

Hochauflösende Rutherford-Streuspektrometrie zur Untersuchung von ZrO_2 -Schichtwachstum im Anfangsstadium

Maik Vieluf

Juni 2010

Wissenschaftlich - Technische Berichte
FZD-535 2010 · ISSN 1437-322X

WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE BERICHTE



Forschungszentrum
Dresden Rossendorf

Hochauflösende Rutherford-Streuspektrometrie
zur Untersuchung von ZrO_2 -Schichtwachstum
im Anfangsstadium

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Phys. Maik Vieluf
geboren am 15.04.1977 in Hoyerswerda

2010

Arbeit eingereicht am:

28. Januar 2010

1. Gutachter:

Prof. Dr. W. Möller

2. Gutachter:

Prof. Dr. C. Ronning

„Gott schuf den Festkörper, der Teufel die Oberflächen“

Wolfgang Ernst Pauli

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	15
2	Theoretische Grundlagen	17
2.1	Ionenstrahlanalytik an dünnen Schichten.....	17
2.1.1	Kinematischer Faktor.....	17
2.1.2	Energieverlust schwerer geladener Ionen in Materie.....	19
2.1.3	RBS-Wirkungsquerschnitt und Konzentrationsbestimmung.....	24
2.1.4	Energie-Straggling in dünnen Schichten.....	27
2.2	Ladungszustandsverteilungen.....	29
2.2.1	Im Gleichgewicht.....	29
2.2.2	Im Nichtgleichgewicht.....	30
3	Experimentelles	32
3.1	Das Browne-Buechner-Spektrometer.....	33
3.2	Positionempfindlicher Multipad-Detektor (M-PSD).....	36
3.2.1	Funktionsweise des M-PSD.....	37
3.2.2	Elektronisches Rauschen.....	37
3.3	Erfassung der Messdaten.....	41
3.3.1	Nutzbare Energiefenster.....	44
3.4	Bestimmung der Fokalebene.....	45
3.4.1	Abweichung der Detektorlage.....	48
3.5	Orts-Kalibrierung.....	49
3.6	Energie-Kalibrierung.....	51
3.6.1	Energiebestimmung aus dem Ort.....	51
3.6.2	Experimentelle Energiebestimmung.....	52
3.6.3	Gegenüberstellung der beiden Methoden.....	53
3.7	Ioneninduzierte Schädigung.....	54
3.8	Tiefenauflösung.....	57
3.8.1	Ortsauflösung des M-PSD.....	57
3.8.2	Vergrößerung des Strahlflecks auf der Probe.....	59
3.8.3	Aberration.....	60
3.8.4	Kinematische Fehler.....	60
3.8.5	Energiefluktuation des Beschleunigers.....	63
3.8.6	Gegenüberstellung der Fehlerbeiträge.....	63
3.9	Probenpräparation.....	64

4	Ladungszustandsverteilung im Nichtgleichgewicht	67
4.1	Untersuchungen an ultradünnen Schichten.....	68
4.1.1	Hafnium.....	69
4.1.2	Zirkonium.....	73
4.1.3	Titan.....	74
4.2	Die Wirkung der Einzelkollision.....	75
4.2.1	Unvollständige Oberflächenbedeckung.....	75
4.2.2	Abhängigkeit des Anteils F_3 von der Flächenbelegungsichte.....	77
4.2.3	Einzelkollision und effektiver Ladungszustand.....	80
4.2.4	Einzelkollision und spezifischer Energieverlust.....	83
4.3	Zusammenfassung.....	86
5	Untersuchung des ZrO_2-Schichtwachstums im Anfangsstadium	88
5.1	ZrO_2 -ALD-Wachstum auf nativem SiO_2	89
5.1.1	Grenzflächenschicht Zirkon.....	89
5.1.2	Nichtlineares Wachstumsverhalten.....	91
5.1.3	Klassifikation von ALD-Prozessen.....	91
5.1.4	Inselwachstum.....	93
5.1.5	Schichtdickenvariation.....	97
5.1.6	Bestimmung der Schichtdickenvariation aus AFM-Messungen.....	99
5.2	ZrO_2 -ALD-Wachstum auf TiN.....	104
5.2.1	Flächenbelegungsichte und Wachstumsverhalten.....	104
5.2.2	Bestimmung der TiN-Oberflächenrauigkeit.....	107
5.2.3	Das Programm PEST.....	107
5.2.4	PEST in Anwendung.....	110
5.2.5	Diffusion an Korngrenzen.....	112
5.3	Zusammenfassung.....	115
6	Zusammenfassung und Ausblick	116
A	Bestimmung von Δh aus dem Modell des Abschnitts 5.1.4	120
	Literaturverzeichnis	123

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen einer Kooperation des Forschungszentrums Dresden-Rossendorf mit Qimonda Dresden GmbH & Co. OHG. Mithilfe der hochauflösenden Rutherford-Streuspektrometrie (HR-RBS) wurden das Diffusionsverhalten und Schichtwachstum von ZrO_2 auf SiO_2 und TiN im Anfangsstadium untersucht. Auf Grund der exzellenten Tiefenauflösung von 0,3 nm an der Oberfläche stand die Analyse von Konzentrationsprofilen in ultradünnen Schichten, respektive an deren Grenzflächen im Vordergrund.

Zur qualitativen Verbesserung der Messergebnisse wurde erstmals ein zweidimensionaler positionsempfindlicher Halbleiterdetektor in den Aufbau der HR-RBS implementiert und charakterisiert. Außerdem wurde ein Messverfahren in Betrieb genommen, das mögliche Schädigungen durch den Ioneneintrag in die Messprobe minimiert. Durch die Optimierung der experimentellen Bedingungen und die Entwicklung eines Programmpaketes zur Unterstützung des Analysten konnte ein effizienter Routine-Messablauf erstellt werden.

Im Moment einer binären Kollision zwischen einfallendem Ion und Targetelement kommt es bei kleinem Stoßparameter zu Veränderungen des Ladungszustands der gestreuten Ionen, insbesondere durch die abrupte Geschwindigkeitsänderung des Projektils und der Überlappung der Elektronenwolken. Bei der HR-RBS mit Energie separierendem Dipolmagneten muss zur Interpretation von Streuspektren die Ladungszustandsverteilung der gestreuten Projektilen bekannt sein. Erstmals konnte eine signifikante Abhängigkeit der Ladungszustandsverteilung gestreuter C-Ionen sowohl von der Schichtdicke als auch der Ordnungszahl des detektierten Targetelements, hier der vierten Nebengruppe, nachgewiesen werden.

Diese gewonnen Erkenntnisse ermöglichten systematische Untersuchungen zum ZrO_2 -Schichtwachstum im Anfangsstadium. Zur Herstellung der ZrO_2 -Schichten wurde die Atomlagenabscheidung (ALD) verwendet. Anhand der nachgewiesenen Agglomeration von ZrO_2 auf nativen SiO_2 wurde mithilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) zur Bestimmung von Oberflächenrauigkeiten eine Methode konzipiert, welche die Auswirkung lokaler Schichtdickeninhomogenitäten auf die niederenergetische Flanke eines Streuspektrums berücksichtigt. Auf dieser Grundlage durchgeführte Simulationsrechnungen ergeben, dass keine Diffusion von Zr in die darunter liegende Schicht stattfand, jedoch eine ZrSiO_4 -Grenzflächenschicht existiert. Für das Wachstum von ZrO_2 auf TiN wird aus den hoch aufgelösten Streuspektren ein völlig anderes Verhalten abgeleitet. Messungen zu Oberflächentopografien der TiN-Schicht liefern nicht zu vernachlässigende Werte für die Rauigkeit. Um den Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Form des hoch aufgelösten Spektrums erfassen zu können, wurde eine Software entwickelt. Auf Basis von AFM-Messungen ermöglicht dieses Programm das Extrahieren einer Energieverteilung aus den Weglängen von ausschließlich an der Oberfläche gestreuten Ionen. Unter Berücksichtigung des Effekts der Oberflächenrauigkeit auf die HR-RBS Spektrenform konnte die Diffusion von Zr in das polykristalline TiN erstmals verifiziert werden. Die Beobachtungen weisen daraufhin, dass bereits nach dem ersten ALD-Zyklus ein geringer Anteil der deponierten Zr-Atome bis in eine Tiefe von etwa 3 nm in das TiN diffundiert. Die vorläufigen Ergebnisse legen Korngrenzendiffusion nahe.

Abstract

This thesis originated from a cooperation between Research Center Dresden-Rosendorf and Qimonda Dresden GmbH & Co. OHG. By means of High Resolution Rutherford Backscattering Spectrometry (HR-RBS) the diffusion behaviour and layer growth of ZrO_2 on SiO_2 and TiN in the initial regime were investigated. The analysis of concentration profiles in ultrathin layers and interfaces was the focus of this work, made possible by the excellent depth resolution of less than 0.3 nm near the surface.

For the first time a two-dimensional position sensitive semiconductor detector was implemented and characterized in the setup of the HR-RBS for the improvement of the quality of the measurement results. Furthermore, a measurement procedure was put into operation that allowed the reduction of ion induced damage. Through the optimization of the experimental conditions and the development of a program package for the support of the analyst, an efficient measurement procedure could be routinely ensured.

At the time of a binary collision between the incident ion and the target element with a small impact factor, the charge state changes frequently, especially due to the abruptly decreasing ion velocity of the projectile and the overlapping of the electron clouds. For HR-RBS with an energy-separating dipole magnet, the charge state distribution of the scattered ions must be known for the interpretation of the measured spectra. For the first time a significant dependence of the charge state distribution of the scattered C ions on the layer thickness as well as atomic number of the detected target elements, here from the fourth subgroup, was demonstrated.

This new knowledge allowed systematic investigations of the ZrO_2 layer growth in the initial regime. The ZrO_2 layers were produced by means of the atomic layer deposition (ALD). Based on the evidence for agglomeration of ZrO_2 on SiO_2 a method was introduced, which takes local thickness variations into account during the simulation of the HR-RBS spectra. An accurate statement about the $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ interface was possible due to the extraction of the thickness variation by the atomic force microscopy (AFM). The boundary surface is sharp except for a small intermediate ZrSiO_4 layer and no diffusion of Zr atoms in SiO_2 could be detected. A quite different behaviour could be derived from high resolution spectra for the growth of ZrO_2 on TiN. Measurements of the surface topography of the TiN layer revealed non negligible values for the surface roughness. A program was developed to capture the influence of the surface roughness on the shape of the high resolution spectrum. This software uses AFM measurements to extract an energy distribution from calculated path length differences for ions scattered at the sample surface. Diffusion of Zr into polycrystalline TiN was demonstrated for the first time taking into account the effect of the surface roughness on the shape of the spectra. This observation indicates that already after the first ALD reaction cycle a small part of the deposited Zr atoms diffuses into the TiN layer up to a depth of 3 nm. Such preliminary results suggest grain boundary diffusion.

Verzeichnis wichtiger Symbole

Naturkonstanten

a_0	Bohrscher Radius
e	Elementarladung eines Elektrons
ε_0	Elektrische Feldkonstante (Permittivität des Vakuums)
N_A	Avogadro-Konstante
v_0	Bohrsche Geschwindigkeit

Ion-Target-Wechselwirkung (RBS)

m_0	Masse des Projektils (Primärions)
m_i	Masse eines Targetatoms (für $i > 0$)
Z_0	Ordnungszahl (Kernladungszahl) des Primärions
Z_i	Ordnungszahl (Kernladungszahl) eines Targetatoms (für $i > 0$)
E_0	Kinetische Energie des Projektils vor dem Eindringen in die Probe
E_{vor}	Kinetische Energie des Projektils unmittelbar vor dem Stoß
E_{nach}	Kinetische Energie des Projektils unmittelbar nach dem Stoß
E_i	Kinetische Energie des Projektils nach dem Stoß mit m_i
K	Kinematischer Faktor
E_{OF}	Kinetische Energie oberflächengestreuter Primärionen
t	Streutiefe
ΔR	Schichtdicke des durchlaufenden Materials bei Transmission
E_t	Energie des Primärions in der Tiefe t
ΔE_t	Energiedifferenz zwischen Targetoberfläche und Grenzfläche
b	Stoßparameter
v_{coll}	Kollisionsgeschwindigkeit
t_{coll}	Kollisionszeit
Δx	Weglänge der Ionen durch Materie
v_F	Fermigeschwindigkeit eines freien Elektronengases
v_r	Relativgeschwindigkeit
v_P	Projektilgeschwindigkeit
v_e	Elektronengeschwindigkeit im Target bzw. Medium
S_H	Spezifischer Energieverlust eines Protons
S_i	Spezifischer Energieverlust im i -ten Bereich
ϵ	Bremsquerschnitt

ΔE	Energieverlust eines Ions
$\overline{\Delta E}$	Mittlerer Energieverlust eines Ions
$E_{c.m.}$	Kinetische Energie im Schwerpunktsystem
θ	Streuwinkel im Laborsystem
$\theta_{c.m.}$	Streuwinkel im Schwerpunktsystem (SP-System)
σ	Wirkungsquerschnitt
σ_R	Rutherford'sche Wirkungsquerschnitt
σ_{tot}	Totaler Wirkungsquerschnitt
$d\sigma_R / d\Omega_{c.m.}$	Differentielle Rutherford'sche Wirkungsquerschnitt im SP-System
$d\sigma_R / d\Omega$	Differentielle R. Wirkungsquerschnitt im Laborsystem (LS)
$d\sigma / d\Omega$	Differentielle R. Wirkungsquerschnitt im LS nach Andersenkorrektur
F_A	Andersenkorrektur
\bar{q}	Mittlerer Ladungszustand
q_{eff}	Effektive Ladung eines Projektils
q	Ladungszustand
q^*	Fraktionierter Ladungszustand (Grad der Ionisierung)
Λ	Abschirmlänge
F_i	Ladungszustandsanteil
Ω	Energie-Straggling
Ω_B	Energie-Straggling nach Bohr

Browne-Buechner-Spektrometer (HR-RBS)

L	Gesamtdistanz zwischen Target und Detektor
L_1	Abstand zw. Target und Polschuh des Dipolmagneten
L_2	Abstand zw. Polschuh des Dipolmagneten und Detektor
R	Krümmungsradius des Spektrometers (aus Datenblatt)
R_0	Radius des Magneten
R_{eff}	Effektiver Radius für Ionen (in der Mitte des Detektors)
B	Magnetische Flussdichte
F_Z	Zentrifugalkraft
F_L	Lorenzkraft
α_1	Einfallswinkel des Ions relativ zur Oberfläche
α_2	Ausfallswinkel des Ions relativ zur Oberfläche
$\Delta\theta_i$	Max. Akzeptanzwinkel in der Streuebene
$\Delta\theta_n$	Max. Akzeptanzwinkel senkrecht zur Streuebene
φ	Ablenkwinkel
E_{90}	Energie des Ions bei einer 90°-Ablenkung
D	Dispersion des Spektrometers
D_{90}	Dispersion des Spektrometers bei einer 90°-Ablenkung des Ions
Δs	Verschiebung des Fokus auf dem Detektor in Dispersionsrichtung
β	Detektor-Neigungswinkel

Ψ Kinematischer Verkipfungswinkel der Ionentrajektorien

Multi-Positions-Sensitiver-Detektor (M-PSD)

b	Gesamtbreite des M-PSD
b'	Halbe Breite des M-PSD
b_{Pad}	Padbreite des M-PSD
l	Länge des M-PSD
R_D	Ohmscher Widerstand der Frontelektroden des M-PSDs
Q_{ges}	Gesamtladung der im Detektor generierten Elektronen bzw. Löcher
Q_x	Teilladung für R_x
ϵ_{Si}	Mittlere Energie zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares für Si
C_D	Grenzschichtkapazität
R_l	Leckstromwiderstand
ΔE_F	Energiefenster des Detektors
x	Position auf dem Detektor
θ_1	Streuwinkel für Pad1
θ_5	Streuwinkel für Pad5
HZ_u	Untere Kanal-Grenze des Hochenergie-Zweigs des M-PSD
HZ_o	Obere Kanal-Grenze des Hochenergie-Zweigs des M-PSD
NZ_u	Untere Kanal-Grenze des Niederenergie-Zweigs des M-PSD
NZ_o	Obere Kanal-Grenze des Niederenergie-Zweigs des M-PSD
x_o	Obere Grenze des Positionssignals
x_u	Untere Grenze des Positionssignals
c_t	Totzeitkorrektur (< 1)
Y	Ausbeute, Anz. der Streuereignisse pro Kanal bzw. Energieintervall
Y_i	Integrale Ausbeute eines Ladungszustands

Begrenzende Effekte für die Tiefenauflösung der HR-RBS (systembedingt)

ΔE_{sys}	Energieauslösung des apparativen Gesamtsystems
ΔE_x	Energetisches Gesamttrauschen des Ortszweigs
ΔE_{Det}	Energieauflösung des Detektors nach dispersivem Magnet
ΔE_M	Beitrag zur Energieauflösung auf Grund der Strahlfleckgröße
ΔE_A	Beitrag zur Energieauflösung auf Grund der Gesamtaberration
ΔE_{K_i}	Beitrag zur kinematikbedingten Energieauflösung auf Grund des endlichen Akzeptanzwinkel in der Streuebene
ΔE_{K_u}	Beitrag zur kinematikbedingten Energieauflösung bedingt durch endlichen Akzeptanzwinkel senkrecht zur Streuebene
ΔE_B	Beitrag zur Energieauflösung des Tandetron-Beschleunigers
ΔE_{K_P}	Beitrag zur kinematikbedingten Energieauflösung aus Gründen der Primärionenstrahldivergenz
Φ	Fluenz

