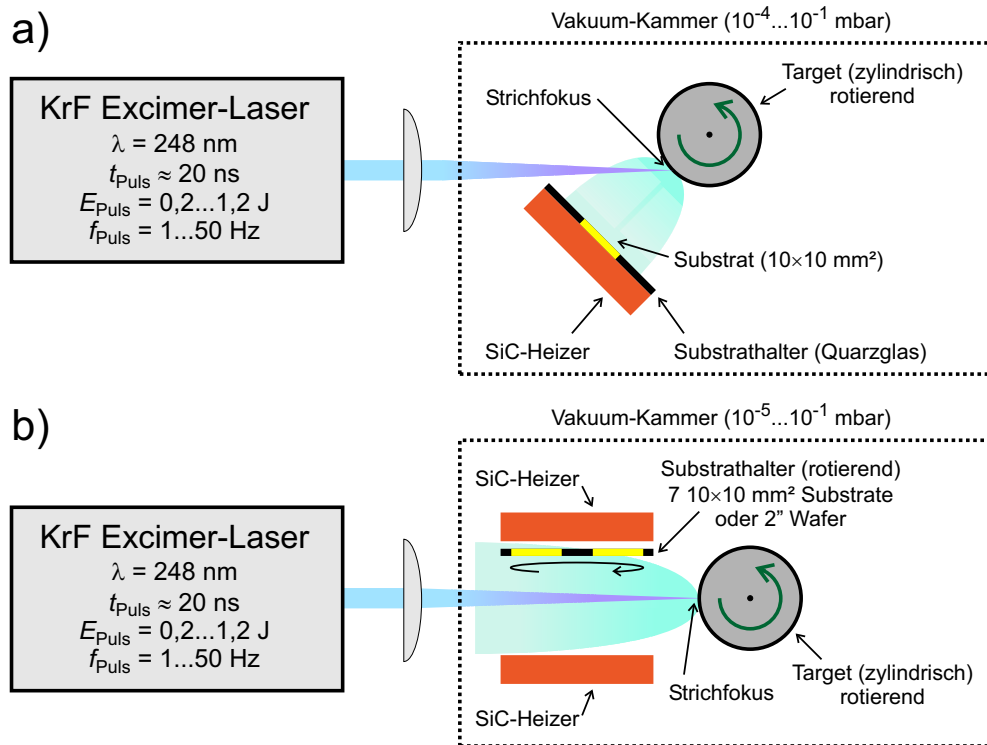


Abbildung 3.2: a) Aufbau der On-Axis-Laserablation b) Aufbau der Off-Axis-Laserablation.

ne Leistungsdichte im Bereich von $100 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ bzw. eine Energiedichte (*fluence*) von ca. $2,0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Es sind zwei Anordnungen des Substrates zu unterscheiden. Einerseits kann das Substrat direkt im Plasmakegel des verdampften Materials angeordnet werden (On-Axis-Geometrie, Abbildung 3.2a). Andererseits ist auch die Anordnung seitwärts zum Plasmakegel möglich (Off-Axis-Geometrie, Abbildung 3.2b). Hierbei erreichen hauptsächlich gestreute Teilchen das Substrat, was zu einer geringeren mittleren kinetischen Energie und damit zu einer anderen Wachstumskinetik führt. Es ist unvermeidlich, daß sich vom Target auch größere Partikel lösen. In der Off-Axis-Anordnung ist es unwahrscheinlicher, daß diese Partikel das Substrat erreichen, da sie durch ihre größere Masse kaum gestreut werden. Dies kann eine höhere Schichtqualität ermöglichen, jedoch macht es die geringere Energie der Teilchen oftmals schwieriger, epitaktische Schichten mit guter Qualität herzustellen. Da in der Off-Axis-Geometrie das Substrat nicht im Zentrum des Plasmakegels angeordnet ist und im wesentlichen nur gestreute Teilchen zum Schichtwachstum beitragen, ist es auch einfach möglich, durch einen rotierenden Halter mehrere kleine Substrate oder einen größeren Wafer gleichzeitig zu beschichten. In beiden Anlagen finden zylinderförmige Tar-

gets mit ca. 2 cm Durchmesser und Länge Verwendung, allerdings wurden stattdessen im Falle der Scandate mehrere aneinandergelegte Scheiben mit 5 mm Dicke verwendet, da diese leichter erhältlich waren als ein Zylinder mit 2,5 cm Länge. Während der Ablation wird das Target in Rotation versetzt, um einen gleichmäßigen Abtrag zu erzielen. In der On-Axis-Geometrie können quadratische Substrate mit 10 mm Kantenlänge verwendet werden. Für ein epitaktisches Wachstum von Schichten sind höhere Temperaturen erforderlich. Daher liegt das Substrat auf einem Heizelement aus Siliziumkarbid auf, welches die Schichtabscheidung von Raumtemperatur bis ca. 1000 °C ermöglicht. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Anlage findet sich in [72]. In der Off-Axis-Geometrie können entweder mehrere quadratische Substrate mit 10 mm Kantenlänge oder auch 2"-Wafer verwendet werden, die ebenfalls durch Elemente aus Siliziumkarbid geheizt werden. Weitere Details sind in [73] beschrieben.

3.2 Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie (*molecular beam epitaxy*, MBE) ist ein sehr vielseitiges Vakuumdepositionsverfahren, das gerade bei der Abscheidung von Verbindungen und Vielschichtsystemen Anwendung findet. Erste kristalline Schichten wurden mittels MBE bereits 1965 [74] hergestellt. Seitdem wurden viele Materialsysteme erfolgreich mittels MBE hergestellt, wie z. B. die III-V-Halbleiter GaAs oder InP. Nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter erfuhr auch die Oxid-MBE eine rasante Entwicklung [75]. Die Vorteile der MBE liegen in der präzisen Kontrolle über die atomaren Komponenten der abgeschiedenen Verbindung sowie über das Wachstum einzelner Atomlagen.

3.2.1 Aufbau und Funktion

Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten MBE-Anlage, die über eine Kryopumpe evakuiert wird. So erreicht man einen Basisdruck von etwa 10^{-10} mbar. Während der Herstellung von Oxidverbindungen wird über ein Leckventil Sauerstoff zugegeben, um den benötigten Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar bis $1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar (je nach Oxidationswilligkeit der anderen beteiligten Elemente) einzustellen. In diesem Druckbereich erreichen die Atome oder Moleküle aus den Quellen ohne Kollisionen das Substrat, denn die mittlere freie Weglänge beträgt [76]

$$L = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi p d^2} \approx 3,11 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \frac{T}{p d^2} \quad (3.1)$$

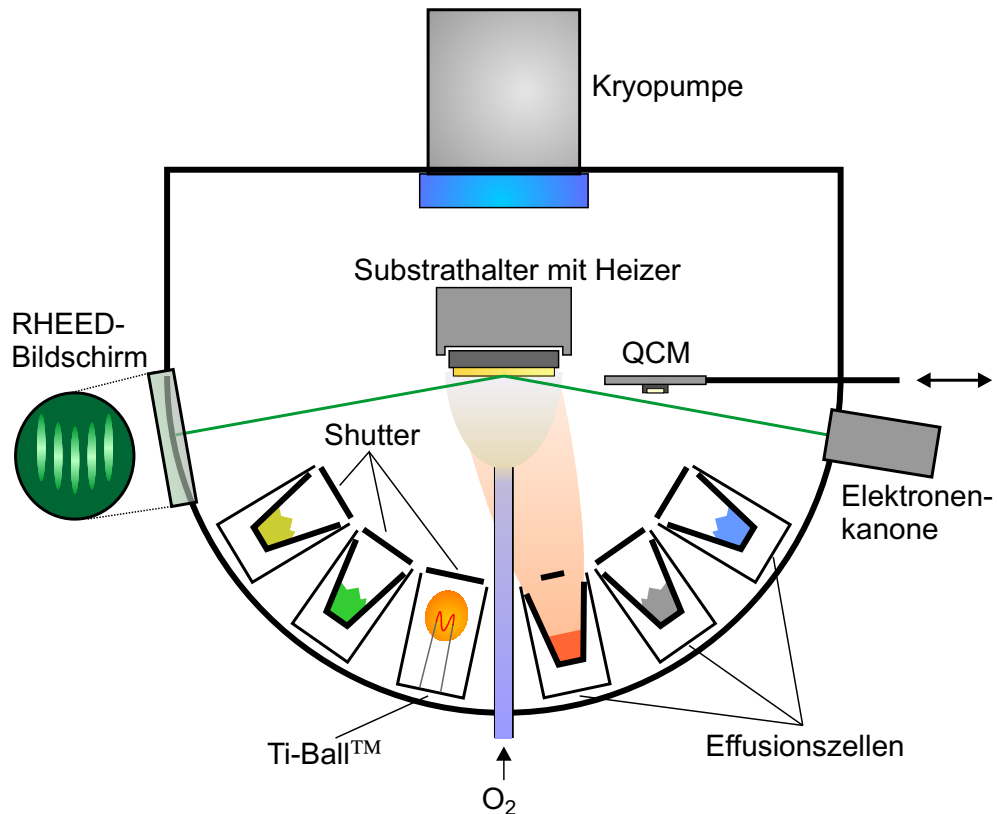


Abbildung 3.3: Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten MBE-Anlage.

mit der Temperatur T , dem Druck p und dem Gasmolekül-Durchmesser d . Im Falle von Sauerstoff mit $d = 3,58 \text{ \AA}$ bei einem Druck von $p = 10^{-6} \text{ mbar}$ und Raumtemperatur gilt $L \approx 70 \text{ m}$, wohingegen das Substrat nur etwa 30 cm von den Quellen entfernt ist. Der Substrathalter ist beheizt, so daß die für ein epitaktisches Wachstum von Oxidschichten notwendigen Temperaturen im Bereich von $500\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt werden können. Die Quellen selbst sind kreisförmig und auf den Substrathalter zeigend angeordnet. Vor jeder Quelle befindet sich ein Shutter, um den Materialfluß von der jeweiligen Quelle unterbrechen zu können. Es kommen Effusionszellen sowie Festkörper-Sublimationsquellen zum Einsatz. Mit Hilfe der Shutter können verschiedene Depositionsmethoden angewendet werden: Werden alle Quellen, die für die Deposition des gewünschten Materials benötigt werden, gleichzeitig geöffnet, spricht man von Kodeposition. Voraussetzung ist natürlich, daß die Depositionsraten der einzelnen Quellen aneinander angepaßt werden. Je nach Kristallstruktur gibt es aber auch die Möglichkeit, die Quellen nacheinander zu öffnen, denn viele Materialien bestehen aus einzelnen

Lagen der enthaltenen Elemente, so kann z. B. SrTiO_3 als Schichtstruktur aus Strontium- und Titanoxid betrachtet werden. Dann kann abwechselnd je eine Monolage dieser Komponenten aufgewachsen werden. Man spricht dann von *shuttered growth*. Zur Kalibrierung der Depositionsraten dient eine Mikrowaage (*quartz crystal microbalance*, QCM), die vor das Substrat positioniert werden kann. Die Schichtabscheidung erfolgt hierbei auf einen Schwingquarz, der aufgrund der zusätzlich aufgebrauchten Masse seine Resonanzfrequenz ändert. Mit Kenntnis der Atommassen und des (von der Geometrie des Aufbaus und dem Haftungskoeffizienten abhängigen) Tooling-Faktors ist dann die Bestimmung der Wachstumsrate möglich. Mit Hilfe eines RHEED-Systems (*reflective high-energy electron diffraction*) kann die Deposition in-situ untersucht werden (siehe Abschnitt 4.3).

3.2.2 Die verschiedenen Typen von Quellen

Knudsen-Zelle

Die Knudsen-Zelle besteht aus einem geheizten, isothermalen Behälter mit einer kleinen Öffnung. Im Behälter befindet sich das zu verdampfende Quellenmaterial, dessen Oberfläche groß gegenüber der Behälteröffnung sein muß. Groß heißt in diesem Zusammenhang, daß der Durchmesser der Öffnung höchstens ein Zehntel der mittleren freien Weglänge (siehe Gleichung 3.1) des Gases im Behälter beträgt. Dann stellt sich innerhalb des Behälters der Gleichgewichts-Dampfdruck $p_{\text{eq}}(T)$ des Quellenmaterials ein. Vorteilhaft ist, daß die Effusionsrate Γ_e einfach bestimmt werden kann, da sie im wesentlichen vom Druck in der Zelle p_{eq} und dem Querschnitt der Öffnung A_e abhängt [76]:

$$\Gamma_e = A_e (p_{\text{eq}} - p_V) \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M k_B T}} \quad (3.2)$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B , der Avogadrokonstanten N_A , der molaren Masse des Quellenmaterials M und dem Druck in der Vakuumkammer p_V . Oft kann p_V vernachlässigt werden, da der Druck in der MBE-Kammer viel kleiner ist als der Dampfdruck in der Quelle p_{eq} . In der Praxis ist allerdings nur eine Annäherung an diese ideale Knudsen-Zelle möglich, da die Öffnung der Zelle immer eine gewisse Wandstärke haben wird, die zu einer Abweichung vom idealen Effusionsverhalten führt.

Konische Effusionszelle

Im Gegensatz zur Knudsen-Zelle ist bei der konischen Effusionszelle der Behälter offen und verdampfendes Material kann frei austreten (freie oder auch Langmuir-Verdampfung), es stellt sich also nicht der Gleichgewichts-Dampfdruck p_{eq} ein. Der Behälter oder Tiegel hat eine konische Form mit

großer Öffnung. Als Material wird wegen seiner chemischen Stabilität und der Freiheit von Verunreinigungen häufig pyrolytisches Bornitrid (PBN) eingesetzt [76]. Dieser Quellentyp findet auch in der im Rahmen dieser Arbeit genutzten MBE-Anlage Verwendung, sowohl mit fester Tiegelfüllung als Sublimationsquelle als auch mit geschmolzener Füllung. Der Tiegel wird von außen mittels Widerstandsheizern geheizt. Die Temperatur wird hierbei auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ genau geregelt, um eine gleichmäßige Effusionsrate zu gewährleisten. Gegebenenfalls wird die Tiegelöffnung etwas stärker geheizt, um eine Ansammlung von Material zu verhindern, die den Öffnungsquerschnitt verkleinern würde (*dual filament cell*). Typische Quellentemperaturen für die Effusionszellen liegen z. B. bei 540°C für Ba, 1200°C für Sc und 1410°C für Lu. Hierbei werden Depositionsraten in der Größenordnung von zwei Monolagen pro Minute erreicht.

Titan-Sublimationsquelle

Als Quelle für Titan findet ein Ti-BallTM Verwendung. Dies ist eine Titan-Hohlkugel, welche von innen elektrisch beheizt wird und von deren Oberfläche daraufhin Titan sublimiert. Diese Art der Quelle wurde ursprünglich zur Verwendung in Titan-Getterpumpen entwickelt. Da bei konstant gehaltenem Heizstrom auch der Titanfluß sehr stabil ist, ist sie jedoch auch hervorragend als MBE-Quelle geeignet und zeichnet sich durch ihren einfachen Aufbau aus.

3.3 Thermisches Verdampfen

Das thermische Verdampfen ist ein einfaches Beschichtungsverfahren, das sich u. a. gut zur Abscheidung von Metallschichten eignet, wie sie als Kontaktelektroden für die elektrische Charakterisierung von Proben benötigt werden. Hierbei wird das gewünschte Material so weit erhitzt, bis sich eine hinreichende Verdampfungsrate einstellt. Sie beträgt

$$\Phi_e = \alpha_e \cdot (p_{\text{eq}} - p_V) \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M k_B T}}. \quad (3.3)$$

Dies entspricht beinahe Gleichung 3.2, denn $\Phi_e = \alpha_e \cdot \Gamma_e / A_e$. Da sich aber anders als bei der auf Seite 47 beschriebenen Knudsen-Zelle das Material nicht im Gleichgewicht mit dem Dampf befindet, kommt der materialabhängige Verdampfungskoeffizient α_e , der zwischen 0 und 1 liegt, hinzu. Natürlich muß die Verdampfung im Vakuum (10^{-5} – 10^{-7} mbar) stattfinden, so daß sich das verdampfte Material ungestreut ausbreiten kann. In den Dampfstrom wird die Probe eingebracht, auf der das Material wieder kondensiert.

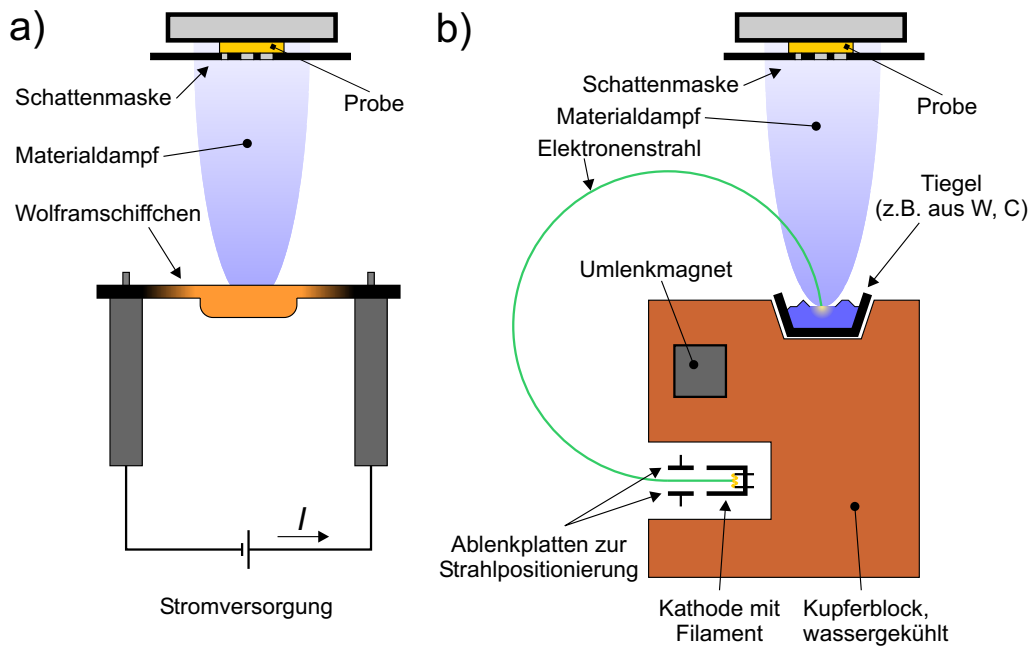


Abbildung 3.4: a) Aufbau des Widerstandsverdampfers b) Aufbau des Elektronenstrahlverdampfers.

Gleichzeitig verhindert der niedrige Druck eine eventuelle Oxidation des aufgedampften Materials.

Durch die Verwendung einer Schattenmaske mit unterschiedlich großen Öffnungen kann die aufgebrachte Schicht gleich bei der Herstellung strukturiert werden, z. B. bei der Herstellung von metallischen Kontaktelektroden, wie sie zur elektrischen Charakterisierung notwendig sind. Alternativ ist auch eine photolithographische Strukturierung möglich (siehe Abschnitt 3.4), denn der Aufdampfprozeß ist kompatibel mit üblichen Photolacken, da die Probe während der Deposition verhältnismäßig kalt bleibt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden beide Methoden verwendet.

Zur Erhitzung des Ausgangsmaterials kommen verschiedene Methoden zum Einsatz, abhängig von der gewünschten Verdampfungsrate und der notwendigen Temperatur. Für leicht zu verdampfende Materialien wie z. B. Gold kann eine einfache Widerstandsheizung Verwendung finden. Hierbei wird das zu verdampfende Material in ein Schiffchen aus Wolfram oder einem anderen geeigneten Metall eingebracht, welches gleichzeitig als Tiegel und als Heizwiderstand genutzt wird (Abbildung 3.4a). Höhere Temperaturen z. B. für Platin erreicht man mittels der Elektronenstrahlverdampfung, bei der ein Elektronenstrahl mit einer Energie im Bereich von 10 keV bei einem Strom bis zu einigen 100 mA auf das Material gerichtet wird (Abbildung 3.4b). Dieses wird durch die kinetische Energie der Elektronen erhitzt

und verdampft. Um zu verhindern, daß verdampftes Material die Kathode oder die Ablenkplatten beschädigt oder daß Material vom heißen Filament auf die Probe gelangt, wird der Elektronenstrahl typischerweise magnetisch um 270° abgelenkt, so daß keine direkte Sichtlinie zwischen Tiegel und Kathode sowie Kathode und Probe existiert.

3.4 Photolithographische Strukturierung

Zur elektrischen Kontaktierung der hergestellten Proben wird eine aufgedampfte metallische Top-Elektrode benötigt, die strukturiert werden muß, um Kontakte definierter Fläche zu erhalten. Wie in Abschnitt 3.3 erläutert, kann dies durch eine Schattenmaske beim Aufdampfen der Elektrode erfolgen. Dies hat jedoch den Nachteil, daß durch den unvermeidlichen Abstand zwischen Maske und Probe beim Aufdampfen die Randschärfe und Maßhaltigkeit der Kontaktflächen nur eingeschränkt gewährleistet ist. Eine weitaus präzisere Strukturierung ist mittels der UV-Photolithographie möglich. Die Herstellung und Strukturierung der Kontaktelektroden wird dabei in folgenden Schritten ausgeführt:

1. Reinigung der Proben mit Aceton und Propanol mit anschließender Trocknung auf einer Heizplatte.
2. Belackung: Ein UV-lichtempfindlicher Photolack wird durch Schleudern gleichmäßig auf der Probenoberfläche verteilt (*spin coating*). Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Lack AZ[®]5214 erreicht bei einer Schleuderdrehzahl von 4000 min^{-1} eine Schichtdicke von $1,4 \mu\text{m}$. Es handelt sich um einen Positivlack, d. h. in UV-bestrahlten Bereichen wird die Vernetzung des Lacks aufgebrochen und der Lack ist anschließend im Entwickler löslich.
3. Trocknung: Auf einer Heizplatte wird der Lack ca. 5 min bei 90°C getrocknet.
4. Randentlackung: Beim Aufschleudern des Lacks bildet sich am Rand der Probe ein Wulst. Dieser sollte entfernt werden, bevor die Strukturbelichtung erfolgt, da sonst die Photomaske nicht plan auf der Probe aufliegt und die Konturen nicht scharf abgebildet werden. Hierzu wird eine Maske verwendet, die den zentralen Bereich der Probe abdeckt und nur den Rand freiläßt. Der nicht abgedeckte Rand wird dann belichtet und entwickelt, um den Photolack zu entfernen.
5. Belichtung: Eine Maske mit kreisförmigen Kontaktpads verschiedener Größe (siehe Abbildung 3.5b) wird zur Strukturbelichtung verwendet.

6. Entwickeln: Die belichteten Bereiche des Photolacks werden im Entwicklerbad entfernt. Die Flächen für die Elektroden sind nun frei von Photolack.
7. Aufdampfen: Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, wird eine 100 nm bis 300 nm dicke Metallschicht aufgedampft.
8. Lift-Off: Abschließend wird der Photolack in einem Acetonbad entfernt. Wichtig ist hierbei, daß der Photolack wesentlich dicker ist als die aufgedampfte Schicht, so daß genügend Angriffsflächen für das Aceton existieren.

Abbildung 3.5a zeigt schematisch den gesamten Vorgang. Die Kontaktierung der Bottomelektrode erfolgt über den großflächigen Randkontakt, der durch die Randentlackung entsteht und der aufgrund von Beschädigungen der dazwischen liegenden Schicht an der Substratkante stets Kontakt zur Bottomelektrode hat. Falls dotiertes Silizium als Substrat und gleichzeitig als Bottomelektrode Verwendung finden soll, kann ein ohmscher Kontakt durch Anritzen des Substrates und Aufbringen von Silberlack am Rand hergestellt werden.

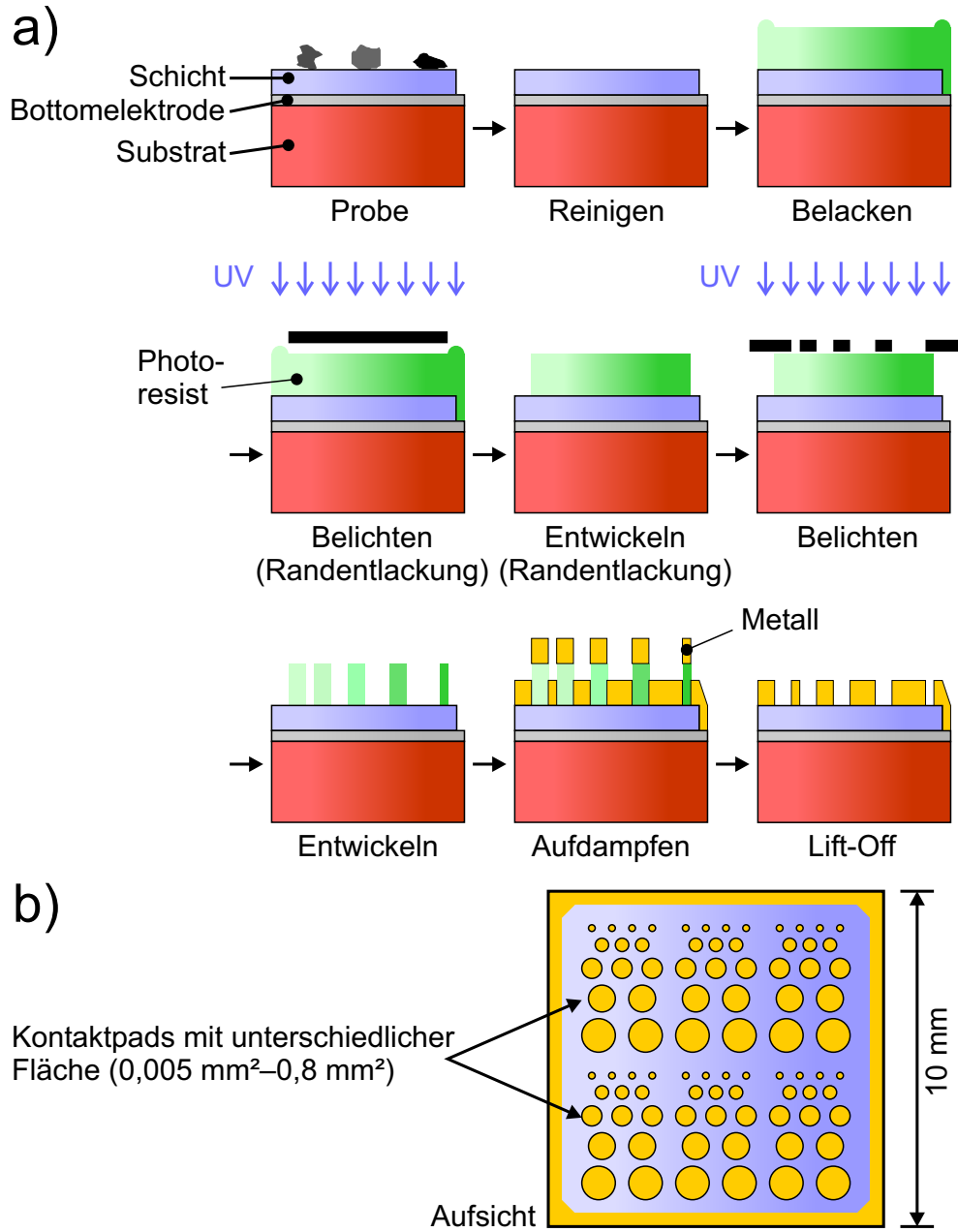


Abbildung 3.5: a) Lithographieprozeß zur Probenstrukturierung
b) Fertig strukturierte Kontakte.

Kapitel 4

Charakterisierungsmethoden

4.1 Rutherford Backscattering Spectrometry

Die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS) ist ein wichtiges Verfahren zur Charakterisierung von Zusammensetzung und Aufbau dünner Schichten. Hierbei wird die Probe mit beschleunigten Ionen – typischerweise He^+ – beschossen und die Energie der zurückgestreuten Ionen ausgewertet. So gewinnt man Informationen über die Stöchiometrie der Schichten sowie über die Schichtdicke und Kristallqualität.

4.1.1 Elementinformation

Die Energie des zurückgestreuten Ions hängt von der Masse des Stoßpartners ab. Ist E_0 die Energie des einfallenden Ions vor dem Streuprozess, so hat es nach dem Stoß die Energie $E_1 = k \cdot E_0$. Dabei ist k der *kinematische Faktor*. Dieser hängt von der Masse der beiden Stoßteilnehmer und vom Streuwinkel ab. Unter der Annahme eines vollständig elastischen Prozesses, d. h. unter Energie- und Impulserhaltung erhält man für einen vorher ruhenden Stoßpartner

$$k := \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M^2 - (m \sin \theta)^2} + m \cos \theta}{M + m} \right)^2 \quad (4.1)$$

mit der Masse des gestreuten Atoms m , der Masse M des vorher ruhenden Targetatoms und dem Winkel θ zwischen Einfalls- und Ausfallsrichtung des gestreuten Atoms (180° entspricht totaler Rückstreuung) [77]. In Schwer-

punktskoordinaten vereinfacht sich Gleichung 4.1 zu

$$k = 1 - (1 - \cos \theta_c) \frac{2Mm}{(M + m)^2}. \quad (4.2)$$

Unter Kenntnis von E_0 , θ und m kann also aus der Rückstreuenergie E_1 die Masse des Stoßpartners M bestimmt werden. Bei θ nahe 180° hängt der kinematische Faktor und damit die Energie des zurückgestreuten Ions besonders stark von M ab. Daher ist eine Anordnung des Detektors nahe 180° günstig, um eine gute Massenauflösung und damit die Trennung einzelner Elemente zu ermöglichen. In der vorliegenden Arbeit wurden ein Streuwinkel von 170° sowie He^+ -Ionen mit einer Energie von $1,4 \text{ MeV}$ verwendet (Abbildung 4.1).

4.1.2 Tiefenabhängigkeit

Die energiereichen einfallenden Ionen dringen auch in die Tiefe der Probe ein, lediglich ein kleiner Teil wird aus der Probe hinausgestreut und liefert Informationen für die Rückstreu-Spektrometrie. Während ein Ion in die Probe eindringt, wird es durch Kleinwinkelstöße mit den Atomkernen und Wechselwirkung mit den Elektronen abgebremst (*Stopping*). Dieser Energieverlust wird durch den Bremsquerschnitt (*stopping cross section*)

$$\epsilon := \frac{1}{N} \cdot \frac{dE}{dx} \quad (4.3)$$

beschrieben, mit der Atomdichte N der Probe und dem zurückgelegten Weg in der Probe x . Der Bremsquerschnitt hängt von der Energie des Ions und der Masse bzw. Kernladung des Streupartners ab. Für den elektronischen Anteil des Stoppings liefert die Bethe-Bloch-Gleichung [77]

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_e = N \cdot Z_2 \cdot \frac{4\pi (Z_1 e^2)^2}{(4\pi \epsilon_0)^2 m_e v^2} \cdot \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) \quad (4.4)$$

mit der Zahl $N \cdot Z_2$ der Elektronen pro durchquerter Fläche und Länge sowie einer gemittelten Energie der verschiedenen elektronischen Anregungs- und Ionisationszustände I (üblicherweise ein empirischer Parameter). Die Bremsquerschnitte sind experimentell bestimmt und tabelliert [77]. Da das Stopping insgesamt ein statistischer Vorgang ist, spreizt sich die anfangs exakt definierte Energie eines in die Probe eindringenden Ionenstrahls auf und nimmt eine gaußförmige Verteilung an. Diese Abweichung wird als *Straggling* bezeichnet. Insgesamt ist festzuhalten, daß die Energie der rückgestreuten Ionen also auch Informationen über die Tiefe enthält, in der das jeweilige Streuereignis stattgefunden hat.

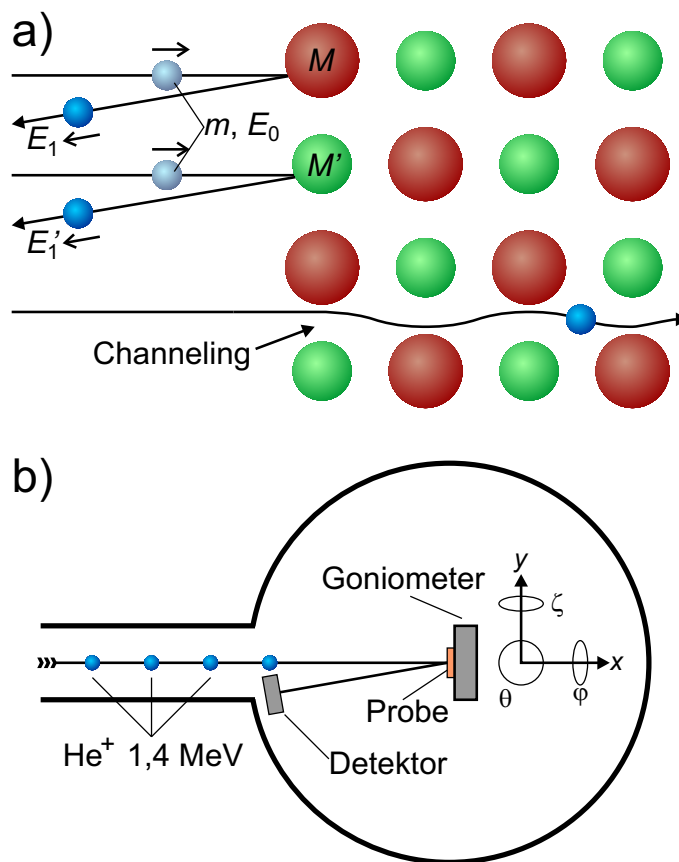


Abbildung 4.1: a) Rutherford-Rückstreuung: Abhängigkeit der Rückstreuenergie von der Masse des Stoßpartners, Channeling b) Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Meßkammer. Die Probe ist auf ein Goniometer montiert, welches eine Rotation der Probe um drei Achsen ermöglicht sowie eine Translation in x -, y - und z -Richtung.