Δx_{Det}	Ortsauflösung des positionsempfindlichen Detektors
ΔE_R	Energetische Gesamtrauschen
b_S	Breite des Primärionenstrahls
U_T	Terminalspannung des Tandetron-Beschleunigers
Δh	Strahlfleckgröße senkrecht zur Streuebene

Sonstige

n	Anzahl der ALD-Zyklen
ρ_{Mat}	Dichte eines Materials (chemischen Verbindung)
M_{Mat}	Molekulare Masse eines Materials (chemischen Verbindung)
\bar{c}_{Mat}^{ML}	Durchschnittliche Konzentration zur Ausbildung einer ML
\bar{h}_{Mat}^{ML}	Durchschnittliche Höhe bzw. Dicke einer Monolage
\bar{c}_{Mat}^{ML}	Durchschnittliche Flächenbelegungsichte einer Monolage
M	Molare Masse
η	Anzahl der Atome im Molekül oder Basis einer Einheitszelle
N	Anzahl der Targetteilchen pro Volumeneinheit (Teilchendichte)
(Nt)	Flächenbelegungsichte des detektierten Elements
$(Nt)_{tot}$	Totale Flächenbelegungsichte der Schicht
$(Nt)_{Me}$	Flächenbelegungsichte des detektierten Metalls
$\Delta(Nt)$	Lokale Inhomogenität der Schichtdicke (Schichtdickenvariation)
V_{EZ}	Volumen einer Einheitszelle
a	Mittlere Kantenlänge einer Einheitszelle
t_{max}	Maximale Informationstiefe
λ_{max}	Maximaler Abstand zwischen Ein- und Austritt des Projektils
σ_0	Substratraugigkeit
σ_r	Mittlere Raugigkeit
σ_{i+1}	Schichtraugigkeit (für $i > 0$)
P_i	Wahrscheinlichkeit für das Eintreten einer lokalen Höhe
d_1	Inselausdehnung
d	Distanz von Funktionspunkten einer Oberflächentopographie
Q_b	Aktivierungsenergie an Korngrenzen
T	Probentemperatur
s	Schiefe einer Ladungszustandsverteilung

Abkürzungsverzeichnis

2D-Spektrum	Zweidimensionales Spektrum
ADC	Analog-Digital-Konverter
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
amu	atomic mass unit (dt.: atomare Masseneinheit)
a. u.	arbitrary units (dt.: willkürliche Einheiten)
DRAM	Dynamic Random Access Memory
ERD	Elastische Rückstoß-Detektion
FWHM	Halbwertsbreite (engl.: Full Width at Half Maximum)
GPC	Growth-per-cycle (dt.: Wachstumsrate pro Zyklus)
HR-RBS	Hochauflösende Rutherford Rückstreu-spektrometrie
HZ	Hochenergie-Zweig
HZ _O	Obere Kante des Hochenergie-Zweigs
HZ _U	Untere Kante des Hochenergie-Zweigs
Me	Metall
MIM	Metall-Isolator-Metall (engl.: Metal-Insulator-Metal)
ML	Monolage
M-PSD	Multi-Positions-Sensitiver-Detektor
NZ	Niederenergie-Zweig
NZ _O	Obere Kante des Niederenergie-Zweigs
NZ _U	Untere Kante des Niederenergie-Zweigs
RBS	Rutherford Rückstreu-spektrometrie
RMS	Root Mean Square (dt.: Quadratisches Mittel)
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion
RT	Raumtemperatur
PSD	Positions-Sensitiver-Detektor
SIMS	Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum (10^{-7} bis 10^{-12} mbar)
XPS	Röntgeninduzierte Photoelektronen-Spektroskopie

Kapitel 1

Einleitung

Das ansteigende industrielle Interesse an der Entwicklung von mikroelektronischen Bauelementen mit hoher Schaltkreisdichte führt zu einer stetigen Verkleinerung der lateralen sowie vertikalen Strukturbreiten. Durch die damit verbundene Reduzierung der Schichtdicke stößt die konventionelle CMOS-Technologie bei der Verwendung von Siliziumdioxid an physikalische Grenzen [KIM08]. Ultradünne SiO_2 -Schichten mit einer Dicke von weniger als 2 nm weisen beispielsweise störende Tunnelströme auf [WIL01, KIM08]. High- k -Dielektrika wie Zirkonium- und Hafniumdioxid in sogenannten MIM-Strukturen¹ sind vielversprechende Kandidaten beim zunehmenden Ersetzen des konventionellen SiO_2 [WIL01]. Solche Strukturen finden in Silizium-Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (MOSFET) und halbleiterbasierten Speicherbausteinen Anwendung [CHE07]. Die Dielektrizitätskonstanten und Leckströme der Isolatoren sind stark abhängig von Kristallstruktur, Abscheidungstemperatur, Schichtdicke und Grenzflächenqualität [KUK02, LIN03a]. Zur Herstellung leistungsfähiger DRAM-Speicherzellen sind kapazitive Elemente mit dünnen High- k Schichten notwendig, die zur Ausbildung homogener elektrischer Felder gleichförmige Schichtdicken mit scharfen Grenzflächen benötigen [HAU03].

Für die Materialanalytik an dünnen Schichten stehen zahlreiche gut verstandene Methoden zur Verfügung. In der Regel bedarf es mehrerer komplementärer Untersuchungen zur Lösung eines materialwissenschaftlichen Problems. Neben der Charakterisierung von chemischer Zusammensetzung, Struktur, Schichtdicke und Morphologie ist die Tiefenprofilierung von Elementen eine zentrale Fragestellung zur optimalen Prozessfindung. Insbesondere die Analyse von Konzentrationsprofilen in ultradünnen Schichten, respektive an deren Grenzflächen, stellt eine enorme Herausforderung an die verwendete Analysetechnik dar.

Die industriell weit verbreiteten Methoden wie SIMS, TEM und XPS haben neben ihren Vorzügen charakteristische Nachteile. Beispielsweise ist die Probenpräparation für eine TEM-Messung sehr aufwendig und kompliziert; SIMS ist destruktiv, basiert auf der Kenntnis von Sputterraten und hat im besten Fall eine Tiefenauflösung von 1 nm [CAR98]. In Forschungseinrichtungen sind zudem die standard- und zerstörungsfreien Verfahren der konventionellen Ionenstrahlanalytik wie RBS und ERD zu finden. Wegen ihrer geringen Tiefenauflösungen sind diese Methoden allerdings zur Beantwortung von Elementverteilungen an Grenzflächen ultradünner Schichten nicht geeignet. Selbst bei Verwendung eines flachen Einfallswinkels sind Tiefenauflösungen von 10 nm bis 2 nm zu erwarten [CAR98, SCH01]. Durch den Einsatz eines Spektrometers kann die Tiefenauflösung jedoch um etwa eine Größenordnung verbessert werden.

¹ MIM: Metall-Isolator-Metall.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen einer Kooperation mit Qimonda Dresden GmbH & Co. OHG. Es werden die Wachstumsprozesse im Anfangsstadium von ZrO_2 auf SiO_2 und TiN mithilfe der Hochauflösenden Rutherford-Rückstreuung (HR-RBS) in Vorwärtsstreuung untersucht. Speziell über die Qualität der Grenzfläche zwischen ZrO_2 und TiN in MIM-Strukturen ist in der Literatur kaum etwas zu finden. Zur Erhöhung der Qualität von Messergebnissen wurde der vorhandene Aufbau mit einem eindimensionalen positionsempfindlichen Detektor im Ionenstrahlzentrum des Forschungszentrums Dresden-Rossendorf durch einen zweidimensionalen ersetzt. Durch den größeren Raumwinkel und der entwickelten Ansteuerung des Targethalters zur Abrasterung der Probenoberfläche sollten ioneninduzierte Schädigungen an den dünnen Schichten reduziert werden.

Der strukturelle Aufbau der vorliegenden Dissertation sei im Folgenden kurz erläutert: In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Ionenstrahlanalytik mittels RBS vermittelt. Zunächst werden die physikalischen Größen wie Kinematikfaktor, Energieverlust, Rutherford-Wirkungsquerschnitt und die Konzentrationsbestimmung sowie Energie-Straggling in dünnen Schichten im Hinblick auf die Verwendung schwerer Primärionen diskutiert. Daran schließt sich ein erster Einblick in die Ladungszustandsverteilungen von zurückgestreuten Ionen im Gleich- und Nichtgleichgewicht an.

Die Beschreibung des Messaufbaus wird in Kapitel 3 vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Charakterisierung eines erstmals in Anwendung gekommenen zweidimensionalen positionsempfindlichen Halbleiterdetektors im Aufbau einer hochauflösenden RBS. Den systembedingten Effekten zur Begrenzung der Tiefenauflösung ist ein eigener Abschnitt gewidmet. In der letzten Darstellung wird die Probenpräparation mithilfe der in der Halbleiterindustrie etablierten Atomlagenabscheidung (ALD) kurz erläutert.

In Kapitel 4 werden die experimentellen Befunde zur Ladungszustandsverteilung gestreuter C-Ionen an den ultradünnen Schichten präsentiert. An den drei Kollisionspartnern der vierten Nebengruppe (Hf, Zr und Ti) wird die Abhängigkeit der detektierten Ladungszustandsanteile von der Schichtdicke und der Ordnungszahl dargelegt. In einem separaten Abschnitt werden diese Kenntnisse genutzt, um in Abhängigkeit vom Energieverlust einen funktionellen Zusammenhang zu entwickeln. Im Rahmen der Messwerte wird damit möglich, den gewählten Ladungszustandsanteil aus dem Energieverlust abzuschätzen. Dies erlaubt die Bestimmung der Flächenbelegungsdichte aus nur einem gemessenen Spektrum und bildet damit die Grundlage zur effizienten Auswertung von Spektren. Die Auswirkung der Ladungszustandsverteilung im Nichtgleichgewicht auf den spezifischen Energieverlust der Ionen in ultradünnen Schichten wird ebenfalls diskutiert.

Das Kapitel 5 befasst sich mit dem Wachstumsverhalten von ZrO_2 auf natürlich oxidiertem Silizium und dem systemrelevanten Elektrodenmaterial Titanitrid neuartiger DRAM-Speicherzellen. Dabei werden die Einflüsse möglicher Oberflächenrauigkeiten auf die Energiespektren detailliert untersucht, um physikalische Fehlinterpretationen zu vermeiden. Auf Basis der Oberflächentopografie wird ein Programm entwickelt. Mithilfe dessen sollen die „tatsächlichen“ Weglängen der Ionentrajektorien beim Durchqueren der Materie extrahiert werden, um daraus eine Energieverteilung zu generieren. Aus diesen Erkenntnissen wird eine Aussage über die Art der Grenzflächendiffusion möglich.

Die wesentlichen Ergebnisse werden im Kapitel 6 dargelegt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Ionenstrahlanalytik an dünnen Schichten

Auf Grund der gut verstandenen Wechselwirkungsprozesse, die beim gezielten Eindringen von beschleunigten Ionen in Materie auftreten, ist es mittels der existierenden Vielzahl von Ionenstrahlanalytikmethoden möglich, μm -dicke als auch ultradünne Schichten verschiedenster Kompositionen lateral und in der Tiefe zu analysieren. Die Bestimmung der genauen Konzentrationstiefenverteilung der darin enthaltenen Elemente – im Speziellen an Oberflächen und Grenzflächen – liegt dabei im Vordergrund. Die diversen Ionenstrahlverfahren können grob wie folgt kategorisiert werden: Zerstörend und nichtzerstörend. Die beispielsweise industriell stark verbreitete oberflächensensitive Methode SIMS¹ trägt aus Gründen der verwendeten Primärionenenergie von wenigen keV die zu analysierenden Elemente ab, wodurch die Probe zerstört wird. Als eine quasi-zerstörungsfreie und absolut quantitative Analytikmethode gilt die klassische Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie RBS². Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Ionenstrahlanalytik mittels Schwerionen RBS vermittelt, die im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung von ultradünnen Schichten angewendet werden.

2.1.1 Kinematischer Faktor

Bei RBS-Streuexperimenten wird die Elementidentifizierung eines Targetatoms durch die Kenntnis des kinematischen Faktors ermöglicht. Dieser ist als das Verhältnis zwischen den Energien des Primärions nach Stoß E_1 und vor dem Stoß E_0 definiert:

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0}. \quad (2.1)$$

Die Herleitung der Formel für den kinematischen Faktor bei einem Streuprozess beruht auf einer binären elastischen Kollision zwischen Projektil und Targetatom (siehe Abbildung 2.1). Aus Energie- und Impulserhaltung ergibt sich zur Berechnung

¹ Secondary Ion Mass Spectrometry (Deutsch: Sekundärionen-Massenspektrometrie).

² Rutherford Backscattering Spectrometry.

von K für ein um den Winkel θ gestreutes Ion der Masse m_0 bei der Wechselwirkung mit einem Targetatomkern der Masse m_1 folgender Ausdruck:

$$K = \left(\frac{m_0}{m_1 + m_0} \right)^2 \left(\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{m_1}{m_0} \right)^2 - \sin^2 \theta} \right)^2. \quad (2.2)$$

Experimentell von großer Bedeutung ist die Massenauflösung, die aus den beiden Gleichungen (2.1) und (2.2) leicht bestimmt werden kann. Zwei Oberflächenatome sind noch eindeutig voneinander unterscheidbar, wenn die Targetmassenänderung Δm_1 zu einer Änderung der Rückstoßenergie ΔE_1 führt, die in etwa der doppelten Energieauflösung (FWHM) des Gesamtsystems ΔE_{sys} entspricht:

$$\Delta E_1 = E_0 \frac{dK}{dm_1} \Delta m_1. \quad (2.3)$$

Damit eine bestimmte Massenänderung energetisch noch verifizierbar ist, müssen die Vorfaktoren von Δm_1 möglichst groß sein. Mit anderen Worten, wird eine verbesserte Massenauflösung erreicht, wenn die Primärionenenergie E_0 hoch ist, der Streuwinkel in der Nähe von 180° liegt oder eine schwere Projektilmasse verwendet wird. In jedem Falle wird eine Massentrennung für schwere Targetelemente schwieriger. In Abbildung 2.2 ist die nach Δm_1 umgestellte Gleichung (2.3) als Funktion von m_1 für typische Parameter des Rossendorfer Browne-Buechner-Spektrometers grafisch dargestellt. Hieraus wird für zwei verschiedene Streuwinkel $\theta_1 = 35,8^\circ$ und $\theta_2 = 144,5^\circ$ ersichtlich, welche Massendifferenzen Oberflächenatome mindestens aufweisen müssen, um eindeutig differenzierbar zu sein. Folglich führen Experimente in Rückwärtsstreuung zu einer besseren Massentrennung. Bei Untersuchungen von ultradünnen Schichten sind kleine Streuwinkel mit flachem Einfallswinkel, wegen des günstigeren Wirkungsquerschnitts und der besseren Tiefenauflösung, jedoch zu bevorzugen. Des Weiteren wird beim Vergleich zwischen C- und Li-Ionen in Abbildung 2.2 deutlich, dass sich unter Verwendung eines schwereren Primärions die Massentrennung noch einmal sichtlich verbessert.

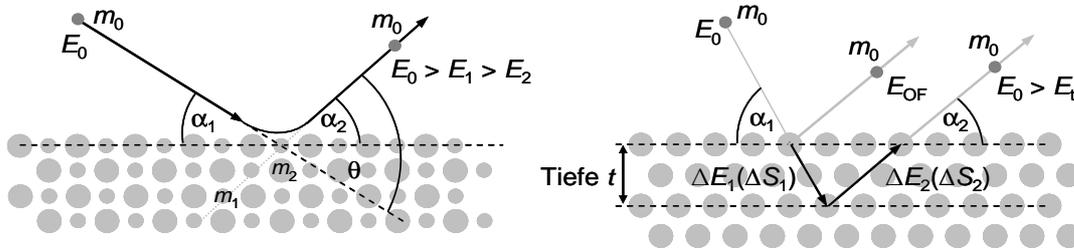


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Ionenstreuung zur Elementidentifizierung (links) und zur Tiefeninformation (rechts).

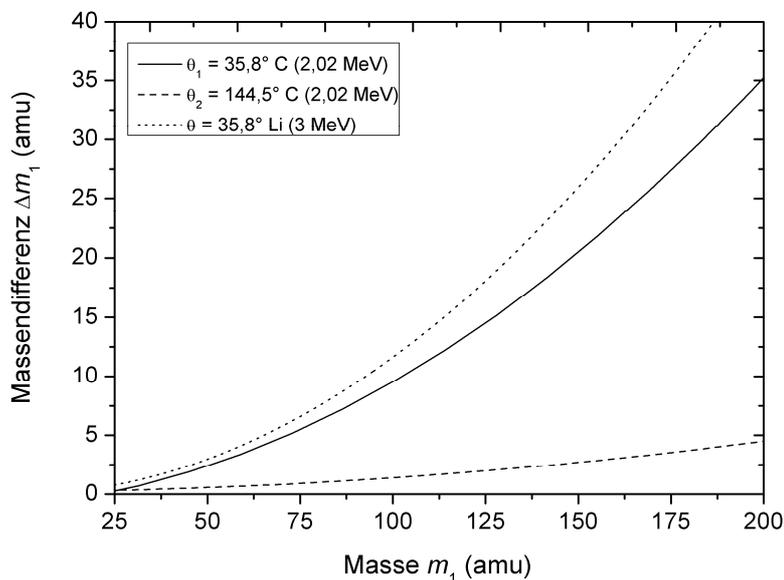


Abbildung 2.2: Massendifferenz zur eindeutigen Trennbarkeit von Targetelementen an der Oberfläche für zwei verschiedene Streuwinkel und Primärionen bei einer typischen Energieauflösung ΔE_{sys} von 4 keV. Zur hohen Massentrennung ist es ratsam, in Rückwertsstreuung zu arbeiten. Dabei reduziert sich der Wirkungsquerschnitt erheblich. Bei allen in der Arbeit aufgeführten Spektren betrug der mittlere Streuwinkel $\theta = 35,8^\circ$.

Abschließend soll nicht unerwähnt bleiben, dass unter bestimmten Umständen die aufgeführte Betrachtung ihre Gültigkeit verlieren kann. Zum einen, wenn zu hohe Primärionenenergien dazu führen, dass energiedissipative Kernreaktionen auftreten. Zum anderen, wenn die Energien der Ionen in die Größenordnung der Bindungsenergien von Atomen im Target kommen (ca. 10 eV). Die obere Grenzenergie für das erwähnte Eintreten von Kernreaktionsprozessen ist abhängig von der Ion-Target-Kombination. Allgemein gilt: Je kleiner die Projektil- bzw. Target-Masse, desto geringer ist die benötigte Energie [CHU78].

2.1.2 Energieverlust schwerer geladener Ionen in Materie

Die Tiefeninformation zu Streueignissen ist möglich, da verschiedene Wechselwirkungsprozesse zur schrittweisen Reduktion der kinetischen Energie ΔE eines Projektils beim Durchqueren von Gas oder kondensierter Materie führen. Zwei stark unterschiedliche Prozesse tragen zu diesem Energieverlust bei: Das elektronische und nukleare Bremsen. Die letztgenannte Ursache ist für die typischen Primärionenenergien bei der klassischen als auch hochauflösenden RBS weniger von Belang. Vielfache elastische Kleinwinkel-Streuungen an den Targetatomkernen mit großem Stoßparameter kennzeichnen diesen Prozess. Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, bleibt dieser nukleare Beitrag zum Energieverlust bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit stets unter einem Prozent.

Die Abbremsung geladener Partikel erfolgt somit hauptsächlich durch inelastische Streuung an den Elektronenwolken der Targetatome. Treten elektronische Anregungen³ auf, wird in der Literatur mitunter von „Soft-Collision“ gesprochen. Ist hingegen der Energieübertrag an ein Targetatom hinreichend groß, kann es auch zur Ionisation (Hard-Collision) kommen [LEO94]. Die maximale Energie $4E_0m_e/m_0$, die von einem geladenen schweren Partikel der Masse m_0 mit der kinetischen Energie E_0 an ein Elektron der Masse m_e bei einem Einzelstoß transferiert werden kann, ist auf Grund des großen Massenverhältnisses sehr gering. Jedoch ist die Anzahl der Zusammenstöße in einem Festkörper pro Weglängenintervall so groß, dass ein substantieller kumulativer Energieverlust beobachtbar ist. Beispielsweise gibt ein 2,02 MeV Kohlenstoffprojektil in Gold seine komplette Energie bereits nach ca. $1,1 \mu\text{m}$ ab. Des Weiteren können auch Anregung, Ionisierung und Elektroneinfang des Projektils selbst zum elektronischen Energieverlust beitragen [ZIE85]. Der Energieverlust ΔE pro Weglänge Δx , oder auch spezifischer Energieverlust $S(E)$ genannt, ist definiert als:

$$S(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left| \frac{E(x_1 + \Delta x) - E(x_1)}{\Delta x} \right| = -\frac{dE}{dx}. \quad (2.4)$$

Aus Sicht eines bewegten Teilchens wird der spezifische Energieverlust pro Weglängeneinheit oftmals mit einem negativen Vorzeichen versehen, da das Ion Energie in das Probenmaterial deponiert. Ebenfalls gebräuchlich ist in diesem Zusammenhang die Bezeichnung „Bremsvermögen“ des bremsenden Materials (Gleichung (2.4) besitzt dann ein positives Vorzeichen). Wird der spezifische Energieverlust durch die atomare Dichte N des durchlaufenden Materials dividiert, ergibt sich ein allgemeingültigerer Ausdruck für die Gleichung (2.4). Der Bremsquerschnitt ϵ ist folglich unabhängig von der spezifischen Dichte der Substanz, wodurch das Bremsvermögen unterschiedlicher Atomsorten miteinander vergleichbar wird. Im Folgenden werden die Begriffe spezifischer Energieverlust und Bremsquerschnitt als Synonyme verwendet.

Ein aus der Tiefe t kommendes Primärion besitzt nach Streuung an einem Targetkern eine Energie E_t (siehe auch Abbildung 2.1):

$$E_t = K \left(E_0 - \frac{1}{\sin \alpha_1} \int_0^t \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{ein}} dt' \right) - \frac{1}{\sin \alpha_2} \int_t^0 \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{aus}} dt'. \quad (2.5)$$

Dabei kennzeichnet K den Kinematikfaktor. Der nachfolgende Ausdruck:

$$[S] \equiv \left. \frac{dE}{dt} \right|_{\text{eff}} \approx \frac{K}{\sin \alpha_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{ein}} + \frac{1}{\sin \alpha_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{aus}} \quad (2.6)$$

wird als effektiver Energieverlust $[S]$ bezeichnet. Dieser beinhaltet den Umrechnungsfaktor des spezifischen Energieverlusts der Ionen in deren Stretiefe.

³ Entspricht der Anregung von gebundenen Elektronen in eine höher gelegene Schale eines Atoms.

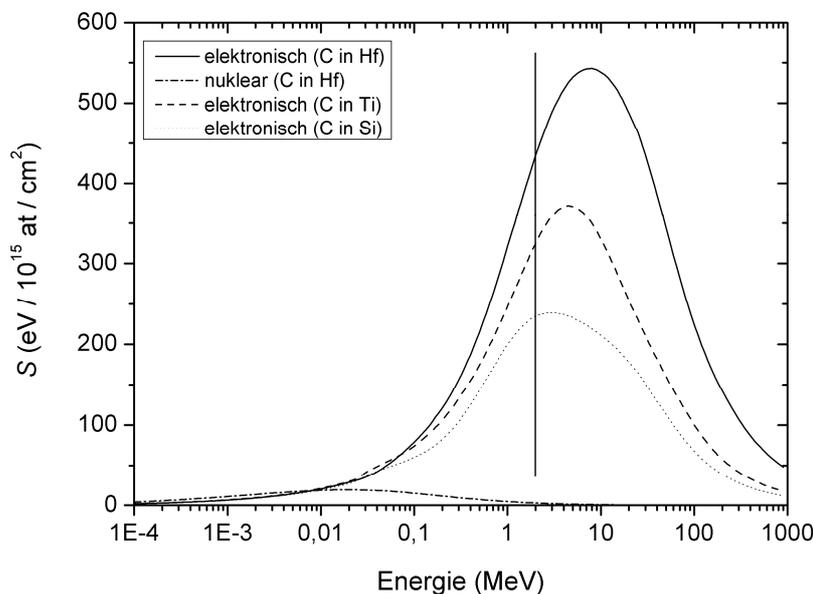


Abbildung 2.3: Berechneter spezifischer Energieverlust (mithilfe von SRIM) von C-Ionen in verschiedenen Targets als Funktion der Energie. Nur bei sehr kleinen Energien müssen beide Arten von Energieverlusten (nuklear und elektronisch) berücksichtigt werden. Die Vertikale Linie repräsentiert die in dieser Arbeit typische Energie der C-Ionen von 2 MeV. Für Elemente mit kleiner Kernladungszahl befinden sich die C-Ionen bei dieser Energie im Maximum der spezifischen Energieverlust-Verteilung.

Unter Betrachtung einer symmetrischen Streugeometrie mit $\alpha_1 \approx \alpha_2 = \alpha$ und näherungsweise gleichen spezifischen Energieverlusten $dE/dx|_{\text{ein}} = dE/dx|_{\text{aus}}$ vereinfacht sich Gleichung (2.6) zu:

$$[S] = \frac{1}{\sin \alpha} \frac{dE}{dx} (K + 1). \quad (2.7)$$

Aus Gleichung (2.7) und der experimentell ermittelten Energie E_t lässt sich die Stretiefe t bestimmen:

$$t = \frac{E_{OF} - E_t}{[S]} = (E_{OF} - E_t) \cdot \left(\frac{1}{\sin \alpha} \frac{dE}{dx} (K + 1) \right)^{-1}. \quad (2.8)$$

Es bezeichne E_{OF} die kinetische Energie oberflächengestreuter Primärionen. Zur Bestimmung der Stretiefe ist neben dem Kinematikfaktor und der Streugeometrie eine genaue Kenntnis über den spezifischen Energieverlust notwendig.

Erste erfolgreiche Berechnungen zu dE/dx für leichte Ionen wurden von Bohr im Jahr 1913 unter Verwendung von klassischen Argumenten durchgeführt [BOH13]. Eine vereinfachte instruktive Herangehensweise ist in [JAC75] zu finden. Die Bohr-Theorie verliert für lange Kollisionszeiten $t_{\text{coll}} = b / v_{\text{coll}}$ im Vergleich zu den Umlauf-

zeiten gebundener Elektronen⁴ ihre Gültigkeit, da es dann zu einer adiabatischen Wechselwirkung kommt [ZIE85]. Dabei bezeichnet v_{coll} die Kollisionsgeschwindigkeit und b den Stoßparameter. Zwei Jahrzehnte später wurde das Problem des geladenen Atom-Energieverlustes in Materie von Bethe und Bloch neu aufgegriffen und quantenmechanisch gelöst. Die sogenannte Bethe-Bloch-Formel mit Schalen- und Dichtekorrekturen⁵ beschreibt den experimentellen Verlauf für hinreichend hohe Geschwindigkeiten leichter Projektile recht gut [BLO33, LEO94]. In Abbildung 2.3 entspricht dies dem Bereich großer Energiewerte. Die Ursache für die eingeschränkte Gültigkeit dieser Formel liegt mitunter an der Annahme, dass die Elektronen ortsfest sind. In Bereichen, wo die Geschwindigkeit des Projektils vergleichbar oder kleiner wird als die mittlere Geschwindigkeit der Targetelektronen, versagt die Bethe-Bloch-Formel. Der Ladungswechsel gewinnt dort zunehmend an Bedeutung [LEO94, KNO00]. Ein weiterer Wendepunkt entstand durch die Annahme, dass es sich bei einem Target, um eine Ansammlung von interagierenden freien Elektronen – einem Plasma – handelt [FER40, FER47, LIN54]. Diese fundamentalen Theorien und Weiterentwicklungen, in Kombination mit der Anpassung an empirische Datensammlungen, führten zu einem guten Verständnis des elektronischen Energieverlustes für leichte Teilchen (H, He) [ZIE85].

Die Einteilung des Energieverlusts von schweren Ionen ($Z_0 > 2$) in kondensierter Materie geschieht in folgenden drei Energiebereichen: (i) > 200 keV / amu, (ii) 25 bis 200 keV / amu, (iii) < 25 keV / amu [ZIE85]. Im Rahmen dieser Arbeit kamen C-Ionen mit einer Energie von 2 MeV zur Aufnahme von hoch aufgelösten Streuspektren zum Einsatz. Demnach wurde mit 169 keV / amu im Energiebereich (ii) gearbeitet.

Eine weit verbreitete empirische Methode zur Berechnung des Energieverlusts von schweren Ionen S_{HI} ist, den Energieverlust bei gleicher Geschwindigkeit und gleichem Material relativ auf den am besten vermessenen Energieverlust von Protonen S_{H} zu skalieren [ZIE85]:

$$S_{\text{HI}}(Z_1, v_p) \approx S_{\text{H}}(Z_1, v_p) q_{\text{eff}}^2(v_p). \quad (2.9)$$

Die Berechnung des spezifischen elektronischen Energieverlustes von schweren Ionen ist nun reduziert auf das Problem der effektiven Ladung q_{eff} des Projektils. Physikalisch bewirkt die Annahme einer fiktiven effektiven Ladung eine Abschirmung der Kernladung, was zu einer Modifizierung der Ionenabbremmung im Vergleich zu einer Punktladung führt. Für Geschwindigkeiten der Primärionen v_p im Bethe-Bloch-Bereich (i), also dort wo es nur zu einer geringen Veränderung der effektiven Ladung kommt, gilt [BET72]:

$$q_{\text{eff}} = Z_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{v_p}{v_0 Z_0^{2/3}}\right) \right). \quad (2.10)$$

Neben der Ordnungszahl des Projektils Z_0 ist q_{eff} proportional dem Verhältnis aus Projektil- und Bohrgeschwindigkeit. Der Term $Z_0^{2/3}$ der Gleichung (2.10) kommt aus dem Thomas-Fermi-Atommodell und ist der Proportionalitätsfaktor für die Ge-

⁴ Umlaufzeit von gebundenen Elektronen auf der 1. Bohrschen Bahn ($t_0 = 2\pi a_0 / v_0 = 1,52 \cdot 10^{-16}$ s).

⁵ Schalenkorrektur im Bereich des Maximums und Dichtekorrekturen im Bereich höherer Energien.

schwindigkeit von Elektronen schwerer Ionen. Eine empirische Anpassung der Gleichung (2.10) an experimentelle Werte ergab [ZIE77]:

$$q_{\text{eff}} = Z_0 \left(1 - \exp \left(- \frac{c v_p}{v_0 Z_0^{2/3}} \right) \right). \quad (2.11)$$

Dabei kennzeichnet c eine Fitkonstante. Für hohe Geschwindigkeiten gibt es eine gute Übereinstimmung zum Experiment mit $c=0,92$ [ZIE85].

Die einfache Vorstellung des schalenstrukturlosen Thomas-Fermi-Atommodells behält ihre Gültigkeit im Bereich $3 \leq (v_p/v_0) \leq 100$ [ZIE85]. Für niedrigere Geschwindigkeiten $1 \leq (v_p/v_0) \leq 5$ erreicht die Ionengeschwindigkeit die Fermigeschwindigkeit⁶ v_F von Elektronen eines freien Elektronengases im Festkörper [ZIE85]. Bohr vermutete, dass alle Elektronen eines schweren Ions beim Eindringen in Materie abgestreift werden, deren klassische Orbitalgeschwindigkeit kleiner ist als die Projektilgeschwindigkeit [BOH41]. Auf Grund des sogenannten Bohrkriteriums können die inneren Schalenelektronen nicht länger angeregt werden, weswegen Leitungselektronen nun den elektronischen Energieverlust bestimmen. Die Betrachtung der Fermigeschwindigkeit wird dadurch gerechtfertigt. Die nicht abgestreiften oder angeregten Elektronen des Primärions schirmen den Kern für kleine Stoßparameter zudem von den Targetelektronen ab, was zur Verringerung des Energieverlustes im Bereich des Maximums (*ii*) in Abbildung 2.3 führt. Ziegler, Biersack und Littmark extrahierten aus extensiven Datenanalysen für q_{eff} [ZIE85]:

$$q_{\text{eff}} = Z_0 \left[q^* + (1 - q^*) \frac{v_0^2}{2v_F^2} \ln \left(1 + \left(\frac{2\Lambda v_F}{a_0 v_0} \right)^2 \right) \right]. \quad (2.12)$$

Hierbei wird unter $q^* = 1 - N/Z_0$ (N : Anzahl der gebundenen Elektronen des Primärions) der Grad der Ionisierung verstanden. Der Term Λ ist die Ausdehnung der Ladungsverteilung des Ions und wird als Abschirmungslänge bezeichnet:

$$\Lambda = \frac{C a_0 (1 - q)^{2/3}}{Z_0^{1/3} \left(1 - \frac{1 - q}{7} \right)}, \quad (2.13)$$

wobei C den Wert 0,686 hat [ZIE88]. Ein einfacher empirisch gefundener Ausdruck kann zur Berechnung des fraktionierten Ladungszustands q^* von Ionen verwendet werden [ZIE85]:

$$q^* = 1 - \exp \left(0,803 y_r^{0,3} - 1,3167 y_r^{0,6} - 0,38157 y_r - 0,008983 y_r^2 \right). \quad (2.14)$$

Es bezeichne y_r den Exponentialterm aus Gleichung (2.10). Kreussler *et al.* [KRE81] sowie Brandt *et al.* [BRA82] entwickelten den Gedanken des Bohrkriteriums weiter

⁶ Üblicherweise im Bereich zwischen 0,7 bis 1,3 v_0 [ZIE85].

und kamen zu dem Entschluss, dass der Vergleich zwischen Bohr- und Projektilgeschwindigkeit nicht ausreicht. Entscheidend ist vielmehr, die Relativgeschwindigkeit $v_r \equiv \langle |\vec{v}_p - \vec{v}_e| \rangle$ zwischen Projektil und Elektronen im Medium ($v_p \rightarrow v_r$ in Gleichung (2.10)). Nach Mittelung über alle Richtungen der Elektronenbewegungen und Geschwindigkeitsbesetzung von 0 bis v_F ergibt sich nach Integration, dass die relative Geschwindigkeit v_r nur noch von v_p und v_F abhängig ist. Für $v_p \geq v_F$ gilt [ZIE88]:

$$v_r = v_p \left(1 + \frac{v_F^2}{5v_p^2} \right). \quad (2.15)$$

Die Übereinstimmung zwischen Theorie (Gleichung (2.12) in Gleichung (2.9)) und experimentellen Daten ist bemerkenswert gut [ZIE85]. Ein Problem tritt auf, wenn die Geschwindigkeit des Ions so gering wird ($v_p < v_F$), dass ein fast neutrales Atom vorliegt. Die Mehrheit der Targetelektronen bewegt sich schneller als das Ion, wodurch ausschließlich adiabatische Kollisionen mit dem Projektil stattfinden, bei denen es zu keinem direkten Energieübertrag kommt [LIN61, LIN63]. Dadurch verlieren die Ionen nur noch selten kinetische Energie.