4.1.3 Stöchiometrie

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Streuprozess in ein Raumwinkelelement $d\Omega$ erfolgt, entspricht dem differentiellen Rutherford'schen Streuquerschnitt in Schwerpunktskoordinaten [77, 78]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_c = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 4E \sin^2 \frac{\theta_c}{2}}\right)^2. \quad (4.5)$$

Hierbei sind Z_1 und Z_2 die Kernladungszahlen der Streupartner, E die Energie des einfallenden Teilchens, e die Elementarladung, ϵ_0 die Vakuum-Dielektrizitätskonstante und θ_c der Streuwinkel in Schwerpunktskoordinaten. Für $m \ll M$ ist Gleichung 4.5 auch im Laborsystem mit $\theta \approx \theta_c$

näherungsweise gültig, weil sich der viel schwerere Stoßpartner nach dem Stoß kaum bewegt. Da der Streuquerschnitt proportional zu Z^2 ist, werden einfallende Ionen an schweren Atomen viel stärker gestreut, so daß die Nachweisempfindlichkeit höher ist. Allerdings nimmt der Streuquerschnitt zu großen Streuwinkeln hin ab und erreicht für $\theta = 180^\circ$ ein Minimum, so daß in den für eine hohe Massenauflösung idealen Detektorwinkel nur wenige Ionen zurückgestreut werden, was die Meßzeit erhöht.

4.1.4 Simulation

Das Rückstreupektrum (d. h. die Zahl der zurückgestreuten Ionen pro Energieintervall) enthält also Informationen über Zusammensetzung und Aufbau der Probe. Da aber sowohl Tiefe als auch Masse des Stoßpartners die Rückstreuenergie beeinflussen, wäre eine direkte Auswertung der Spektren nur für sehr einfach aufgebaute Proben möglich. Daher erfolgt die Auswertung des Spektrums durch eine Simulationsrechnung. Es wird ein Probenaufbau angenommen und das zugehörige RBS-Spektrum simuliert. Durch Variation der angenommen Probenstruktur wird eine möglichst gute Annäherung des simulierten an das gemessene Spektrum erreicht. Hierfür stehen verschiedene Softwarepakete zur Verfügung, für die vorliegende Arbeit wurde das Programm RUMP [79, 80] verwendet.

4.1.5 Channeling

Richtet man eine einkristalline Probe in einer kristallographischen Richtung zum einfallenden Ionenstrahl aus, so ergeben sich für den Strahl Kanäle im Kristallgitter. Rückstreuung findet dann vorwiegend an der Oberfläche statt. Diejenigen Ionen, die einmal in die Probe eingedrungen sind, werden durch Kleinwinkelstöße im Kristallgitter geführt. Die Rückstreurrate sinkt stark, dies bezeichnet man als *Channeling*. Eine charakteristische Größe, die das Channeling beschreibt, ist das *Minimum Yield*, welches definiert ist durch

$$\chi_{\min} := \frac{n_{\text{Chan.}}(E_{\min})}{n_{\text{Rand.}}(E_{\min})} \quad (4.6)$$

mit den Rückstreuintensitäten für Channeling-Orientierung $n_{\text{Chan.}}(E)$ und für Random-Orientierung $n_{\text{Rand.}}(E)$ der Probe. E_{\min} ist die Energie, bei der das Channeling-Spektrum ausgehend vom Oberflächenpeak ein erstes Minimum erreicht; χ_{\min} ist ein Maß für die Kristallqualität der Probe, hängt aber auch stark vom Material und dem gewählten Kanal im Kristallgitter ab. Bei gut kristallinen Proben sind Werte von 1–5 % möglich, andererseits channelt z. B. ein DyScO_3 -Einkristall in [110]-Richtung überhaupt nicht. Um die Zusammensetzung einer Probe entsprechend Gleichung 4.5 bestimmen zu

können, darf kein Channeling auftreten. Daher wird die Probe während der Random-Messung leicht verkippt (typischerweise um ca. 7°) und während der Messung um eine Achse senkrecht zur Probenoberfläche (φ in Abbildung 4.1) rotiert. Hierdurch ist es nahezu ausgeschlossen, einen Kanal zu treffen.

4.2 Röntgendiffraktometrie

4.2.1 Bragg-Bedingung

Die Röntgenbeugungsanalyse (*X-Ray Diffraction*, XRD) ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung von Kristallstrukturen. Fokussierte monochromatische Röntgenstrahlung wird auf die Proben gerichtet und aus der unter unterschiedlichen Winkeln reflektierten Strahlung können Rückschlüsse auf die Struktur der Probe gezogen werden. Diejenigen Winkel, bei denen sich aufgrund von konstruktiver Interferenz Intensitätsmaxima ergeben, sind durch die Bragg-Bedingung (siehe auch Abbildung 4.2a) [81]

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4.7)$$

gegeben, mit $n \in \mathbb{N}$, der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ , dem Gitterebenenabstand d sowie dem Einfallswinkel θ . Für ein rechtwinkliges ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), also ein kubisches ($a = b = c$), tetragonales ($a = b \neq c$) oder orthorhombisches ($a \neq b \neq c$) Gitter ergibt sich d für eine Kristallorientierung bzw. Netzebenenchar mit den Miller-Indizes [82] h , k und l zu

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4.8)$$

wobei a , b und c die Gitterkonstanten sind. Im reziproken Gitter [82] vereinfacht sich Gleichung 4.7 zur Laue-Bedingung [82–84]

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}, \quad (4.9)$$

d. h. die Wellenvektoren von einlaufender und auslaufender Welle \vec{k} und \vec{k}' müssen sich gerade um einen reziproken Gittervektor \vec{G} unterscheiden.

4.2.2 Strukturfaktoren

Die Intensität eines Reflexes I_{hkl} wird bestimmt durch den Strukturfaktor F_{hkl} , also

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2. \quad (4.10)$$

Der Strukturfaktor F_{hkl} kann aus der Elektronendichte im Kristallgitter bestimmt werden [82]

$$F_{hkl} = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot e^{-i \cdot \vec{r} \cdot \vec{G}_{hkl}} dV, \quad (4.11)$$

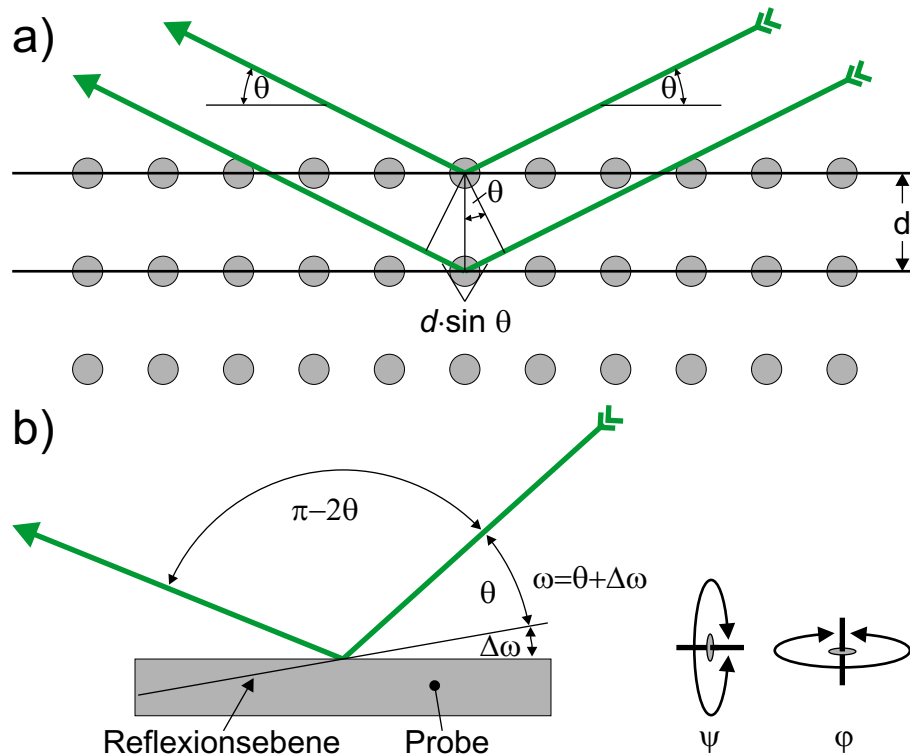


Abbildung 4.2: a) Bragg-Reflexion am Kristallgitter b) Zur Definition der Goniometerwinkel θ , ω , $\Delta\omega$, ψ und φ .

wobei die Integration über das Volumen V der Einheitszelle läuft. Die Exponentialfunktion berücksichtigt die Phasenlage der am Ort \vec{r} gestreuten Welle, für die Streuung selbst ist die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ verantwortlich.

4.2.3 θ - 2θ -Scan

Zur Bestimmung der Gitterparameter einer kristallinen Dünnschichtprobe oder auch eines Einkristalls dient der θ - 2θ -Scan (Abbildung 4.2). Hierbei wird die Probe (relativ zum einfallenden Röntgenstrahl) um den Winkel θ und der Detektor um den Winkel 2θ gedreht. Deshalb bleibt der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel und Gleichung 4.7 ist gültig. Durch Drehung der Probe können verschiedene Ebenenscharen (hkl) parallel zur gedachten Reflexionsebene ausgerichtet werden. Man erhält dann jeweils eine Serie von Reflexen, die zur gewählten Ebenenschar gehören. Die für die vorliegende Arbeit verwendete Anlage (Philips X'Pert MRD Vierkreis-Diffraktometer) erlaubt die Rotation der Probe um drei Achsen, wie in Abbildung 4.2b dargestellt. Es findet eine Röntgenröhre mit Kupferanode Verwendung. Um monochromatische Strahlung zu erhalten, wird von ei-

nem Graphitmonochromator vor dem Detektor die Cu K_{α} -Linie ausgefiltert. Diese ist allerdings aufgespalten in Cu K_{α_1} ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) und Cu K_{α_2} ($\lambda = 1,5446 \text{ \AA}$), was sich in den gemessenen Spektren durch eine Aufspaltung der Substratreflexe bemerkbar macht. Zusätzlich bleibt ein geringer Teil der Cu K_{β} -Strahlung übrig, der bei guten Einkristallen zu zusätzlichen Reflexen führt. Dies kann durch die Verwendung eines Germaniumeinkristall-Monochromators vermieden werden, der jedoch nur für einige Messungen zur Verfügung stand.

4.2.4 Rockingkurve

Ein Maß für die Güte eines Einkristalls oder auch einer Dünnschicht ist die *Rockingkurvenbreite* eines Röntgenreflexes. Die Rockingkurve wird aufgenommen, indem der Detektorwinkel 2θ auf einen Reflex einjustiert wird. Dann wird der Probenwinkel ω , der, wenn man von einer zusätzlichen Verkipfung der Probe absieht, normalerweise θ entspricht, bei festgehaltenem 2θ verändert. Dies ergibt die Rockingkurve des Reflexes. Bei einem perfekten Einkristall ergibt sich eine sehr schmale Kurve, d. h. die reflektierte Intensität nimmt schon bei einer kleinen Drehung stark ab, denn die Bragg-Bedingung ist nicht mehr erfüllt. Besteht die Probe jedoch aus Kristalliten mit geringfügig unterschiedlicher Orientierung, erfüllt auch nach einer kleinen Drehung ein Teil der Probe die Bragg-Bedingung. Die Rockingkurvenbreite, definiert als Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM) der Kurve, nimmt zu.

4.2.5 Reciprocal Space Mapping

Bei der Charakterisierung von dünnen Filmen stellt sich oft das Problem, die Gitterkonstanten, die in der Substratebene liegen, zu bestimmen. Eine direkte Messung würde den streifenden Einfall der Röntgenstrahlung erforderlich machen. Hierbei ist aber die erreichbare Intensität i. allg. zu gering. Natürlich lassen sich z. B. aus einem (100) und einem (110)-Reflex sowohl die a - als auch die b -Achse bestimmen. Allerdings ist es bei dünnen Filmen oft schwierig, in einem einfachen θ - 2θ -Scan Substrat- und Filmpeaks zu trennen. Dies gelingt aber mittels des *Reciprocal Space Mappings* (RSM) oder *Diffraction Space Mappings* [85–87]. Hierbei wird eine ganze Serie von θ - 2θ -Scans mit jeweils leicht unterschiedlichem $\Delta\omega$ (siehe Abbildung 4.2b) durchgeführt und somit eine Fläche im reziproken Raum abgebildet. Die zunächst als Funktion der Scanwinkel vorliegenden Intensitätsdaten werden

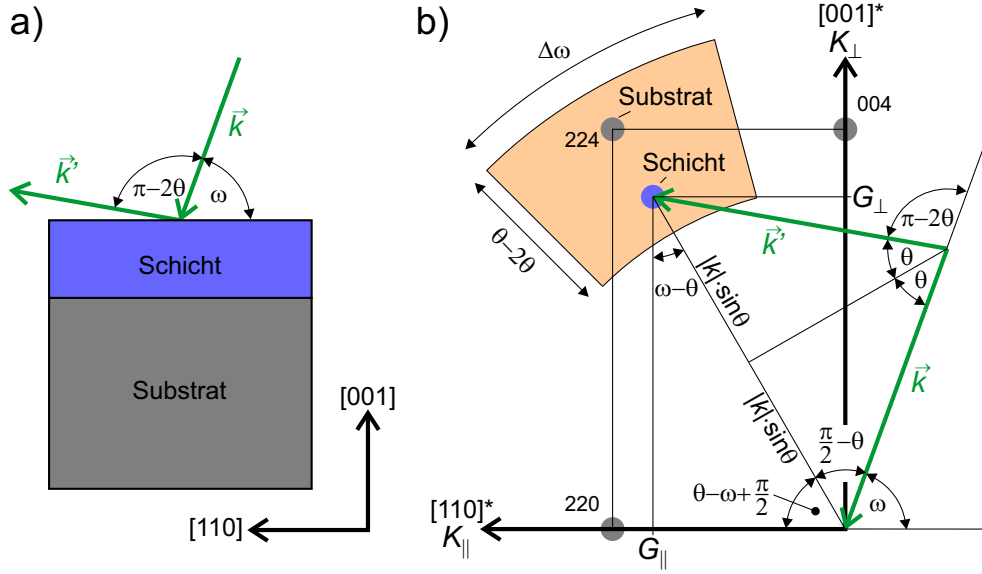


Abbildung 4.3: Reciprocal Space Mapping am Beispiel eines 224-Reflexes eines kubischen Substrates mit einer relaxierten Schicht: a) Geometrie der Messung im Ortsraum b) Darstellung im reziproken Raum und Konstruktion der reziproken Gitterparameter G_{\perp} und G_{\parallel} aus den Winkeln θ und ω .

entsprechend

$$K_{\perp} = 2 \left| \vec{k} \right| \sin \theta \cdot \cos (\omega - \theta) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \cdot \cos (\omega - \theta) \quad (4.12)$$

$$K_{\parallel} = 2 \left| \vec{k} \right| \sin \theta \cdot \sin (\omega - \theta) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \cdot \sin (\omega - \theta) \quad (4.13)$$

in den reziproken Raum transformiert. Die zugehörige Konstruktion ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Hierbei ist \vec{k} der Wellenvektor der einfallenden Röntgenstrahlung und λ die zugehörige Wellenlänge. Aus den reziproken Längen G_{\perp} und G_{\parallel} (siehe Abbildung 4.3) lassen sich die Gitterparameter der Schicht senkrecht zur Oberfläche und parallel zur Oberfläche in Richtung der einfallenden Strahlung bestimmen. Für den in Abbildung 4.3 angenommenen 224-Reflex auf einem Substrat in (001)-Orientierung gilt z. B. [85]

$$a_{\text{Schicht}} = 2\sqrt{2} \cdot \frac{2\pi}{G_{\parallel}} \quad (4.14)$$

$$c_{\text{Schicht}} = 4 \cdot \frac{2\pi}{G_{\perp}}. \quad (4.15)$$

Wenn der Gitterparameter der Schicht in der Substratebene gleich groß ist wie der des Substrates, die Schicht also nicht relaxiert ist (*fully strained*),

liegen Substrat- und Schichtpeak in der Darstellung nach Abbildung 4.3 senkrecht übereinander. Eventuelle mechanische Winkeloffsets, die das Ergebnis verfälschen könnten, lassen sich zusätzlich über die bekannten Gitterparameter des Substrates korrigieren.

4.3 Reflective High Energy Electron Diffraction

4.3.1 Grundlagen

Die reflektive Beugung von Elektronen an Oberflächen von kristallinen Proben (*Reflective High Energy Electron Diffraction*, RHEED) ist ein beim Schichtwachstum eingesetztes in-situ-Analyseverfahren zur Charakterisierung der Kristallstruktur. Durch seine Oberflächensensitivität eignet sich RHEED besonders zur Beobachtung des epitaktischen Schichtwachstums, wobei es den Depositionsvorgang nicht beeinflusst. Abbildung 3.3 zeigt die Verwendung eines RHEED-Systems in einer MBE-Anlage. Ein Strahl hochenergetischer Elektronen mit einer Energie im Bereich von 5–40 keV (in dieser Arbeit wurden 10 keV verwendet) wird unter einem kleinen Winkel von etwa 1° – 3° auf die Probenoberfläche gelenkt. Ebenso wie für Röntgenstrahlung gilt auch für Elektronen die Laue-Bedingung 4.9, allerdings ist die Wellenlänge der Elektronen viel kleiner als die der Röntgenstrahlung. Sie beträgt für Elektronen [88]

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E + \frac{E^2}{c^2}}}. \quad (4.16)$$

Bei einer Energie von 10 keV kann der relativistische Term mit einem Beitrag von weniger als einem Prozent vernachlässigt werden. Die Wellenlänge λ beträgt bei 10 keV etwa $0,12 \text{ \AA}$. Die kleine Wellenlänge führt dazu, daß die Ewald-Kugel [82] verglichen mit der Röntgenbeugung einen sehr großen Radius besitzt [88], also nur wenig gekrümmt ist. Das erleichtert die geometrische Interpretation der Beugungsreflexe, da die Schnittpunkte von Ewald-Kugel und reziprokem Gitter näherungsweise in einer Ebene im reziproken Raum liegen. RHEED ist sehr oberflächensensitiv, da die Komponente des Impulses der Elektronen senkrecht zur Probenoberfläche aufgrund des flachen Einstrahlwinkels klein ist. Hierdurch dringen die Elektronen nur geringfügig in die Probe ein. Daher kann die Periodizität des Kristallgitters der Probe in der Richtung senkrecht zur Oberfläche vernachlässigt werden, effektiv erhält man ein zweidimensionales Punktgitter. Im reziproken Raum entspricht dies wegen der fehlenden Periodizität in einer Richtung einem Gitter aus unendlich ausgedehnten Stäben [88, 89].

4.3.2 Aufbau des Beugungsmusters

Die Entstehung der RHEED-Reflexe im reziproken Raum ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Reflexe liegen auf sogenannten Laue-Ringen, die durch die Schnittmenge der Ewaldkugel und einer Ebene von Gitterstäben entstehen. Zu jeder Ebene von Stäben gehört ein Laue-Ring mit Reflexen. Der Abstand der Stäbe parallel zur Einfallsrichtung des Elektronenstrahls im reziproken Gitter läßt sich aus dem Abstand der Ringe im Beugungsbild berechnen. Wie in Abbildung 4.4a gezeigt, gilt für den Gitterabstand G_{\parallel}

$$n \cdot G_{\parallel} = |\vec{k}| \cdot \cos \theta - |\vec{k}| \cdot \cos \alpha_n \quad (4.17)$$

mit der Ordnung des Laue-Ringes n und dem zugehörigen Beugungswinkel α_n , dem Einfallswinkel des Elektronenstrahls zur Probenoberfläche θ sowie dem Wellenvektor \vec{k} der einfallenden Elektronen. Es gilt natürlich

$$\cos^2 \alpha = \frac{\cos^2 \alpha}{\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha} = \frac{1}{\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha} + 1} = \frac{1}{\tan^2 \alpha + 1}. \quad (4.18)$$

Mit $\tan \alpha_n = \frac{L_n}{L}$ ergibt sich

$$n \cdot G_{\parallel} = |\vec{k}| \cdot \left(\cos \theta - \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{L_n}{L}\right)^2 + 1}} \right). \quad (4.19)$$

Hierbei ist L der Abstand zwischen dem Auftreffpunkt des Elektronenstrahls auf die Probe und dem Phosphorschirm, wie in Abbildung 4.4b gezeigt. Für den Abstand der Stäbe in der Probenebene und senkrecht zum einfallenden Strahl gilt mit Abbildung 4.4c und 4.4d

$$\tan \beta_n = \frac{n \cdot G_{\perp}}{|\vec{k}|^2 - n^2 G_{\perp}^2} = \frac{n \cdot t}{L} \quad (4.20)$$

mit dem Winkel β_n , um den der n -te Reflex aus der Einfallsebene abgelenkt ist, dem Abstand der Reflexe auf dem Schirm t und dem Abstand zwischen Probe und Schirm L . Daraus ergibt sich

$$n \cdot G_{\perp} = |\vec{k}| \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{L}{n \cdot t}\right)^2 + 1}}. \quad (4.21)$$

Aufgrund des großen Radius der Ewald-Kugel kann der Abstand t zwischen den Reflexen als konstant angenommen werden. Aus den so erhaltenen Gitterparametern des reziproken Gitters lassen sich die Gitterparameter im Ortsraum, die in der Probenebene liegen, bestimmen:

$$d_{\parallel} = \frac{2\pi}{G_{\parallel}}, \quad (4.22)$$

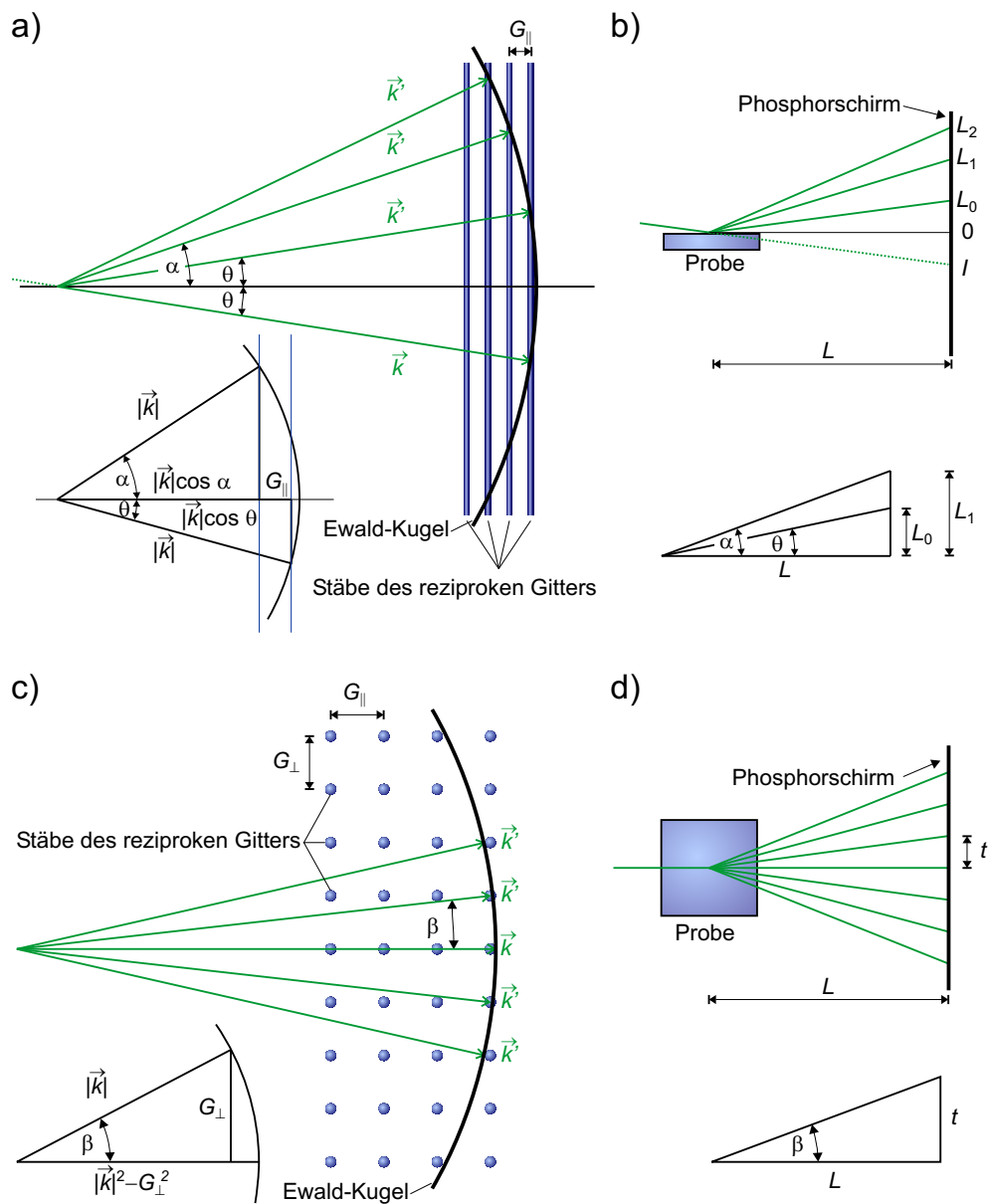


Abbildung 4.4: Aufbau eines RHEED-Experiments (nicht maßstäblich) a) Seitenansicht im reziproken Raum b) Seitenansicht im Ortsraum c) Aufsicht im reziproken Raum d) Aufsicht im Ortsraum.

$$d_{\perp} = \frac{2\pi}{G_{\perp}}. \quad (4.23)$$

Diese Gitterparameter spiegeln wegen der Oberflächensensitivität des Verfahrens entweder die Periodizität des Kristallgitters der Probe wieder oder, falls eine Oberflächenrekonstruktion vorliegt, deren Periodizität. Abbildung 4.5 zeigt schematisch das resultierende Muster auf dem RHEED-Schirm. Je nach Einfallswinkel und Durchmesser des Elektronenstrahls gelangt ein Teil der Elektronen auf direktem Weg zum Schirm. Dies führt zu einem hellen Reflex im Abstand I vom Zentrum des Beugungsmusters. Oftmals nutzt man wegen des in der Praxis begrenzten Schirmdurchmessers nur den ersten Laue-Ring L_0 , was zur Wachstumskontrolle einer Schicht z. B. in einem MBE-System genügt.

4.3.3 Kikuchi-Linien

Bei Proben mit einer sehr guten Qualität, die ein sehr scharfes Beugungsbild und nur wenig Hintergrundhelligkeit ergeben, sind sogenannte Kikuchi-Linien sichtbar [90]. Diese entstehen durch Elektronen, die inelastisch gestreut werden und dann wieder als einfallende Strahlung mit einem neuen \vec{k} wirken [88, 91]. Sie können beim Dünnschichtwachstum als Indikator für eine hohe Filmqualität dienen.

4.3.4 RHEED-Oszillationen

Trägt man die Intensität eines RHEED-Reflexes gegen die Zeit auf, so ist während der Deposition oftmals eine Oszillation der Intensität sichtbar [88]. Die Periode dieser RHEED-Oszillationen entspricht dem Aufwachsen einer Monolage. Voraussetzung für die Entstehung der Oszillationen ist das Frank-van-der-Merwe-Schichtwachstum (*layer-by-layer growth*) und die damit verbundene Änderung der Oberflächenmorphologie während des Wachstums einer Monolage des deponierten Materials. Die Phasenlage der Oszillationen hängt allerdings vom gewählten Reflex und vom Einfallswinkel ab. Es existieren verschiedene Modelle, um die Entstehung der RHEED-Oszillationen zu erklären [88]. Das *top layer interference*-Modell von Horio und Ichimiya [92] erklärt die Oszillationen sowie die unterschiedliche Phasenlage der Oszillationen. Man betrachtet die an der Oberfläche der wachsenden Monolage und an der Grenzfläche zwischen dieser Monolage und dem darunterliegenden Festkörper reflektierten Strahlen. Die Phasendifferenz zwischen diesen beiden Strahlen hängt von der Dicke der wachsenden Lage sowie von der Differenz der Potentiale V_0 im Festkörper und V_1 in der wachsenden Monolage ab. Man nimmt $V_1 = \Theta_1 V_0$ an, wobei Θ_1 die Bedeckung der wachsenden Lage ist.

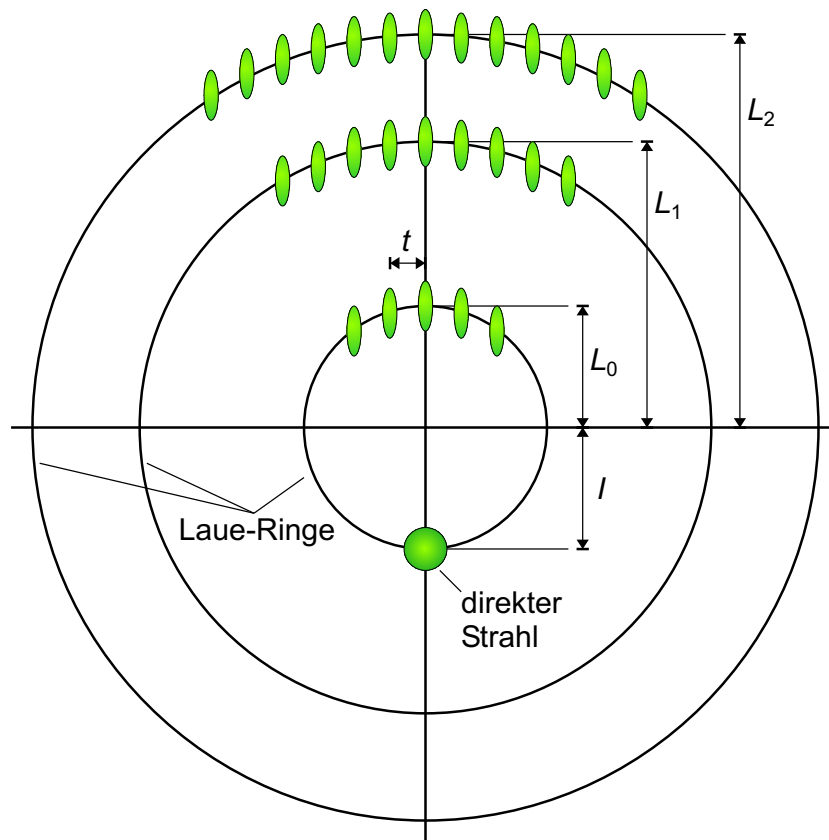


Abbildung 4.5: Aufbau eines RHEED-Beugungsbildes und Definition der im Text genannten Abstände der Reflexe.

Bei der shuttered-growth-Molekularstrahlepitaxie (siehe Abschnitt 3.2) kann noch eine andere Art von Intensitätsoszillationen beobachtet werden. Wird mehr als eine Monolage eines Elements während einer Shutterperiode abgeschieden, führt dies aufgrund der zunehmenden Rauigkeit zu einer sinkenden Reflexintensität. Zugleich hängt die Intensität aber auch von dem Element ab, welches die Probenoberfläche terminiert. Bei perfekt eingestellten Öffnungszeiten der Quellenshutter steigt die Reflexintensität während der Deposition von Element A an und fällt während der Deposition von Element B wieder auf den Ursprungswert ab. Gleichzeitig bleibt die Amplitude dieser Oszillation auch über viele Monolagen konstant. Abweichungen von diesem Verhalten deuten auf eine Abweichung von der idealen Stöchiometrie oder dem idealen Monolagenwachstum hin und können zur Korrektur des Shutter timings herangezogen werden [93]. Auf diese Art kann der Fehler der Stöchiometrie der hergestellten Verbindung auf weniger als 1 % reduziert werden.