Der Energiebereich (i) > 200 keV / amu ist für die Ionenstrahlanalytik zur Tiefenprofilierung auf Grund des geringeren Energieverlustes weniger essentiell. In der Praxis werden zur Auswertung von Energiespektren semiempirische Datenanpassungen an gemessene Energieverlustkurven verwendet. Die am häufigsten verwendete SRIM-Software basiert auf der hier vorgestellten effektiven Ladungstheorie von Brandt und Kitagawa [BRA82] mit den entsprechenden Energieverlustdatensammlungen von Protonen im Gleichgewicht [AND77, ZIE85, ZIE88]. Diese ist frei verfügbar und wird ständig aktualisiert. Das MSTAR-Programm von Paul und Schinner ist ebenfalls frei erhältlich [PAU01]. Die prozentuale Abweichung liegt im Bereich von 0,025 bis 1000 MeV/amu zwischen 6% bis 8% [PAU06]. Für die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Spektren wurden stets die aktualisierten Tabellenwerke von SRIM verwendet.

2.1.3 RBS-Wirkungsquerschnitt und Konzentrationsbestimmung

Zur absolut quantitativen und standardfreien Tiefenprofilierung von Elementen ist als letzte physikalische Größe der Wirkungsquerschnitt zu nennen. Erst durch die genaue Kenntnis des differentiellen Wirkungsquerschnitts ist eine Elementquantifizierung möglich. Die Formel zur Berechnung lautet:

$$\left(\frac{d\sigma_R}{d\Omega} \right)_{c.m.} = \left(\frac{Z_0 Z_1 e^2}{16\pi\epsilon_0 E_{c.m.}} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta_{c.m.}/2)}. \quad (2.16)$$

Die auch im Schwerpunktsystem (gekennzeichnet durch den Index *c.m.*⁷) als differentielle Rutherford'sche Streuformel bezeichnete Gleichung (2.16) gilt im Laborsys-

⁷ Englisch: centre of mass.

tem nur für $m_0 \ll m_1$ [CHU78]. Schwerpunkt- und Laborsystem sind dann identisch. Für den allgemeinen Fall führt die Transformation der Gleichung (2.16) ins Laborsystem zu:

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \left(\frac{Z_0 Z_1 e^2}{16\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\sqrt{1 - ((m_0/m_1)\sin\theta)^2} + \cos\theta \right]^2}{\sqrt{1 - ((m_0/m_1)\sin\theta)^2}}. \quad (2.17)$$

Dabei bezeichnet in den beiden obigen Gleichungen ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und e die Elementarladung. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit vor allem die schweren Elemente in ultradünnen High- k Schichten untersucht wurden, kam ein kleiner Streuwinkel zum Einsatz. Der entscheidende Vorteil für die HR-RBS in Vorwärtsrichtung ist der um ca. zwei Größenordnungen erhöhte Wirkungsquerschnitt. Ein großes $d\sigma_R/d\Omega$ führt bei gleicher Statistik zur Reduzierung der Messzeit und möglicher Strahlschäden. Dadurch trägt ein kleinerer Streuwinkel zur Erhöhung der Zuverlässigkeit von Messergebnissen bei.

Unter bestimmten Umständen sind Abweichungen von Gleichung (2.17) hinsichtlich aller Projektil-Target-Kombinationen zu erwarten. Zum einen können sich bei zu hohen Primärionenenergien die Kerne so nahe kommen, dass das attraktive Kernfeld die repulsive Coulombkraft kompensiert [BOZ90, BOZ91]. Je leichter die beiden Kollisionspartner sind, desto niedriger liegt die Grenzenergie. Zum anderen führen zu niedrige Ionenenergien oder zu große Stoßparameter auf Grund der Abschirmeffekte innerer Elektronenschalen zu erhöhten kinetischen Energien V_{LJ} im Moment der binären Kollision [AND80]:

$$V_{LJ}[eV] = 48,73 \cdot Z_0 Z_1 \left(Z_0^{2/3} + Z_1^{2/3} \right)^{1/2}. \quad (2.18)$$

V_{LJ} wird als Lenz-Jensen-Potential bezeichnet. Für Streuwinkel $\theta < 90^\circ$ kann unter Verwendung der Andersen-Korrektur F_A [AND80]:

$$F_A = \frac{\left(1 + \frac{1}{2} \frac{V_{LJ}}{E_{c.m.}} \right)^2}{\left(1 + \frac{V_{LJ}}{E_{c.m.}} + \left[\frac{V_{LJ}}{2E_{c.m.} \sin \theta_{c.m.}/2} \right]^2 \right)^2} \quad (2.19)$$

der Wirkungsquerschnitt genauer berechnet werden:

$$\sigma = F_A \sigma_R. \quad (2.20)$$

Für $\theta > 90^\circ$ nähert sich Gleichung (2.19) an den streuwinkelunabhängigen Korrekturfaktor von L'Ecuyer *et al.* an [LEC79]. Je kleiner die Ionenenergie und der Streuwinkel werden, desto weiter entfernt sich der F_A von 1.

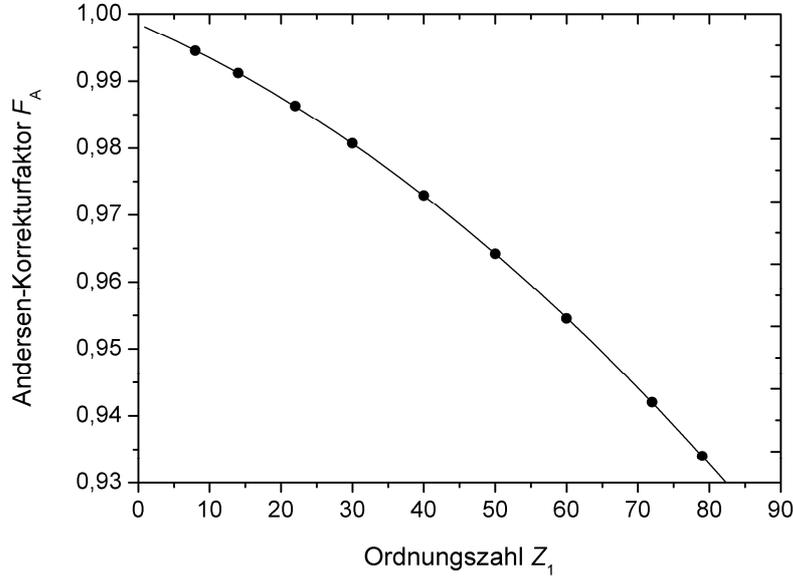


Abbildung 2.4: Andersen-Korrekturfaktor F_A für Rutherford'sche Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Targetelemente Z_1 für Streuung von C-Ionen (2,02 MeV) bei einem Winkel von $\theta = 35,8^\circ$ (Laborsystem).

In Abbildung 2.4 ist der Andersen-Korrekturfaktor in Abhängigkeit von der Kernladungszahl Z_1 für C-Ionen der Energie 2 MeV grafisch dargestellt. Beispielsweise wäre für Goldtargets ohne Korrekturfaktor eine Überschätzung des Rutherford'schen Wirkungsquerschnitts von 7% zu erwarten.

Eine exaktere Berechnung des Andersen-Korrekturfaktors für $Z_0 \ll Z_1$ gelingt durch Verwendung von Potentialen, welche auf relativistischen Dirac-Hartree-Fock-Slater-Elektronendichten (DHFS) beruhen [AND80, SAL87]. Auf Grund der geringen Abweichung zwischen der DHFS-basierenden und der analytischen Berechnung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die etwaigen Korrekturen des Rutherford'schen Wirkungsquerschnitts stets nach Gleichung (2.18) und (2.19) ermittelt.

Aus der Kombination dieser beiden Formeln mit Gleichung (2.17) kann analytisch die Wahrscheinlichkeit bestimmt werden, mit der ein um den Winkel θ gestreutes Teilchen in einem infinitesimalen Raumwinkel $d\Omega$ registriert wird. Das Integral von $d\sigma_R/d\Omega$ über alle Raumwinkel $d\Omega$ wird auch als totaler Wirkungsquerschnitt σ_{tot} bezeichnet [LEO94]. Ist der durch den Detektor vorgegebene Raumwinkel Ω , der Einfallswinkel α_1 sowie die Zahl der einfallenden Teilchen N_{in} und detektierten Partikel Y bekannt, kann die Flächenbelegungsichte (Nt) eines Elements in der zur analysierenden Schicht bestimmt werden [TES95]:

$$(Nt) = \frac{Y \cos(\pi/2 - \alpha_1)}{N_{\text{in}} \left(\frac{d\sigma_R}{d\Omega} \right) \Omega F_A} \quad (2.21)$$

Dabei entspricht t der Schichtdicke und N der Anzahl der Targetatome pro Volumeneinheit. Demnach hat (Nt) die Einheit (at/cm^2).

2.1.4 Energie-Stragglings in dünnen Schichten

Direkt an der Oberfläche wird die Tiefenauflösung nur durch die Energieauflösung des Gesamtsystems ΔE_{sys} bestimmt. Bereits kurz unter der Probenoberfläche gesellen sich zur ΔE_{sys} diverse physikalische Effekte, die ab einer bestimmten Tiefe schließlich dominant werden. Theoretisch stellen diese die obere Grenze zum Auflösungsvermögen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ionenstrahlanalytikmethode dar. Auf Grund der geringen Schichtdicke von kleiner 6 nm bei der Untersuchung der hier verwendeten Proben wird an dieser Stelle nur auf das Energie-Stragglings gesondert eingegangen. Weitere physikalische Effekte zur Begrenzung der Tiefenauflösung in großen Tiefen sind in [KLE03] zu finden.

Im Kapitel 2.1.2 wurde erläutert, dass geladene Partikel beim Eindringen in Materie sukzessive Energie verlieren. Die enorme Anzahl an Wechselwirkungsereignissen unterliegt statischen Fluktuationen. Teilchen mit identischer Ausgangsenergie E_0 besitzen nach Transmission durch Materie gleicher Dicke ΔR unterschiedliche Endenergien. Ein solcher Ionenstrahl hat seine monoenergetische Eigenschaft verloren. Dieses Phänomen wird in der Literatur als Energieverlustbreite bzw. Energie-Stragglings Ω bezeichnet. Dabei stellt Ω den mittleren quadratischen Energieverlust dar. In Oberflächennähe liefert Ω den Hauptbeitrag zur physikalischen Begrenzung der Tiefenauflösung. Nach Bohr lässt sich dies allgemein schreiben als [BOH48, BES80]:

$$\Omega^2 = \overline{(\Delta E - \overline{\Delta E})^2} = \sum_i T_i^2 \overline{(n_i - \overline{n_i})^2}. \quad (2.22)$$

Dabei bezeichnet ΔE den Energieverlust der Partikel und $\overline{\Delta E}$ den Mittelwert davon. T_i charakterisiert den Energietransfer und n_i die Anzahl der Kollisionen im i -ten Intervall. Für hohe Energien ($v_p \gg v_0$) und großen Targeteindringtiefen lieferte Bohr für das Energie-Stragglings den Grenzfall [BOH48, CHU76]:

$$\Omega_B^2 = 4\pi e^4 Z_0^2 Z_1 N \Delta R. \quad (2.23)$$

N kennzeichnet die atomare Dichte des Materials, e die Elementarladung eines Elektrons, Z_0 die Ordnungszahl des Primärions und Z_1 die des Targetmaterials. Nach Gleichung (2.23) nimmt mit zunehmender Schichtdicke der Wert der Energieverbreiterung zu. Durch die Energieunabhängigkeit stellt diese eine starke Vereinfachung dar.

In Oberflächennähe ist die Energieverteilung nicht gaußförmig, sondern asymmetrisch zu hohen Energien gewichtet. Dieser Bereich wird von der Landau-Vavilov-Theorie erfasst [VAV57]. Die resultierende Energieverteilung ähnelt einer Gaußverteilung, sofern bei einer Einzelkollision der maximale Energieübertrag T_{max} auf ein Targetelektron (siehe Kapitel 2.1.2) klein im Vergleich zur Energieverlustbreite ist [BES80]. Diese Bedingung zur Gaußverteilung ist erfüllt, wenn gilt: $\Omega_B / T_{\text{max}} \gtrsim 3$ bzw. [VAV57, BES80]:

$$N\Delta R[at/cm^2] \geq 2 \cdot 10^{20} \frac{1}{Z_1} \left(\frac{E_0[MeV]}{Z_0 m_0[amu]} \right)^2. \quad (2.24)$$

Hier ist N die atomare Dichte und ΔR die Dicke des durchlaufenden Materials bei Transmission. In RBS-Streuexperimenten mit kleinem Ein- und Ausfallswinkel sind derartige Dicken schon in geringen Tiefen erreicht. Bei symmetrischer Streugeometrie mit $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ gilt:

$$(Nt) = \sin \alpha \cdot N\Delta R[at/cm^2]. \quad (2.25)$$

Dabei entspricht (Nt) der Schichtdicke bzw. Flächenbelegungsichte in at/cm^2 . In der vorliegenden Arbeit werden überwiegend Metalloxide der vierten Nebengruppe untersucht. Für C-Ionen mit einer Energie von 2 MeV ergibt sich aus den Gleichungen (2.24) mit (2.25) bei Titandioxid eine Dicke von $3,9 \cdot 10^{15} at/cm^2$; bei Hafniumdioxid $1,6 \cdot 10^{15} at/cm^2$. Zur Berechnung wurde für Z_1 das stöchiometrisch gewichtete Mittel eingesetzt. Verglichen mit den Angaben aus Tabelle 4.2 ist demnach eine Gaußverteilung bereits bei Schichtdicken von wenigen Monolagen zu erwarten. Zudem liefert in Oberflächennähe die Energieauflösung ΔE_{sys} mit ca. 4 keV den dominierenden Beitrag zur Tiefenauflösung, sodass vom Einfluss einer unsymmetrischen Energieverteilung bei der Auswertung der hoch aufgelösten Spektren abgesehen werden kann.

Der einfache Ausdruck der Gleichung (2.23) ist unabhängig von der Projektilgeschwindigkeit und Elektronenverteilung in Geschwindigkeit und Raum [BES80]. Für kleinere Projektilgeschwindigkeiten können die Orbitalgeschwindigkeiten der äußeren und vor allem der inneren Elektronen nicht länger vernachlässigt werden, da diese die Projektilgeschwindigkeit dann übersteigen [BES80]. Der Beitrag zum Stragglings von derartigen Targetelektronen ist viel kleiner, wodurch nach Gleichung (2.23) der Wert für die Energieverlustbreite überschätzt wird. Zur Beschreibung niedrigerer Energien führte Bohr die folgende Korrektur ein: $Z_1 \rightarrow Z_1^{1/3} (2\nu_p / \nu_0)$ [BES80]. Auf dieser Basis wurden weitere Korrekturfaktoren gefunden: Beispielsweise von Lindhard und Scharff [LIN53], Bonderup und Hvelplund [BON71] sowie Chu [CHU76]. Bei Chu wird das Hartree-Fock-Slater-Atommodell mit einer verfeinerten Targetelektronendichtenverteilung berücksichtigt. Gute Übereinstimmung zum Chu-Modell findet Besenbacher für H und He in verschiedenen Materialien [BES80]. Für schwere Ionen kommt zum Chu-Stragglings ein weiterer auf Ladungsaustausch zurückzuführender Beitrag hinzu [SIG91, SIG92]. Diese Ladungsaustauscheffekte werden beim semiempirischen Yang-Stragglings ebenfalls mit berücksichtigt [YAN91]. Aus den Untersuchungen von [Kle03] zu Messungen der Energieverlustbreite an Mehrfachschichten konnte festgestellt werden, dass sich mithilfe der Yang-Theorie das Stragglings von C-Ionen am besten abschätzen lässt. Die aus den Messungen gewonnenen Werte lagen etwas höher als die theoretischen. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit bei der Auswertung der gemessenen Spektren mithilfe der SIMNRA-Analysesoftware stets das Chu + Yang-Stragglings verwendet [MAY99].

2.2 Ladungszustandsverteilungen

Auf Grund des Verlusts respektive Einfangs von Elektronen kann sich der Ladungszustand des Projektils bei einer Kollision mit Atomen ändern. Die Wahrscheinlichkeit für solch einen Prozess kann mithilfe des Wirkungsquerschnitts δ_{ij} für einen Ladungswechsel $q_i \rightarrow q_j$ beschrieben werden. Die Berechnung der Änderung des Ladungszustandsanteils $F_i(x)$ der Ionen mit der Ladung q_i durch ein Medium erfordert die Lösung linear gekoppelter Differentialgleichungen [BET72]:

$$\frac{dF_i(x)}{dx} = \sum_{j \neq i} \delta_{ji} F_j(x) - \sum_{j \neq i} \delta_{ij} F_i(x). \quad (2.26)$$

Es bezeichne x die durchlaufende Schichtdicke in at/cm². Im Allgemeinen ist eine Berechnung der Ladungszustandsverteilung äußerst aufwendig. Es zeigte sich, dass die Effekte angeregter Ionen bei der Bestimmung des Ladungszustands in Festkörpern nicht zu vernachlässigen sind, da der Querschnitt für die Ionisation eines Elektrons stark mit deren Hauptquantenzahl ansteigt [BLA98]. Werden indessen alle Ladungszustandsanteile $F_i(x)$ bzw. $F_j(x)$ experimentell bestimmt, lassen sich die entsprechenden Wirkungsquerschnitte δ_{ij} ermitteln [DOL98].

Die Kenntnis über die Ladungszustandsverteilung des detektierten Ions mit deren genauen Anteilen ist für die hochauflösende Streuspektrometrie von essentieller Bedeutung. In Abhängigkeit der zu analysierenden Schichtdicken wird grob zwischen zwei Ladungszustandsverteilungen unterschieden. Im ersten Fall ist die Verteilung das Resultat einer hinreichend großen Anzahl von Kollisionen mit großen Stoßparametern. Hingegen führt im zweiten Fall ein einzelner binärer Stoß, mit einem Stoßparameter nahe Null, zu einer Nichtgleichgewichtsverteilung. Beide Fälle sind für die HR-RBS von Belang und werden in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben.

2.2.1 Im Gleichgewicht

Unter Vernachlässigung, dass durch den spezifischen Energieverlust die Ionen an Geschwindigkeit verlieren, wird bei der Bewegung von schnellen Ionen durch Materie nach einer hinreichenden Anzahl von Kollisionen eine Gleichgewichtsverteilung der Ladungszustände generiert. In diesem Zustand fängt das penetrierende Ion im Mittel ebenso viele Elektronen ein wie es verliert. Demnach gilt für die Ratengleichung (2.26):

$$\frac{dF_i(x)}{dx} = 0. \quad (2.27)$$

Die resultierende Verteilung ist nur von der Teilchenart, der Ionengeschwindigkeit und dem Targetmaterial abhängig [WIT73]. Insbesondere ist die Gleichgewichtsverteilung unabhängig von dem ursprünglichen Ladungszustand der Inzidenzionen

[BET72]. Die experimentelle Bestimmung von Gleichgewichtsverteilungen erfolgt entweder in Transmissionsmessungen an dicken Folien [WIT73, SHI82, SHI86, SHI92] oder in Rückwertstreuung an dicken Schichten [ROS86, ARA89]. Im Zusammenhang mit Experimenten zur hochauflösenden Streuspektrometrie werden Ladungszustandsverteilungen in [KIM92, BOE97, JAM97] diskutiert.

2.2.2 Im Nichtgleichgewicht

Die Ladungszustandsverteilung im Bereich zwischen der Oberfläche und der Gleichgewichtstiefe wird als Nichtgleichgewichtsverteilung bezeichnet. Bei äußerst dünnen Folien und Schichten reicht die Anzahl von Kollisionen zwischen Primärion und den Wechselwirkungspartnern nicht aus, um in den Zustand des Gleichgewichts zu gelangen. Eine erste theoretische Interpretation von diesen Beobachtungen basiert auf einem dynamischen Abschirmungsmodell [ROS77b], in welchen sich die Ionen mit kleinen Stoßparametern durch ein Elektronengas des Targetatoms bewegen. Auf Grund der hohen Elektronendichte der Atomschalen in der Nähe des Kerns kann die Anzahl der involvierten Elektronen bei der Wechselwirkung zwischen Ion und Atom sehr groß sein, wodurch eine einfache theoretische Beschreibung derartiger Stoßprozesse in der Regel unmöglich ist. In der Literatur existiert hinsichtlich dessen eine Vielzahl von theoretischen und semiempirischen Methoden, die auf unterschiedliche Annahmen beruhen und je nach Fragestellung Vor- und Nachteile aufweisen.

Phänomenologisch kann ein Einzelstoß mit kleinem Stoßparameter in drei Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase durchdringt das einfallende Ion, in Richtung Kern, die Elektronenwolke des Targetatoms. Auf diesem Weg generiert das Ion durch Elektroneneinfang bzw. -verlust eine vorläufige Ladungszustandsverteilung. Im zweiten Abschnitt kommt es, zum Zeitpunkt der Kollision, zu einer abrupten Geschwindigkeitsänderung des Primärions⁸. Die Folge ist eine neue innerste Ladungsverteilung, die praktisch unabhängig vom Initialladungszustand ist [BOE97]. Aus diesem Grund kann die resultierende Verteilung der ersten Phase ignoriert werden. Jedoch gibt es eine geringe Abhängigkeit der Ladungszustandsverteilung vom Streuwinkel. Solange eine Streuwinkeländerung dazu führt, dass der Stoßparameter bzw. der geringste Abstand zwischen Projektil- und Targetkern nicht größer ist als der Radius der K-Schale des Kollisionspartners, ist eine Abhängigkeit vom Streuwinkel nicht zu erwarten [ROS77a]. Die physikalischen Vorgänge beim Verlassen des Targetatoms sind analog der ersten Phase zu entnehmen. Effekte wie Screening⁹ und Antiscreeing beeinflussen den Wirkungsquerschnitt für den Elektronenverlust, wodurch zur Berechnung von δ_{ij} Korrekturterme berücksichtigt werden müssen. Als Folge des erstgenannten Effekts kommt es auf Grund der gebundenen Elektronen zu einer Verringerung der effektiven Kernladungszahl und demnach zu einer geschwächten Ionisationswirkung. Andererseits wird die Ionisationswahrscheinlichkeit durch direkte Wechselwirkung zwischen Projektil- und Targetelektronen erhöht (Antiscreeing). Im Allgemeinen gilt für das Primärion, dass die Wahrscheinlichkeit für den Verlust äußerer gebundener Elektronen viel größer ist als ein Elektroneinfang in

⁸ In der Literatur als „Shake off“ bezeichnet [BOE97]: Entspricht dem Abschütteln von Elektronen durch ein plötzliches Rütteln am Targetatom.

⁹ Deutsch: Abschirmung.

dieser Schale. Im Gegensatz ist die Wahrscheinlichkeit für den Verlust eines stark gebundenen 1s Elektrons viel kleiner als der Einfang eines Elektrons in die K-Schale. Für die Schichtanalytik zur Tiefenprofilierung mittels der HR-RBS hinsichtlich ultradünner Schichten ist die Kenntnis über die Ladungszustandsanteile im nichtstationären Zustand von entscheidender Bedeutung. Arbeiten zur Untersuchung der Nichtgleichgewichtsverteilung in Transmission mit verschiedenen Primärionen durch dünne Kohlenstofffolien befinden sich beispielsweise in [SOF89, BLA98, BLA06]. In [KIM92, BOE97, JAM97, DOL98, KLE03] werden indes Experimente zur Rückstreumethode diskutiert.

Kapitel 3

Experimentelles

Zur Erhöhung der Tiefenauflösung von Elementverteilungen in dünnen oberflächennahen Schichten, ist im Vergleich zur klassischen RBS, ein enormer zusätzlicher apparativer Aufwand notwendig. Das Problem der Energieauflösung bei der konventionellen RBS wird durch ein nachgeschaltetes Spektrometer in ein Problem der Ortsauflösung bei der hochauflösenden RBS (HR-RBS¹) überführt. Dabei wird die Tiefenauflösung an der Oberfläche um mehr als eine Größenordnung verbessert.

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Streuexperimente zur Untersuchung ultradünner Schichten mithilfe der HR-RBS wurden im Forschungszentrum Dresden-Rossendorf durchgeführt. Der Messaufbau besteht im Wesentlichen aus den folgenden Komponenten:

- 3 MV-Tandetronbeschleuniger
- Strahlführung vom Tandetron bis zum Rezipienten (ca. 30 m)
- UHV-Streukammer mit 5-Achsen Goniometer zur Targetausrichtung
- Browne-Buechner-Magnet
- Ortsauflösender Halbleiterdetektor
- Elektronik zur Datenerfassung.

Zur detaillierten Beschreibung der ersten zwei Punkte wird an dieser Stelle auf [KLE03] verwiesen. Auf die übrigen Komponenten wird in den folgenden Abschnitten ausführlicher eingegangen. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Streukammer mit dem Browne-Buechner-Spektrometer. Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass die hochauflösende Streuspektrometrie in Vorwärtsrichtung betrieben wurde. Bei der Untersuchung von schweren Elementen in ultradünnen Schichten liefert die dargestellte Streugeometrie einen wesentlich besseren Wirkungsquerschnitt als in Rückwärtsstreuung (siehe dazu Abschnitt 2.1.3).

Schwerpunkt bildet im vorliegenden Kapitel die Charakterisierung eines erstmals montierten zweidimensionalen positionsempfindlichen Halbleiterdetektors zur Vergrößerung des Raumwinkels im Aufbau einer hochauflösenden RBS. Zur weiteren Erhöhung der Zuverlässigkeit der Messergebnisse wird im Abschnitt 3.7 die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Ansteuerung der Targethalterung zum Abrastern der Probenoberfläche vorgestellt. Die systembedingten Effekte zur Begrenzung der Tiefenauflösung werden im Abschnitt 3.8 diskutiert. Im letzten Teil des Kapitels wird die in der Halbleiterindustrie etablierte Atomlagenabscheidung (ALD²) zur Herstellung ultradünner Schichten kurz erläutert.

¹ Englisch: High Resolution Rutherford Backscattering Spectrometry.

² Englisch: Atomic Layer Deposition.

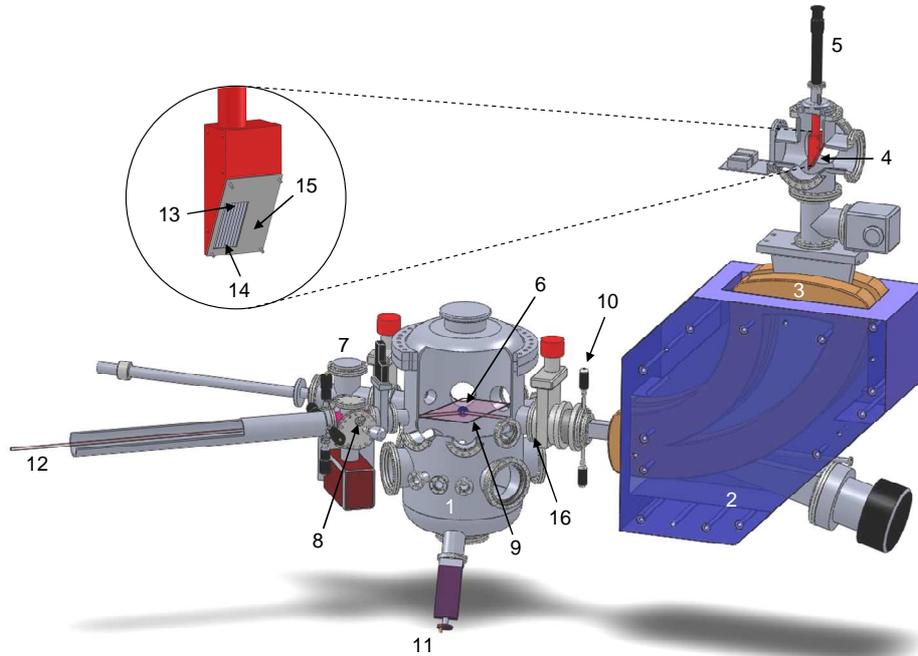


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau des Rossendorfer Browne-Buechner-Spektrometers. Dargestellt sind: (1) Rezipient, (2) Browne-Buechner-Magnet, (3) Kreisförmige Polschuhe des Magneten, (4) Ortsauflösender Detektor, (5) y-Hub für Detektorverschiebung, (6) Target, (7) Transferkammer, (8) Teilchendetektor mit Flügelrad zur Bestimmung der Inzidenzteilchenzahl, (9) Streuebene, (10) Dispersionsblende, (11) Teilchendetektor mit einem Streuwinkel von $100,5^\circ$ zur Erzeugung eines Übersichtsspektrums, (12) Ionenstrahl, (13) Hochenergetische Detektorseite, (14) Niederenergetische Detektorseite, (15) Metallabdeckung, (16) Schlitzblende. Der Basisdruck im Rezipienten liegt bei ca. 10^{-9} mbar; in der Vakuumkammer des Spektrometers bei etwa 10^{-8} mbar.

3.1 Das Browne-Buechner-Spektrometer

In der vorliegenden Arbeit kommt ein Magnet-Spektrograph vom Typ Browne-Buechner zur Erzeugung von Impulsspektren mit hoher Auflösung zum Einsatz. Das Prinzip wurde im Massachusetts Institute of Technology (MIT) in den 50er Jahren von C. P. Browne und W. W. Buechner zur präzisen Energie- und Intensitätsanalyse von geladenen Kernreaktionsprodukten auf der Basis der Theorie von K. T. Bainbridge entwickelt [BRO56].

Eine Prinzipskizze des Browne-Buechner-Magneten mit Detektor und Target ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die kreisförmigen Polschuhkanten mit dem angenäherten Rogowskiprofil [KLE03] und dem Radius R_0 erzeugen im Idealfall ein scharfes zirkulares Randfeld. Passieren geladene Teilchen gleicher Energie mit unterschiedlichen Eintrittswinkeln den Magneten, so beschreiben deren Trajektorien gleiche Kreisbahnen mit dem Radius r [BAI52]. Durch Gleichsetzen der Lorenzkraft F_L ($v_p \perp B$) und Zentrifugalkraft F_Z ergibt sich nach Umstellung folgender Bahnradius:

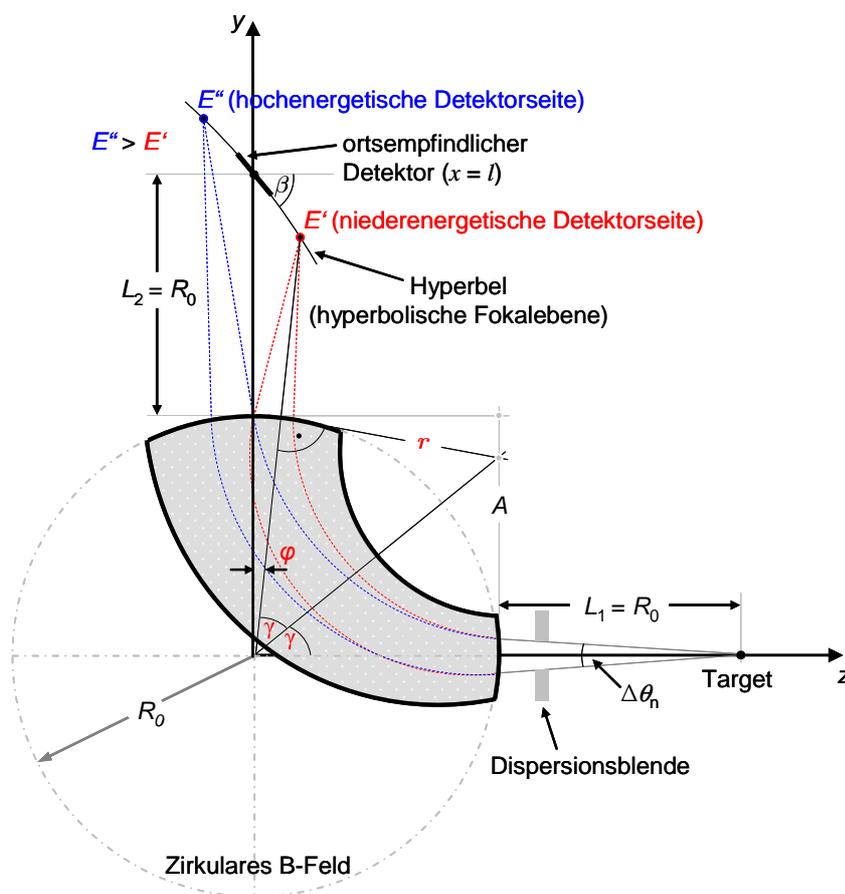


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Browne-Buechner-Spektrometers in radialer Richtung, auch Dispersionsrichtung genannt. Bei $\varphi = 0$ wird im Text von einer 90° -Ablenkung gesprochen.

$$r = \frac{\sqrt{2m_0 E}}{qB}. \quad (3.1)$$

Dabei kennzeichnet B den magnetischen Fluss, q die Ladung, m_0 die Masse und E die Energie des Ions. Das B-Feld wurde mittels einer Hallsonde des Typs FM 2002 von Projekt Elektronik bestimmt, die sich zwischen einem kreisförmigen Polschuh und der Vakuummkammer des Dipols der Abbildung 3.1 befand. Nach Gleichung (3.1) bewegen sich alle Ionen, die ein gleiches mE/q^2 -Verhältnis aufweisen auf identischen Trajektorien. Tritt dieser spezielle Fall auf, dann ist eine Teilchentrennung mit einem positionsempfindlichen Halbleiterdetektor nicht möglich.