4.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist ein wichtiges Werkzeug zur strukturellen und morphologischen Charakterisierung von dünnen Schichten. Die Probe wird mit Elektronen mit einer Energie im Bereich von 200–400 keV durchstrahlt [94]. Abbildung 4.6 zeigt die verschiedenen Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Festkörper sowie ihre Verwendung in der Analysetechnik. Für die TEM werden die transmittierten und die in Transmission gebeugten Elektronen auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet. Um eine für den Elektronenstrahl transparente Probe zu erhalten, wird diese an den zu betrachtenden Stellen auf 10–100 nm heruntergedünnt. Dies geschieht durch mechanisches Schleifen und anschließende Ionendünung (*ion milling*). Hierdurch ist es möglich, hinreichend dünne Bereiche zu erzeugen, ohne dabei die Kristallstruktur der Probe zu zerstören. Es ist möglich, Probenquerschnitte senkrecht (Querschnitts-TEM, XTEM) sowie parallel zur Oberfläche zu präparieren (plan-view-TEM). Je nach gewählten Abbildungsbedingungen kann man entweder ein direktes Abbild des Probenquerschnittes im Ortsraum oder das Beugungsbild der Elektronen im reziproken Raum erhalten [94]. Schränkt man den Strahlquerschnitt ein und betrachtet man dann das Beugungsbild, kann man die Kristallstruktur ausgewählter Probenbereiche untersuchen (*selected area electron diffraction*, SAED oder SAD). Aus dem Energieverlust der transmittierten Elektronen

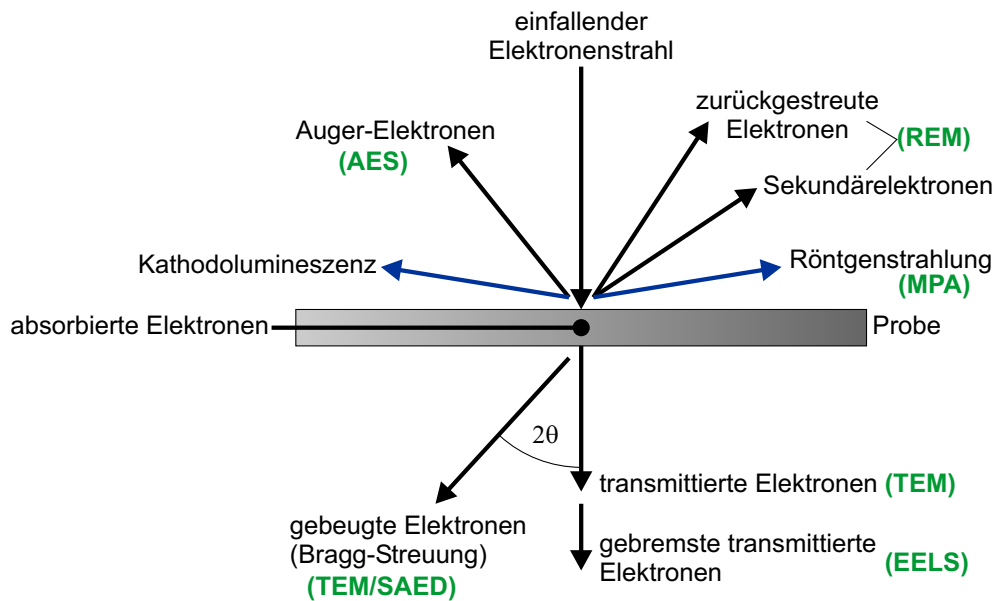


Abbildung 4.6: Wechselwirkungen eines Elektronenstrahls mit einem Festkörper und deren Verwendung in Analyseverfahren (nach [94]).

lassen sich Rückschlüsse auf die Zustände für Elektronen und damit die Bindungsverhältnisse in der Probe ziehen (*electron energy loss spectroscopy, EELS*). Bei geeigneter Probenpräparation und Mikroskopoptik kann eine atomare Auflösung erreicht werden (high-resolution TEM, HRTEM).

4.5 Elektrische Charakterisierung

4.5.1 Grundlagen

Ein ideales Dielektrikum ist ein vollkommener Isolator, in dem ein äußeres elektrisches Feld nicht zu einem Ladungstransport, sondern lediglich zu einer Verschiebung der im Dielektrikum vorhandenen Ladungen führt. Für die Kapazität eines Plattenkondensators gilt dann [95, 96]

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \vec{n} \varepsilon \vec{n}, \quad (4.24)$$

wobei ε der Dielektrizitätstensor ist, A und d Fläche und Abstand der Kondensatorplatten und \vec{n} der Einheitsnormalenvektor, der senkrecht auf den Kondensatorplatten steht. Dies bedeutet, daß die gemessene Dielektrizitätskonstante $\kappa = \vec{n} \varepsilon \vec{n}$ (auch ε_r genannt) in einem anisotropen Dielektrikum richtungsabhängig ist. Für den durch einen Kondensator fließenden Strom gilt mit der Spannung V zwischen den Platten und der Ladung des Kondensators $Q = C \cdot V$

$$I(t) = \frac{\partial}{\partial t} Q(t) = C \cdot \frac{\partial}{\partial t} V(t), \quad (4.25)$$

woraus unmittelbar folgt, daß bei einer sinusförmigen Wechselspannung der Strom der Spannung um 90° vorauseilt.

Ein reales Dielektrikum ist kein vollkommener Isolator, so daß Verluste durch Leckstrom oder beim Verschieben der gebundenen Ladungen auftreten. Dies kann berücksichtigt werden, indem man den realen Kondensator als Parallelschaltung eines idealen Kondensators C und eines Verlustwiderstands R auffaßt. Mit der Kreisfrequenz ω der angelegten Wechselspannung gilt dann

$$I = I_C + I_R = \left(i\omega C + \frac{1}{R} \right) \cdot V. \quad (4.26)$$

Die Güte Q eines Kondensators ist das Verhältnis von kapazitivem Strom zu Verluststrom, also

$$\frac{1}{Q} = \tan \delta = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{1}{\omega RC} = \frac{\sigma}{\omega \kappa \varepsilon_0} \quad (4.27)$$

mit dem Phasenwinkel δ (zwischen dem Strom durch einen idealen Kondensator und dem real fließenden Strom) und der Leitfähigkeit σ des Dielektrikums. Die Darstellung des realen Kondensators durch die Ersatzschaltung aus Kapazität und Verlustwiderstand hat natürlich nur für jeweils eine Frequenz ω Gültigkeit, d. h. κ und δ sind frequenzabhängig. Für den in der Anwendung als high- κ -Dielektrikum interessanten Frequenzbereich tragen nur die elektronische und die ionische Polarisierung zu κ bei [6].

4.5.2 $C(V)$ - und $I(V)$ -Messung

Die Kapazität und Dielektrizitätskonstante der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten wurde mit Hilfe eines HP4192A Impedance Analyzers bestimmt. Hierzu wurden, wie in Kapitel 3.3 und 3.4 erläutert, Kondensatoren strukturiert, die mittels Mikromanipulator-Meßspitzen kontaktiert wurden. Die Kapazität wurde dann in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und Frequenz gemessen. Der verwendete Impedance Analyzer erzeugt hierzu eine Biasspannung im Bereich von ± 35 V, der eine kleine Meßwechselspannung mit einer Frequenz von 10 Hz–10 MHz überlagert ist. Der fließende Wechselstrom sowie der Phasenwinkel δ werden gemessen und hieraus die Kapazität C und $\tan \delta$ bestimmt. Die Bestimmung von κ erfolgt dann nach Gleichung 4.24. Hierbei wird angenommen, daß es keine nennenswerte Abweichung vom idealen Plattenkondensator mit unendlich ausgedehnten Platten gibt, d. h. der Verlauf des elektrischen Feldes am Elektrodenrand wurde vernachlässigt. Dies ist gerechtfertigt, da selbst bei den kleinsten verwendeten Elektroden der Durchmesser von 90 μm drei Größenordnungen höher ist als die Schichtdicke des Dielektrikums.

Die Messung des statischen Leckstroms der Schichten erfolgte mittels eines HP4155B Semiconductor Parameter Analyzers. Dieser erlaubt eine empfindliche Strommessung mit einer Auflösung von 10 fA bei einer angelegten Spannung von ± 40 V.

4.6 Innerer Photoeffekt und Photoleitung

Wie in Kapitel 2.2.2 dargestellt, sind Bandlücke und Bandoffsets zu Silizium ein wichtiges Kriterium bei der Wahl eines alternativen Gatedielektrikums. Die Bestimmung dieser Parameter ist mit Hilfe des inneren Photoeffekts (*internal photoemission*, IPE) und der Photoleitung (*photoconductivity*, PC) möglich [97]. Hierzu werden MOS-Strukturen mit einer dünnen, noch transparenten Metallelektrode hergestellt. Dies ermöglicht die Einstrahlung von Licht unterschiedlicher Wellenlänge. Der Strom durch den MOS-Stapel wird in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und von der Lichtwellenlänge gemessen. Abbildung 4.7 zeigt die verschiedenen elektronischen Übergänge,

die dabei angeregt werden. Allgemein gilt für den Strom bzw. die Quantenausbeute

$$Y \propto (h\nu - \Phi)^p \quad (4.28)$$

mit der Frequenz des eingestrahlt Lichtes ν und der zu überwindenden Energiebarriere Φ [98]. Der Exponent p hängt von der Art des elektronischen Übergangs und der Energieverteilung der Ladungsträger ab und kann als zusätzlicher experimenteller Parameter betrachtet werden [97]. Allerdings ist es schwierig, den Photostrom durch Löcher aus dem Silizium und denjenigen durch Elektronen aus dem Metall voneinander zu trennen und umgekehrt. Um dies zu ermöglichen, muß die Messung mit verschiedenen Metallen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten als Elektrode wiederholt werden. Hierfür werden z. B. Mg, Al, Cu, Ni oder Au verwendet. Durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten wird die Energiebarriere Φ für Ladungsträger, die aus dem Metall in den Isolator emittiert werden, verschoben, gleichzeitig bleibt aber die Barriere auf der Halbleiterseite unverändert. Insgesamt erhält man so aus dem IPE die Bandoffsets für die Leitungsbandkante ΔE_C und für die Valenzbandkante ΔE_V sowie die Bandlücke des Isolators E_g [97].

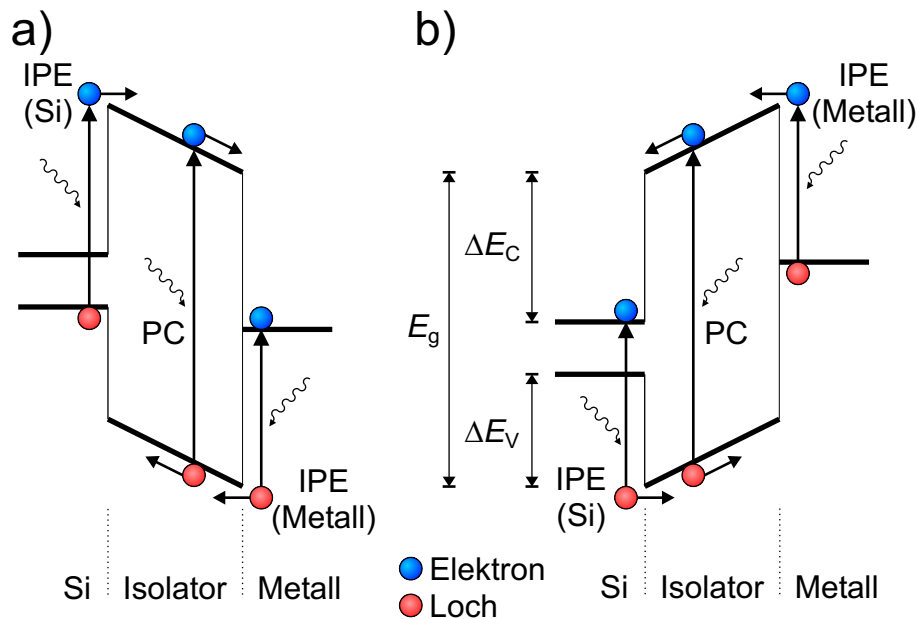


Abbildung 4.7: Optisch angeregte elektronische Übergänge in einer MOS-Struktur mit a) positiver und b) negativer Vorspannung. Die zum inneren Photoeffekt (IPE) und zur Photoleitung (PC) gehörigen Übergänge sind gekennzeichnet (nach [97]).

Kapitel 5

LaScO₃-, GdScO₃- und DyScO₃-Schichten

5.1 Epitaktische Schichten auf SrTiO₃

Bei der PLD dünner Filme hat eine Reihe von Depositionsparametern Einfluß auf die Eigenschaften der hergestellten Schichten. Der erste Schritt bei der Abscheidung neuer Materialien muß also die Bestimmung dieser Parameter zur Abscheidung von Filmen hoher Qualität sein. Einen großen Einfluß auf die Kristallisation der Schichten hat natürlich die Substrattemperatur bei der Herstellung. Daher wurden LaScO₃, GdScO₃ und DyScO₃ bei verschiedenen Temperaturen auf SrTiO₃(100)-Substraten mittels On-Axis-PLD abgeschieden. Während der Deposition wurde ein Sauerstoffdruck von $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ mbar verwendet sowie eine Laser-Pulsenergie von 1 J, also eine Energiedichte von $2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei 10 Hz Wiederholfrequenz. Diese Herstellungsbedingungen wurden auch für alle anderen nachfolgend beschriebenen Schichten angewendet, sofern nicht anders erwähnt.

5.1.1 LaScO₃

Abbildung 5.1 zeigt eine Serie von Röntgendiffraktogrammen von LaScO₃-Filmen, die bei unterschiedlichen Temperaturen auf SrTiO₃-Substraten hergestellt wurden. Während bei einer Herstellungstemperatur von ca. 300 °C ausschließlich die Reflexe des Substrates vorliegen, ist bei höheren Temperaturen klar eine Serie von Reflexen der Schicht erkennbar. Diese erreichten bereits bei 500 °C eine maximale Intensität und gehören entweder zur (110)- oder zur (002)-Serie von orthorhombischem LaScO₃. Eine Unterscheidung allein aufgrund des Röntgendiffraktogramms ist nicht möglich, allerdings zeigt die Transmissionselektronenmikroskopie (s. u.), daß die Schichten 1 $\bar{1}$ 0-orientiert sind. Aus den Reflexpositionen erhält man unter Verwendung ei-

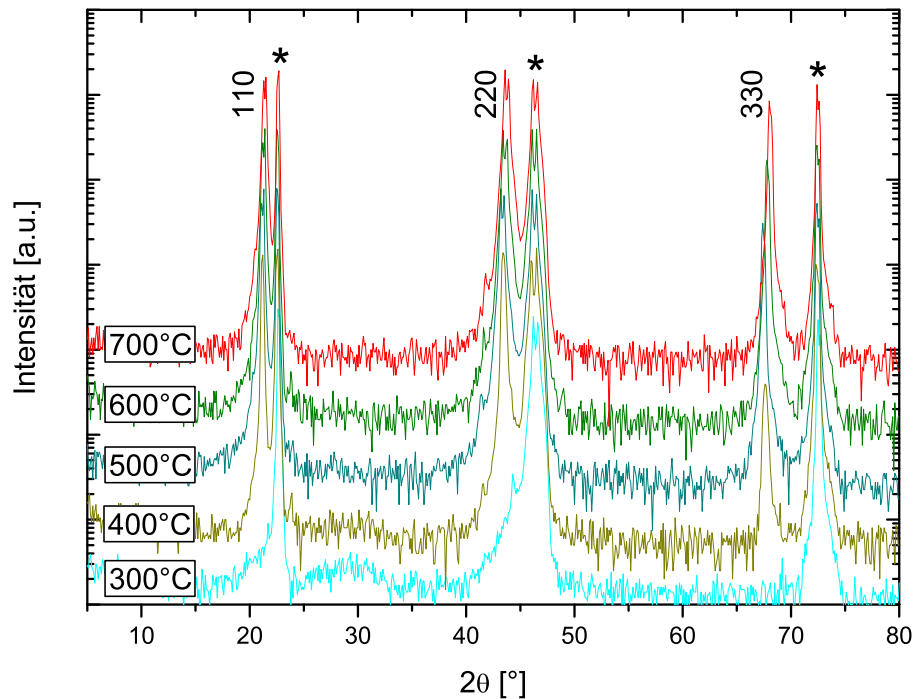


Abbildung 5.1: XRD θ - 2θ -Scans von LaScO_3 auf $\text{SrTiO}_3(100)$ hergestellt mittels PLD bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Reflexe des Substrates sind mit \star gekennzeichnet.

nes Nelson-Riley-Plots [99] die Gitterparameter a , $b = 5,84 \text{ \AA} - 5,90 \text{ \AA}$ (ohne klare Abhängigkeit von der Temperatur). Hieraus und aus der Position verschiedener weiterer Reflexe bestimmt sich der in der Substratebene liegende Gitterparameter c zu $8,06 \text{ \AA}$. Die Rockingkurvenbreite des 220-Reflexes der bei 700°C hergestellten Probe beträgt $\Delta\omega \approx 0,1^\circ$, was eine gute Kristallqualität bestätigt. Ein ϕ -Scan unter Verwendung des 226-Reflexes zeigt vier gleichartige Peaks im Abstand von 90° . Dies bestätigt die epitaktische Orientierungsbeziehung zwischen Schicht und Substrat.

Diese Ergebnisse werden auch durch die RBS-Analyse unterstützt. Abbildung 5.2 zeigt die Rückstreuenspektren zweier bei 570°C und bei 660°C hergestellter Proben. LaScO_3 zeigt bereits bei einer Temperatur von 570°C ein epitaktisches Wachstum in hervorragender Qualität, wie aus dem niedrigen χ_{min} von $1,6\%$ hervorgeht. Eine höhere Depositionstemperatur führt zu keiner Verbesserung mehr. Die Simulation des Random-Spektrums ergibt eine Stöchiometrie der Filme von $\text{La:Sc} = 1:0,98$. Im Rahmen der Meßgenauigkeit entspricht dies einem Film in perfekter Stöchiometrie. Für den bei 570°C abgeschiedenen Film erhält man eine Schichtdicke von 580 nm , der bei 660°C hergestellte Film ist geringfügig dünner.

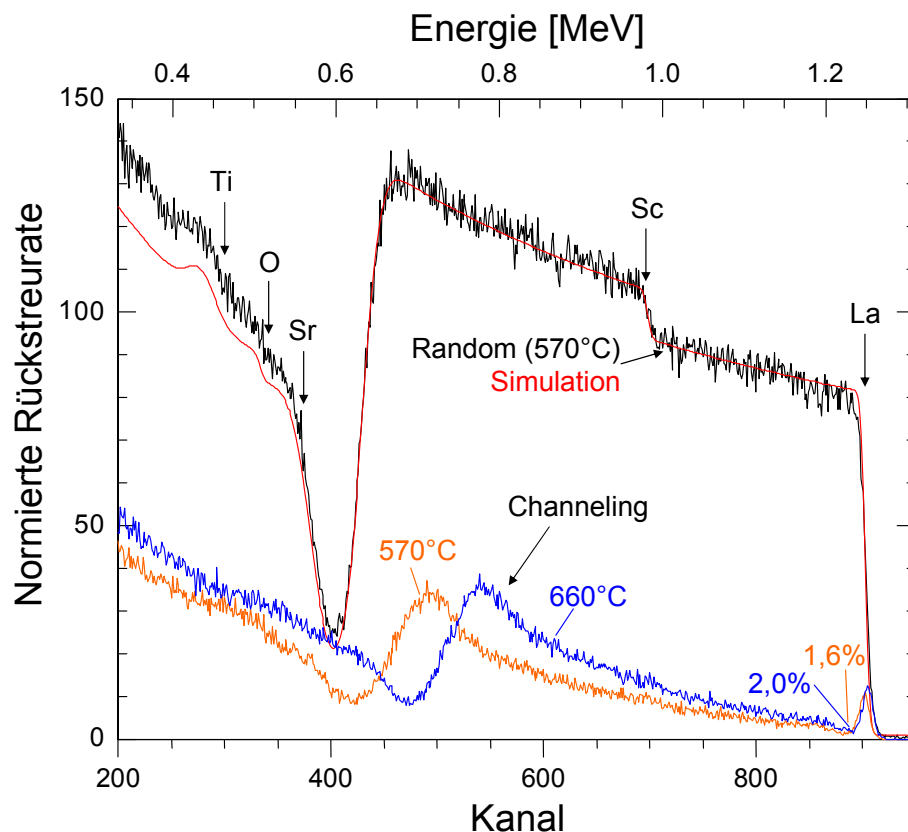


Abbildung 5.2: RBS-Random und Channeling-Spektren sowie das simulierte Spektrum von LaScO_3 auf $\text{SrTiO}_3(100)$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Messung erfolgte mit $1,4 \text{ MeV-He}^+$ -Ionen bei einem Rückstreuwinkel von 170° . Der bei 660°C abgeschiedene Film ist etwa 10 % dünner als der bei 570°C gewachsene Film.

Die Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt die Kristallstruktur der Schichten. Abbildung 5.3 zeigt die Ergebnisse der TEM-Charakterisierung der bei 700°C hergestellten Probe. Wie zu erkennen ist, besitzt die Schicht eine gleichmäßige Dicke und eine glatte Oberfläche. Die SAED-Beugungsbilder von Substrat (Abbildung 5.3b) und Schicht (Abbildung 5.3c), die unter gleicher Einfallsrichtung des Elektronenstrahls zur Probe aufgenommen wurden, zeigen das Beugungsbild entlang der $[001]$ -Zonenachse von SrTiO_3 und entlang der $[110]$ -Zonenachse von LaScO_3 . Die Orientierungsbeziehung von Substrat und Film ist $(1\bar{1}0) \text{ LaScO}_3 \parallel (100) \text{ SrTiO}_3$ mit den beiden in-plane-Varianten $[110] \text{ LaScO}_3 \parallel [001] \text{ SrTiO}_3$ und $[001] \text{ LaScO}_3 \parallel [001] \text{ SrTiO}_3$ (das zugehörige SAED-Bild ist nicht dargestellt). Die Hochauflösungsaufnahme in Abbildung 5.3d zeigt das epitaktische Wachstum sowie das wohldefinierte Interface ohne nennenswerte In-

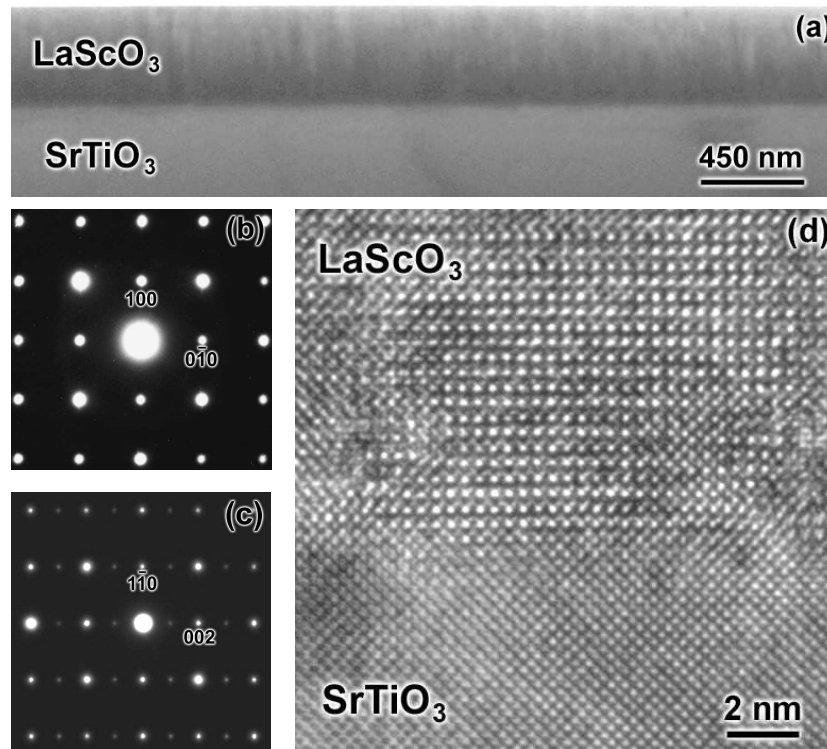


Abbildung 5.3: TEM-Charakterisierung von LaScO_3 auf $\text{SrTiO}_3(100)$, hergestellt bei 700°C . a) Querschnitt bei niedriger Vergrößerung b) SAED-Beugungsbild (selected area electron diffraction) der $[001]$ -Zonenachse des SrTiO_3 -Substrates c) SAED-Beugungsbild der $[110]$ -Zonenachse der LaScO_3 -Schicht d) HR-TEM der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht.

terdiffusion. Es ist noch anzumerken, daß andere Forschungsgruppen bei ganz ähnlichen Herstellungsbedingungen ebenfalls unter Verwendung der PLD Scandatschichten auf $\text{LaAlO}_3(012)$ -Substraten (dies entspricht $(001)_{\text{pc}}$ in pseudokubischer Notation) hergestellt haben, die (001) -orientiert sind $[100]$. Die Ursache für diesen Unterschied konnte bislang nicht geklärt werden, ist aber sicher in der Wahl des Substratmaterials oder den konkreten Depositionsbedingungen zu finden.

5.1.2 GdScO_3

Ähnlich wie für LaScO_3 wurde auch für GdScO_3 eine Serie von Filmen bei unterschiedlichen Temperaturen auf $\text{SrTiO}_3(100)$ hergestellt. Abbildung 5.4 zeigt die zugehörigen Röntgendiffraktogramme. Bei einer Wachstumstemperatur von 400°C ist noch keine Kristallisation festzustellen, wohingegen

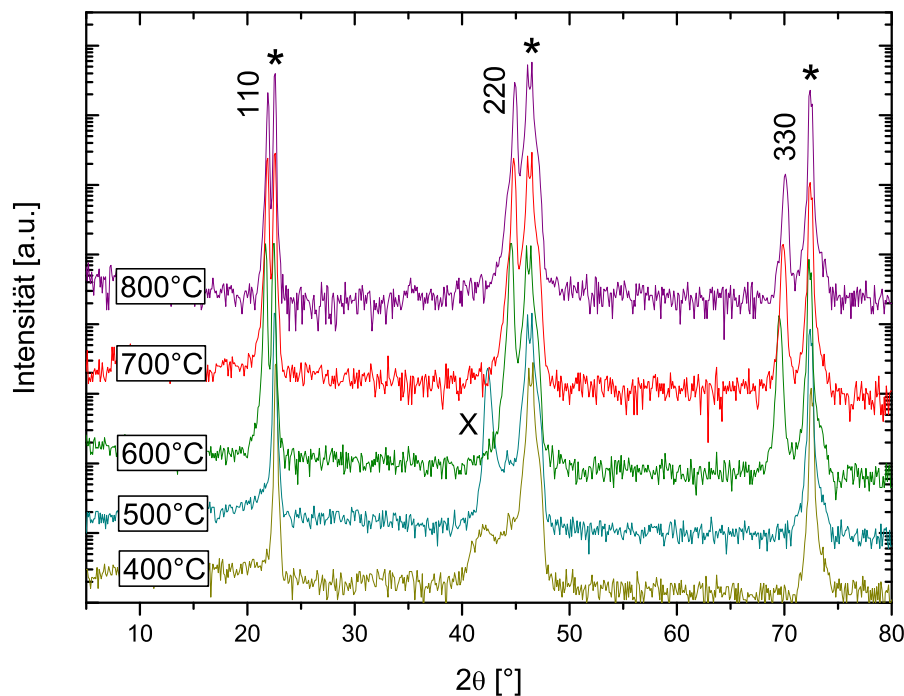


Abbildung 5.4: XRD θ - 2θ -Scans von GdScO₃ auf SrTiO₃(100) hergestellt mittels PLD bei unterschiedlichen Temperaturen. Substratreflexe sind mit \star gekennzeichnet, X gehört zu einer nicht identifizierten Phase.

bei 500 °C ein zusätzlicher Peak bei $2\theta = 42,50^\circ$ auftritt (in der Graphik mit X markiert). Dieser gehört jedoch nicht zur erwünschten Perowskitstruktur des Scandates, liefert also noch kein Indiz für epitaktisches Wachstum. Ab einer Temperatur von 600 °C ist jedoch klar die (110)-Serie der orthorhombischen Scandatstruktur zu erkennen, wobei zur Unterscheidung der (110)- und der (002)-Serie das in Abschnitt 5.1.1 Gesagte ebenso gilt. Aus dem out-of-plane-Gitterparameter erhält man die Gitterparameter $a, b = 5,73 \text{ \AA} - 5,70 \text{ \AA}$ (kleinerer Gitterparameter mit steigender Temperatur). Der in der Substratebene liegende Gitterparameter wurde zu $c = 7,88 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Rockingkurvenbreite des 220-Reflexes der bei 600 °C hergestellten Probe beträgt ebenso wie die der bei 700 °C hergestellten $\Delta\omega \approx 0,8^\circ$.

5.1.3 DyScO₃

In Abbildung 5.5 sind die Röntgendiffraktogramme der entsprechenden Temperaturserie für DyScO₃ dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 600 °C sind ähnlich wie beim GdScO₃ Reflexe sichtbar, die nicht zur gewünschten

Struktur gehören. Diese sind in der Grafik mit C und X markiert. Ab einer Herstellungstemperatur von 700°C wachsen die Filme in der gewünschten Struktur, die (110)-Serie ist klar zu erkennen. Aus dem out-of-plane-Gitterparameter erhält man wiederum die Gitterparameter a , $b = 5,69 \text{ \AA}$ bei 700°C bzw. $5,64 \text{ \AA}$ bei 800°C . Die Rockingkurvenbreite des 220-Reflexes der bei 700°C hergestellten Probe beträgt $\Delta\omega \approx 0,26^\circ$, was eine gute Kristallqualität bestätigt. Auch die RBS-Analyse bestätigt diese Ergebnisse. Abbildung 5.6 zeigt die RBS-Daten einer Probenserie, die bei 620°C bis 730°C hergestellt wurde. Während χ_{min} bei 620°C nur $8,5\%$ beträgt, sinkt χ_{min} auf 5% bei 660°C . Höhere Temperaturen liefern dann nur noch eine kleine weitere Verbesserung des Channelings. Die Simulation des Random-Spektrums der bei 700°C hergestellten Probe ergibt ein Dy:Sc-Verhältnis von $1:0,97$, bestätigt also im Rahmen der Meßunsicherheit eine perfekte Stöchiometrie. Die Schichtdicke der Proben beträgt etwa 115 nm .

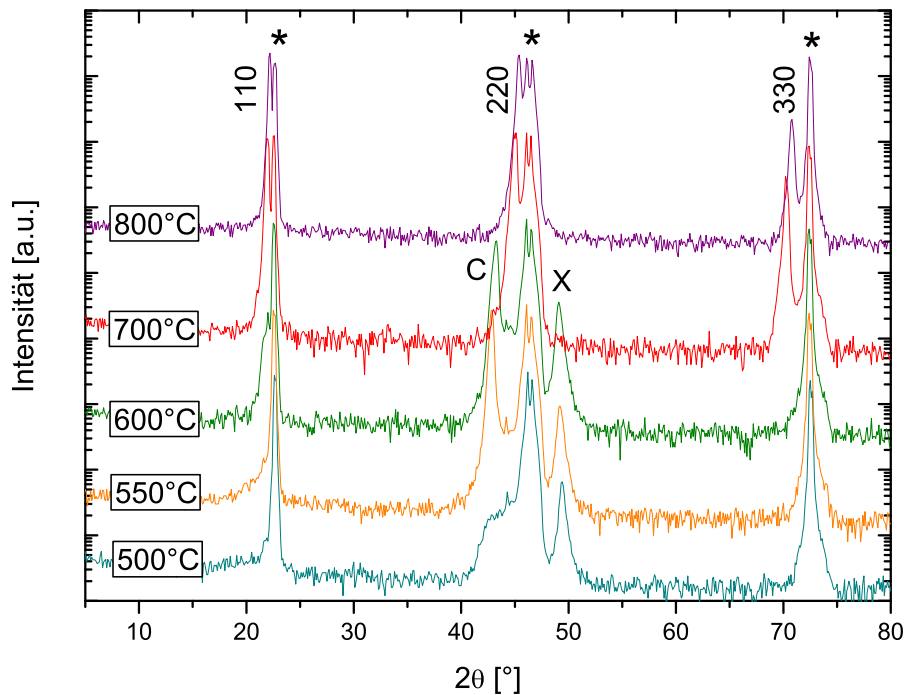


Abbildung 5.5: XRD θ - 2θ -Scans von DyScO_3 auf $\text{SrTiO}_3(100)$ hergestellt mittels PLD bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Substratreflexe sind mit \star gekennzeichnet, C und X konnten keiner bekannten Phase zugeordnet werden.

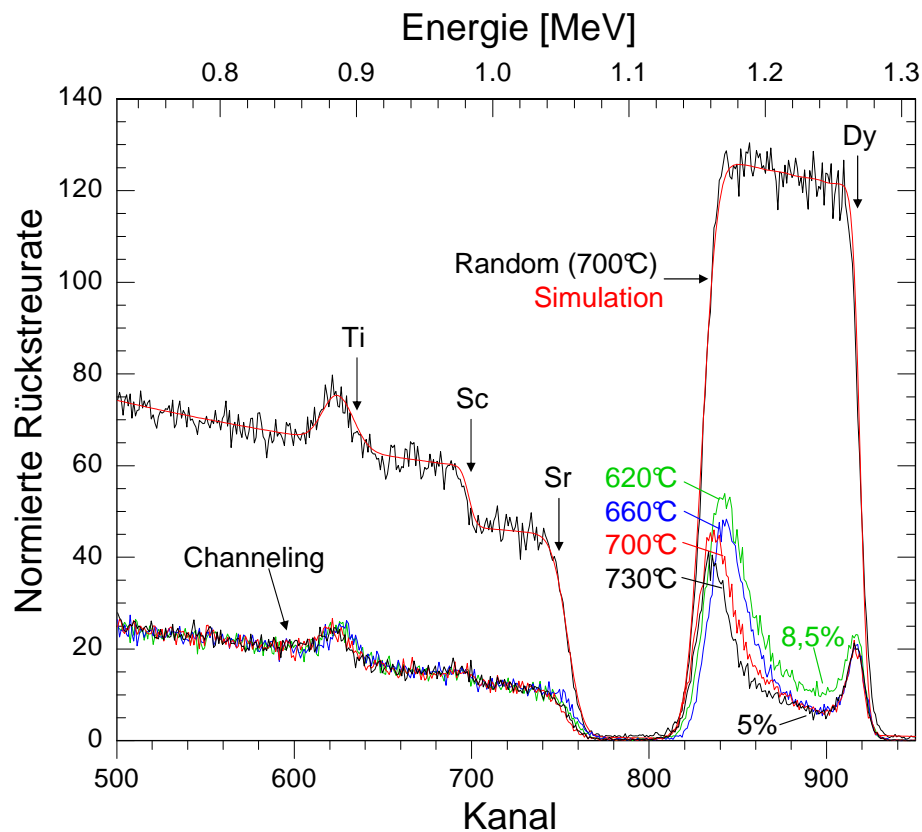


Abbildung 5.6: RBS-Random und Channeling-Spektren sowie das simulierte Spektrum von DyScO_3 auf $\text{SrTiO}_3(100)$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Messung erfolgte mit $1,4 \text{ MeV-He}^+$ -Ionen bei einem Rückstreuwinkel von 170° .

5.2 Epitaktische Schichten auf SrTiO_3/Si

Wie in Kapitel 2.3.3 erläutert, sollten die Gitterparameter der Scandate ein epitaktisches Wachstum auf Silizium ermöglichen. Dies konnte allerdings bislang experimentell noch nicht gezeigt werden [64]. Da die Deposition von SrTiO_3 auf Silizium jedoch in guter Qualität möglich ist [101], bietet es sich als Pufferschicht an, um das epitaktische Wachstum der Scandate zu erleichtern. Hierzu wurden $\text{Si}(100)$ -Substrate verwendet, die mit einer etwa 15 nm dicken, mittels MBE deponierten SrTiO_3 -Schicht versehen waren. Auf diese wurden wiederum LaScO_3 , GdScO_3 und DyScO_3 mittels PLD bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden. Abbildung 5.7 zeigt die Ergebnisse der RBS-Analyse von GdScO_3 auf $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(100)$. Ab einer Temperatur von 660°C ist ein gutes Channeling von 5% zu beobachten. XRD (Abbildung 5.8) bestätigt das kristalline Wachstum. Der GdScO_3 -Film ist (110) bzw.

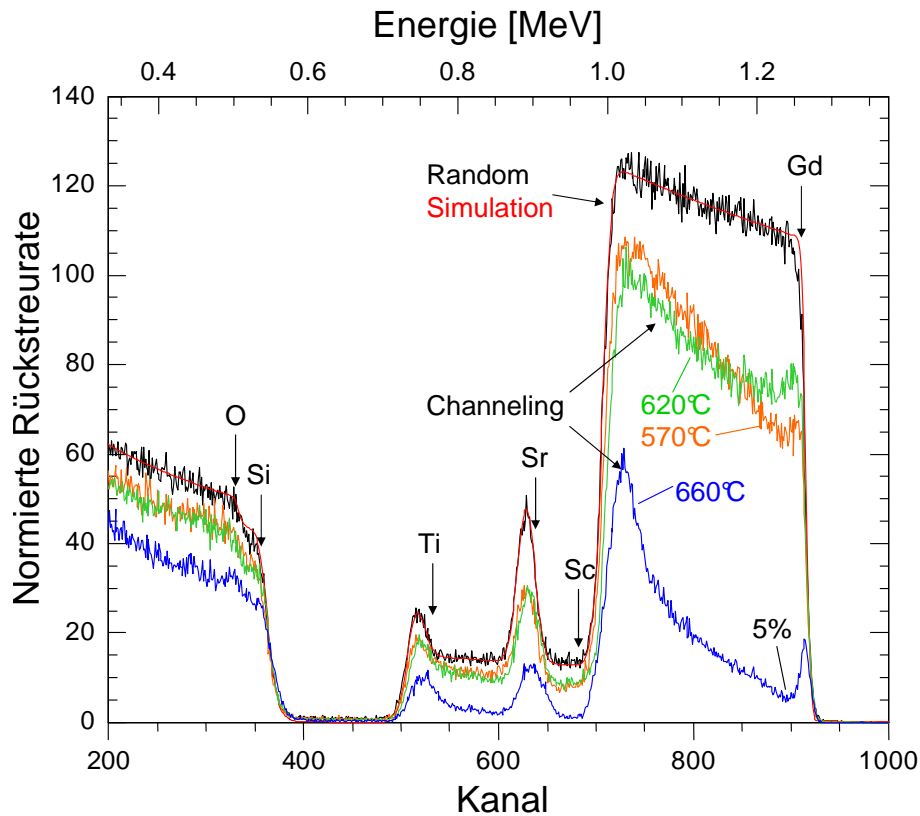


Abbildung 5.7: RBS-Random und Channeling-Spektren sowie das simulierte Spektrum von GdScO_3 auf $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(100)$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Messung erfolgte mit $1,4 \text{ MeV-He}^+$ -Ionen bei einem Rückstreuwinkel von 170° .

(001)-orientiert mit einem out-of-plane-Gitterparameter von $4,00 \text{ \AA}$. Ähnliche Ergebnisse konnten auch für LaScO_3 und DyScO_3 erhalten werden. LaScO_3 wächst ab 570°C kristallin auf $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(100)$ mit einem χ_{\min} von $3,5\%$. Dieses verbessert sich bei einer Herstellungstemperatur von 620°C und höher auf 3% . Diese hohe Qualität deutet auf epitaktisches Wachstum hin. DyScO_3 zeigt ab 620°C kristallines Wachstum mit einem χ_{\min} von $4,7\%$, was bei einer Herstellungstemperatur von 660°C sogar $4,1\%$ erreicht.

5.3 Bestimmung der optischen Bandlücke

Ein wichtiger Parameter für die Isolationseigenschaften eines Dielektrikums ist die Bandlücke. Wie in Kapitel 1 erwähnt, ist die optische Bandlücke ein einfach zugängliches Maß hierfür. Diese kann durch Bestimmung

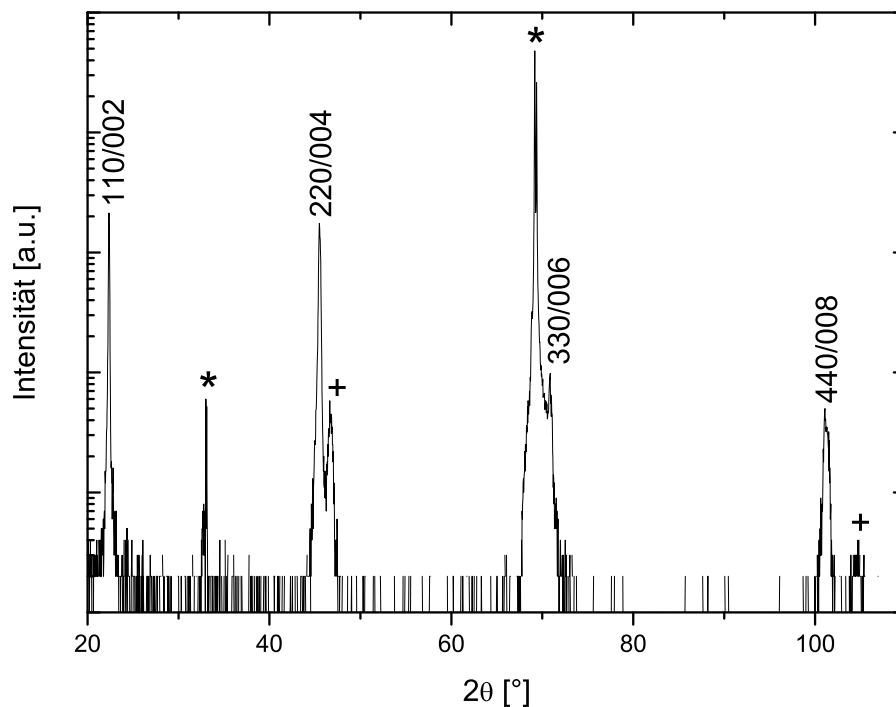


Abbildung 5.8: XRD θ - 2θ -Scan von GdScO₃ auf SrTiO₃/Si, hergestellt bei 660 °C. Reflexe des Si-Substrates sind mit * gekennzeichnet, solche der SrTiO₃-Pufferschicht mit +.

der optischen Transmission in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge bestimmt werden. Hierzu wurden LaScO₃-, GdScO₃- und DyScO₃-Schichten auf MgO(100)-Substraten abgeschieden, denn MgO ist aufgrund seiner optischen Bandlücke von 7,5 eV (siehe Abbildung 1.2 auf Seite 13) auch für kurze Wellenlängen bis herab zu 165 nm transparent. Da MgO mit 4,21 Å eine deutlich größere Gitterkonstante als die Scandate besitzt, wurde für die Herstellung von epitaktischen Filmen eine 5–10 nm dicke Pufferschicht aus BaTiO₃ verwendet. Dieses wächst in guter Qualität auf MgO und bildet selbst eine geeignete Unterlage für das Wachstum der Scandate. Gleichzeitig wird die optische Absorption aufgrund der geringen Schichtdicke kaum beeinflusst. Abbildung 5.9 zeigt das RBS-Random- und Channeling-Spektrum einer 1,5 µm dicken LaScO₃-Schicht auf BaTiO₃/MgO(100), die bei 700 °C hergestellt wurde. Das geringe χ_{\min} von 3 % belegt die gute Schichtqualität. Die Simulation des Spektrums ergibt eine im Rahmen der Meßgenauigkeit perfekte Stöchiometrie des Films. Vergleichbare Ergebnisse wurde auch für GdScO₃ (χ_{\min} =4 % bei einer Herstellungstemperatur von 700 °C) und DyScO₃ (χ_{\min} =5 % bei einer Temperatur von 800 °C) erzielt. Die Röntgendiffraktometrie bestätigt das epitaktische Wachstum der Filme, die (110)-

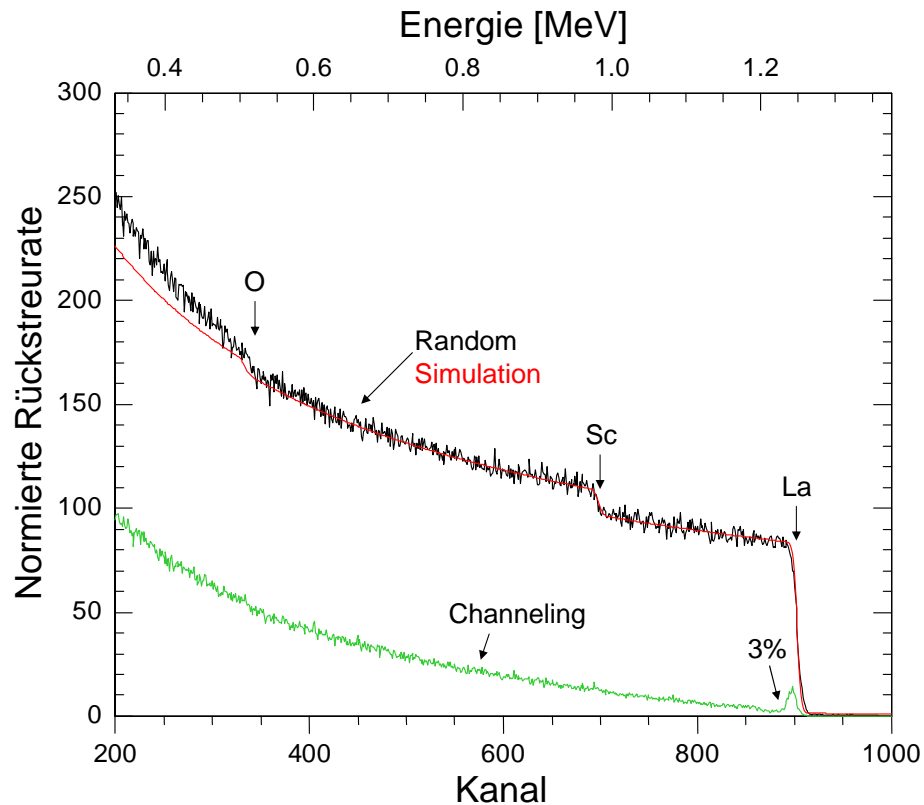


Abbildung 5.9: RBS-Random und Channeling-Spektrum von ca. $1,5\ \mu\text{m}$ LaScO_3 auf $\text{BaTiO}_3/\text{MgO}(100)$. Die Messung erfolgte mit $1,4\ \text{MeV}$ - He^+ -Ionen bei einem Rückstreuwinkel von 170° .

bzw. (001)-orientiert sind. In Abbildung 5.10 sind die optischen Absorptionsspektren der epitaktischen Filme dargestellt sowie zum Vergleich zusätzlich die Absorptionsspektren von kalt abgeschiedenen und damit amorphen Schichten. Die drei untersuchten Scandate zeigen ein sehr ähnliches Verhalten mit einer bei etwa $6\ \text{eV}$ einsetzenden Transmission im Falle der kristallinen Filme und einer etwas geringeren optischen Bandlücke von $5,5\ \text{eV}$ bei den amorphen Schichten.

5.4 Elektrische Eigenschaften

Für die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der Seltenerd-Scandate wurden Scandatschichten auf einer quasimetallischen SrRuO_3 -Elektrode auf $\text{SrTiO}_3(100)$ -Substraten hergestellt. SrRuO_3 ist als Elektrodenmaterial gut geeignet, da es eine hinreichende Leitfähigkeit besitzt und wie die Scandate in orthorhombisch verzerrter Perowskitstruk-

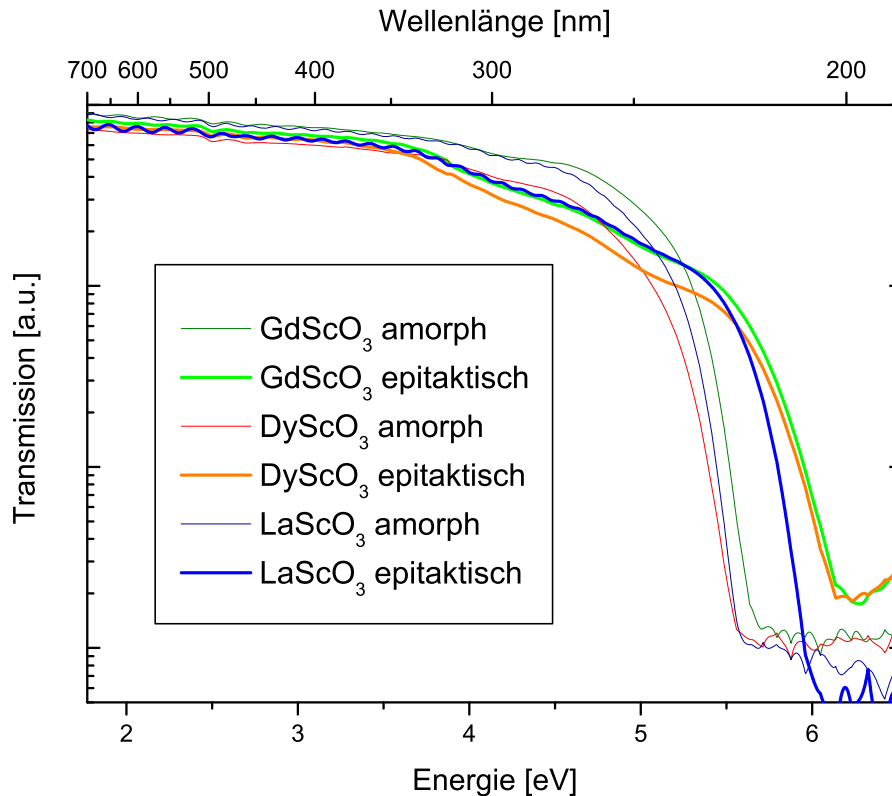


Abbildung 5.10: Optische Transmission von 1,5 μm dicken LaScO_3 -, GdScO_3 - und DyScO_3 -Filmen in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

tur kristallisiert. Daher ist das Wachstum von epitaktischen Seltenerd-Scandatschichten auf SrRuO_3 -Bottomelektroden problemlos möglich. Die verwendeten SrRuO_3 -Schichten wurden ebenfalls mittels On-Axis-PLD bei einer Temperatur von etwa 600°C und einem Sauerstoffdruck von 0,15 mbar hergestellt. Hierauf wurden etwa 100 nm dicke LaScO_3 - und GdScO_3 -Schichten bei einer Temperatur von 620°C und ebenso dicke DyScO_3 -Schichten bei einer Temperatur von 660°C abgeschieden. Anschließend wurden, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, Topkontakte aus Gold aufgedampft und dabei mit Hilfe einer Schattenmaske strukturiert.

5.4.1 LaScO_3

Die RBS Random- und Channelingspektren einer Probe für die elektrische Charakterisierung von LaScO_3 sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Schichtdicke der LaScO_3 -Schicht beträgt nach Simulation 112 nm, bei einem La:Sc-Verhältnis von 1:1. Die darunterliegende SrRuO_3 -Elektrode hat eine Dicke von 120 nm und bietet damit einen hinreichend niedrigen Schicht-

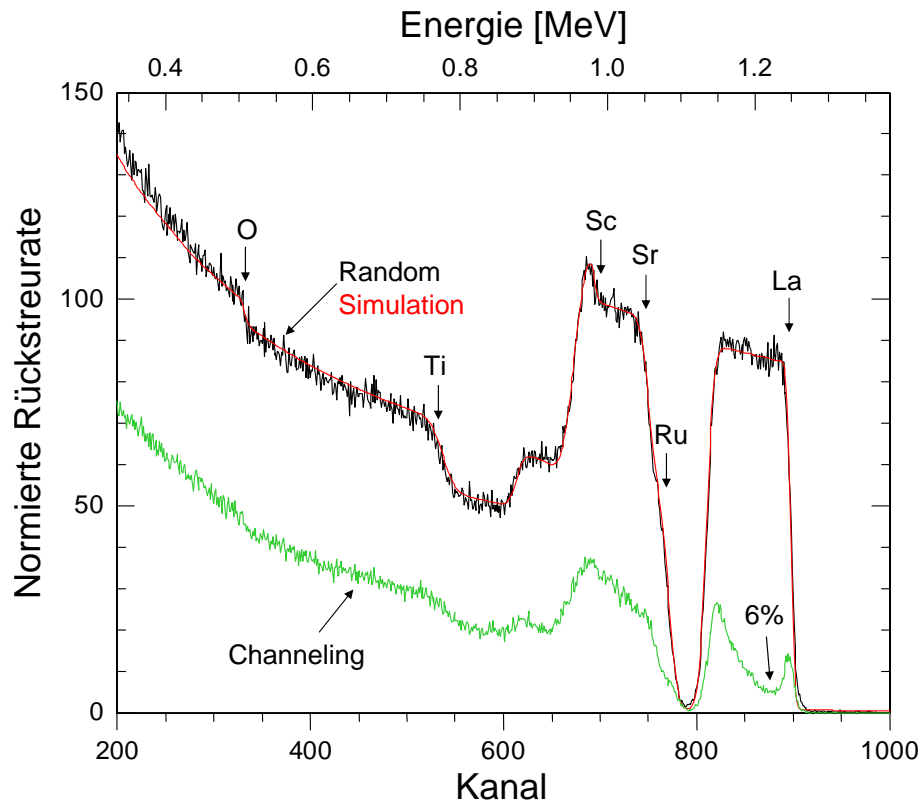


Abbildung 5.11: RBS-Random und Channeling-Spektrum von 112 nm LaScO_3 auf 120 nm SrRuO_3 auf $\text{SrTiO}_3(100)$. Die Messung erfolgte mit 1,4 MeV- He^+ -Ionen bei einem Rückstreuwinkel von 170° .

widerstand. Das Channeling mit $\chi_{\min} = 6\%$ belegt die Kristallinität der Schicht. Abbildung 5.12 zeigt die Resultate der elektrischen Charakterisierung. Die Dielektrizitätskonstante κ des Films liegt bei etwa 28, die Abhängigkeit von der Meßfrequenz zwischen 10 kHz und 1 MHz ist vernachlässigbar, ebenso wie die Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung. Die geringe beobachtete Abhängigkeit wird zumindest zum Teil von den Kontaktwiderständen verursacht, denn ein Serienwiderstand stört die Messung bei einer höheren Frequenz stärker, da ein größerer Wechselstrom durch den Kondensator fließt. Der Verlustwinkel $\tan \delta$ liegt im Bereich von 0,4–3 %. Die an weiteren Proben erzielten Ergebnisse sind vergleichbar, mit $\chi_{\min} = 3\text{--}6\%$ und $\kappa = 24\text{--}28$. Die Proben zeigen damit die erwünschte hohe Dielektrizitätskonstante. Die Leckstromdichte liegt bei $6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einem angelegten elektrischen Feld von $250 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, die Durchbruchfeldstärke liegt bei über $600 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$.

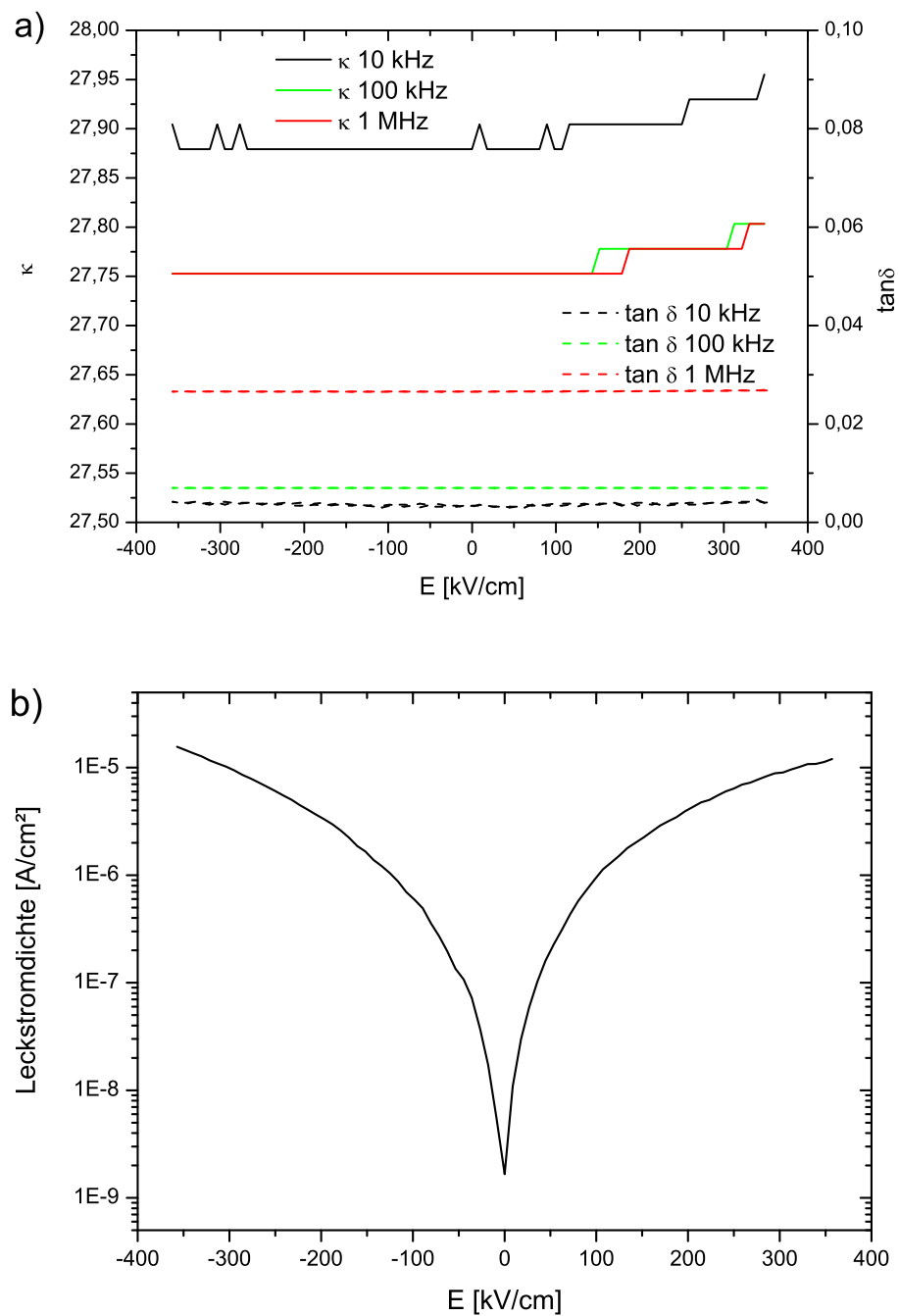


Abbildung 5.12: a) Dielektrizitätskonstante und Verluste der 112 nm dicken LaScO₃-Schicht, gemessen bei einer Padgröße von 0,05 mm² b) Leckstromdichte der Probe.

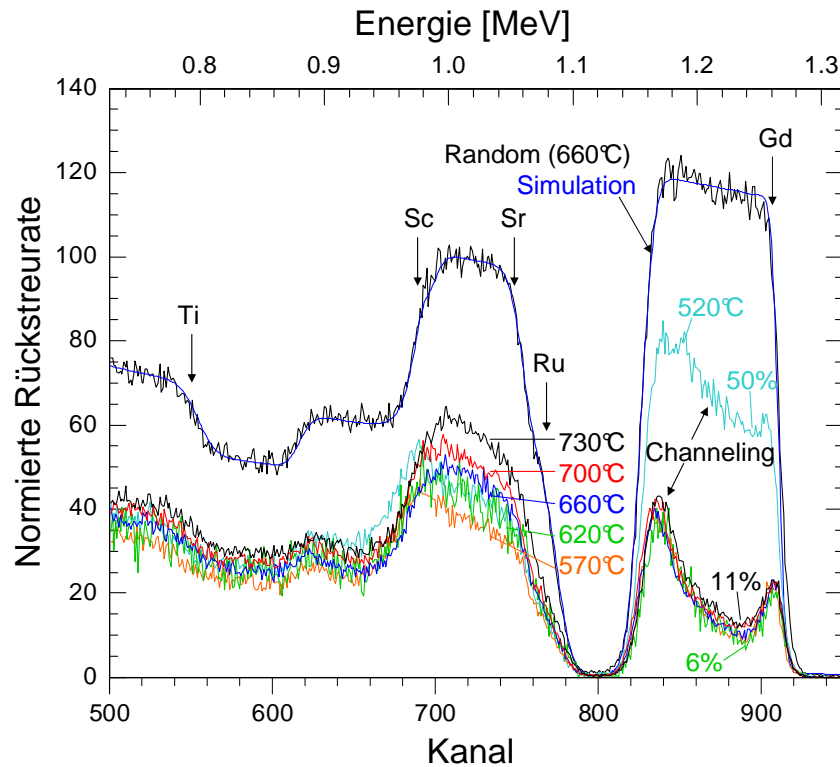


Abbildung 5.13: RBS-Random und Channeling-Spektrum von GdScO_3 auf SrRuO_3 auf $\text{SrTiO}_3(100)$, hergestellt bei verschiedenen Temperaturen. Die Messung erfolgte mit $1,4 \text{ MeV-He}^+$ -Ionen bei einem Rückstreuwinkel von 170° .

5.4.2 GdScO_3

Ähnliche günstige Ergebnisse wurden auch für GdScO_3 erzielt. Abbildung 5.13 zeigt die RBS Channeling- und Randomspektra einer Serie von GdScO_3 -Filmen, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden. Das beste χ_{\min} von 6% und damit eine optimale Schichtqualität wurde bei 620°C erzielt. In Abbildung 5.14 sind die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung dargestellt. Die Schichtdicke des hier verwendeten GdScO_3 -Films beträgt 112 nm, und die Zusammensetzung des Films ist stöchiometrisch. Die Dielektrizitätskonstante κ liegt bei etwa 19,5 mit vernachlässigbarer Abhängigkeit von der Meßfrequenz zwischen 10 kHz und 1 MHz. Der Verlustwinkel $\tan \delta$ liegt im Bereich von 0,4–3%. Der Leckstrom beträgt $0,85 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einem angelegten elektrischen Feld von $250 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, was deutlich geringer ist als der Leckstrom von LaScO_3 . Der Durchbruch erfolgt bei $1,2 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$.

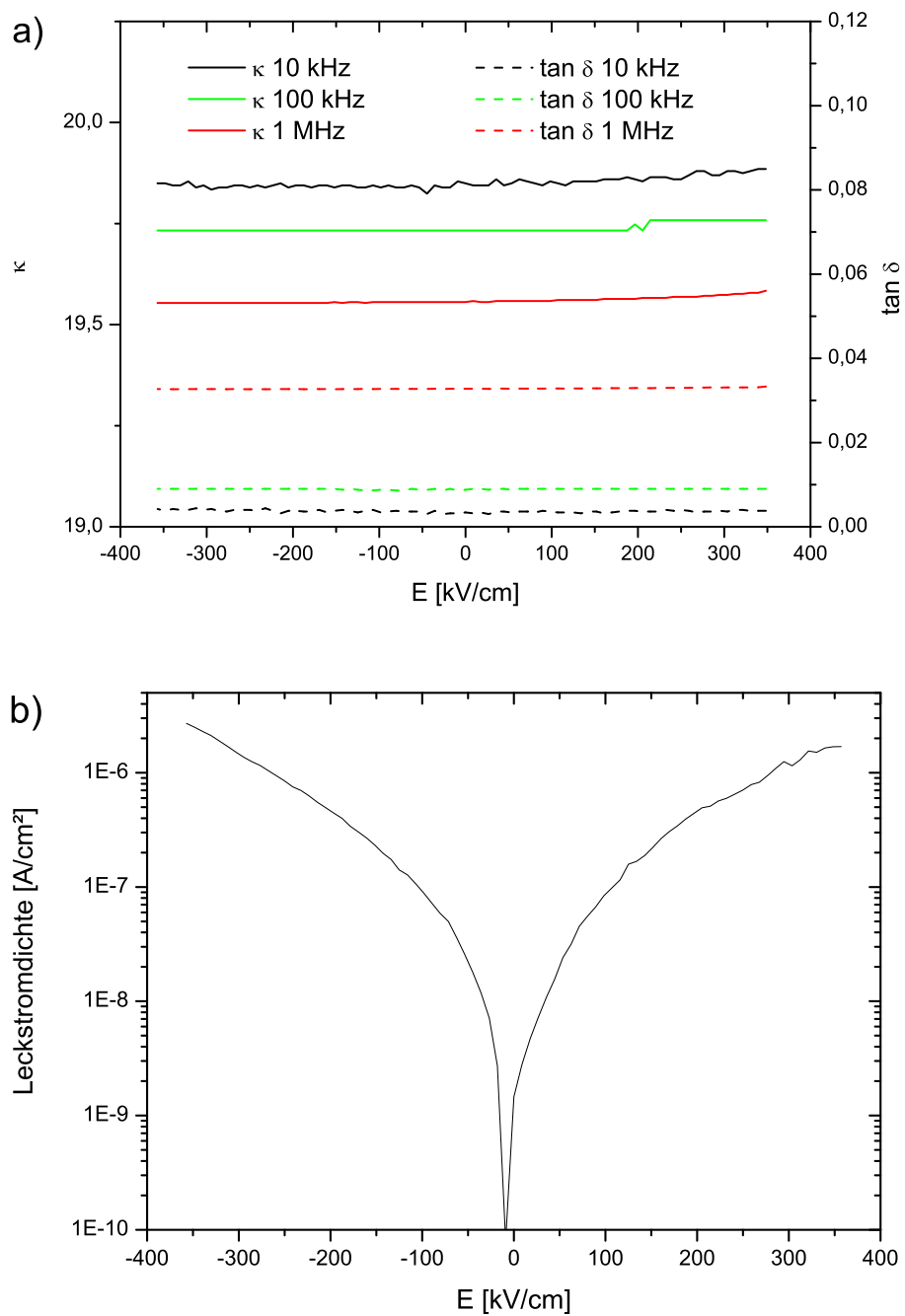


Abbildung 5.14: a) Dielektrizitätskonstante und Verluste einer 112 nm dicken GdScO₃-Schicht, gemessen bei einer Padgröße von 0,05 mm² b) Leckstromdichte der Probe.

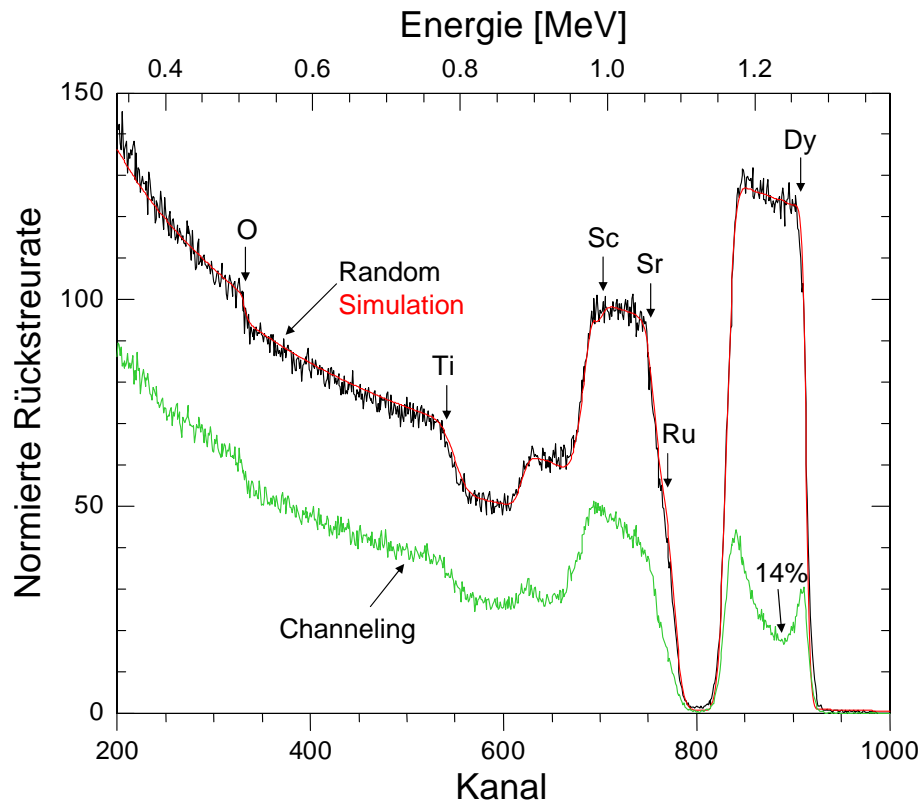


Abbildung 5.15: RBS-Random und Channeling-Spektrum einer 105 nm dicken DyScO_3 -Schicht auf $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$, hergestellt bei 660°C . Die Messung erfolgte mit $1,4\text{ MeV-He}^+$ -Ionen bei einem Rückstreuwinkel von 170° .