Bei hinreichend kleinen Akzeptanzwinkeln $\Delta\theta_n$ senkrecht zur Streuebene werden auf Grund des zirkulären Randfeldes des ionoptischen Elements gleiche Ionen bei konstantem B-Feld und Energie in einem Punkt fokussiert. Wird die Energie der Inzidenzen erhöht ($E' \rightarrow E''$), verschiebt sich der Brennpunkt in Dispersionsrichtung wie in Abbildung 3.2 gezeigt. Unter Berücksichtigung von Kollisionsereignissen in der Streuebene mit verschiedenen Streuwinkeln entsteht eine „Brennpunktfläche“. Im Folgenden wird dies als Fokalebene bezeichnet. Die Architektur des Browne-

Buechner-Spektrometers führt demnach zu einem Minimum an Defokussierung im Bereich der Fokalebene [WAR68]. Der Einfluss magnetischer Randfelder an den Polschuhgrenzen auf die fokussierenden Eigenschaften des Browne-Buechner-Spektrometers wurde in [KLE03] diskutiert.

Die theoretische Lage der Fokalebene lässt sich anhand der Barber'schen Regel [BRO56] ermitteln. Die Funktion $y(z)$:

$$y(z) = \sqrt{3z^2 - 8R_0z + 4R_0^2} , \quad (3.2)$$

beschreibt den Verlauf der Hyperbel. Durch die Ableitung dy/dz an der Stelle $z = 0$ erhält man den Detektor-Neigungswinkel mit $\beta \approx 63,4^\circ$. Die Hyperbel kann für einen weiten Bereich um die Stelle der 90° -Ablenkung³ durch eine Gerade angenähert werden. Aus diesem Grund ist dies die optimale Anordnung des ortsauflösenden Halbleiterdetektors.

Eine wichtige Spektrometergröße ist deren Dispersion D . Diese gibt an, wie stark sich der Ort des Brennpunkts Δs in der Fokalebene verschiebt, wenn sich der Impuls p bzw. die Energie E ändern [BRO56]:

$$\Delta s = 2D \cdot \frac{\Delta p}{p} = D \cdot \frac{\Delta E}{E} . \quad (3.3)$$

Des Weiteren lässt sich mithilfe der Barber'schen Regel die folgende Beziehung herleiten [BRO56]:

$$\frac{ds}{dE} = \frac{2r}{E} \sqrt{9 + 10 \left(\frac{E}{E_{90}} \right) + \left(\frac{E}{E_{90}} \right)^2} \cdot \left(3 - \frac{E}{E_{90}} \right)^{-2} = \frac{2r}{E} \Gamma(E) = \frac{D}{E} . \quad (3.4)$$

Dabei bezeichnet r den Ablenkradius der Ionen, E_{90} die Energie eines Ions bei einer 90° -Ablenkung und $\Gamma(E)$ den Energieterm. Mit $E = E_{90}$ reduziert sich Gleichung (3.4), und es kann für D geschrieben werden:

$$D = D_{90} = R_0 \sqrt{5} . \quad (3.5)$$

Bei einem Ablenkradius von 650 mm (siehe Tabelle 3.1) ergibt eine Dispersion von etwa 1453 mm. Demnach verschiebt sich der Fokus in Dispersionsrichtung um $\Delta s \approx 14,5$ mm, wenn sich die Energie um 1% ändert. Wird in Gleichung (3.3) für Δs die Länge des M-PSD eingesetzt, so ergibt sich bei $\Delta s = l = 58$ mm (siehe Abbildung 3.3) mit $D = D_{90}$ ein maximale relative Energieänderung $\Delta E/E$ von 4%. Dieses ideale $\Delta E/E$ kann aus Gründen der im Abschnitt 3.3 diskutierten Sachverhalte in der Praxis nicht ganz erreicht werden.

³ In Abbildung 3.2 entspricht dies $\varphi = 0$.

Tabelle 3.1: Wichtige technische Kenngrößen des Browne-Buechner-Spektrometers.

Bezeichnung	Kenngröße
Gewicht	2460 kg
Max. B-Feld	0,89 T
Max. Energie (für einfach geladene Ionen)	16 MeV/ m_0 [amu]
Ablenkradius R_0 des Magneten	650 mm (nominell)
Polschuhabstand	50 mm
Polprofil	angenäherte Rogowski-Form
Dispersion in der Fokalebene	1453,4 mm (nominell)
Maximale relative Energieänderung $\Delta E_F/E$	4% (mit Detektorlänge 58 mm)
Akzeptanzwinkel in der Streuebene $\Delta\theta_i$ (vorgegeben durch eine feste Schlitzblende)	9,8 mrad
Maximaler Akzeptanzwinkel in der Streuebene $\Delta\theta_i$ (vorgegeben durch Breite der Vakuumkammer des Dipolmagneten)	17,5 mrad
Akzeptanzwinkel in der Streuebene $\Delta\theta_i$ pro Pad des M-PSD (Padbreite 3,3 mm)	1,5 mrad
Akzeptanzwinkel senkrecht zur Streuebene $\Delta\theta_n$ (vorgegeben durch variable Dispersionsblende)	57,9 mrad (max. 79,4 mrad)
Maximaler Raumwinkel (vorgegeben durch Schlitzblende)	0,78 msr
Raumwinkel pro Pad Ω_{pad} des M-PSD	0,083 msr

3.2 Positionsempfindlicher Multipad-Detektor (M-PSD)

Positionsempfindliche Detektoren ermöglichen die simultane Ermittlung von Energie und Auftreffort schneller Ionen. Zur Erhöhung des Raumwinkels kam im Rahmen dieser Arbeit ein zweidimensionaler Multi-Positionsempfindlicher Detektor (M-PSD) vom Typ PF-16RT-58x58-300EB (Firma CANBERRA, USA) zum Einsatz. Dabei handelt es sich um eine Weiterentwicklung von eindimensionalen ortsauflösenden Halbleiterdetektoren. Die einfachste Variante eines derartigen Detektortyps wurde bereits im Jahre 1963 von Lauterjung *et al.* zum ersten Mal als Grenzsichtzähler vorgestellt [LAU63]. Mittlerweile gibt es eine ganze Reihe von kommerziell erhältlichen Detektortypen dieser Art, mit unterschiedlichen Eigenschaften und Architekturen, die alle auf die Trennung der durch das Teilchen generierten Ladungen beruhen. In den folgenden Abschnitten wird auf die prinzipielle Funktionsweise des verwendeten zweidimensionalen Halbleiterdetektors genauer eingegangen.

3.2.1 Funktionsweise des M-PSD

Der Vorteil eines M-PSD gegenüber einem eindimensionalen ortsempfindlichen Halbleiterdetektor ist die zweite Dimension in axialer Richtung des Spektrometers. Auf Grund der lateralen Ausdehnung und der damit einhergehenden Vergrößerung des Raumwinkels ist es möglich, die Messzeit zu verkürzen. Infolge des geringeren Ioneintrags entstehen weniger Strahlschäden in der zu analysierenden Schicht, wodurch sich die Zuverlässigkeit der Messergebnisse erhöht (siehe Abschnitt 3.7).

Der schematische Aufbau eines M-PSD ist in Abbildung 3.3 (oben) dargestellt. Ein positionsempfindlicher Halbleiterdetektor besteht aus einem in Sperrrichtung betriebenen pn-Übergang (Halbleiterdiode). Die Basis bildet ein n-vordotierter Si-Wafer. Auf der Vorderseite befindet sich eine p-leitende Widerstandsschicht. Der Signalabgriff an den Frontelektroden erfolgt durch Anoden-Kontakte, die virtuell auf Massepotential liegen. Durch Anlegen der empfohlenen Sperrspannung von +40V an den n-Rückkontakt ergibt sich eine Breite der Raumladungszone des pn-Übergangs von ca. 300 μm (siehe Datenblatt CANBERRA). Trifft ein Ion mit einer Energie von $E_0 = 2 \text{ MeV}$ in die verarmte Ladungsträger-Sperrschicht, so werden $E_0 / \epsilon_{\text{Si}} \approx 550000$ Elektronen-Loch-Paare generiert ($\epsilon_{\text{Si}} = 3,62 \text{ eV}$ durchschnittliche Energie zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares in Silizium bei RT aus [LEO94]). Auf Grund des existierenden elektrischen Feldes werden die negativen von den positiven Ladungsträgern getrennt. Die Elektronen bewegen sich zum positiven Potential (Rückkontakt). Die Löcher werden je nach Auftreffort der Inzidenzen dem Widerstandsverhältnis (R_{l-x}/R_x) nach in Richtung der Anodenkontakte aufgeteilt.

Auf der Grundlage des bestehenden Ladungsteilers ist es nach folgender Gleichung möglich, den Auftreffort x der Teilchen als Bruchteil der Detektorlänge l zu bestimmen:

$$x = \frac{l}{Q_x/Q_{l-x} + 1} = l \frac{Q_{l-x}}{Q_{\text{ges}}} \quad (3.6)$$

Dabei kennzeichnet Q_{ges} die Gesamtladung und Q_{l-x} bzw. Q_x die entsprechenden Teil-ladungen. Die Gesamtenergie ($\sim Q_{\text{ges}}$) kann entweder aus dem Signal des Rückkontakts oder aus der Summe der beiden Signale an den Frontkontakten gebildet werden. Architekturbedingt liefert bei dem verwendeten zweidimensionalen ortsempfindlichen Halbleiterdetektor der Signalabgriff vom Rückkontakt einen zu großen Rauschbeitrag, weshalb in der vorliegenden Arbeit die zweite Variante verwendet wird. Im nachfolgenden Abschnitt wird auf diese Thematik genauer eingegangen.

3.2.2 Elektronisches Rauschen

Die Grenzen für die Positions- bzw. Energieauflösung (siehe Abschnitt 3.8) werden durch die Überlagerung des Nutzsignals mit stochastisch verteilten Störfrequenzen bestimmt. Im Falle eines ortsempfindlichen Halbleiterdetektors existieren zwei ihrer Ursache nach unterschiedliche innere Rauschanteile: Das kapazitive und das thermische Rauschen. Diese treten im Orts- und Energiezweig auf und haben verschieden große Werte. Die Höhe der Rauschbeiträge lässt sich aus den Ersatzschaltbilder der unteren Abbildung 3.3 ermitteln [LAE79]. Die Größe des Gesamtrauschens ergibt

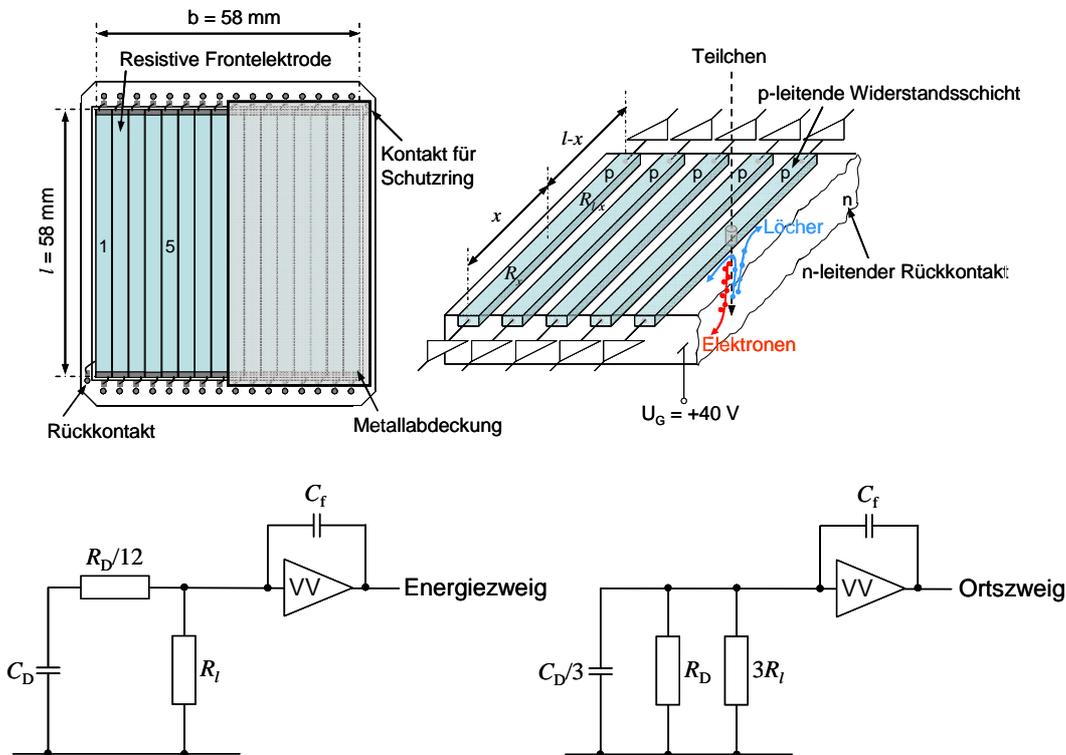


Abbildung 3.3: Oben: Schematische Darstellung des M-PSD von CANBERRA mit 16 quasiseparaten Pads⁴ (Detektoren). Links: Draufsicht; die Abdeckung dient dem Schutz nicht genutzter Pads. Rechts: Dreidimensionale Darstellung mit Signalauslesung durch Kontaktierung der jeweiligen Padenden. Der auf Massepotential befindliche Schutzring dient der Reduzierung von möglichen pn-Sperrströmen in der Nähe des Detektorrandes. Aus Gründen wie in Abschnitt 3.2.2 diskutiert, wurden nur Pad1 und Pad5 benutzt. Unten: Ersatzschaltbild nach Laegsgaard [LAE79] für ein Pad des M-PSD (die Abkürzung VV kennzeichnet den Vorverstärker).

sich aus den Komponenten seriell und parallel. Ersteres ist proportional der Eingangskapazität ($C_f || C_D$), letzteres der inversen Quadratwurzel ohmscher Widerstände. Da die Rückkoppelkapazität C_f des Vorverstärkers sehr klein ist, wird im Energiezweig das serielle Rauschen nur durch die Detektorkapazität C_D bestimmt, die sich durch Anlegen der Sperrspannung an die „pn-Dioden“ als große Grenschichtkapazität ausbildet. Für den verwendeten M-PSD ist dieser Beitrag mit $C_D \approx 1360$ pF sehr hoch. Der Anteil des parallelen Rauschens N_p ist im Energiezweig wegen dem Leckstromwiderstand R_l von rund $0,6$ G Ω vernachlässigbar klein, da $N_p \propto 1/\sqrt{R_l}$ ist. Das Gesamtrauschen ergibt sich durch die geometrische Addition der beiden Anteile und wird folglich nur durch die Detektorkapazität bestimmt.

Im Ortszweig sind die Verhältnisse anders: Das serielle Rauschen kann wegen der kleinen separaten Padkapazität von ca. 85 pF vernachlässigt werden, sodass N_p den Hauptbeitrag liefert. Da der Detektorwiderstand R_D parallel zu R_l geschaltet ist, gilt $N_p \propto 1/\sqrt{R_D}$. Wie in Abbildung 3.4 gezeigt, ist beim M-PSD das Gesamtrauschen des Ortszweigs kleiner als des Energiezweigs; die Kontaktierung der Signale am M-PSD wurde über die Frontkontakte bewerkstelligt. Zum Vergleich wurden in Abbil-

⁴ Deutsch: Belag, Feld.

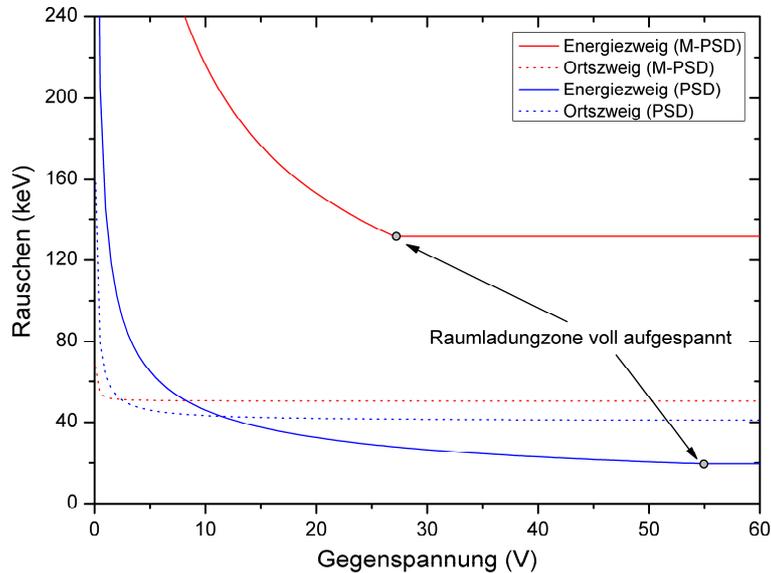


Abbildung 3.4: Gegenüberstellung der berechneten unterschiedlichen Rauschbeiträge (FWHM) nach Laegsgaard [LAE79] eines M-PSD verglichen mit einem eindimensionalen PSD (Abmessung von $50 \times 10 \text{ mm}^2$ CANBERRA). Es wurde mit einer Formungszeit des Hauptverstärkers von $0,5 \mu\text{s}$ gerechnet. Der Energiezweig des M-PSD zeigt ein sehr großes kapazitätsabhängiges Rauschen. Das thermisch bedingte Rauschen des Ortszweigs ist beim eindimensionalen PSDs ebenfalls etwas kleiner. Die Ursache hierfür, ist der größere spezifische Widerstand der Frontelektrode R_D ($12,5 \text{ k}\Omega$; beim M-PSD pro Pad $8,1 \text{ k}\Omega$). An den angezeigten Punkten ist die maximale Größe der Raumladungszone erreicht.

dung 3.4 auch die unterschiedlichen Rauschbeiträge eines eindimensionalen ortsempfindlichen Detektors in Abhängigkeit von der Sperrspannung bestimmt.