5.4.3 DyScO_3

Auch DyScO_3 zeigt vergleichbar gute Eigenschaften. Die Ergebnisse für einen 105 nm dicken Film auf $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ sind in Abbildung 5.15 und 5.16 dargestellt. Der Film ist epitaktisch mit einem $\chi_{\min} = 14\%$. Der Film zeigt ein κ von 21–22 mit einer geringen Frequenzabhängigkeit und Verlusten im Bereich von 2–6%. Die Leckstromdichte liegt bei $1,4\ \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einem angelegten elektrischen Feld von $250\ \text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, ist also vergleichbar mit der von GdScO_3 . Die Durchbruchfeldstärke ist $1\ \text{MV} \cdot \text{cm}^{-1}$.

5.5 Amorphe Scandatschichten auf Si

In Zusammenarbeit mit IMEC (Interuniversity Microelectronics Centre), Leuven und der Katholieke Universiteit Leuven wurden auch amorphe LaScO_3 -, GdScO_3 - und DyScO_3 -Schichten unterschiedlicher Dicke auf Si-

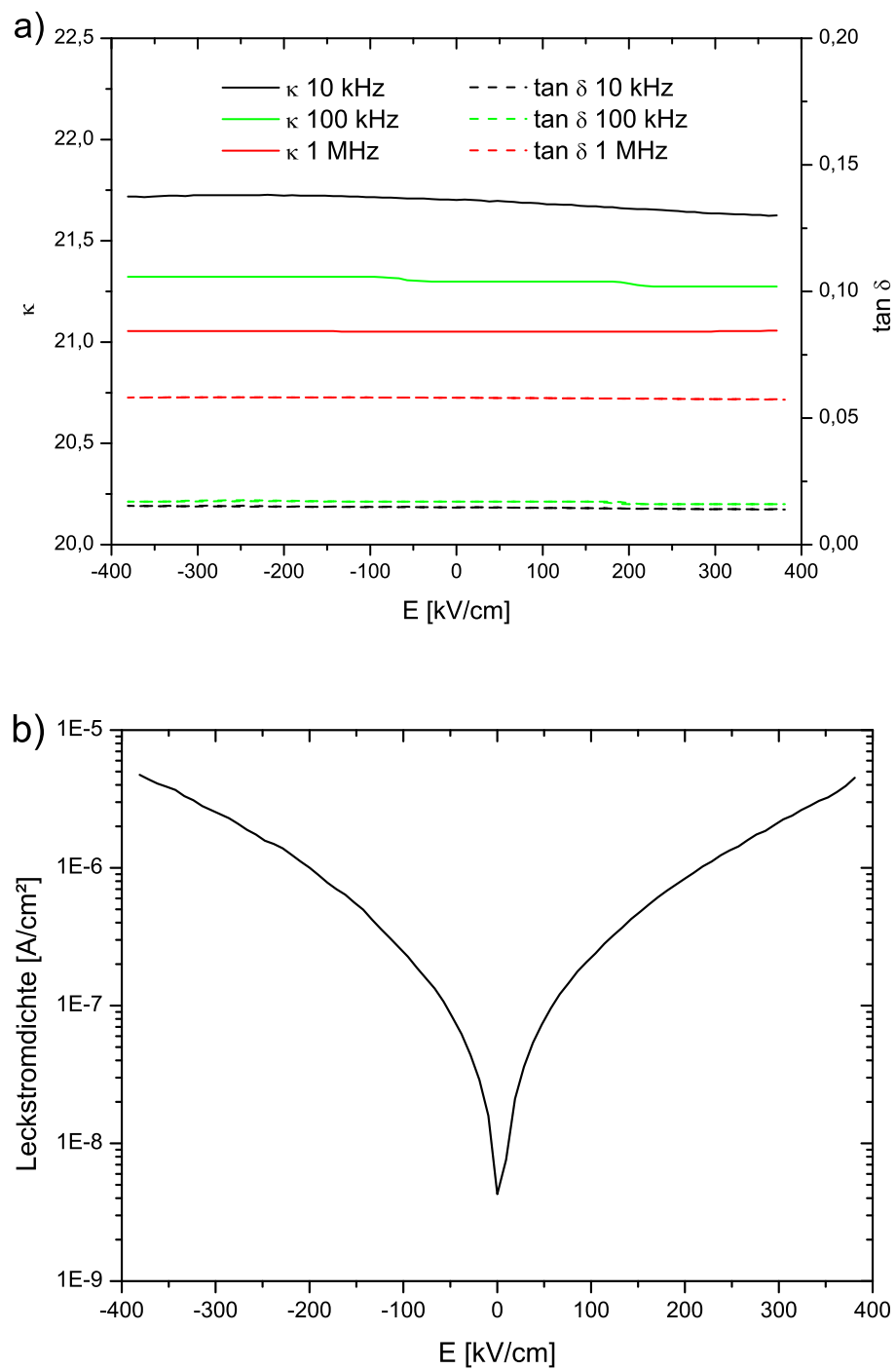


Abbildung 5.16: a) Dielektrizitätskonstante und Verluste einer 105 nm dicken DyScO₃-Schicht, gemessen bei einer Padgröße von 0,05 mm² b) Leckstromdichte der Probe.

litzium hergestellt und charakterisiert [102, 103]. Die Schichtherstellung erfolgte mittels Off-Axis-PLD bei einer Substrattemperatur von etwa 550°C . Als Substrat wurde p -dotiertes Silizium mit einer definierten, naßchemisch hergestellten Oxidschicht von 8 \AA verwendet. Um eine unkontrollierte weitere Bildung von SiO_2 zu vermindern, wurde als Prozeßgas N_2 bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$ verwendet. Abbildung 5.17 zeigt einen EOT-Plot, in dem die Ergebnisse der verschiedenen Proben zusammengefaßt sind. Die untersuchten Scandate zeigen ein sehr ähnliches Verhalten mit $\kappa = 22 \pm 3$.

Mittels Hochtemperatur-XRD wurde die Rekristallisationstemperatur der hergestellten amorphen Schichten untersucht. LaScO_3 beginnt bereits bei 800°C zu kristallisieren, wohingegen die DyScO_3 - und GdScO_3 -Schichten bis 1000°C amorph bleiben. Mittels PC und IPE (Kapitel 4.6) wurden die Bandlücke der Scandatschichten sowie die Bandoffsets zu Silizium bestimmt. Die so gewonnenen Werte für die Bandlücke von amorphem LaScO_3 ($E_g = 5,7\text{ eV}$), GdScO_3 ($E_g = 5,6\text{ eV}$) und DyScO_3 ($E_g = 5,7\text{ eV}$) stimmen gut mit den Daten der optischen Absorption (Abschnitt 5.3) überein. Die Offsets von Leitungs- und Valenzbandkante zu den Bandkanten von Silizium sind für die drei untersuchten Scandate im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch und betragen $\Delta E_C = 2,0 \pm 0,1\text{ eV}$ und $\Delta E_V = 2,5 \pm 0,1\text{ eV}$. Allerdings zeigen die IPE-Messungen, daß unterhalb der Leitungsbandkante weitere Zustände liegen (*tail states*), die den Leitungsbandoffset sowie die wirksame Bandlücke um etwa 1 eV vermindern.

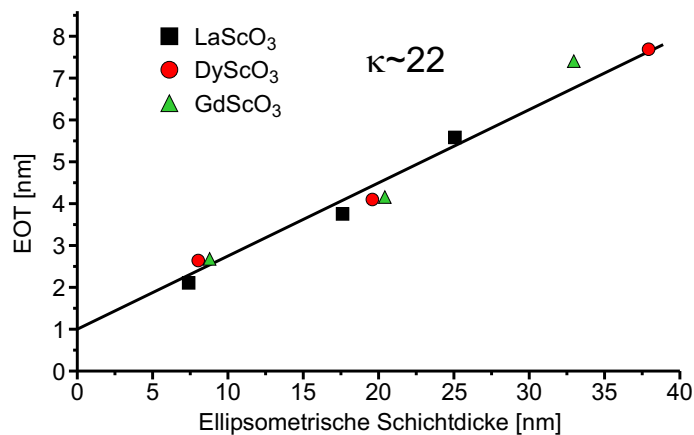


Abbildung 5.17: EOT-Plot von LaScO_3 , GdScO_3 und DyScO_3 auf Si. Die Schichtdicke wurde mittels Ellipsometrie bestimmt, die Meßwerte wurden aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften der amorphen Filme zu einem Plot zusammengefaßt (nach [102]).

5.6 Zusammenfassung

Es konnten epitaktische LaScO₃-, GdScO₃- sowie DyScO₃-Schichten in guter Qualität auf verschiedenen Substraten mittels PLD hergestellt werden. Die korrekte Stöchiometrie der Filme wurde mittels RBS bestätigt, TEM und XRD bestätigen das epitaktische Wachstum in (1 $\bar{1}$ 0)-Orientierung. Die gemessenen Dielektrizitätskonstanten von GdScO₃ und DyScO₃ zeigen eine gute Übereinstimmung mit an (110)-orientierten Einkristallscheiben gemessenen Werten [53, 54], siehe auch Tabelle 5.1. Erstmals konnten die elektrischen Eigenschaften von kristallinem LaScO₃ untersucht werden, denn die Züchtung von Einkristallen war ja bislang nicht möglich (siehe Seite 32). Die Scandate besitzen eine weite Bandlücke, und auch die Eigenschaften amorpher Filme sind vielversprechend in bezug auf eine mögliche Anwendung als high- κ -Dielektrikum. Auch wenn das epitaktische Wachstum direkt auf Silizium bislang noch nicht demonstriert werden konnte, zeigen die Ergebnisse auf SrTiO₃-gepuffertem Si, daß die Verwendung der Scandate als epitaktisches Dielektrikum auf Si durchaus möglich scheint. Diese Annahme wird auch vom Wachstum von epitaktischem Silizium auf DyScO₃- und GdScO₃-Substraten unterstützt, das kürzlich gezeigt wurde [104]. Inwieweit die mittels IPE festgestellten *tail states* den Leckstrom auf inakzeptable Werte erhöhen oder als Streuzentren für die Ladungsträger im Silizium wirken und damit die Beweglichkeit herabsetzen, müssen künftige Studien an vollständigen Transistorstrukturen klären.

		LaScO ₃	GdScO ₃	DyScO ₃
Einkristall [54]	ϵ_{11}	–	22,8	21,9
	ϵ_{22}	–	19,2	18,9
	ϵ_{33}	–	29,5	33,8
auf LaAlO ₃ [100]	κ_{001}	32	31	31
epitaktische Schichten	κ_{110}	24–28	19–20	21–22
	E_g	6 eV	6 eV	6 eV
amorphe Schichten	κ	19–25	19–25	19–25
	E_g	5,7 eV	5,6 eV	5,7 eV
	ΔE_C	2,0(1,0) eV	2,0(1,0) eV	2,0(1,0) eV
	ΔE_V	2,5 eV	2,5 eV	2,5 eV

Tabelle 5.1: Übersicht über die Eigenschaften von Einkristallen sowie die an epitaktischen und amorphen Schichten erzielten Ergebnisse. Für die orthorhombischen Scandate gilt unter Verwendung von Gleichung 4.24: $\kappa_{110} = \epsilon_{11} \frac{1}{1+\frac{a^2}{b^2}} + \epsilon_{22} \frac{1}{1+\frac{b^2}{a^2}} \approx \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$.

Kapitel 6

LuScO₃

6.1 Motivation

Wie in Kapitel 2.3.3 erläutert, scheint ein epitaktisches Wachstum der Seltenerd-Scandate $REScO_3$ auf Silizium nicht ausgeschlossen, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß der umgekehrte Fall des epitaktischen Wachstums von Silizium auf $GdScO_3$, $DyScO_3$ sowie auf $LaAlO_3$ bereits gezeigt wurde [104, 105]. Betrachtet man die Gitterfehlpassung der Scandate im Vergleich zu Silizium, so ist festzustellen, daß mit sinkender Größe des Seltenerdions die Fehlpassung abnimmt, die Gitterparameter also ein epitaktisches Wachstum begünstigen sollten. Das kleinste Seltenerdion ist das von Lutetium. Allerdings kristallisiert $LuScO_3$ nicht in Perowskitstruktur, sondern als Mischkristall in Bixbyitstruktur, wie in Kapitel 2.3.2 dargestellt. Da die Perowskitstruktur im Vergleich zur Bixbyitstruktur eine höhere Dichte besitzt, ist es oftmals möglich, die Perowskitstruktur unter hohem Druck herzustellen. Allerdings ist dies im Falle von $LuScO_3$ bislang bei Anwendung von bis zu 60 GPa gescheitert [38, 46]. Dies steht in Übereinstimmung mit dem für Sc_2O_3/Lu_2O_3 angenommenen Phasendiagramm (Abbildung 6.1), das eine kontinuierliche Lösung von Sc_2O_3 in Lu_2O_3 vorhersagt, aber keine Phase in Perowskitstruktur.

Auf der anderen Seite ist wohlbekannt, daß ansonsten instabile Verbindungen oder Strukturen oft durch die Bildung von Grenzflächen mit niedriger Energie stabilisiert werden können. Der Energiegewinn durch die Bildung einer kohärenten Grenzfläche im Vergleich zu einer inkohärenten macht in diesem Falle den Verlust an Volumenenergie durch die Bildung einer ansonsten instabilen Phase wieder wett, zumindest bis zu einer bestimmten kritischen Schichtdicke [106]. Dieses Phänomen wird als epitaktische Stabilisierung bezeichnet. Berücksichtigt man die geringe Differenz der Goldschmidt-Faktoren vom $TmScO_3$ mit $\alpha = 0,789$, das bereits in Perowskitstruktur hergestellt wurde [38, 46], und $LuScO_3$ mit $\alpha = 0,784$ (sie-

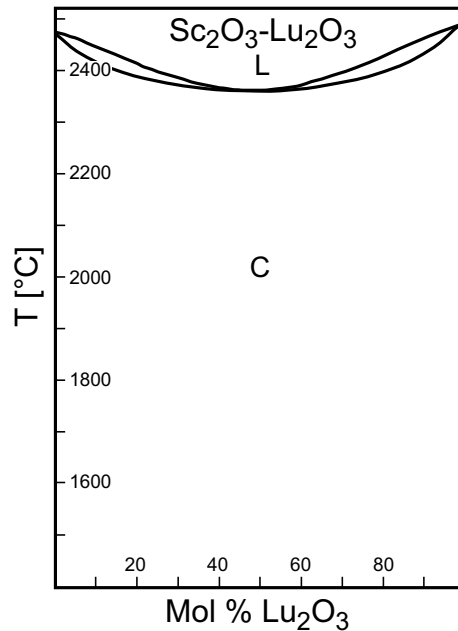


Abbildung 6.1: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Sc_2O_3 - Lu_2O_3 . Hierbei bezeichnet C die kubische Mischkristall-Phase in Bixbyit-Struktur und L die Schmelze (nach [44]).

he Kapitel 2.3.2), so besteht Grund zu der Annahme, daß die epitaktische Stabilisierung der Perowskit-Phase von LuScO_3 möglich ist. Entscheidend hierfür ist natürlich die Verwendung geeigneter Substratmaterialien.

6.2 Herstellung

Zur Bestimmung dieser geeigneten Substrate wurden LuScO_3 -Schichten mittels MBE (Kapitel 3.2) auf $\text{NdGaO}_3(110)$ -, $\text{LaAlO}_3(012)$ - (dies entspricht $(001)_{\text{pc}}$ in pseudokubischer Notation), $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{SrAl}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3)_{0,7}(001)_{\text{pc}}$ - (LSAT-) sowie $\text{SrTiO}_3(100)$ -Substraten hergestellt. Der pseudokubische Gitterparameter beträgt für LaAlO_3 $a_{\text{pc}} = 3,790 \text{ \AA}$, für LSAT $a_{\text{pc}} = 3,867 \text{ \AA}$. NdGaO_3 besitzt ebenso wie die leichteren Scandate eine orthorhombisch verzerrte Perowskitstruktur mit einem pseudokubischen Gitterparameter von $a_{\text{pc}} = 3,865 \text{ \AA}$. SrTiO_3 besitzt einen Gitterparameter von $a = 3,905 \text{ \AA}$. Es wurden Effusionszellen für Lutetium und Scandium verwendet und zur Oxidation der Schichten molekularer Sauerstoff im Druckbereich zwischen $5 \cdot 10^{-8}$ mbar und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Deposition erfolgte im „shuttered-growth“-Verfahren. Hierbei werden die Quellen periodisch geöffnet oder durch Blenden ver-

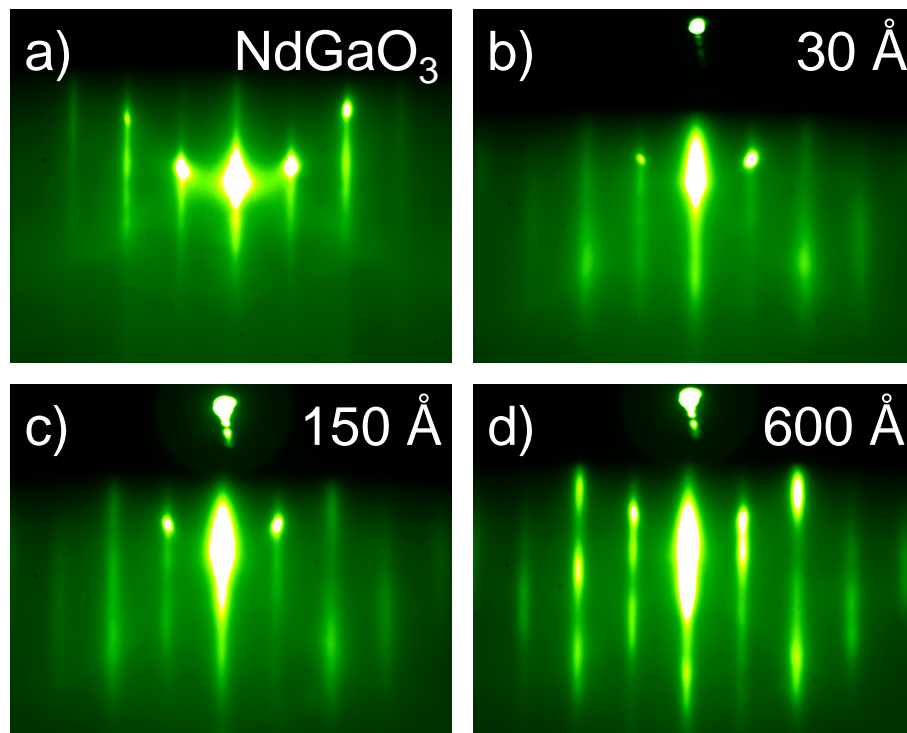


Abbildung 6.2: RHEED-Beugungsbilder während der MBE-Deposition von LuScO_3 auf $\text{NdGaO}_3(110)$, Elektronenstrahl mit 10 keV parallel zu $(001)_{\text{pc}}$ des Substrates. a) Substratoberfläche b) 3 nm bzw. 15 Atomlagen LuScO_3 c) 15 nm bzw. 75 Atomlagen LuScO_3 d) 60 nm bzw. 300 Atomlagen LuScO_3 .

schlossen, wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Die Depositionszeit für eine Atomlage betrug etwa 30 s. Um eine gute thermische Ankopplung an den Strahlungsheizer zu erreichen, wurden die Substrate rückseitig mit einer ca. 100 nm dicken Titanschicht bedampft. Die Schichtdeposition wurde in-situ mittels RHEED (Kapitel 4.3) verfolgt. So konnte das kristalline Wachstum in der Perowskitstruktur mit einem RHEED-Beugungsbild ähnlich zu dem des Substrates leicht von der Bildung der Bixbyitstruktur der $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ -Mischkristallphase unterschieden werden. Abbildung 6.2 zeigt eine Folge von RHEED-Beugungsbildern der LuScO_3 -Deposition auf einem NdGaO_3 -Substrat bei einem Sauerstoffdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Substrattemperatur von etwa 770 °C. Das epitaktische Wachstum ist evident, es ist keine deutliche Änderung des Gitterparameters in der Substratebene zu erkennen. Bis zu der maximal mittels MBE hergestellten Schichtdicke von 60 nm zeigt sich keine Veränderung – abgesehen von der ungleichmäßigen Helligkeitsverteilung innerhalb der RHEED-Reflexe,

verursacht durch die zunehmende Schichtrauigkeit und den damit verbundenen Übergang zum Transmissionsbeugungsbild. Die Perowskit-Phase bleibt also stabil.

Auch bei geringfügiger Variation der Substrattemperatur und des Sauerstoffdruckes zeigte sich auf NdGaO_3 -Substraten das gleiche Ergebnis. Im Gegensatz dazu konnte auf $\text{LaAlO}_3(012)$ und auf $\text{LSAT}(001)_{\text{pc}}$ kein epitaktisches Wachstum erzielt werden. Das RHEED-Beugungsbild verschwand bereits nach der Deposition von wenigen Atomlagen, der resultierende LuScO_3 -Film war amorph. Die Deposition auf $\text{SrTiO}_3(100)$ -Substraten ergab kein einheitliches Bild. Hier war nach einer gewissen Schichtdicke eine strukturelle Veränderung sichtbar. Allerdings variierte diese Schichtdicke von nur wenigen nm bis zu 30 nm, ohne daß ein Zusammenhang mit den Depositionsbedingungen (Substrattemperatur, Sauerstoffdruck) erkennbar wäre. Auch die Vorbehandlung der SrTiO_3 -Substrate mittels dreißigsekündigem Ätzen in gepufferter Flußsäure ($\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}$ 1:7) und anschließendem Tempern bei 950°C in O_2 , um eine atomar glatte, TiO_2 -terminierte Substratoberfläche zu erhalten [107], ergab kein signifikant anderes Verhalten, tendenziell allerdings eher eine Verschlechterung des Wachstums.

Mittels PLD konnten die mit MBE auf $\text{NdGaO}_3(110)$ -Substraten erhaltenen Ergebnisse reproduziert und auf $\text{DyScO}_3(110)$ -Substrate erweitert werden. Hierbei wurde eine Substrattemperatur von $620\text{--}650^\circ\text{C}$ verwendet sowie ein Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar.

6.3 Strukturelle Charakterisierung

Abbildung 6.3 zeigt die Ergebnisse der RBS-Analyse eines ca. 130 nm dicken, mittels PLD hergestellten Films auf $\text{NdGaO}_3(110)$. Die Simulation liefert ein Lu:Sc-Verhältnis von 1:0,97, der Film ist also im Rahmen der Meßgenauigkeit stöchiometrisch. Das geringe Channeling Minimum Yield von 2,5% ist ein Hinweis auf die gute Kristallinität des Films. Hierbei ist anzumerken, daß die Richtung des besten Channelings im Film etwa 1° von der im Substrat abweicht, ohne daß allerdings die Röntgenanalyse (s. u.) darauf hindeutet, daß der Film verkippt aufwächst. Um mittels RBS die Schichtdicke der LuScO_3 -Filme zu bestimmen, wurde die bekannte Dichte von DyScO_3 verwendet. Der hierbei entstandene Fehler liegt sicherlich unter 5%, wenn man den weiter unten berechneten Gitterparameter der pseudokubischen Einheitszelle des Perowskit-Polymorphs von LuScO_3 berücksichtigt. In Abbildung 6.4 ist ein XRD θ - 2θ -Scan einer 75 nm dicken, mittels PLD hergestellten LuScO_3 -Schicht dargestellt. Die zur Perowskitstruktur gehörige $hh0$ - oder $00l$ -Reflexserie ist klar erkennbar. Der Gitterparameter senkrecht zur Probenoberfläche beträgt unter Verwendung eines Nelson-Riley-Plots [99] $d_\perp = 3,967 \text{ \AA}$. Das Röntgendiffraktogramm zeigt keinerlei Anzeichen

für das Vorhandensein der kubischen $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ -Phase. Von dieser wären starke Reflexe bei $2\theta \approx 30,6^\circ$ (222), $2\theta \approx 35,5^\circ$ (400) oder $2\theta \approx 51,0^\circ$ (440) zu erwarten. Sogar ein (211)-orientierter Film würde Reflexe verursachen, die mindestens 1° von den beobachteten entfernt lägen. Die Rockingkurvenbreite (FWHM) des mit 220/004 indizierten Reflexes beträgt $\Delta\omega = 0,05^\circ$. Auch dies belegt die gute Kristallinität des Films.

Die mittels MBE auf $\text{NdGaO}_3(110)$ hergestellten Schichten zeigen ähnliche Eigenschaften, so hat z. B. der 60 nm dicke Film, dessen RHEED-Daten in Abbildung 6.2 gezeigt sind, einen Gitterparameter senkrecht zur Substratebene von $d_\perp = 3,961 \text{ \AA}$ und eine Rockingkurvenbreite des 220/004-Reflexes von $\Delta\omega = 0,08^\circ$, d. h. auch die mit MBE gewachsenen Schichten haben eine hohe Qualität. Auch die unter Verwendung der PLD auf $\text{DyScO}_3(110)$ deponierten Filme besitzen mit einem Gitterparameter $d_\perp = 3,878 \text{ \AA}$ und

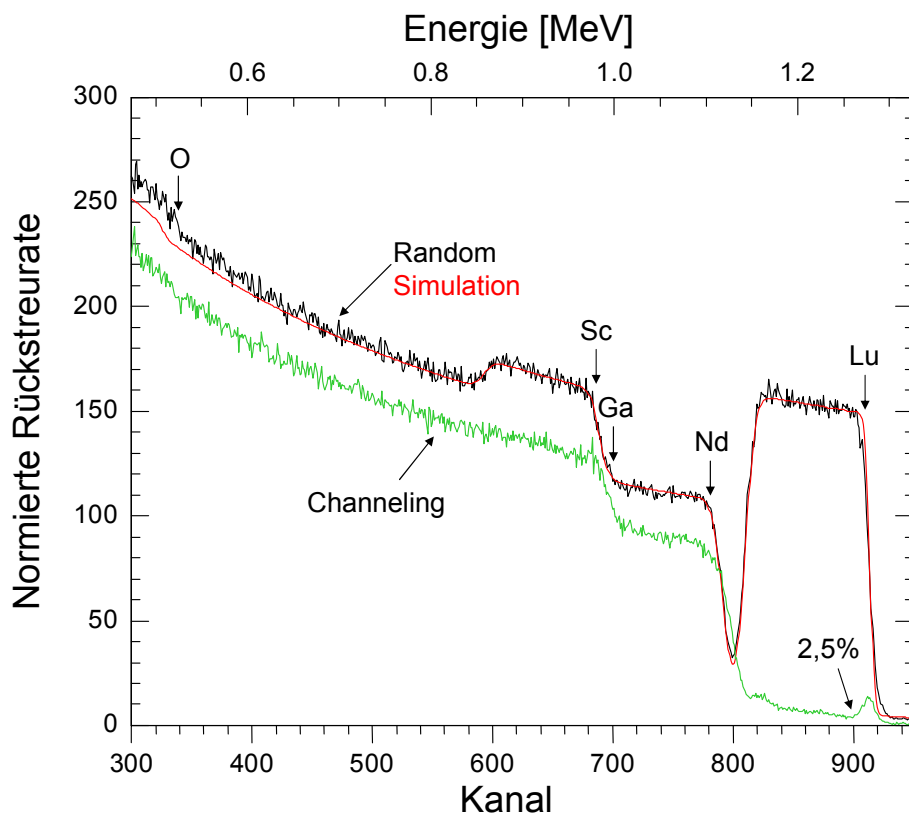


Abbildung 6.3: RBS-Random und Channeling-Spektrum von LuScO_3 auf $\text{NdGaO}_3(110)$, hergestellt mittels PLD bei 650°C . Die Simulation ergibt eine Schichtdicke von 130 nm und ein Lu:Sc-Verhältnis von 1:0,97. Die Messung erfolgte mit He^+ -Ionen einer Energie von 1,4 MeV bei einem Rückstreuwinkel von 170° .

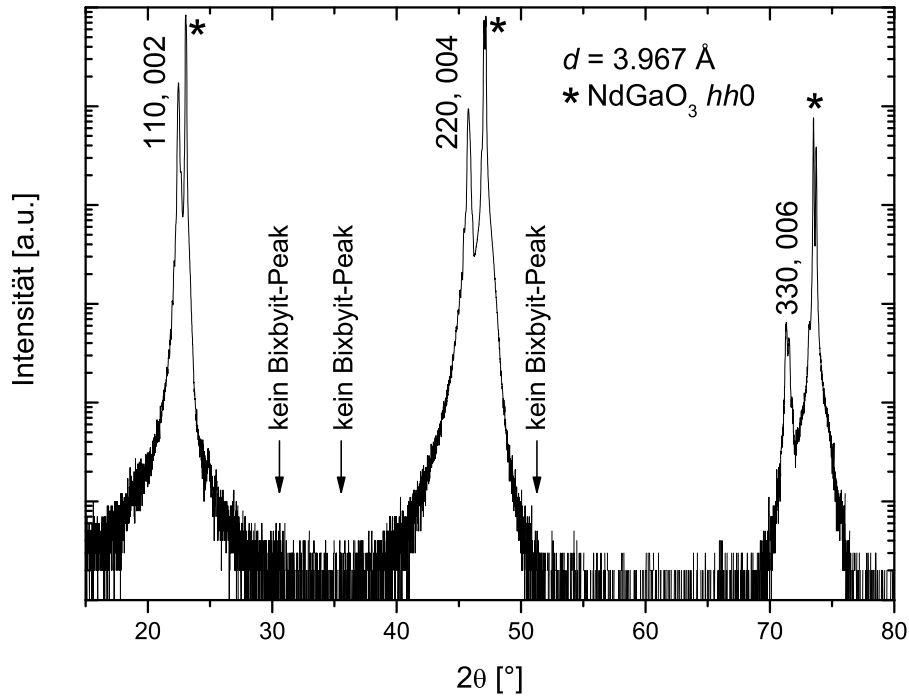


Abbildung 6.4: XRD θ - 2θ -Scan einer 75 nm dicken LuScO₃-Schicht auf NdGaO₃(110), hergestellt mittels PLD. Die Reflexe des Substrats sind mit * gekennzeichnet.

einer Rockingkurvenbreite $\Delta\omega = 0,05^\circ$ vergleichbare Eigenschaften.

Um die Gitterparameter der LuScO₃-Schichten in der Substratebene zu bestimmen, wurde das Reciprocal Space Mapping (Kapitel 4.2.5) verwendet. Abbildung 6.5 zeigt einen RSM-Plot eines 130 nm dicken, mittels PLD hergestellten LuScO₃-Films auf NdGaO₃(110), aufgenommen um den 332-Reflex des NdGaO₃-Substrates. Dies entspricht einem 103-Reflex in pseudokubischer Notation. Die Messung ergibt einen Gitterparameter senkrecht zur Oberfläche von $d_{\perp} = 3,94 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem mittels eines Nelson-Riley-Plots an den $hh0/00l$ -Reflexen ermittelten Gitterparameter überein. Der Gitterparameter in der Substratebene beträgt $d_{\parallel} = 3,86 \text{ \AA}$, was dem a_{pc} des NdGaO₃-Substrates entspricht. Der Film ist also vollständig verspannt. Aus diesen Werten ergibt sich für die orthorhombische Einheitszelle von LuScO₃ das Volumen

$$V = 4 \cdot d_{\perp} \cdot d_{\parallel}^2 = 234,8 \text{ \AA}^3. \quad (6.1)$$

Der pseudokubische Gitterabstand von LuScO₃ beträgt also

$$a_{\text{pc}} = \sqrt[3]{\frac{234,8 \text{ \AA}^3}{4}} = 3,89 \text{ \AA}. \quad (6.2)$$

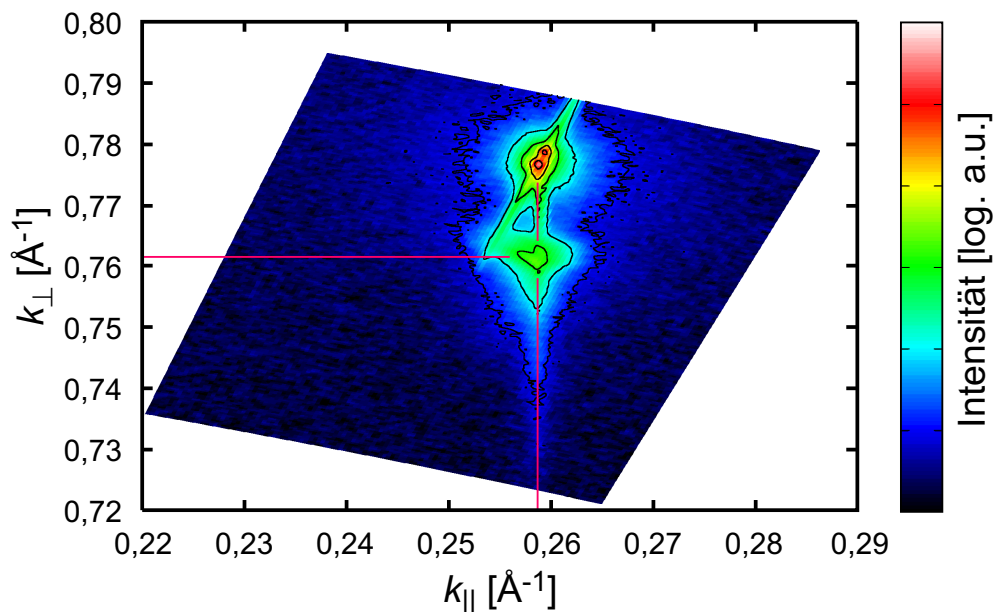


Abbildung 6.5: Reciprocal Space Map einer 130 nm dicken LuScO_3 -Schicht auf $\text{NdGaO}_3(110)$, hergestellt mittels PLD, aufgenommen um den 332-Reflex des NdGaO_3 -Substrates (dies entspricht 103 in pseudokubischer Notation). Die Winkelfehler der Scanachsen wurden mit Hilfe der bekannten Position des Substratreflexes korrigiert.