Experimentell hat sich gezeigt, dass äußere hochfrequente elektrische Störsignale über den Energiezweig bzw. Rückkontakt in die jeweiligen Ortszweige einkoppeln. Aus diesem Grund wurde zusätzlich ein Tiefpassfilter erster Ordnung auf der Rückkontaktseite angeschlossen.

Aus Gründen der axialen Breite der Vakuumkammer des Magneten können im Bereich der Fokalebene vom M-PSD nur maximal acht Pads benutzt werden. Die nicht benutzten Pads wurden miteinander verbunden und auf Massepotential gelegt. Zur Auslesung des Auftreffortes von Ionen auf dem positionsempfindlichen Detektor werden somit 16 Vor- und Hauptverstärker benötigt. Die ursprünglich dafür vorgesehene kompakte Signal-Verarbeitungselektronik erwies sich jedoch – aus den nachfolgenden Gründen – für die Ansprüche einer Streuspektrometrie mit hoher Auflösung als ungeeignet.

Der Beitrag des Rauschens von ladungsempfindlichen Verstärkern wird in der Literatur häufig mit *ENC* (Equivalent Noise Charge⁵) angegeben. Dieses wichtige Gütekriterium besagt, wie viele Elektronen am Eingang eines Vorverstärkers notwendig wären, um ein Signal am Ausgang mit den entsprechenden durchschnittlichen Rauschbeiträgen zu generieren [nach SPI05]:

⁵ Deutsch: Äquivalentes Ladungsrauschen.

$$ENC = \frac{U_A}{U_S} \cdot \frac{Q_{in}}{e} . \quad (3.7)$$

Dabei kennzeichne U_A den quadratischen Mittelwert der Ausgangsspannung, Q_{in} die bekannte Ladungsmenge des Eingangssignals mit der Spannung U_S und e die Elementarladung. Zur Umwandlung in Energieeinheiten muss ENC mit der mittleren Energie zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares eines gegebenen Detektormaterials (hier $\epsilon_{Si} = 3,62 \text{ eV}$ für Silizium bei RT) multipliziert werden [KNO00]:

$$\Delta E_R [FWHM] = 2,35 \cdot 3,62 \text{ eV} \cdot ENC . \quad (3.8)$$

Der Vorfaktor 2,35 ergibt sich aus der Konvertierung der Standardabweichung in die häufig benutzte Halbwertsbreite⁶ ($FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$).

Tabelle 3.2 vergleicht Messwerte, die mit dem vorgesehenen Vorverstärker CPA16/16LV der Firma MCS (Multi Channel System) bzw. mit dem verwendeten CANBERRA Vorverstärker (Modell 2003BT) gewonnen wurden. Es werden verschiedene Verschaltungen am Vorverstärkereingang gezeigt. In jedem Falle liefert der kostenintensivere Vorverstärker von CANBERRA einen geringeren energetischen Rauschbeitrag. Eine schlechtere Energieauflösung führt über Gleichung (2.8) zu einer Reduzierung der Tiefenauflösung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden nur zwei von den maximal acht Pads betrieben (Pad1 und Pad5 – siehe Abbildung 3.3). Ein möglicher Einsatz von 16 Vor- und Hauptverstärkern geeigneter Qualität stand in einem nichtvertretbaren Nutzen-Kosten-Verhältnis. Deshalb wurde auf einen vergrößerten Raumwinkel durch die Verwendung mehrerer Pads des M-PSD verzichtet. Die nicht betriebenen Pads wurden auf Massepotential gelegt. Im Kapitel 6 wird eine effektivere Detektoralternative vorgestellt.

Tabelle 3.2: Vergleich zwischen CPA16/16LV der Firma MCS mit 16 integrierten Vorverstärkern und einem Einzelvorverstärker des Typs 2003BT von CANBERRA. Die Formungszeit der nachgeschalteten Hauptverstärker war auf $\tau = 0,5 \mu\text{s}$ eingestellt. Da $N_P \sim \sqrt{\tau}$ ist, wirkt sich eine lange Formungszeit nachteilig auf die Energieauflösung aus. Für das CANBERRA-System stimmt das energetische Rauschen beim M-PSD gut mit der Berechnung nach Laegsgaard in Abbildung 3.4 überein.

Vorverstärker (VV)	Verschaltung des VV- Eingangs	ENC (Elektronen)		Energetisches Rauschen $\Delta E_R [FWHM]$ in (keV)	
		Datenblatt	Messung	Datenblatt	Messung
CPA16/16LV	Offen	1200	1503	10,2	12,8
2003BT		240	411	2,0	3,5
CPA16/16LV	Ohm. Wid. 8100 Ω	-	9016	-	76,7
2003BT		-	5807	-	49,6
CPA16/16LV	M-PSD (pro Pad)	-	9475	-	80,6
2003BT		-	6500	-	55,3

⁶ Englisch: Full Width at Half Maximum.

3.3 Erfassung der Messdaten

Mit einem ladungsempfindlichen Vorverstärker wird die erzeugte Ladungsmenge in einen Spannungsimpuls umgewandelt. Von einem spektroskopischen Verstärker wird dieser Impuls weiter verstärkt, geformt und das Signal-Rausch-Verhältnis erhöht. Jeder Impuls wird mithilfe eines Analog-Digital-Konverters (ADC) einzeln ausgemessen und dann einem entsprechenden Kanal des Impulshöhenspektrums zugeordnet.

Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau der Messdatenerfassung. Bei der hochauflösenden Streuspektrometrie werden mehrere Spektren gleichzeitig verwertet. Wie in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, werden zur Ortsbestimmung die Signale von der hoch- und niederenergetischen Seite des M-PSD ausgelesen (Abbildung 3.3). Die AD-konvertierten Signalgrößen werden im Koinzidenzfall⁷ auf Windowebene mithilfe eines Multiparametersystems MPA-3⁸ von Fast ComTec erfasst und weiter verarbeitet. Es erlaubt eine individuelle Prozessierung der ADC-Daten. Durch die dispersive Wirkung des Dipolmagneten werden bei einem bestimmten B-Feld jene Ionen aus dem Impulsspektrum (siehe Abbildung 3.5 rechts unten) selektiert, welche die Bedingung (3.1) erfüllen. Die Spektren (a) und (b) der Abbildung 3.6 entsprechen den Messsignalen gestreuter C-Ionen an einem dicken Si-Target des Hoch- bzw. Niederenergie-Zweigs (*HZ* bzw. *NZ*) eines Pads des M-PSD. Zum physikalischen Verständnis von *HZ* und *NZ* siehe Abbildung 3.1 und 3.2. Bei den Darstellungen (a) und (b) handelt es sich um keine reinen Orts-Signale, da die gestreuten Ionen über die Auftreffposition auf dem Detektor (also in Dispersionsrichtung) nicht monoenergetisch sind. Die Wilkinson-ADC mit einer maximalen Konversion von 14 Bit wurden mit einer Auflösung von 8 Bit betrieben. Zur Ermittlung des Orts-Signals wird mithilfe der MPANT-Software die Operation:

$$x = f_n \cdot \frac{HZ}{HZ + NZ} . \quad (3.9)$$

durchgeführt. Der Faktor f_n wurde entsprechend der Konversion der ADCs zu 256 gewählt. Im Positionsspektrum der Abbildung 3.6 (d) sind alle möglichen Ladungszustände überlagert, die separiert werden müssen. Zur Ladungstrennung ist das Summenspektrum aus ADC1 und ADC2 zu bilden. Dieses berechnete Spektrum (c) zeigt die energetische Lage der einzelnen Ladungszustände und ihre Häufigkeit. Nach der Gleichung (3.1) verhalten sich die Energien der Teilchen wie die Quadrate ihrer Ladungen q :

$$\frac{E_i}{E_j} = \frac{q_i^2}{q_j^2} . \quad (3.10)$$

Die Indizes i bzw. j bezeichnen Ladungszustände. Spektrum (c) ist zur Erzeugung eines zweidimensionalen Graphen (e) notwendig. Werden die Ereignisse eines La-

⁷ Koinzidenz-Modus: Bei jedem Signal eines einzelnen ADC wird ein Zeitfenster – hier 1 μ s – geöffnet. Alle koinzidenten ADC-Signale, die im gleichen Zeitfenster liegen, werden einander zugeordnet.

⁸ Multiparameter Daten Akquisition System.

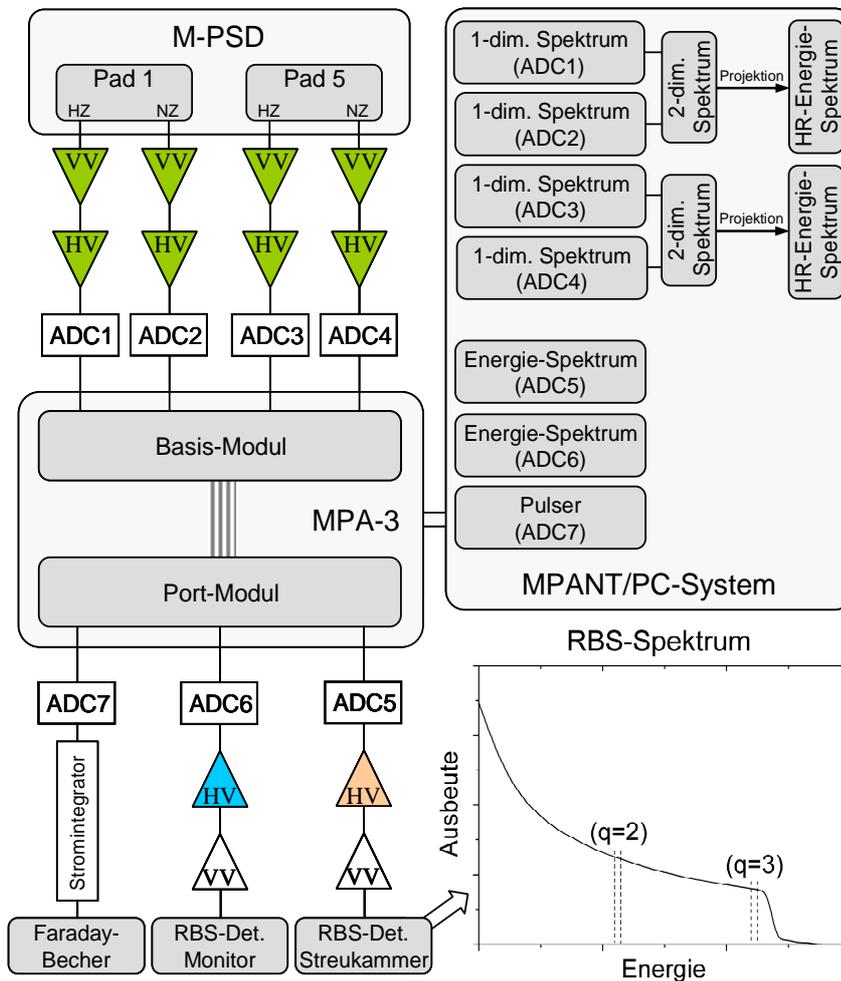


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Messdatenerfassung. Folgende Verstärker-Komponenten kamen zum Einsatz: Vorverstärker: [VV-grün] Modell 2003BT von CANBERRA, [VV-weiß] Modell 142-A von ORTEC; Hauptverstärker: [HV-grün] Modell 855 Dual von ORTEC, [HV-orange] Modell 2022 von CANBERRA, [HV-blau] Modell 570 von ORTEC; ADC: Modell 7074 (Quad) von Fast. Zur Ladungsmessung diente ein Faraday-Becher mit einem Stromintegrator. Der Sperrschicht-Detektor in der RBS-Streukammer liefert ein Übersichtsspektrum (rechts unten). Zum konventionellen RBS-Kontinuum tragen alle Ladungszustände bei. Bei der HR-RBS werden durch den nachgeschalteten Dipolmagneten jene Ionen selektiert, welche die Bedingung (3.1) erfüllen – angedeutet durch die Ladungszustände $q=2$ und $q=3$ in der Abbildung.

dungszustands auf die Ordinate projiziert, erhält man dessen Orts- respektive Energieverteilung (f).

Ein ADC vom Typ 7074 bietet zwei Totzeitmodi. Für stark rauschende Detektoren ist es empfehlenswert als Totzeit nur die Konversionszeit einzustellen. Hohe Rauschanteile führen beim zweiten Modus (Konversionszeit plus Abklingzeit des Eingangsimpulses) zu einer Inkrementierung des Nullkanals der ADC und zu einer Verringerung der Ausbeute im Impulsspektrum, da auch Rauschimpulse berücksichtigt werden, die den Schwellwert zum Start der Signalverarbeitung übersteigen.

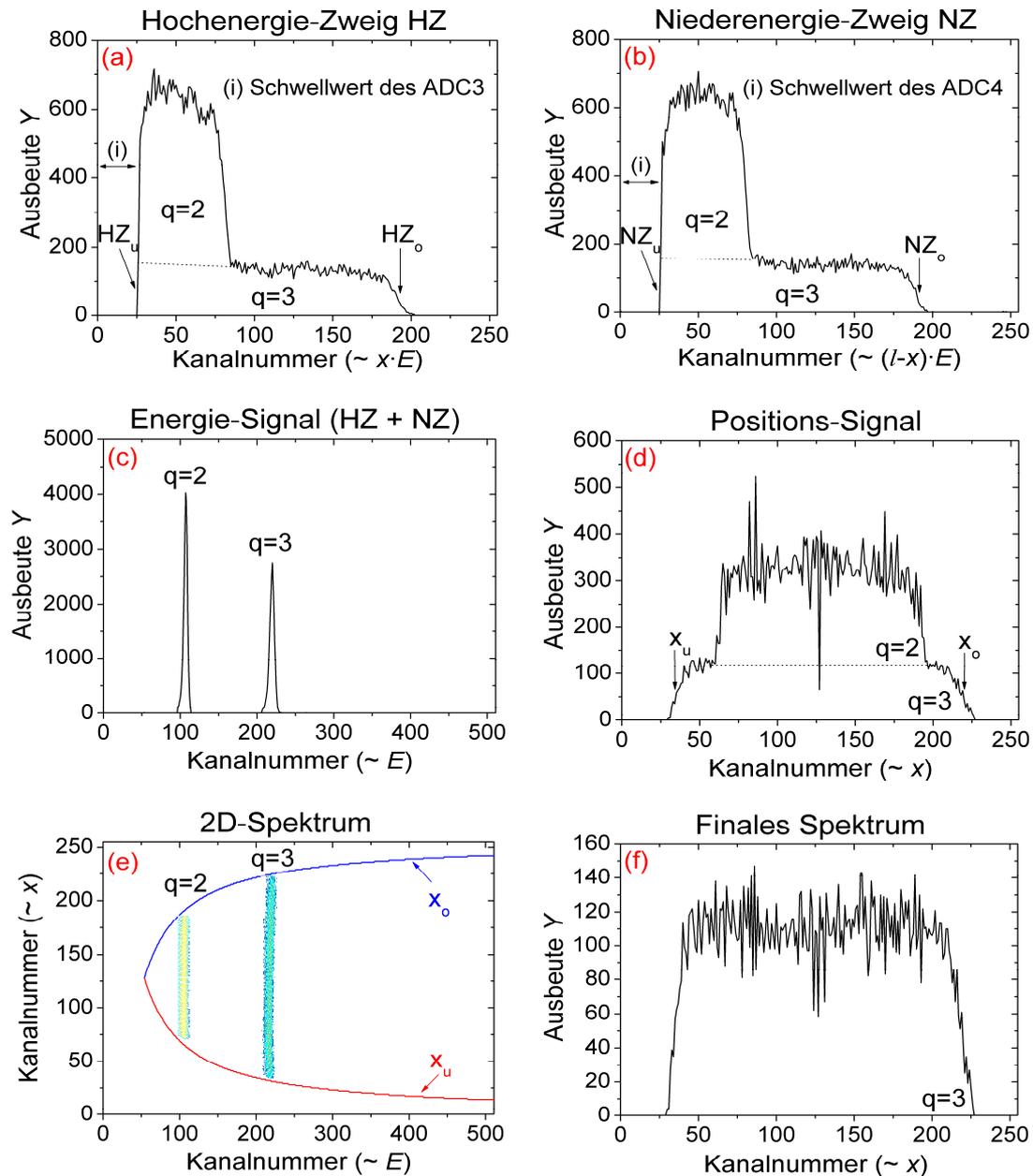


Abbildung 3.6: Methodischer Vorgang zur Ermittlung eines hoch aufgelösten (finalen) Energiespektrums (siehe Text). Aufnahme eines Si-Spektrums aus der Tiefe nahe der Oberfläche bei einem B-Feld von 329 mT. Die Primärionenenergie der C^{2+} -Ionen betrug $E_0 = 2,02$ MeV. Hier dargestellt sind die an Pad5 des M-PSD entstandenen Spektren. Die Ausbeute Y entspricht der Anzahl der Streuereignisse pro Kanal bzw. Energieintervall.

Am Kanal der ADC6 in Abbildung 3.5 ist ein Teilchendetektor (PIPS⁹) mit einem Flügelrad angeschlossen. Dieser ermittelt die Anzahl der Inzidenzteilchen N_{in} aus

⁹ Englisch: Passivated Implanted Planar Si-detector.

Gleichung (2.21). Zur Kalibrierung der Ladungen kam ein Faraday-Becher zum Einsatz. Mithilfe eines weiteren Teilchendetektors (PIPS) wurde ein RBS-Übersichtsspektrum erzeugt (ADC5-Kanal).