Diese Ergebnisse werden auch durch die Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt. Wie in Abbildung 6.6 zu sehen ist, übernimmt der LuScO_3 -Film an der Grenzfläche die kristallographische Ordnung des Substrates. Auch Beugungsaufnahmen bestätigen, daß die LuScO_3 -Filme die gleiche Struktur besitzen wie das NdGaO_3 -Substrat.

6.4 Kritische Schichtdicke

Unter der Annahme, daß die Perowskitstruktur von LuScO_3 ohne den Einfluß des Substrates nicht stabil ist, ist zu erwarten, daß eine kritische Schichtdicke existiert, bei deren Überschreiten das Schichtwachstum wieder in der Bixbyitstruktur der Lu_2O_3 - Sc_2O_3 -Lösung erfolgt, weil die zusätzliche Volumenenergie der epitaktisch stabilisierten Phase den Energiegewinn durch die Vermeidung einer strukturellen Grenzfläche übersteigt [106]. Um diese kritische Schichtdicke von LuScO_3 auf $\text{NdGaO}_3(110)$ zu bestimmen, wurde eine Serie von LuScO_3 -Filmen mit einer Schichtdicke von 65–780 nm hergestellt. Die Deposition erfolgte wieder mittels PLD bei einer Temperatur

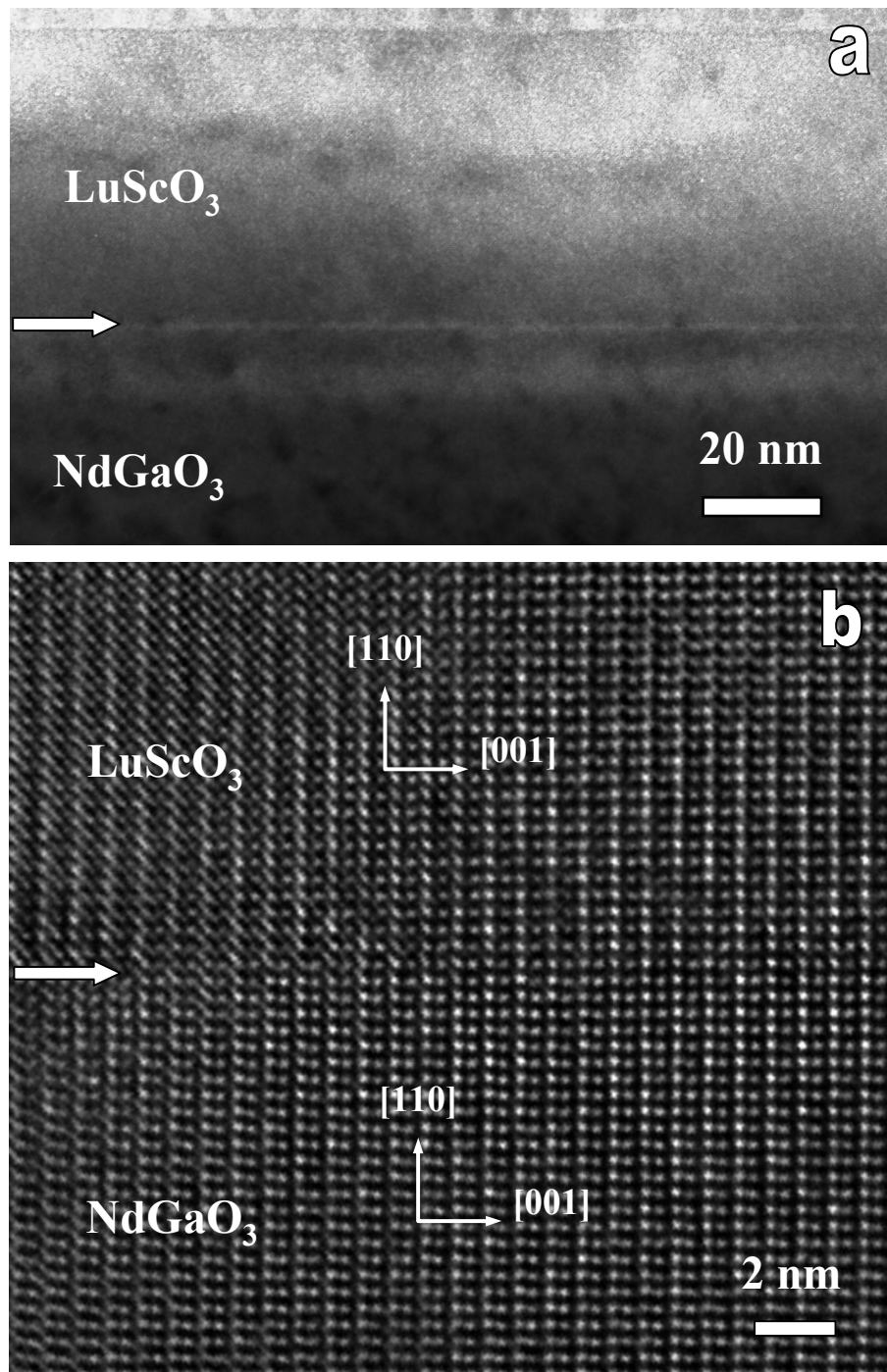


Abbildung 6.6: TEM einer mittels PLD hergestellten LuScO_3 -Schicht auf $\text{NdGaO}_3(110)$. a) Querschnitt bei niedriger Vergrößerung b) HR-TEM der Grenzfläche von Substrat und Schicht. Die Grenze zwischen NdGaO_3 und LuScO_3 ist durch Pfeile kenntlich gemacht.

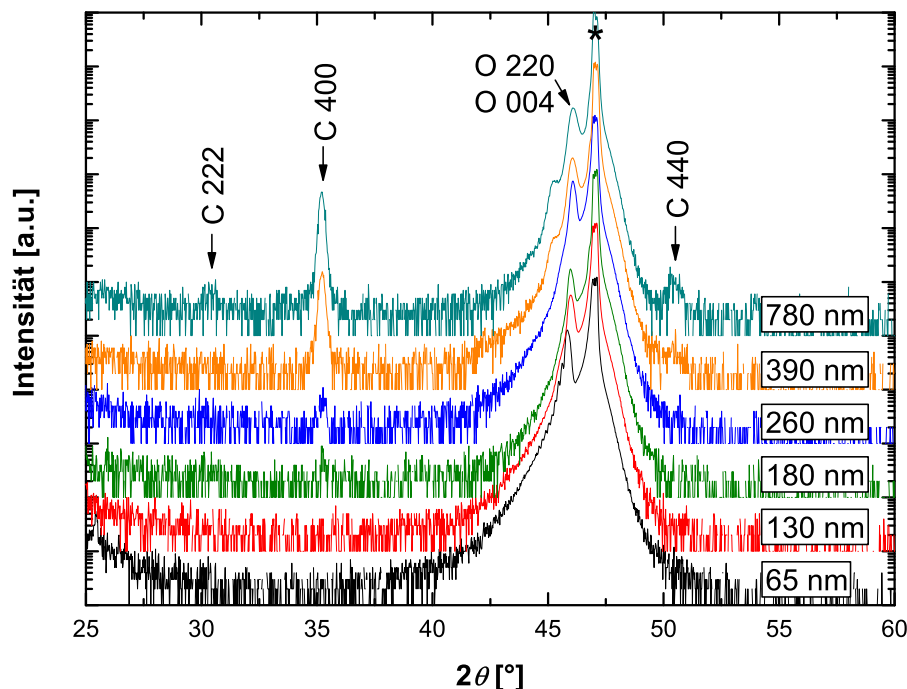


Abbildung 6.7: Serie von XRD θ - 2θ -Scans von LuScO_3 mit unterschiedlicher Schichtdicke auf $\text{NdGaO}_3(110)$, hergestellt mittels PLD. Die angegebenen Schichtdicken wurden per RBS bestimmt. Substratreflexe sind mit \star gekennzeichnet, die Reflexe der orthorhombischen Perowskitstruktur mit O, diejenigen der kubischen Bixbyitstruktur mit C.

von 650°C und einem Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar. In Abbildung 6.7 sind die XRD θ - 2θ -Scans dieser Proben dargestellt. Alle Schichten zeigen eine Peakserie dicht bei den Substratreflexen, die zur $hh0$ oder $00l$ -Serie der orthorhombischen Perowskitstruktur von LuScO_3 gehört. Die Schichten mit einer Dicke größer als etwa 200 nm zeigen einen Peak bei $2\theta = 35,2^\circ$, der zum 400-Reflex der Bixbyit-Struktur von $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ gehört. Zwischen 260 nm und 390 nm wächst die Intensität dieses Peaks deutlich schneller als die Schichtdicke. Dies deutet darauf hin, daß der Film oberhalb von 260 nm vorwiegend in der Bixbyitstruktur wächst. Die Kristallqualität der Schichten nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Die Rockingkurvenbreite des 220/004-Reflexes liegt bei einer Schichtdicke von 65 nm bei $\Delta\omega = 0,05^\circ$, nimmt auf $\Delta\omega = 0,3^\circ$ für den 180 nm dicken Film zu und wächst schließlich auf $\Delta\omega = 0,5^\circ$ bei 780 nm. Gleichzeitig sinkt der Gitterparameter senkrecht zur Substratebene in dieser Schichtserie von $d_\perp = 3,96 \text{ \AA}$ bei 65 nm über $d_\perp = 3,95 \text{ \AA}$ bei 180 nm auf $d_\perp = 3,94 \text{ \AA}$ bei 780 nm. Diese beiden Beob-

achtungen deuten auf eine zunehmende Relaxation des LuScO_3 -Filmes bei höheren Schichtdicken hin.

6.5 Elektrische Eigenschaften

Die Messung der elektrischen Eigenschaften erforderte die Deposition der LuScO_3 -Filme auf einer leitfähigen Elektrode, die gleichzeitig auch die epitaktische Stabilisierung der Perowskitstruktur sicherstellen muß. Hierfür bietet sich z. B. SrRuO_3 an, wie es auch bei der Charakterisierung der anderen Scandate Verwendung fand. Allerdings konnte SrRuO_3 nicht erfolgreich in der MBE eingesetzt werden, da es bei der verwendeten Temperatur und dem geringen Sauerstoffdruck nicht stabil ist [108]. Daher wurde $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO) als Bottomelektrode verwendet, welches ebenfalls eine hinreichende Leitfähigkeit besitzt. Die LSMO-Elektroden wurden sowohl mittels MBE als auch mittels PLD auf $\text{SrTiO}_3(100)$ hergestellt. Um ein Wachstum der Perowskitstruktur von LuScO_3 zu erreichen, war es erforderlich, zunächst eine etwa 6 Atomlagen (12 Å) dicke Pufferschicht aus LaScO_3 aufzuwachsen. Abbildung 6.8 zeigt das RHEED-Beugungsbild einer auf diese Weise bei 600°C und $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellten, ca. 195 Å dicken LuScO_3 -Schicht auf $\text{LaScO}_3/\text{LSMO}/\text{SrTiO}_3(100)$. Das Muster ist vergleichbar mit dem einer auf NdGaO_3 hergestellten Probe (Abbildung 6.2). Allerdings stellte sich heraus, daß auch LSMO unter den Herstellungsbedingungen für LuScO_3 in der MBE nicht stabil ist: Die normalerweise

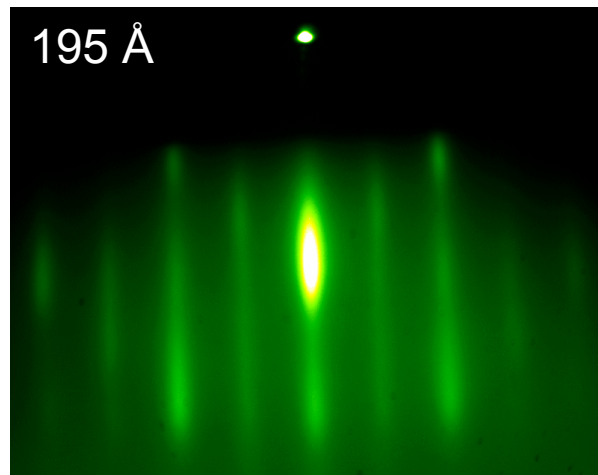


Abbildung 6.8: RHEED-Beugungsbild eines 19,5 nm dicken LuScO_3 -Films auf $\text{LaScO}_3/\text{LSMO}/\text{SrTiO}_3(100)$, Elektronenstrahl mit 10 keV parallel zu (001) des Substrates.

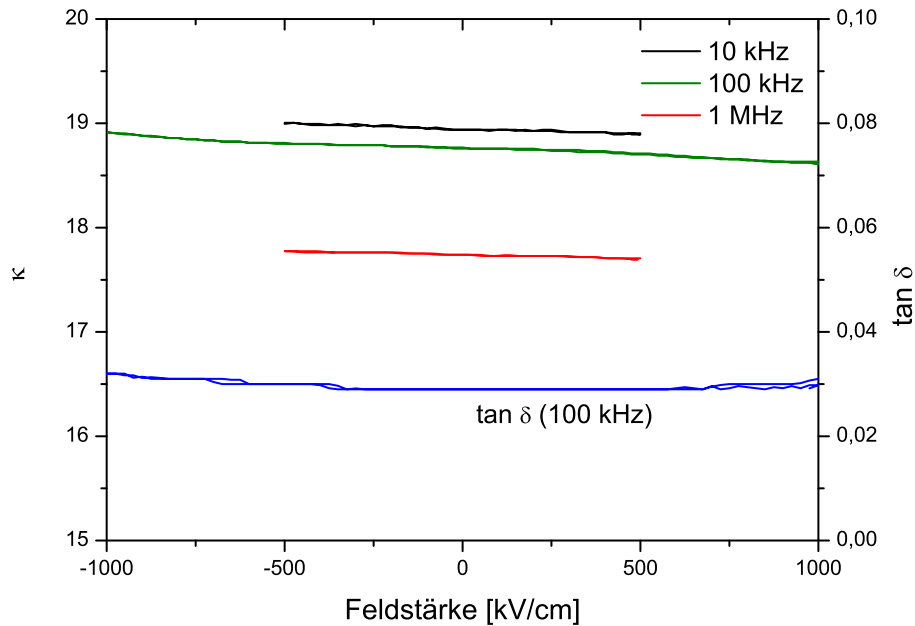


Abbildung 6.9: a) Dielektrizitätskonstante und Verluste einer 19,5 nm dicken LuScO_3 -Schicht auf $\text{LaScO}_3/\text{LSMO}/\text{SrTiO}_3(100)$, gemessen bei einer Padgröße von $0,02 \text{ mm}^2$.

metallisch dunklen bis schwarzen LSMO-Filme waren nach der Deposition von LuScO_3 transparent und kaum noch leitfähig. Da die verwendete Substrattemperatur und der Sauerstoffdruck für die Stabilität von LSMO unkritisch sein sollten (wurden die LSMO-Filme doch selbst unter ähnlichen Bedingungen hergestellt), ist die Ursache mit großer Wahrscheinlichkeit die Aufheizung des stark absorbierenden LSMO-Films durch die Wärmestrahlung der ca. 1200°C bzw. 1400°C heißen Effusionszellen für Scandium und Lutetium.

Um die Leitfähigkeit der LSMO-Schicht wieder herzustellen, wurden die Proben für 2 h bei 700°C in 1 bar O_2 getempert. Eine anschließende Röntgenbeugungsuntersuchung zeigte allerdings im θ - 2θ -Scan nur Reflexe, die dem Substrat oder der LSMO-Schicht zugeordnet werden konnten. Weder die Perowskit- noch die Bixbyitstruktur von LuScO_3 bzw. $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ konnte belegt werden, die Struktur der Filme nach dem Tempern ist also unklar. Abbildung 6.9 zeigt die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung einer 195 \AA dicken LuScO_3 -Schicht auf $\text{LaScO}_3/\text{LSMO}/\text{SrTiO}_3(100)$. Die Dielektrizitätskonstante κ des Films liegt zwischen 18 und 20, die Verluste $\tan \delta$ betragen bei 100 kHz etwa 3%. Hierbei wurde die sehr dünne LaScO_3 -Pufferschicht vernachlässigt, was aber keinen nennenswerten Fehler hinzufügt, da LaScO_3 selber ein ähnliches κ aufweist (Kapitel 5.4.1). Der

Leckstrom ist verhältnismäßig hoch, ca. $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei $1 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$, was der undefinierten Schichtstruktur zugeschrieben werden kann.

6.6 Zusammenfassung

Das Wachstum von LuScO₃ in der metastabilen Perowskitstruktur konnte erfolgreich gezeigt werden. Die Filme weisen eine orthorhombisch verzerrte Perowskitstruktur auf, welche durch die Verwendung eines geeigneten Substrates epitaktisch stabilisiert ist. Die kritische Schichtdicke für die Stabilisierung beträgt im Falle von NdGaO₃(110) als Substratmaterial etwa 200 nm. LuScO₃-Filme einer hohen Qualität konnten unter Verwendung der MBE und PLD epitaktisch auf NdGaO₃(110) und DyScO₃(110) hergestellt werden. Eine offene Frage bleibt, weshalb die Perowskitstruktur auf SrTiO₃(100)-Substraten weniger stabil ist, obwohl der ermittelte pseudokubische Gitterparameter von LuScO₃ mit $3,89 \text{ \AA}$ viel näher beim Gitterparameter von SrTiO₃ liegt als bei dem von NdGaO₃ ($3,865 \text{ \AA}$) oder DyScO₃ ($3,952 \text{ \AA}$). Die ersten Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung deuten darauf hin, daß LuScO₃ ein ähnliches Verhalten zeigt wie die übrigen bereits charakterisierten Scandate.

Kapitel 7

Scandat/Titanat-Vielschichtsysteme

7.1 Motivation

Wie in Kapitel 5 dargestellt, zeigen die Seltenerd-Scandate strukturelle und physikalische Eigenschaften, die für die Verwendung als Gatedielektrikum in der Halbleitertechnik sehr vielversprechend sind. Allerdings wären Schichten mit einer höheren Dielektrizitätskonstante κ von bis zu 40 insbesondere für Anwendungen, die einen geringen Ruhestromverbrauch erfordern, wünschenswert. Noch höhere κ benötigt man für die Dielektrika der Speicherkondensatoren in DRAMs [8]. Allerdings sind Materialien wie SrTiO_3 oder BaTiO_3 , die ein höheres κ besitzen, nur eingeschränkt als Gatedielektrikum verwendbar. Im Falle von SrTiO_3 steht ebenso wie bei BaTiO_3 z. B. der geringe Leitungsbandoffset ($<0,1$ eV, [109–111]) einer Anwendung im Wege. Zusätzlich ist kristallines BaTiO_3 bei Raumtemperatur ferroelektrisch. Andererseits ist bekannt, daß Verspannung (*strain*) die dielektrischen Eigenschaften dünner Schichten verändern kann (*strain engineering*). Um zu untersuchen, ob sich die günstigen Eigenschaften der Seltenerd-Scandate mit denen der genannten Titanate vereinen lassen, wurden Vielschichtsysteme (Übergitter) aus $\text{GdScO}_3/\text{BaTiO}_3$ und $\text{DyScO}_3/\text{SrTiO}_3$ untersucht. Gleichzeitig bieten diese Proben die Möglichkeit, die bevorzugten Orientierungsbeziehungen beim epitaktischen Wachstum von Scandaten und Titanaten zu untersuchen.

7.2 $\text{GdScO}_3/\text{BaTiO}_3$ -Multilagen

Mittels PLD wurden Vielschichtsysteme mit einer Gesamtdicke von etwa 100 nm hergestellt. Hierbei wurde einerseits das Schichtdickenverhältnis von GdScO_3 zu BaTiO_3 variiert, andererseits die Zahl der deponierten Doppel-

lagen (und damit die Dicke einer einzelnen Doppellage aus BaTiO₃ und GdScO₃). Die Deposition erfolgte bei einer Substrattemperatur von etwa 660 °C und einem Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar.

7.2.1 Strukturelle Charakterisierung

Abbildung 7.1 zeigt die Ergebnisse der RBS-Charakterisierung einer 120 nm dicken Schicht aus 20 Doppellagen BaTiO₃/GdScO₃ auf 100 nm SrRuO₃ auf SrTiO₃(100). Das Verhältnis von BaTiO₃ zu GdScO₃ ergibt sich aus der Simulation zu 7:3. Dabei ist jede Doppellage etwa 60 Å dick. Sie besteht aus 18 Å GdScO₃ und 42 Å BaTiO₃. Die Stöchiometrie der Schichten ist im Rahmen der Meßgenauigkeit von RBS perfekt. Das RBS-Channeling weist mit $\chi_{\min} = 7\%$ auf eine gute Kristallinität der Schichten hin. Dies wird von der Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt. In Abbildung 7.2 ist ein TEM-Querschnitt der Probe sowie ein HR-TEM-Ausschnitt dargestellt. Schraubenversetzungen, die sich vom SrRuO₃ in den Vielschichtstapel fortsetzen, sind als dunkler Kontrast erkennbar. An der Grenzfläche von Substrat und SrRuO₃ sind auch Stufenversetzungen zu beobachten. Dies ist ein Anzeichen dafür, daß die SrRuO₃-Schicht zumindest teilweise relaxiert ist. Das SAED-Beugungsbild in Abbildung 7.3a belegt, daß es ähnlich wie bei den Scandaten auf SrTiO₃ in Kapitel 5.1.1 auch bei den GdScO₃/BaTiO₃-Multilagen zwei verschiedene Orientierungsvarianten gibt. Die hellen, in einem quadratischen Muster angeordneten Beugungsreflexe gehören zu BaTiO₃ in Richtung der [100]-Zonenachse sowie zu GdScO₃ in Richtung der [110]- und [001]-Zonenachsen. Diese hellen Reflexe besitzen kleine Satellitenreflexe, die durch die Übergitterstruktur hervorgerufen werden. Ihr Abstand ergibt einen Gitterparameter von 5,6 nm, was gut mit der nach RBS erwarteten Dicke einer Doppellage von 6 nm übereinstimmt. Zusätzlich sind zwischen den hellen Reflexen schwächere sichtbar, die von der (größeren) orthorhombischen Einheitszelle des GdScO₃ hervorgerufen werden. Abbildung 7.3b zeigt schematisch die Zugehörigkeit der Reflexe zu den Orientierungsvarianten von GdScO₃. Abbildung 7.4 zeigt die sich ergebenden Orientierungsbeziehungen. Stets liegt die lange [001]-Achse von GdScO₃ sowie die [110]-Achse in der Ebene, mit zwei gegeneinander um 90° gedrehten Varianten.

Um diese Varianten in HR-TEM-Aufnahmen sichtbar zu machen, wurde eine rechnerische Aberrationskorrektur anhand der rekonstruierten Austrittswellenfunktion der Elektronen durchgeführt [112]. Abbildung 7.5 zeigt die Struktur, die daraus simulierte sowie die tatsächliche Phasenkontrast-Abbildung der Schicht in zwei Bereichen mit unterschiedlicher GdScO₃-Orientierung. Bei einer Blickrichtung entlang der [001]-Achse auf das GdScO₃ wie in Abbildung 7.5a liegen die Gd-Atome entlang der [110]-

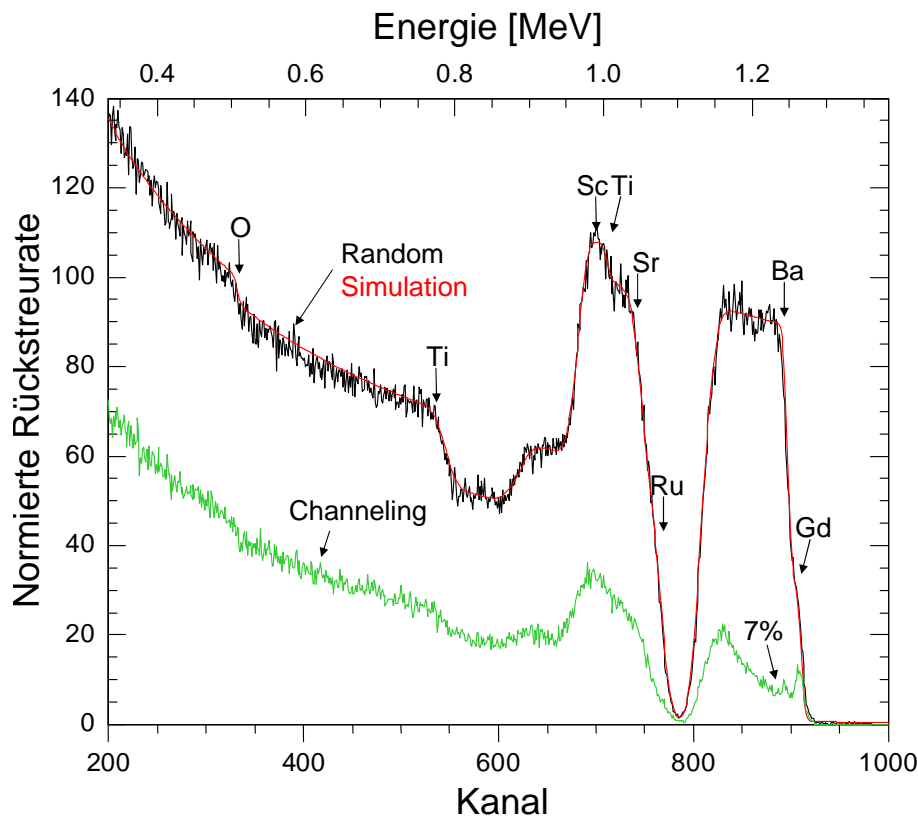


Abbildung 7.1: RBS-Random und Channeling-Spektrum von 20 Doppellagen $\text{GdScO}_3/\text{BaTiO}_3$ (insgesamt 120 nm) auf 100 nm SrRuO_3 auf $\text{SrTiO}_3(100)$, hergestellt mittels PLD bei 660°C . Die Simulation ergibt ein $\text{BaTiO}_3:\text{GdScO}_3$ -Verhältnis von 7:3. Die Messung erfolgte mit He^+ -Ionen einer Energie von 1,4 MeV bei einem Rückstreuwinkel von 170° .

Richtung auf einer geraden Linie. Hier ist der Kontrast der Sauerstoffsäulen zwischen den Gd-Positionen stärker, da in Blickrichtung die O-Atome exakt übereinander liegen. Schaut man jedoch wie in 7.5b gezeigt entlang der $[110]$ -Achse, so liegen die Gd-Atome auf einer Zickzacklinie in Richtung der $[001]$ -Achse. Gleichzeitig ist der Kontrast der Sauerstoffsäulen, die zwischen den Gd-Positionen liegen, vermindert, da die Sauerstoffatome in der Blickrichtung auf einer Zickzacklinie liegen. Zu den beiden genannten Orientierungsvarianten gibt es jeweils noch das um 180° gedrehte Analogon.

Aus den hochauflösenden TEM-Aufnahmen lässt sich auch die lokale Abweichung der Gitterkonstante in-plane und out-of-plane vom mittleren Wert in den Multilagen bestimmen. Dies ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Teilabbildung 7.6b zeigt die Variation des Gitterparameters senkrecht zur

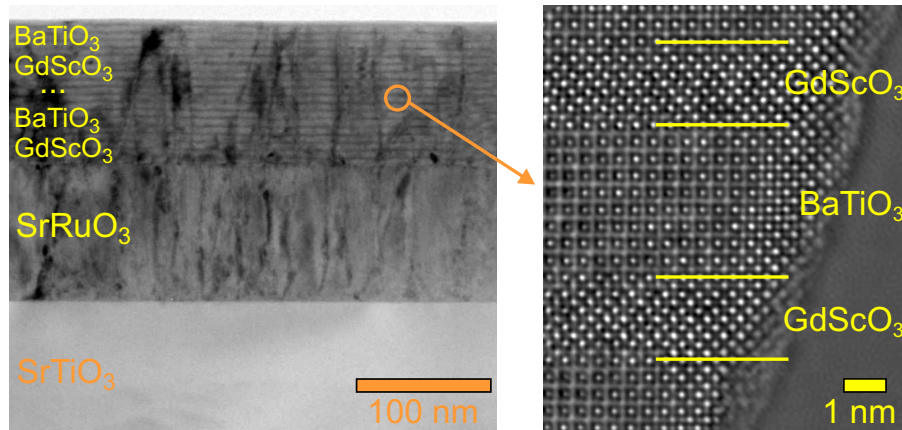


Abbildung 7.2: TEM-Übersichtsaufnahme und Phasenkontrast-Ausschnittsvergrößerung der Probe, deren RBS-Spektren in Abbildung 7.1 dargestellt sind.

Probenoberfläche, 7.6c die Variation des in der Schichtebene liegenden Gitterparameters. 7.6d zeigt die Änderung der beiden Gitterparameter in Abhängigkeit von der Tiefe (die Kurven entsprechen der gemittelten Helligkeit entlang der in 7.6b und 7.6c eingezeichneten farbigen Rechtecke). Der Gitterparameter senkrecht zur Probenoberfläche variiert mit dem Material und ist in den BaTiO_3 -Lagen etwa 1,5% größer als in den GdScO_3 -Lagen. Parallel zur Oberfläche ist innerhalb der Meßgenauigkeit kein Zusammenhang zwischen Lagenmaterial und Gitterparameter zu erkennen, denn die Lagen wachsen ohne Relaxation aufeinander auf.

7.2.2 Elektrische Eigenschaften

Abbildung 7.7 zeigt die $C(V)$ -Kennlinie der Probe, deren RBS-Daten in Abbildung 7.1 dargestellt sind. Die Schichtstruktur hat eine effektive Dielektrizitätskonstante von $\kappa \approx 60$, die mit der angelegten Feldstärke abnimmt, etwa um 30% bei einer Feldstärke von $2,5 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Kurve zeigt keine Hysterese und damit kein Anzeichen für Ferroelektrizität, die vom BaTiO_3 herrühren könnte. Die Verluste ($\tan \delta$) sind mit 10–15% verhältnismäßig hoch.

Ein einfaches Modell einer Reihenschaltung von Kondensatoren mit GdScO_3 und BaTiO_3 als Dielektrikum beschreibt die Eigenschaften der Vielschichtproben nicht hinreichend, wie Abbildung 7.8 zu entnehmen ist. Hier ist die Dielektrizitätskonstante verschiedener Proben dargestellt, die jeweils aus 20 Doppellagen mit einer Gesamtschichtdicke von etwa 100 nm bestehen, aber bei denen das Schichtdickenverhältnis von GdScO_3 zu BaTiO_3 variiert

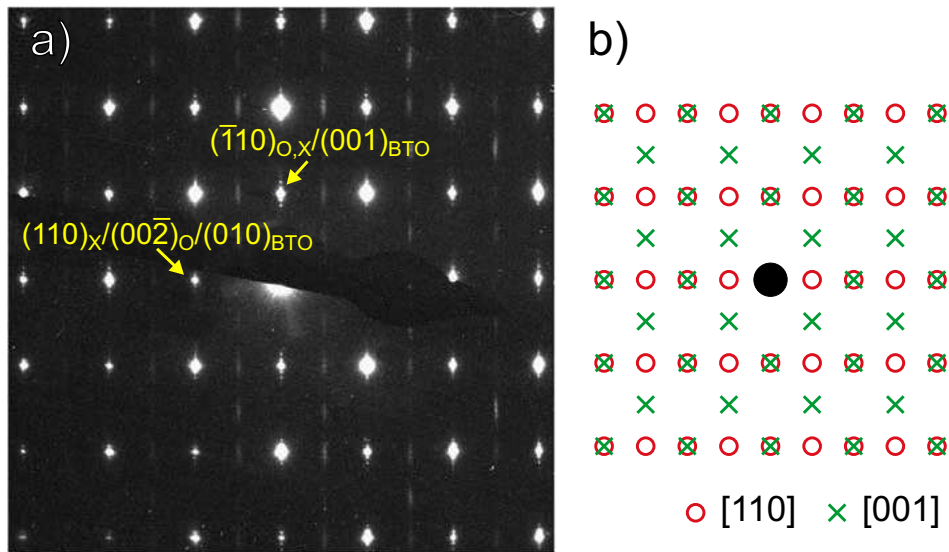


Abbildung 7.3: a) SAED-Beugungsbild der GdScO₃/BaTiO₃-Doppellagen. Es sind Beugungsreflexe von GdScO₃ entlang der [110]-Zonenachse (\circ) und entlang der [001]-Zonenachse (\times) zu erkennen. b) Schematische Darstellung der erwarteten Beugungsreflexe von GdScO₃ entlang der [110]-Zonenachse (\circ) und entlang der [001]-Zonenachse (\times).

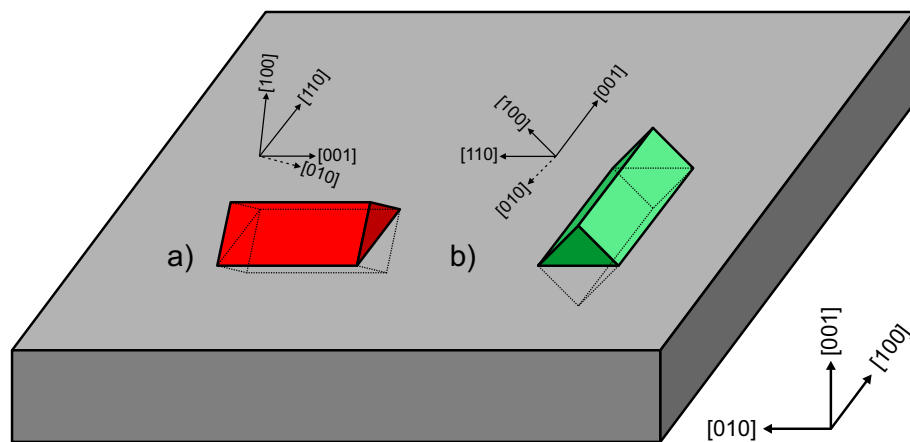


Abbildung 7.4: Orientierung der Scandat-Einheitszelle in Relation zur Einheitszelle der BaTiO₃-Schichten bzw. des SrTiO₃-Substrates. a) entspricht der in Abbildung 7.3 mit \circ gekennzeichneten Orientierung, b) der dort mit \times gekennzeichneten Orientierung.

wurde. Unter Annahme von einem gleichbleibenden κ für GdScO_3 und für BaTiO_3 ergibt sich keine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten. Der Vergleich deutet auf eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante der Scandatlagen bei einem abnehmenden Scandatanteil und damit auf einen zunehmenden Einfluß durch das BaTiO_3 hin. Das ist eventuell ein durch die Verspannung der Schichten hervorgerufener Effekt. Dies wird auch durch die in Abbildung 7.9 dargestellte Abhängigkeit des effektiven κ in Abhängigkeit von der Zahl der Doppellagen (bei ansonst unverändertem $\text{GdScO}_3/\text{BaTiO}_3$ -Verhältnis und gleicher Gesamtdicke) unterstrichen.

7.3 $\text{GdScO}_3/\text{BaTiO}_3$ -Multilagen auf Silizium

Um die Eigenschaften amorpher Multilagen auf Siliziumsubstraten zu charakterisieren, wurden verschiedene Proben mit einer Dicke von 26 nm bis 100 nm auf p -dotiertem Silizium mit einer etwa 1 nm dicken, naßchemisch abgeschiedenen SiO_2 -Schicht bei einer Temperatur von etwa 500°C mittels PLD hergestellt. Abbildung 7.10 zeigt das RBS-Spektrum einer solchen Probe. Die Simulation ergibt eine Schichtdicke von 100 nm bei einem

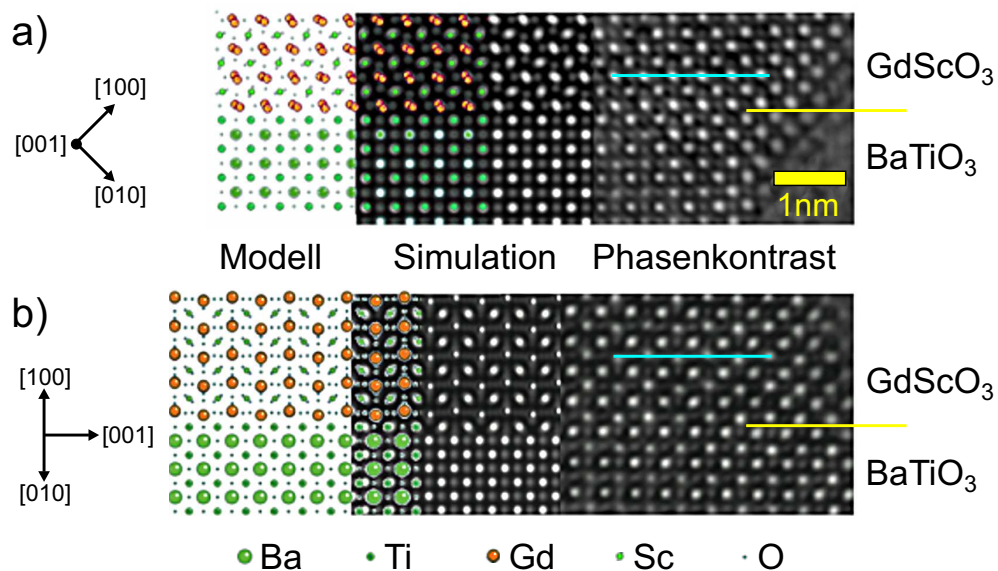


Abbildung 7.5: Phasenkontrastabbildung einer GdScO_3 -Lage zwischen zwei BaTiO_3 -Lagen. a) Domäne mit $[001]$ -Zonenachse in Blickrichtung b) Domäne mit $[110]$ -Zonenachse in Blickrichtung.

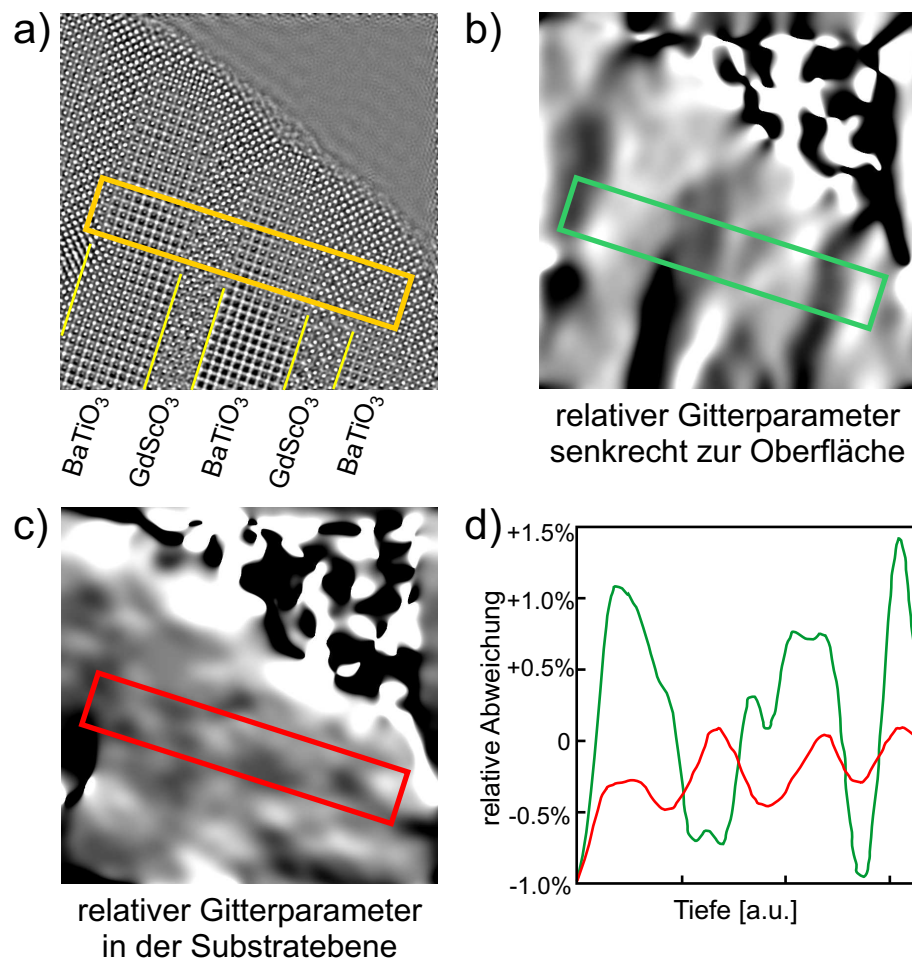


Abbildung 7.6: Änderung der Gitterparameter innerhalb eines BaTiO₃/GdScO₃-Vielschichtsystems. a) HR-TEM des betrachteten Probenbereichs, b) lokale relative Abweichung vom mittleren Gitterparameter senkrecht zur Oberfläche (gewonnen aus der Fouriertransformation der HR-TEM-Aufnahme), c) lokale relative Abweichung vom mittleren Gitterparameter parallel zur Oberfläche, d) Verlauf der beiden Gitterparameter entlang der farblich markierten Bereiche (siehe Text).

BaTiO₃:GdScO₃-Verhältnis von 7:3. Um die verschiedenen Schichtdicken zu erzielen, wurden 5, 10, 15 und 20 Doppellagen deponiert. Vor der elektrischen Charakterisierung wurden die Proben bei 400 °C für 10 Minuten in Formiergas (10 % H₂/90 % N₂) getempert. Als Topkontaktmaterial wurde Gold verwendet. Aus den in Abbildung 7.11 gezeigten EOT-Plots (siehe Kapitel 2.2.4) ergibt sich für das BaTiO₃/GdScO₃-System eine effektive Di-

elektrizitätskonstante von $\kappa = 38 \pm 3$ bei 1 kHz bis $\kappa = 35 \pm 1$ bei 1 MHz. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der der epitaktischen Systeme. Der Unterschied im Achsenabschnitt zwischen 1 kHz und 1 MHz entsteht höchstwahrscheinlich aufgrund des Kontaktwiderstandes der Proben. Dieser führt im Zusammenhang mit dem verwendeten Meßverfahren zu einem geringfügig geringeren Kapazitätswert bei höheren Meßfrequenzen.

Auch die BaTiO₃/GdScO₃-Multilagen wurden mittels IPE (Kapitel 4.6) untersucht. Die ersten Ergebnisse weisen darauf hin, daß Bandlücke und Bandoffsets der GdScO₃- und BaTiO₃-Lagen den an einzelnen Schichten gemessenen Werten entsprechen (GdScO₃: $E_g \approx 5,6$ eV, BaTiO₃: $E_g \approx 3,4$ eV).

7.4 DyScO₃/SrTiO₃-Multilagen

Die strukturelle Charakterisierung von Vielschichtsystemen aus DyScO₃ und SrTiO₃ ergab ganz ähnliche Eigenschaften wie die der GdScO₃/BaTiO₃-Multilagen. Abbildung 7.12 zeigt den Querschnitt einer DyScO₃/SrTiO₃-Multilage auf einem DyScO₃(110)-Substrat, aufgenommen mittels STEM-HAADF (*scanning transmission electron microscopy – high angle annular dark field*). Durch den hohen Elementkontrast sind die hell erscheinenden DyScO₃-Lagen gut von den SrTiO₃-Lagen zu unterscheiden. Weitere Untersuchungen zeigen, daß auch für dieses System die gleichen Orientierungsbeziehungen vorliegen wie bei den GdScO₃/BaTiO₃-Vielschichtsystemen. Die

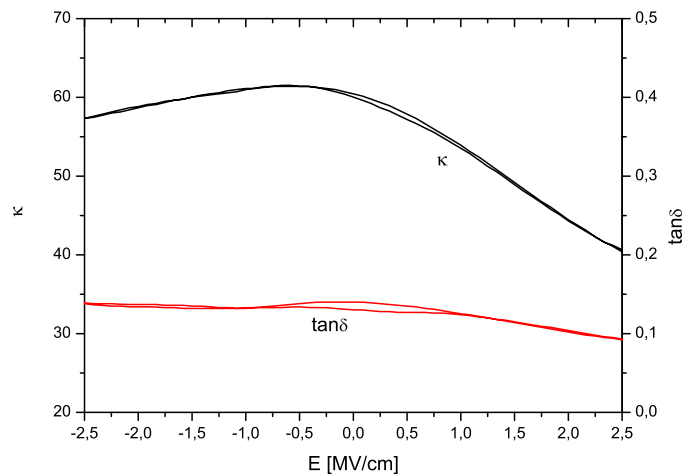


Abbildung 7.7: Dielektrizitätskonstante und Verluste der 120 nm dicken GdScO₃/BaTiO₃-Multilage, deren RBS-Spektren in Abbildung 7.1 dargestellt sind, gemessen bei einer Padgröße von 0,1 mm².

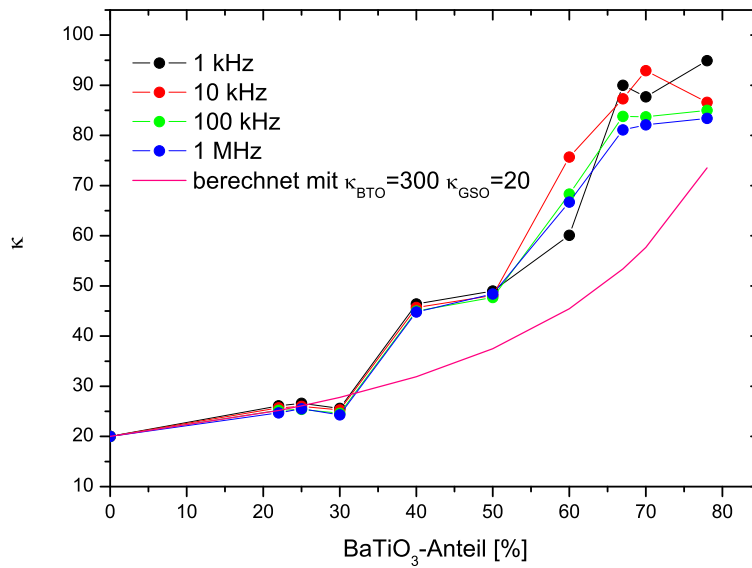


Abbildung 7.8: Dielektrizitätskonstante verschiedener Multilagen mit unterschiedlichem BaTiO₃-Anteil, bestehend aus jeweils 20 Doppellagen und mit einer Gesamtschichtdicke von etwa 100 nm. Die gezeigte Simulation einer Reihenschaltung zweier Kondensatoren ergibt bei keinem für BaTiO₃ angenommenen κ eine gute Übereinstimmung.

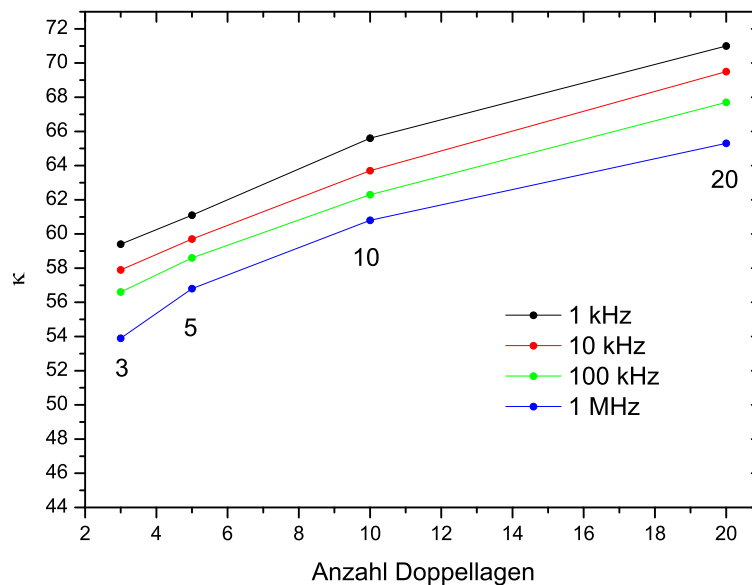


Abbildung 7.9: Dielektrizitätskonstante verschiedener Multilagen mit gleichbleibendem BaTiO₃-Anteil, bestehend aus jeweils 3–20 Doppellagen mit einer Gesamtschichtdicke von etwa 100 nm.

lange $[001]$ -Achse von DyScO_3 liegt ebenso wie die $[110]$ -Zonenachse stets in der Substratebene, mit zwei um 90° gegeneinander gedrehten Variationen. Abbildung 7.13 zeigt eine Domänengrenze zwischen diesen beiden Orientierungen. Der nach Tabelle 2.1 an der Domänenwand zu erwartende Winkel von knapp 3° ist nicht zu erkennen, die einzelnen Domänen stehen also unter einer geringfügigen Scherspannung. Proben, die bei 520°C auf Silizium hergestellt wurden, zeigen hohe Leckströme und ein polykristallines Wachstum, welches dem Anschein nach von den SrTiO_3 -Lagen ausgeht. Die unterste DyScO_3 -Lage ist noch amorph, aber die darauffolgende SrTiO_3 -Schicht weist bereits eine kristalline Struktur auf. Hierauf wachsen dann die folgenden Scandatschichten ebenfalls orientiert auf.

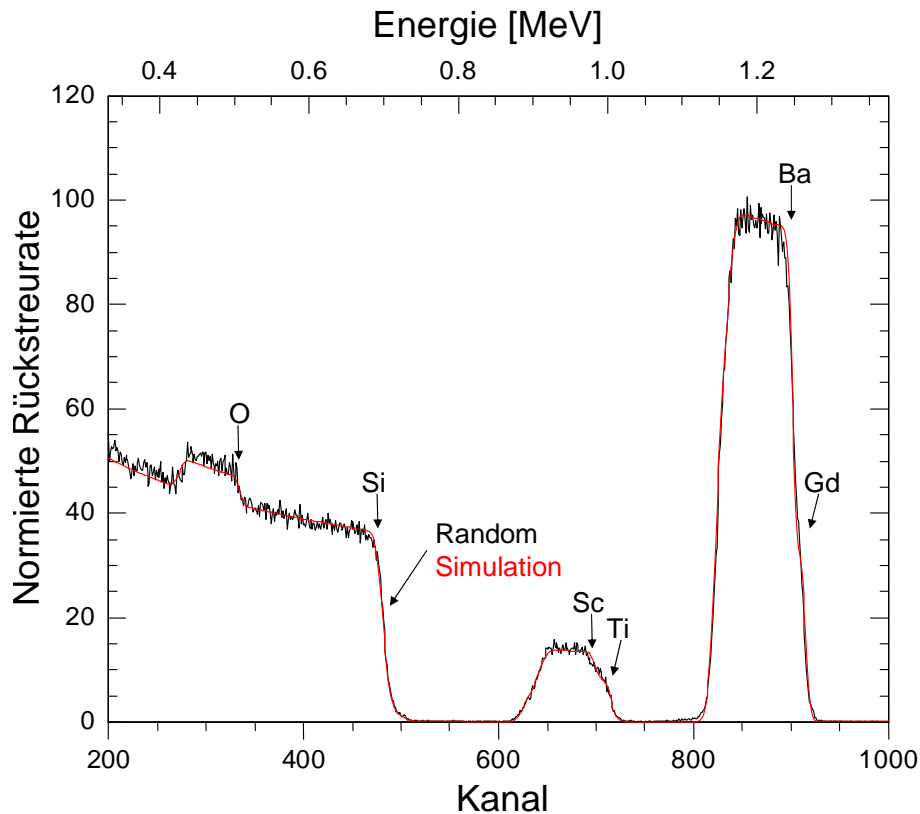


Abbildung 7.10: RBS-Random Spektrum von 20 Doppellagen $\text{GdScO}_3/\text{BaTiO}_3$ (insgesamt 98 nm) auf Silizium, hergestellt mittels PLD bei 500°C . Die Simulation ergibt ein $\text{BaTiO}_3:\text{GdScO}_3$ -Verhältnis von 7:3 und keine meßbare Diffusion in das Silizium. Die Messung erfolgte mit He^+ -Ionen einer Energie von $1,4\text{ MeV}$ bei einem Rückstreuungswinkel von 170° .

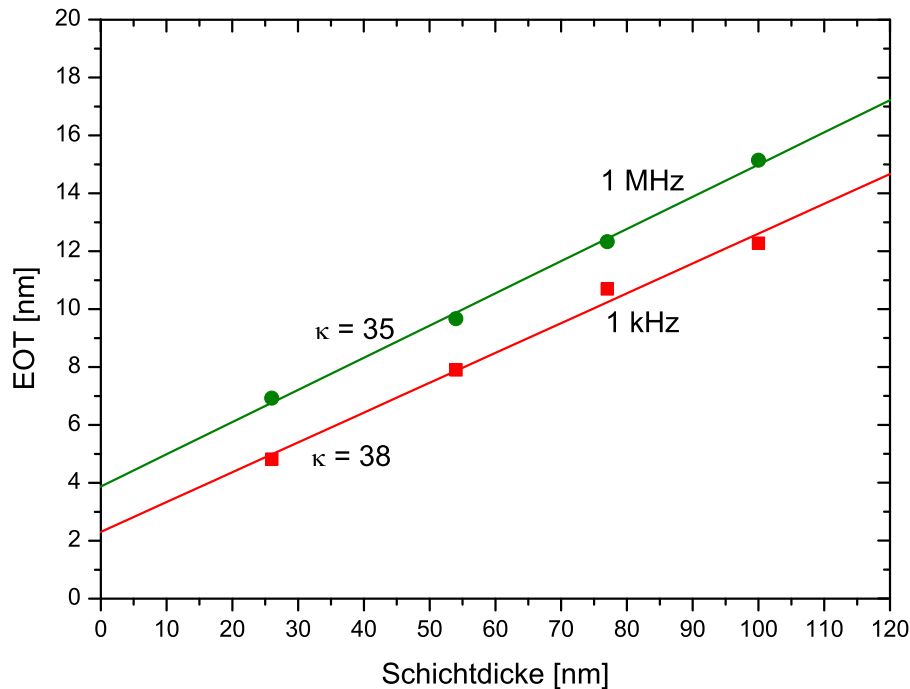


Abbildung 7.11: EOT-Plots verschiedener $\text{GdScO}_3/\text{BaTiO}_3$ -Multilagen mit 5–20 Doppellagen und einem $\text{BaTiO}_3:\text{GdScO}_3$ -Verhältnis von 7:3 bei einer Frequenz von 1 kHz und 1 MHz.

7.5 Zusammenfassung

Epitaktische Scandat-Titanat-Übergitterstrukturen konnten hergestellt und ihre strukturellen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert werden. Ebenso wie bei einzelnen Scandatschichten auf SrTiO_3 liegen in der bevorzugten Orientierung die [001]- und die [110]-Zonenachsen in der Schichtebene. Die effektive Dielektrizitätskonstante der Multilagen ist über das Scandat/Titanat-Verhältnis in einem weiten Bereich einstellbar. In amorphen Schichten ist allerdings eine deutlich geringere Erhöhung von κ gegenüber einer einfachen Scandatschicht zu beobachten. Da gleichzeitig die Bandlücke in den Einzellagen gegenüber dem Wert für einzelne Schichten unverändert bleibt und damit die isolierenden Eigenschaften im wesentlichen von den Scandatlagen bestimmt werden, scheint zumindest die Verwendung amorpher Scandat-/Titanat-Multilagen als Gate-Dielektrikum wenig attraktiv. In anderen Anwendungsbereichen (z. B. Dielektrika von Speicherkondensatoren, einstellbare Kapazitäten in Oszillatoren) bieten sich jedoch Einsatzmöglichkeiten.

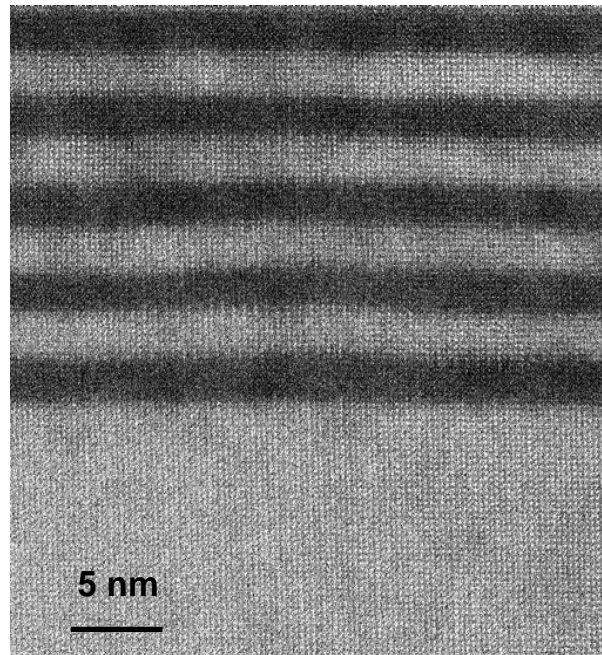


Abbildung 7.12: STEM-HAADF-Aufnahme einer $\text{DyScO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Multilage auf $\text{DyScO}_3(110)$. DyScO_3 erscheint hell, SrTiO_3 dunkel.

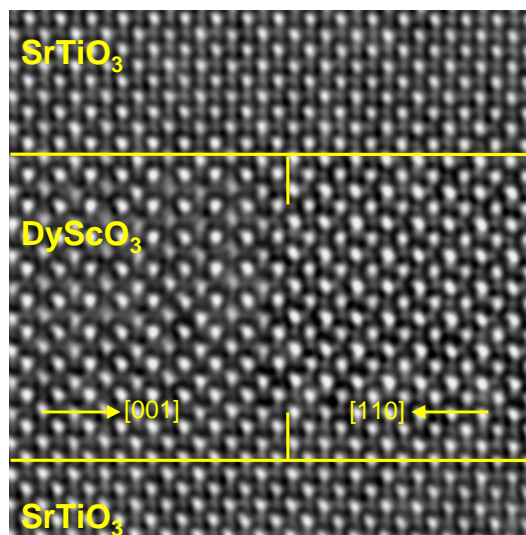


Abbildung 7.13: Phasenkontrastabbildung einer $\text{DyScO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Multilage mit zwei verschiedenen orientierten Domänen in der DyScO_3 -Lage. In der linken Bildhälfte ist gut erkennbar, daß die Atome in jeder zweiten Reihe auf einer Zickzacklinie liegen, wohingegen in der rechten Hälfte eine gerade Anordnung vorliegt.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die fortschreitende Erhöhung der Integrationsdichte elektronischer Schaltkreise entsprechend dem Moore'schen Gesetz, das eine Verdopplung der Zahl der Bauelemente in einem integrierten Schaltkreis alle zwei bis drei Jahre beschreibt, führt zu der Notwendigkeit, bewährte Materialien wie SiO_2 als Gate-Dielektrikum von MOSFETs zu ersetzen. Für die möglichen Alternativmaterialien bestehen eine Reihe von Anforderungen, wie z. B. eine hohe Dielektrizitätskonstante (high- κ), eine weite Bandlücke, hinreichende Valenz- und Leitungsbandoffsets zu Silizium sowie die chemische Stabilität auf Silizium. Aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität gegenüber Silizium sind die Seltenerd-Scandate $RE\text{ScO}_3$ (mit RE Y, La oder ein Element aus der Lanthaniden-Gruppe) mögliche Kandidaten für den Ersatz von SiO_2 .

In der vorliegenden Arbeit wurden dünne epitaktische und amorphe LaScO_3 , GdScO_3 und DyScO_3 -Filme mittels Laserablation (PLD) auf verschiedenen Substraten hergestellt. Die einwandfreie Stöchiometrie der Filme wurde mittels RBS bestätigt. Das epitaktische Wachstum der Schichten auf $\text{SrTiO}_3(100)$, $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ und SrTiO_3/Si konnte mittels TEM, XRD und RBS/Channeling belegt werden. Auf $\text{SrTiO}_3(100)$ -Substraten wachsen die Filme in $(1\bar{1}0)$ -Orientierung. Die an GdScO_3 - und DyScO_3 -Schichten gemessenen Werte der Dielektrizitätskonstante zeigen eine gute Übereinstimmung mit an (110) -orientierten Einkristallscheiben gemessenen Werten. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von epitaktischen LaScO_3 -Schichten ist von besonderer Bedeutung, da hier noch keine Vergleichsdaten einkristalliner Proben existieren. Die bei den drei Scandaten bestimmten Dielektrizitätskonstanten von $\kappa = 20$ – 28 liegen in dem für high- κ -Dielektrika angestrebten Bereich. Anhand der optischen Absorption epitaktischer und amorpher Schichten wurde die optische Bandlücke bestimmt. Diese liegt bei etwa 6 eV für kristalline Filme und bei etwa 5,6 eV für amorphe Schichten. Die Werte für amorphe Schichten wurden auch mittels IPE bestätigt. Weiterhin liegen die Valenz- und Leitungsbandoffsets zu Silizium

im Bereich von 2 eV. Auch diese Werte sind günstig für einen Einsatz als high- κ -Dielektrikum. Das erfolgreiche Wachstum auf SrTiO₃-gepuffertem Si legt nahe, daß die Verwendung der Scandate als epitaktisches Dielektrikum direkt auf Silizium durchaus möglich ist.

Berücksichtigt man die Gitterfehlpassung der Scandate im Vergleich zu Silizium, so ist festzustellen, daß mit sinkender Größe des Seltenerdions die Fehlanpassung abnimmt. Der Gitterparameter begünstigt bei den schwereren Seltenerdionen das epitaktische Wachstum. Deshalb sind die Scandate mit kleineren Seltenerdionen als epitaktische Dielektrika von besonderem Interesse. Allerdings kristallisiert das Scandat der schwersten Seltenen Erde LuScO₃ nicht in der Perowskitstruktur der leichteren Scandate. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es aber gelungen, durch die Verwendung geeigneter Substrate die Perowskit-Phase von LuScO₃ epitaktisch zu stabilisieren. Hierzu wurden LuScO₃-Filme mittels Molekularstrahlepitaxie und Laserablation auf verschiedenen Substraten hergestellt. Die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung mittels RHEED, RBS, RBS/Channeling, TEM und XRD belegen das Wachstum der Schichten in orthorhombisch verzerrter Perowskitstruktur auf NdGaO₃(110)- und DyScO₃(110)-Substraten. Beim Wachstum auf NdGaO₃(110) wurde eine kritische Schichtdicke für die epitaktische Stabilisierung von etwa 200 nm ermittelt, bei deren Überschreiten sich das Wachstum in der Bixbyit-Mischkristallphase fortsetzt. Erste Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung deuten darauf hin, daß sich LuScO₃ ähnlich günstig verhält wie die „konventionellen“ Scandate.

Es ist bekannt, daß eine strukturelle Verspannung die dielektrischen Eigenschaften dünner Filme verändern kann. Um zu untersuchen, ob sich die günstigen Eigenschaften der Seltenerd-Scandate mit denen der Titanate vereinen lassen, wurden Vielschichtsysteme (Übergitter) aus GdScO₃/BaTiO₃ und DyScO₃/SrTiO₃ untersucht, die mittels PLD hergestellt wurden. Diese Proben boten auch die Möglichkeit, die bevorzugten Orientierungsbeziehungen beim epitaktischen Wachstum von Scandaten und Titanaten zu untersuchen. Ebenso wie bei den Scandat-Einzelschichten ergab die Charakterisierung mittels TEM, daß die [001]- und [110]-Achsen des Scandats in der Schichtebene liegen. Die effektive Dielektrizitätskonstante der Multilagen ist über das Scandat/Titanat-Verhältnis in einem weiten Bereich einstellbar.

Zusammenfassend konnte also gezeigt werden, daß die Seltenerd-Scandate vorteilhafte Eigenschaften für den Einsatz als Dielektrikum auf Silizium aufweisen, sowohl in amorpher als auch in kristalliner Form. Die noch offenen Fragen, wie der Einfluß auf die Ladungsträgerbeweglichkeit in Silizium und die Zustandsdichte und energetische Lage der Grenzflächenzustände, können nunmehr durch Messungen an vollständigen Transistorstrukturen geklärt werden.

Anhang

Anhang A

Literaturverzeichnis

- [1] G. E. MOORE, *Cramming More Components onto Integrated Circuits*, Electronics **38**, (1965).
- [2] S. E. THOMPSON, S. PARTHASARATHY, *Moore's Law: The Future of Si Nanoelectronics*, Mat. Today **9**, 8-20 (2006).
- [3] K. YAMAOKA, Y. YOSHIKAWA, H. KATO, D. TSUKIYAMA, Y. TERAJ, Y. FUJIWARA, *Room-Temperature Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiOCH Films Using Tetraethoxysilane*, Physica B **376–377**, 399 (2006).
- [4] L. PETERS, *Who Will Gamble at 0.13 μ m?*, Semicond. Int. **23** 1, 52 (2000).
- [5] H. WONG, H. IWAI, *On the Scaling Issues and High- κ Replacement of Ultrathin Gate Dielectrics for Nanoscale MOS Transistors*, Microel. Eng. **83**, 1867 (2006).
- [6] G. D. WILK, R. M. WALLACE, J. M. ANTHONY, *High- κ Gate Dielectrics: Current Status and Materials Properties Considerations*, J. Appl. Phys. **89**, 5243 (2001).
- [7] J. ROBERTSON, *High Dielectric Constant Gate Oxides for Metal Oxide Si Transistors*, Rep. Prog. Phys. **69**, 327 (2006).
- [8] A. I. KINGON, J.-P. MARIA, S. K. STREIFFER, *Alternative Dielectrics to Silicon Dioxide for Memory and Logic Devices*, Nature **406**, 1032 (2000).
- [9] J. J. HUBBARD, D. G. SCHLOM, *Thermodynamic Stability of Binary Oxides in Contact with Silicon*, J. Mater. Res. **11**, 2757 (1996).

-
- [10] J. ROBERTSON, *High Dielectric Constant Oxides*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **28**, 265 (2004).
- [11] *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2005 Edition, USA (2005), online verfügbar auf <http://www.itrs.net>.
- [12] K. HASEGAWA, P. AHMET, N. OKAZAKI, T. HASEGAWA, K. FUJIMOTO, M. WATANABE, T. CHIKYOW, H. KOINUMA, *Amorphous Stability of HfO₂ Based Ternary and Binary Composition Spread Oxide Films as Alternative Gate Dielectrics*, Appl. Surf. Sci. **223**, 229 (2004).
- [13] N. IKARASHI, K. WATANABE, K. MASUZAKI, T. NAKAGAWA, M. MIYAMURA, *The Influence of Incorporated Nitrogen on the Thermal Stability of Amorphous HfO₂ and Hf Silicate*, J. Appl. Phys. **100**, 063507 (2006).
- [14] D. G. SCHLOM, J. H. HAENI, *A Thermodynamic Approach to Selecting Alternative Gate Dielectrics*, MRS Bulletin **27**, 198 (2002).
- [15] J. E. LILIENFELD, *Method and Apparatus for Controlling Electric Currents*, United States Patent **1.745.175** (1930).
- [16] O. HEIL, *Verfahren zum Steuern oder Verstärken elektrischer Ströme*, Patent der Schweizerischen Eidgenossenschaft **184396** (1936).
- [17] R. F. PIERRET, *Modular Series on Solid State Devices Volume IV: Field Effect Devices*, second edition, Addison-Wesley, Reading (1990).
- [18] R. R. TROUTMAN, *VLSI Limitations from Drain-Induced Barrier Lowering*, IEEE J. Solid-State Circuits **SC-14**, 383 (1979).
- [19] J. R. BREWS, W. FICHTNER, E. H. NICOLLIAN, S. M. SZE, *Generalized Guide for MOSFET Miniaturization*, IEEE Electron Device Lett. **1**, 2 (1980).
- [20] S. M. SZE, *Physics of Semiconductor Devices*, second edition, John Wiley & Sons, New York (1981).
- [21] M. DEPAS, B. VERMEIRE, P. W. MERTENS, R. L. VAN MEIRHAEGHE, M. M. HEYNS, *Determination of Tunnelling Parameters in Ultra-Thin Oxide Layer Poly-Si/SiO₂/Si Structures*, Solid-State Electron. **38**, 1465 (1995).
- [22] R. H. FOWLER, L. NORDHEIM, *Electron Emission in Intense Electric Fields*, Proc. R. Soc. London A **119**, 173 (1928).

- [23] K. L. JENSEN, *Electron Emission Theory and Its Application: Fowler-Nordheim Equation and Beyond*, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 1528 (2003).
- [24] S.-H. LO, D. A. BUCHANAN, Y. TAUR, W. WANG, *Quantum-Mechanical Modeling of Electron Tunneling Current from the Inversion Layer of Ultra-Thin-Oxide nMOSFET's*, IEEE Electron Device Lett. **18**, 209 (1997).
- [25] J. B. NEATON, D. A. MULLER, N. W. ASHCROFT, *Electronic Properties of the Si/SiO₂ Interface from First Principles*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1298 (2000).
- [26] M. HOUSSA, M. M. HEYNS, *High- κ Gate Dielectrics: Why Do We Need Them?*, in M. HOUSSA (Hrsg.): *High- κ Gate Dielectrics*, IoP Publishing, Bristol (2004).
- [27] J. D. PLUMMER, P. B. GRIFFIN, *Material and Process Limits in Silicon VLSI Technology*, Proc. IEEE **89**, 240 (2001).
- [28] D. J. FRANK, Y. TAUR, H.-S. P. WONG, *Generalized Scale Length for Two-Dimensional Effects in MOSFET's*, IEEE Electron Device Lett. **19**, 385 (1998).
- [29] J. R. HAUSER, K. AHMED, *Characterization of Ultra-Thin Oxides Using Electrical C-V and I-V Measurements*, in D. G. SEILER (Hrsg.): *Characterization and Metrology for ULSI Technology: 1998 International Conference*, AIP Conf. Proc. **449**, 235 (1998).
- [30] G. MENDE, J. FINSTER, D. FLAMM, D. SCHULZE, *Oxidation of Etched Silicon in Air at Room Temperature; Measurements with Ultrasoft X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ESCA) and Neutron Activation Analysis*, Surf. Sci. **128**, 169 (1983).
- [31] M. MORITA, T. OHMI, E. HASEGAWA, M. KAWAKAMI, M. OHWADA, *Growth of Native Oxide on a Silicon Surface*, J. Appl. Phys. **68**, 1272 (1990).
- [32] H. GRÄNICHER, *Dielektrische Eigenschaften von Substanzen des Perowskittyps*, Helv. Phys. Acta **24**, 619 (1951).
- [33] M. L. KEITH, R. ROY, *Structural Relations among Double Oxides of Trivalent Elements*, Am. Mineral. **39**, 1 (1954).
- [34] S. GELLER, *Crystallographic Studies of Perovskite-Like Compounds. IV. Rare Earth Scandates, Vanadites, Galliates, Orthochromites*, Acta Cryst. **10**, 243 (1957).

- [35] S. J. SCHNEIDER, R. S. ROTH, J. L. WARING, *Solid State Reactions Involving Oxides of Trivalent Cations*, J. Res. Nat. Bur. Stand. A **65**, 345 (1961).
- [36] W. TRZEBIATOWSKI, R. HORYŃ, *Phasengleichgewichte einiger binärer Systeme, die Scandiumoxid enthalten*, Z. Chem. **5**, 347 (1965).
- [37] M. FAUCHER, P. CARO, *Affinement de structure et transitions électroniques de EuScO_3* , Mat. Res. Bull. **10**, 1 (1975).
- [38] J. B. CLARK, P. W. RICHTER, L. DU TOIT, *High-Pressure Synthesis of YScO_3 , HoScO_3 , and TmScO_3 , and a Reevaluation of the Lattice Constants of the Rare Earth Scandates*, J. Solid State Chem. **23**, 129 (1978).
- [39] J. E. GREEDAN, K. SETO, *Preparation, Cell Constants, and Some Magnetic Properties of CeScO_3* , Mat. Res. Bull. **16**, 1479 (1981).
- [40] S. N. AMANYAN, E. V. ANTIPOV, V. A. ANTONOV, P. A. ARSEN'EV, KH. S. BAGDASAROV, A. M. KEVORKOV, L. M. KOVBA, A. V. RAKHMATULIN, *The Synthesis and Structure of GdScO_3* , Russ. J. Inorg. Chem. **32**, 1225 (1987), Übersetzung von Журнал неорганической химии **32**, 2087 (1987).
- [41] J. M. BADIE, *Étude de la structure des phases à haute température présentées par les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ et $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$* , High Temp. High Press. **2**, 309 (1970).
- [42] J. M. BADIE, J. COUTURES, A. ROUANET, M. FOEX, *Considérations cristallographiques sur les oxydes mixtes $\text{La}_{2x}\text{Ln}_{2-2x}\text{O}_3$ pour $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Sc}$* , Colloques internationaux C. N. R. S. **205** – Étude des transformations cristallines à haute température au-dessous de 2000 K, 439 (1972).
- [43] J. M. BADIE, *Existence d'un composé nouveau dans certains systèmes $\text{M}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$* , C. R. Acad. Sc. Paris Série C **277**, 1365 (1973).
- [44] J. M. BADIE, *Phases et transitions de phases à haute température dans les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide et yttrium}$)*, Rev. int. Hautes Temp. Réfract. **15**, 183 (1978).
- [45] J. M. BADIE, M. FOEX, *Détermination expérimentale, calcul et prévision de certains diagrammes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$* , J. Solid State Chem. **26**, 311 (1978).

- [46] R. P. LIFEROVICH, R. H. MITCHELL, *A Structural Study of Ternary Lanthanide Orthoscandate Perovskites*, J. Solid State Chem. **177**, 2188 (2004).
- [47] S. A. KUTOLIN, V. I. KOTYUKOV, S. N. KOMAROVA, D. I. CHERNOBROVKIN, *Prediction of the Properties of Rare Earth Aluminate, Zirconate, and Scandate Film Coatings in Relation to Their Preparation Technologies*, Inorg. Mat. **15**, 615 (1979), Übersetzung von Известия Академии наук СССР: Неорганические материалы **15**, 786 (1979).
- [48] N. V. POROTNIKOV, K. I. PETROV, V. N. TSYGANKOV, M. E. BOGDANOVA, *Preparation and Certain Properties of Binary Oxides of Rare Earths and Scandium*, Inorg. Mat. **16**, 62 (1980), Übersetzung von Известия Академии наук СССР: Неорганические материалы **16**, 80 (1980).
- [49] K. IGARASHI, K. KOMOTO, H. YANAGIDA, *Ferroelectric Curie Points at Perovskite-Type Oxides*, J. Mat. Sci. **22**, 2828 (1987).
- [50] D. LYBYE, F. W. POULSEN, M. MOGENSEN, *Conductivity of A- and B-site Doped LaAlO₃, LaGaO₃, LaScO₃ and LaInO₃ Perovskites*, Solid State Ionics **128**, 91 (2000).
- [51] H. FUJII, Y. KATAYAMA, T. SHIMURA, H. IWAHARA, *Protonic Conduction in Perovskite-type Oxide Ceramics Based on LnScO₃ (Ln = La, Nd, Sm or Gd) at High Temperature*, J. Electroceram. **2**, 119 (1998).
- [52] R. UECKER, H. WILKE, D. G. SCHLOM, B. VELICKOV, P. REICHE, A. POLITY, M. BERNHAGEN, M. ROSSBERG, *Spiral Formation During Czochralski Growth of Rare-Earth Scandates*, J. Crystal Growth **295**, 84 (2006).
- [53] J. H. HAENI, *Nanoengineering of Ruddlesden-Popper Phases Using Molecular Beam Epitaxy*, Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University, 2002. Online erhältlich unter <http://www.etsda.libraries.psu.edu/theses/approved/WorldWideIndex/ETD-181/>.
- [54] J. H. HAENI, J. LETTIERI, M. BIEGALSKI, T. HEEG, L. F. EDGE, K. E. O'BRIEN, S. TROLIER-MCKINSTRY, D. G. SCHLOM, S.-G. LIM, T. N. JACKSON, M. M. ROSARIO, R. UECKER, P. REICHE, A. VEN GRAITIS, C. D. BRANDLE, *Dielectric Tensor Measurement of Single Crystals of the Alternative Gate Oxide Candidates ReScO₃*, bislang unveröffentlicht.

- [55] J. SCHUBERT, O. TRITHAVEESAK, A. PETRARU, C.L. JIA, R. UECKER, P. REICHE, D.G. SCHLOM, *Structural and optical properties of epitaxial BaTiO₃ thin films grown on GdScO₃(110)*, Appl. Phys. Lett. **82**, 3460 (2003).
- [56] J.H. HAENI, P. IRVIN, W. CHANG, R. UECKER, P. REICHE, Y.L. LI, S. CHOUDHURY, W. TIAN, M.E. HAWLEY, B. CRAIGO, A.K. TAGANTSEV, X.Q. PAN, S.K. STREIFFER, L.-Q. CHEN, S.W. KIRCHOEFER, J. LEVY, D.G. SCHLOM, *Room-Temperature Ferroelectricity in Strained SrTiO₃*, Nature **430**, 758 (2004).
- [57] K.J. CHOI, M. BIEGALSKI, Y.L. LI, A. SHARAN, J. SCHUBERT, R. UECKER, P. REICHE, L.-Q. CHEN, V. GOPALAN, D.G. SCHLOM, C.B. EOM, *Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films*, Science **306**, 1005 (2004).
- [58] M.D. BIEGALSKI, J.H. HAENI, S. TROLIER-MCKINSTRY, D.G. SCHLOM, C.D. BRANDLE, A.J. VEN GRAITIS, *Thermal Expansion of the New Perovskite Substrates DyScO₃ and GdScO₃*, J. Mater. Res. **20**, 952 (2005).
- [59] V.M. GOLDSCHMIDT, *Die Gesetze der Krystallochemie*, Naturwiss. **21**, 477 (1926).
- [60] ST. V. NÁRAY-SZABÓ, *Der Strukturtyp des Perowskits*, Naturwiss. **31**, 202 (1943).
- [61] H.D. MEGAW, *Crystal Structure of Double Oxides of the Perovskite Type*, Proc. Phys. Soc. **58**, 10 (1946).
- [62] R.D. SHANNON, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [63] D.G. SCHLOM, C.A. BILLMAN, J.H. HAENI, J. LETTIERI, P.H. TAN, R.R.M. HELD, S. VÖLK, K.J. HUBBARD, *High- κ Candidates for Use as the Gate Dielectric in Silicon MOSFETs*, in S.B. OGALE (Hrsg.): *Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics*, Springer, New York (2005).
- [64] L.F. EDGE, *Growth of Amorphous and Epitaxial Alternative Gate Dielectrics on Silicon by Molecular Beam Epitaxy*, Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University, 2006. Online erhältlich unter <http://www.etsda.libraries.psu.edu/theses/approved/WorldWideIndex/ETD-1221/>.

- [65] H. M. SMITH, A. F. TURNER, *Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser*, Appl. Opt. **4**, 147 (1965).
- [66] D. DIJKKAMP, T. VENKATESAN, X. D. WU, S. A. SHAHEEN, N. JISRAWI, Y. H. MIN-LEE, W. L. MCLEAN, M. CROFT, *Preparation of Y-Ba-Cu Oxide Superconductor Thin Films Using Pulsed Laser Evaporation from High T_c Bulk Material*, Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987).
- [67] B. ROAS, L. SCHULTZ, G. ENDRES, *Epitaxial Growth of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Thin Films by a Laser Evaporation Process*, Appl. Phys. Lett. **53**, 1557 (1988).
- [68] J. FRÖHLINGS DORF, W. ZANDER, B. STRITZKER, *Direct Preparation of High- T_c -Superconducting Films by Laser Ablation*, Solid State Comm. **67**, 965 (1988).
- [69] D. H. A. BLANK, L. M. DOESWIJK, K. KARAKAYA, G. KOSTER, G. RIJNDERS, *Pulsed Laser Deposition of Dielectrics*, in M. HOUSSA (Hrsg.): *High- κ Gate Dielectrics*, IoP Publishing, Bristol (2004).
- [70] D. B. CHRISEY, G. K. HUBLER, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, New York (1994).
- [71] S. R. FOLTYN, R. C. DYE, K. C. OTT, E. PETERSON, K. M. HUBBARD, W. HUTCHINSON, R. E. MUENCHHAUSEN, R. C. ESTLER, X. D. WU, *Target Modification in the Excimer Laser Deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Thin Films*, Appl. Phys. Lett. **59**, 594 (1991).
- [72] T. HEEG, *Epitaktisches Wachstum oxidischer Heterostrukturen*, Diplomarbeit im Fachbereich Physik, Universität zu Köln, Köln/Jülich (2003).
- [73] M. SIEGERT, W. ZANDER, J. LISONI, J. SCHUBERT, CH. BUCHAL, *Off-Axis Pulsed Laser Deposition System for Epitaxial Oxide Growth on Substrates up to 2 Inches in Diameter*, Appl. Phys. A **69**, S779 (1999).
- [74] A. Y. CHO, J. R. ARTHUR, *Molecular Beam Epitaxy*, Prog. Solid-State Chem. **10**, 157 (1975).
- [75] D. G. SCHLOM, J. N. ECKSTEIN, E. S. HELLMAN, S. K. STREIFFER, J. S. HARRIS JR., M. R. BEASLEY, J. C. BRAVMAN, T. H. GEBALLE, C. WEBB, K. E. VAN DESSONNECK, F. TURNER, *Molecular Beam Epitaxy of Layered Dy-Ba-Cu-O Compounds*, Appl. Phys. Lett. **53**, 1660 (1988).

- [76] M. A. HERMAN, H. SITTE, *Molecular Beam Epitaxy – Fundamentals and Current Status*, second edition, Springer, Berlin (1996).
- [77] W.-K. CHU, J. W. MAYER, M.-A. NICOLET, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978).
- [78] E. RUTHERFORD, *The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom*, Philos. Mag. Series 6 **21**, 669 (1911).
- [79] <http://www.genplot.com/RUMP/index.htm>
- [80] L. R. DOOLITTLE, *Algorithms for the Rapid Simulation of Rutherford Backscattering Spectra*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B9**, 344 (1985).
- [81] W. H. BRAGG, W. L. BRAGG, *The Reflection of X-rays by Crystals*, Proc. R. Soc. London A **88**, 428 (1913).
- [82] H. IBACH, H. LÜTH, *Festkörperphysik*, 6. Auflage, Springer, Berlin (2002).
- [83] W. FRIEDRICH, P. KNIPPING, M. LAUE, *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*, Sitzungsber. d. Bayer. Akademie der Wissenschaften, 303 (1912).
- [84] M. v. LAUE, *Röntgenstrahlinterferenzen*, Phys. Zeitschr. **14**, 1075 (1913).
- [85] P. VAN DER SLUIS, *Determination of Strain in Epitaxial Semiconductor Layers by High-Resolution X-ray Diffraction*, J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, A188 (1993).
- [86] P. F. FEWSTER, *X-ray Diffraction from Low-Dimensional Structures*, Semicond. Sci. Technol. **8**, 1915 (1993).
- [87] P. F. FEWSTER, *High-Resolution Diffraction-Space Mapping and Topography*, Appl. Phys. A **58**, 121 (1994).
- [88] W. BRAUN, *Applied RHEED*, Springer, Berlin (1999).
- [89] I. HERNÁNDEZ-CALDERÓN, H. HÖCHST, *New Method for the Analysis of Reflection High-Energy Electron Diffraction: α -Sn(001) and InSb(001) surfaces*, Phys. Rev. B **27**, 4961 (1983).
- [90] S. KIKUCHI, *Beugung der Materiestrahlen*, Phys. Zeitschr. **31**, 777 (1930).
- [91] W. HARTL, H. RAETHER, *Energieanalyse in Kikuchi-Linien und in Reflexen einer Silizium-Spaltfläche*, Z. Phys. **161**, 238 (1961).

- [92] Y. HORIO, A. ICHIMIYA, *Dynamical Diffraction Effect for RHEED Intensity Oscillations: Phase Shift of Oscillations for Glancing Angles*, Surf. Sci. **298**, 261 (1993).
- [93] J. H. HAENI, C. D. THEIS, D. G. SCHLOM, *RHEED Intensity Oscillations for the Stoichiometric Growth of SrTiO₃ Thin Films by Reactive Molecular Beam Epitaxy*, J. Electroceram. **4**, 385 (2000).
- [94] A. CLAVERIE, M. J. CASANOVE, *Transmission Electron Microscopy and Related Techniques for Silicon Based Materials Characterization*, Microel. Eng. **40**, 239 (1998).
- [95] G. BURNS, *Solid State Physics*, Academic Press, Orlando (1985).
- [96] CH. GERTHSEN, H. VOGEL, *Physik*, 17. Auflage, Springer, Berlin (1993).
- [97] V. V. AFANAS'EV, A. STESMANS, *Band Alignment at the Interfaces of Si and Metals with High-Permittivity Insulating Oxides*, in M. HOUSSA (Hrsg.): *High- κ Gate Dielectrics*, IoP Publishing, Bristol (2004).
- [98] R. J. POWELL, *Interface Barrier Energy Determination from Voltage Dependence of Photoinjected Currents*, J. Appl. Phys. **41**, 2424 (1970).
- [99] J. B. NELSON, D. P. RILEY, *An Experimental Investigation of Extrapolation Methods in the Derivation of Accurate Unit-Cell Dimensions of Crystals*, Proc. Phys. Soc. **57**, 160 (1945).
- [100] H. M. CHRISTEN, G. E. JELLISON JR., I. OHKUBO, S. HUANG, M. E. REEVES, E. CICERRELLA, J. L. FREEOUF, Y. JIA, D. G. SCHLOM, *Dielectric and Optical Properties of Epitaxial Rare-Earth Scandate Films and Their Crystallization Behavior*, Appl. Phys. Lett. **88**, 262906 (2006).
- [101] K. EISENBEISER, J. M. FINDER, Z. YU, J. RAMDANI, J. A. CURLESS, J. A. HALLMARK, R. DROOPAD, W. J. OOMS, L. SALEM, S. BRADSHAW, C. D. OVERGAARD, *Field Effect Transistors with SrTiO₃ Gate Dielectric on Si*, Appl. Phys. Lett. **76**, 1324 (2000).
- [102] C. ZHAO, T. WITTERS, B. BRIJS, H. BENDER, O. RICHARD, M. CAYMAX, T. HEEG, J. SCHUBERT, V. V. AFANAS'EV, A. STESMANS, D. G. SCHLOM, *Ternary Rare-Earth Metal Oxide High- κ Layers on Silicon Oxide*, Appl. Phys. Lett. **86**, 132903 (2005).

- [103] V. V. AFANAS'EV, A. STESMANS, C. ZHAO, M. CAYMAX, T. HEEG, J. SCHUBERT, Y. JIA, D. G. SCHLOM, G. LUCOVSKY, *Band Alignment Between (100)Si and Complex Rare Earth/Transition Metal Oxides*, Appl. Phys. Lett. **85**, 5917 (2004).
- [104] J. LETTIERI, H. LI, D. O. KLENOV, S. STEMMER, D. G. SCHLOM, *Private Mitteilung* (2007).
- [105] D. O. KLENOV, D. G. SCHLOM, H. LI, S. STEMMER, *The Interface between Single Crystalline (001)LaAlO₃ and (001)Silicon*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L617 (2005).
- [106] O. YU. GORBENKO, S. V. SAMOILENKOV, I. E. GRABOV, A. R. KAUL, *Epitaxial Stabilization of Oxides in Thin Films*, Chem. Mater. **14**, 4026 (2002).
- [107] G. KOSTER, B. L. KROPMAN, G. J. H. M. RIJNDERS, D. H. A. BLANK, H. ROGALLA, *Quasi-Ideal Strontium Titanate Crystal Surfaces through Formation of Strontium Hydroxide*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2920 (1998).
- [108] H. N. LEE, H. M. CHRISTEN, M. F. CHISHOLM, C. M. ROULEAU, D. H. LOWNDES, *Thermal Stability of Epitaxial SrRuO₃ Films as a Function of Oxygen Pressure*, Appl. Phys. Lett. **84**, 4107 (2004).
- [109] S. A. CHAMBERS, Y. LIANG, Z. YU, R. DROOPAD, J. RAMDANI, K. EISENBEISER, *Band Discontinuities at Epitaxial SrTiO₃/Si(001) Heterojunctions*, Appl. Phys. Lett. **77**, 1662 (2000).
- [110] S. A. CHAMBERS, Y. LIANG, Z. YU, R. DROOPAD, J. RAMDANI, *Band Offset and Structure of Epitaxial SrTiO₃/Si(001) Heterojunctions*, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 934 (2001).
- [111] F. AMY, A. S. WAN, A. KAHN, F. J. WALKER, R. A. MCKEE, *Band Offsets at Heterojunctions between SrTiO₃ and BaTiO₃ and Si(100)*, J. Appl. Phys. **96**, 1635 (2004).
- [112] A. THUST, W. M. J. COENE, M. OP DE BEECK, D. VAN DYCK, *Focal-Series Reconstruction in HRTEM: Simulation Studies on Non-Periodic Objects*, Ultramicroscopy **64**, 211 (1996).

Anhang B

Danksagung

Es bleibt mir die angenehme Pflicht, all denen zu danken, die durch ihr Engagement, ihre Unterstützung, Ratschläge und Impulse wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein herzlicher Dank gilt

Herrn *Prof. Dr. Christoph Buchal* für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, für die vielen wertvollen Hinweise, Gespräche und Ratschläge jedweder Art, für die aufmunternde Hilfe, mit der er mir immer zur Seite gestanden hat, sowie für die Förderung durch das Graduiertenkolleg 549 „Azentrische Kristalle“,

Herrn *Prof. Dr. Siegfried Mantl* für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit am Institut für Bio- und Nanosysteme des Forschungszentrums Jülich durchführen zu können, sowie für die Unterstützung nach dem Auslaufen des Graduiertenkollegs,

Herrn *Dr. Jürgen Schubert* für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und für viele Anregungen und Gespräche wissenschaftlicher wie computertechnischer Natur,

der *DFG* und dem *Graduiertenkolleg 549 „Azentrische Kristalle“* sowie Herrn *Prof. Dr. Ladislav Bohatý* für die Unterstützung meiner Arbeit und für die Ermöglichung des sechsmonatigen USA-Aufenthaltes,

Herrn *Prof. Dr. Darrell G. Schlom* für die Gelegenheit, sechs Monate in seiner Gruppe an der Pennsylvania State University zu arbeiten, sowie für viele Hinweise und Gespräche wissenschaftlicher Natur,

Herrn *Dipl.-Ing. Martin Roeckerath* für seine Hilfsbereitschaft sowie für Diskussionen wissenschaftlicher und privater Art,

Frau *Steffi Lenk* für die angenehme Atmosphäre im Büro, für viele interessante Gespräche sowie die Sicherstellung der Versorgung mit kulinarischen und mit gesunden Lebensmitteln,

Frau *Dr. Lisa F. Edge*, Herrn *Dr. Andreas Schmehl* und Herrn *Dr. Wei Tian* für die Einführung in das MBE-System sowie für die gute Zeit in State College und ihre immerwährende Hilfsbereitschaft,

Frau *Katja Panitz*, Herrn *Heinrich Schwalbach* und Herrn *Wilfried Michelsen* für die Betreuung des vielgenutzten Tandem-Beschleunigers und die Bereitstellung von Strahlzeit auch nach Feierabend,

allen *wissenschaftlichen Kooperationspartnern und Koautoren* für die hervorragende und fruchtbare Zusammenarbeit,

sämtlichen Kollegen aus der Abteilung Ionentechnik des Instituts für Bio- und Nanosysteme für das gute Arbeitsklima und die stets problemlose Zusammenarbeit.

Schließlich möchte ich mich auch bei meinen *Eltern* bedanken, die mich immer unterstützt haben, mir das Studium ermöglicht und damit den Grundstein zu dieser Arbeit gelegt haben.

Anhang C

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Christoph Buchal betreut worden.

Jülich, den 21. März 2007

Teilveröffentlichungen

T. HEEG, M. WAGNER, J. SCHUBERT, CH. BUCHAL, M. BOESE, M. LUYSBERG, E. CICERRELLA, J. L. FREEOUF, *Rare-Earth Scandate Single- and Multi-Layer Thin Films as Alternative Gate Oxides for Microelectronic Applications*, *Microel. Eng.* **80**, 150 (2005).

T. HEEG, J. SCHUBERT, C. BUCHAL, E. CICERRELLA, J. L. FREEOUF, W. TIAN, Y. JIA, D. G. SCHLOM, *Growth and Properties of Epitaxial Rare-Earth Scandate Thin Films*, *Appl. Phys. A* **83**, 103 (2006).

T. HEEG, M. ROECKERATH, J. SCHUBERT, W. ZANDER, CH. BUCHAL, H. Y. CHEN, C. L. JIA, Y. JIA, C. ADAMO, D. G. SCHLOM, *Epitaxially Stabilized Growth of Orthorhombic LuScO₃ Thin Films*, Appl. Phys. Lett. **90**, 192901 (2007).

V. V. AFANAS'EV, A. STESMANS, C. ZHAO, M. CAYMAX, T. HEEG, J. SCHUBERT, Y. JIA, D. G. SCHLOM, G. LUCOVSKY, *Band Alignment between (100)Si and Complex Rare Earth/Transition Metal Oxides*, Appl. Phys. Lett. **85**, 5917 (2004).

E. CICERRELLA, J. L. FREEOUF, L. F. EDGE, D. G. SCHLOM, T. HEEG, J. SCHUBERT, S. A. CHAMBERS, *Optical Properties of La-Based High- κ Dielectric Films*, J. Vac. Sci. Technol. A **23**, 1676 (2005).

S. B. MI, C. L. JIA, T. HEEG, O. TRITHAVEESAK, J. SCHUBERT, K. URBAN, *Heterostructures of BaTiO₃ Bilayer Films Grown on SrTiO₃(001) under Different Oxygen Pressures*, J. Crystal Growth **283**, 425 (2005).

M. WAGNER, T. HEEG, J. SCHUBERT, S. MANTL, C. ZHAO, O. RICHARD, M. CAYMAX, V. V. AFANAS'EV, *Preparation and Characterization of Rare Earth Scandates as Alternative Gate Oxide Materials*, in *6th European Conference on ULtimate Integration of Silicon (ULIS 2005). Conference Proceedings*, Publ. Univ. Bologna (ISBN 88-900847-0-7), Italy (2005).

C. ZHAO, T. WITTERS, B. BRIJS, H. BENDER, O. RICHARD, M. CAYMAX, T. HEEG, J. SCHUBERT, V. V. AFANAS'EV, A. STESMANS, D. G. SCHLOM, *Ternary Rare-Earth Metal Oxide High- κ Layers on Silicon Oxide*, Appl. Phys. Lett. **86**, 132903 (2005).

V. V. AFANAS'EV, A. STESMANS, L. F. EDGE, D. G. SCHLOM, T. HEEG, J. SCHUBERT, *Band Alignment between (100)Si and Amorphous LaAlO₃, LaScO₃, and Sc₂O₃: Atomically Abrupt versus Interlayer-Containing Interfaces*, Appl. Phys. Lett. **88**, 032104 (2006).

M. BOESE, T. HEEG, J. SCHUBERT, M. LUYSBERG, *HRTEM Investigation of the Epitaxial Growth of Scandate/Titanate Multilayers*, J. Mat. Sci. **41**, 4434 (2006).

C. L. JIA, J. SCHUBERT, T. HEEG, S. B. MI, H. Y. CHEN, B. JOSCHKO,

M. BURIANEK, M. MÜHLBERG, K. URBAN, *Tailoring the Orientations of Complex Niobate Films on Perovskite Substrates*, *Acta Mat.* **54**, 2383 (2006).

J. M. J. LOPES, M. ROECKERATH, T. HEEG, E. RIJE, J. SCHUBERT, S. MANTL, V. V. AFANAS'EV, S. SHAMULIA, A. STESMANS, Y. JIA, D. G. SCHLOM, *Amorphous Lanthanum Lutetium Oxide Thin Films as an Alternative High- κ Gate Dielectric*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 222902 (2006).

S. B. MI, C. L. JIA, K. URBAN, T. HEEG, J. SCHUBERT, *Growth of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Thin Films on $\text{MgO}(100)$ by Pulsed Laser Deposition*, *J. Crystal Growth* **291**, 243 (2006).

J. SCHUBERT, T. HEEG, M. WAGNER, *Fabrication and Characterization of Rare Earth Scandate Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition*, in M. FANCIULLI, G. SCAREL (Hrsg.): *Rare Earth Oxide Thin Films; Growth, Characterization, and Applications*, Springer, Berlin (2006).

M. WAGNER, T. HEEG, J. SCHUBERT, ST. LENK, S. MANTL, C. ZHAO, M. CAYMAX, S. DE GENDT, *Gadolinium Scandate Thin Films as an Alternative Gate Dielectric Prepared by Electron Beam Evaporation*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 172901 (2006).

M. WAGNER, T. HEEG, J. SCHUBERT, C. ZHAO, O. RICHARD, M. CAYMAX, V. V. AFANAS'EV, S. MANTL, *Preparation and Characterization of Rare Earth Scandates as Alternative Gate Oxide Materials*, *Solid-State Electron.* **50**, 58 (2006).

C. ZHAO, T. HEEG, M. WAGNER, J. SCHUBERT, T. WITTERS, B. BRIJS, H. BENDER, O. RICHARD, V. V. AFANAS'EV, M. HOUSSA, M. CAYMAX, S. DE GENDT, *Rare-Earth Metal Scandate High- κ Layers: Promises and Problems*, *Meet. Abstr. - Electrochem. Soc.* **502**, 505 (2006).

C. ZHAO, T. HEEG, M. WAGNER, J. SCHUBERT, T. WITTERS, B. BRIJS, H. BENDER, O. RICHARD, V. V. AFANAS'EV, M. HOUSSA, M. CAYMAX, S. DE GENDT, *Rare-Earth Metal Scandate High- κ Layers*, *ECS Trans.* **1**, 161 (2006).

Patente

J. SCHUBERT, T. HEEG, *Material mit hoher Bandlücke und Dielektrizitätskonstante*, Deutsches Patent- und Markenamt **DE102004058958A1** **14.06.2006** (2006).

Anhang D

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtstag: 15. Mai 1975
Geburtsort: Köln
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Anschrift: Friedhofstraße 25
50171 Kerpen
Deutschland

Schulbildung

1981 – 1985 Grundschule in Köln-Dünnwald
1985 – 1989 Hölderlin-Gymnasium in Köln-Mülheim
1989 – 1994 Friedrich-Wilhelm-Gymnasium in Köln
Juni 1994 Abitur (Latinum und Graecum)

Wehrdienst

1994 – 2001 Verpflichtung zum Dienst im Katastrophenschutz (Technisches Hilfswerk)

Studium

1994 – 2002 Physikstudium an der Universität zu Köln

2002 – 2003 Diplomarbeit am Institut für Schichten und Grenzflächen (ISG1-IT), Forschungszentrum Jülich GmbH, Thema „Epitaktisches Wachstum oxidischer Heterostrukturen“

Sept. 2003 Diplom

Promotion

Okt. 2003 – März 2007 Promotion am Institut für Bio- und Nanosysteme (IBN1-IT), Forschungszentrum Jülich GmbH, Arbeitsgebiet „Funktionelle Oxide für die Nanoelektronik“

Okt. 2003 – Sept. 2006 Promotionsstipendium der DFG, Graduiertenkolleg 549 „Azentrische Kristalle“

Feb. 2006 – Juli 2006 Gastaufenthalt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Darrell G. Schlom, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA, Arbeitsgebiet „MBE-Wachstum funktionaler Oxide“

Sonstige Tätigkeiten

1998 – 1999 Studentische Hilfskraft (Übungsleiter) am Institut für Informatik der Universität zu Köln