3.3.1 Nutzbares Energiefenster

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die M-PSD Signalverarbeitung beschrieben mit dem Ziel, das hoch aufgelöste Energiespektrum zu erhalten. Die Architektur des positionsempfindlichen Detektors verursacht für den Orts- bzw. Energiezweig unterschiedlich große Rauschbeiträge (siehe Abschnitt 3.2.2). Aus Gründen bestmöglicher Energieauflösung wurden die Signale an den beiden Frontkontakten des Detektors ausgelesen. Diese Art der Verschaltung führt jedoch zu einer erhöhten Reduzierung seines nutzbaren Energiefensters ΔE_F .

Im Hochenergie-Zweig (HZ) des positionsempfindlichen Detektors bezeichnet HZ_o die Kante mit großen x -Werten; HZ_u entspricht der unteren Kante des Hochenergie-Zweigs. Bei einem in Dispersionsrichtung vollständig mit Ionen bestrahlten Detektor wird die Lage HZ_o durch die obere Kante und NZ_o durch die untere Kante der Metallabdeckung (siehe dazu Abbildung 3.1) des M-PSD bestimmt. Die Kanten HZ_u und NZ_u der jeweiligen Pads werden durch die rauschbedingten Schwellwerte der entsprechenden ADCs festgelegt. Diese wurden bei Strahlfreiheit experimentell ermittelt.

Anhand der nachfolgenden Gleichung wird deutlich, dass sich die obere Kante x_o im Positionsspektrum (d) der Abbildung 3.6 durch Erhöhung des rauschbedingten Schwellwertes der ADC4 (und damit NZ_u) zu kleineren Kanalnummern verschiebt:

$$x_{o/u} = 256 \cdot \frac{HZ_{o/u}}{HZ_{o/u} + NZ_{u/o}}. \quad (3.11)$$

Durch diese Verschiebung der Grenze x_o zu kleineren Werten wird das Energiefenster ΔE_F des finalen Spektrums (f) reduziert. Eine Erhöhung der Verstärkung des Hauptverstärkers HZ würde zwar HZ_o erhöhen, aber diesen Trend nicht kompensieren, da sich die Rauschbeiträge gleichermaßen verstärken. Aus gleichem Grund müsste die untere Schwelle der ADC3 und damit HZ_u erhöht werden. Nach gleicher Methodik lässt sich aber ableiten, dass HZ_u den unteren Positionswert x_u bestimmt.

Dieser Sachverhalt ist auch die Ursache für die unterschiedlichen langen Positionsverteilungen der Ladungszustände im zweidimensionalen Spektrum der Abbildung 3.6 (e). Gleichung (3.11) kann zur Ermittlung des funktionellen unteren Grenzenverlaufs auch geschrieben werden als:

$$x_u = 256 \cdot \frac{HZ_u}{HZ_u + NZ_o} = 256 \cdot \frac{HZ_u}{E}. \quad (3.12)$$

Im hypothetischen Fall von kontinuierlichen Energiewerten E im Bereich von $0 \leq E \leq E_{\max}$ im Detektor, ergibt sich der in Abbildung 3.6 gezeigte Verlauf x_u (e) für

einen Schwellwert von $HZ_u = 27$ (a). Die folgende Funktion beschreibt den Verlauf der oberen Grenze x_o :

$$x_o = 256 \cdot \left(1 - \frac{NZ_u}{E} \right). \quad (3.13)$$

Diese ist mit $NZ_u = 27$ (b) ebenfalls grafisch dargestellt (e). Die Schwellwerte HZ_u und NZ_u bestimmen den Schnittpunkt ($HZ_u + NZ_u = 54$) der beiden Funktionen als Singularität in Abbildung 3.6 (e).

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, beträgt die maximale relative Energieänderung $\Delta E_F / E$ idealer Weise 4%. Im Hinblick auf die gegenwärtig verwendeten Strahlparameter reduziert es sich auf ca. $(1 - 54 / 256) \cdot 4\% = 3,1\%$. Generell gilt: Je größer das Rauschen, desto kleiner das Energiefenster ΔE_F . Ein verbessertes Signal-Rauschverhältnis kann durch Erhöhung der Primärionenenergie erreicht werden, da so die Verstärkung und somit die unteren Schwellwerte der ADCs minimiert werden können. Des Weiteren sei an dieser Stelle erwähnt, dass bei der verwendeten Variante zur Signalauslesung die Verstärkungen der entsprechenden Hoch- bzw. Niederenergie-Zweige gleich groß sein müssen. Ein Nichtabgleich führt zu mehr oder weniger stark verzerrten Energiespektren.

Bei einem eindimensionalen PSD kann das Energiesignal direkt am Rückkontakt abgegriffen werden. Die Funktion x_o würde entfallen und x_u in seiner ursprünglichen Manier bis zu HZ_u weiterlaufen. Bei einem eindimensionalen positionsempfindlichen Detektor mit gleicher Länge wäre das effektive Energiefenster ΔE_F demnach größer.

3.4 Bestimmung der Fokalebene

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, gewährleistet das Browne-Buechner-Spektrometer ein Minimum an Defokussierung im Bereich der Fokalebene. Mithilfe des positionsempfindlichen Detektors wurde die Lage der Fokalebene experimentell bestimmt. Dazu wurden 3 MeV Li^{2+} -Ionen an einem Gold-Target gestreut und unter einem Winkel von $35,8^\circ$ detektiert. Die beiden genutzten Pads (Pad1 und Pad5) haben etwas unterschiedliche Streuwinkel (siehe Abbildung 3.17). Falls nicht gesondert erwähnt, wird sich bei Angaben zum Streuwinkel auf Pad5 bezogen. Die magnetische Flussdichte war mit $B = 344,0$ mT so eingestellt, dass die Hochenergie- bzw. Oberflächenkante in der Mitte des Detektors lokalisiert war. In Abbildung 3.7 wird verdeutlicht, dass außerhalb der Fokalebene Ionen gleicher Energie in Dispersionsrichtung defokussiert sind. Dies äußert sich im hoch aufgelösten Spektrum als Unschärfe der Oberflächenkante. Das Minimum an Defokussierung lokalisiert die Fokalebene.

Tabelle 3.3: Gegenüberstellung der Parameter zur Fitfunktion (3.14) der Abbildung 3.8.

Fit-Parameter	Pad1	Pad5
c	0,3	0,3
Δk_{\min} in Kanäle	12,0	12,3
y_{opt} in mm	1229,2	1229,5

Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, befindet sich der Detektor auf einer Vakuumschiebedurchführung mit einem Hub von ± 50 mm. Im Experiment wurde der y -Hub und damit die Detektorposition in vertikaler Richtung systematisch verändert und die Kantenunschärfen bestimmt. Die Detektorposition y entspricht dem Abstand zwischen Detektormitte und Magnetzentrum. Abbildung 3.8 zeigt das Ergebnis für Pad1 und Pad5. Diese Kurven wurden mit einer Funktion Δk , der Form:

$$\Delta k = \sqrt{\Delta k_{\min}^2 + c(y - y_{opt})^2} \quad (3.14)$$

gefittet. Die minimale Kantenunschärfe kennzeichne Δk_{\min} . Für beide Pads ergibt sich in etwa die gleiche optimale Detektorposition $y_{opt} = 1229,4$ mm mit der gearbeitet wurde. Diese Größen und die Fitkonstante c sind in Tabelle 3.3 für Pad1 und Pad5 gegenübergestellt. Die Streuung der Messwerte in Abbildung 3.8 haben ihre Ursache in der Ermittlung der Oberflächenkanten und in den verbleibenden mechanischen Instabilitäten der Detektoraufhängung.

In Abbildung 3.9 ist das Ergebnis eines Experiments zur Bestätigung der experimentellen Lage der Fokalebene aufgeführt. Zur Veranschaulichung dient Abbildung 3.7. Betrachtet werden die an der Oberfläche gestreuten Ionen. Wird beispielsweise der untere Teil der Dispersionsblende bis auf die horizontale Lage $y = 0$ geschlossen, können nur die Ionen oberhalb der Streuebene den Magneten passieren. Dies führt unterhalb der Fokalebene zu einer Verschiebung der Oberflächenkantenlage in Richtung kleinerer Ortswerte. Nur in der Fokalebene bleibt die Lage der Oberflächenkante in ihrer Position, unabhängig von der Stellung der Dispersionsblende.

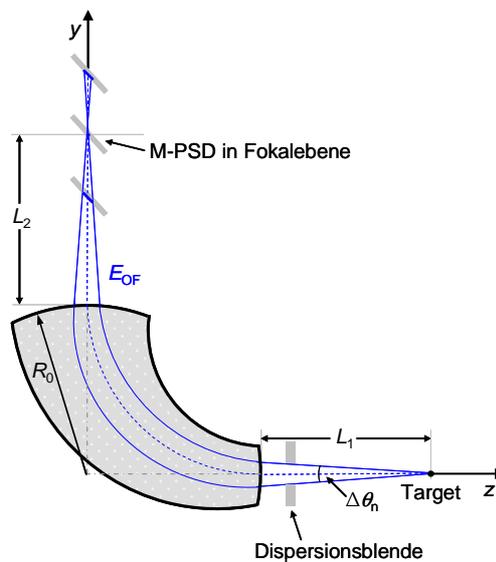


Abbildung 3.7: Schema des Browne-Buechner-Spektrometers in radialer Richtung zur experimentellen Lokalisierung der Fokalebene. Außerhalb der Fokalebene kommt es zu einer vergrößerten Verteilung von Ionen gleicher Energie über den Ort des Detektors.

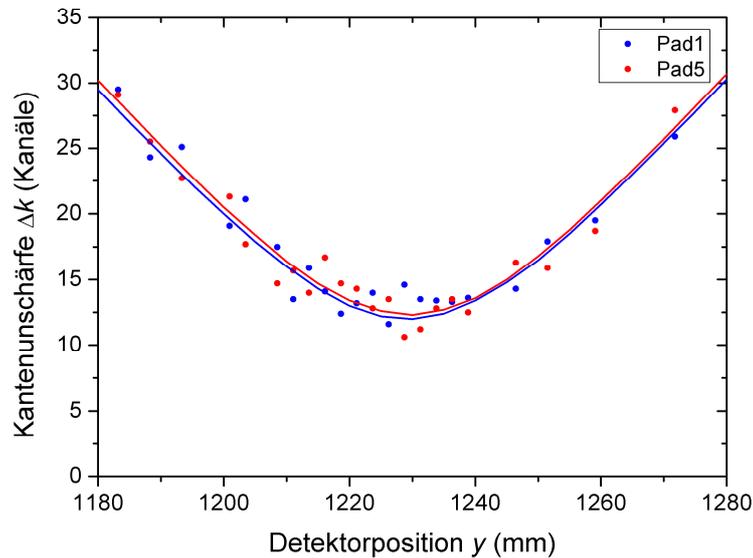


Abbildung 3.8: Kantenunschärfe Δk in Abhängigkeit von der Detektorposition y zur experimentellen Bestimmung der Fokalebene für die verwendeten Pads des M-PSD. Zur Auswertung dienen die Oberflächenkanten der hoch aufgelösten Spektren. Detektiert wurden Li^{3+} -Ionen mit einer Primärionenenergie von 3 MeV nach Streuung an einer Gold-Oberfläche. Das Minimum an Unschärfe lokalisiert die Fokalebene.

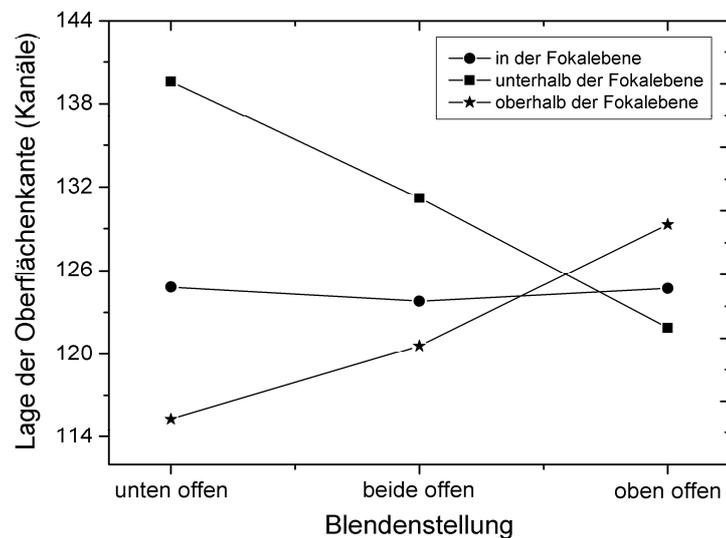


Abbildung 3.9: Lage der Oberflächenkante in Abhängigkeit von der Stellung der Dispersionsblende in Abbildung 3.7 zur experimentellen Bestätigung der lokalisierten Lage der Fokalebene an Pad5. Nur in der Fokalebene hat der Blendenzustand keinen Einfluss auf die Kantenverschiebung. Detektiert wurden Li^{3+} -Ionen mit einer Primärionenenergie von 3 MeV bei einem konstanten Magnetfeld von $B = 344,0$ mT nach Streuung an einer Gold-Oberfläche.

3.4.1 Abweichung der Detektorlage

Nach [Bro56] wäre bei einem Ablenkradius des Dipolmagneten von $R_0 = 650$ mm die Fokalebene bei $y = 2R_0 = 1300$ mm lokalisiert. Diverse apparative Ursachen können dazu führen, dass die tatsächliche Fokalebene abweicht. Am Browne-Buechner-Spektrometer wurde durch eine frühere Arbeit [KLE03] mit einem anderen Detektor bereits festgestellt, dass sich die tatsächliche Fokalebene bei $y = 1270$ mm befindet. Den größten systematischen Beitrag lieferte eine leichte Verkippung der Polschuhkanten des Magneten, wodurch sich das zirkulare Randfeld minimiert.

Im derzeitigen Aufbau befindet sich das Target nicht wie in Abbildung 3.2 gezeigt an einer x -Position mit einem Abstand $L_1 = R_0$ zum Magneteingang. Diese Distanz ist um $\Delta L_1 = 17$ mm vergrößert. Als Konsequenz reduziert sich L_2 auf:

$$L_2 = \frac{R_0^2}{L_1} = \frac{(650 \text{ mm})^2}{650 \text{ mm} + 17 \text{ mm}} = 633,4 \text{ mm} . \quad (3.15)$$

Die Fokalebene verschiebt sich demnach um 16,4 mm in vertikaler Richtung nach unten. Des Weiteren konnte mithilfe eines Theodoliten durch ein Sichtfenster festgestellt werden, dass sich die Detektor- und Magnetmitte nicht im Lot befindet. Vielmehr ist der Detektor horizontal um 12 mm in Richtung positiver x -Werte aus der Zentrallage verschoben. Nach Gleichung (3.2) ergibt sich eine weitere vertikale Differenz von $\Delta y = 24,1$ mm. Abbildung 3.10 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Die Lage der Fokalebene befindet sich nach diesen drei Korrekturen bei $y = 1229,5$ mm. Dieses Resultat stimmt mit dem in Abschnitt 3.4 experimentell bestimmten Wert von $y = 1229,4$ mm überein. Die in Abbildung 3.10 dargelegte apparative Tatsache hat zudem Einfluss auf den effektiven Ablenkradius R_{eff} . Im Idealfall ist $R_{\text{eff}} = R_0$. Bei einer 90° -Ablenkung treffen die Ionen dann exakt auf die Detektormitte. Ist der Detektor aus der Zentrallage in Richtung positiver x -Werte verschoben, minimiert sich der Radius der Ionen gleicher Energie, die auf die Mitte des Detektors fokussiert werden. Demnach ergibt sich für den Ablenkwinkel φ in Abbildung 3.2 der Wert $\arctan(12 \text{ mm} / 1229 \text{ mm}) = 0,56^\circ$. Mithilfe von Gleichung (3.17) folgt für den Ablenkradius $r = R_{\text{eff}} = 644$ mm.

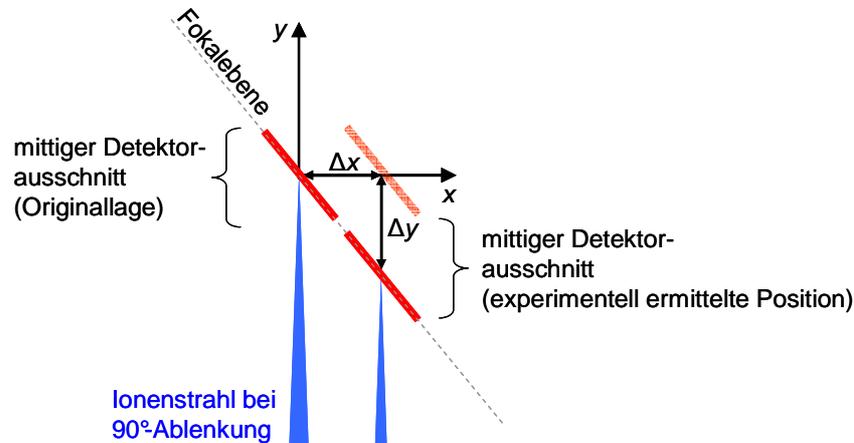


Abbildung 3.10: Prinzipskizze zur Veranschaulichung der vertikalen Detektorverschiebung auf Grund horizontaler Fehllage des Detektorträgers.

3.5 Orts-Kalibrierung

Zur experimentellen Bestimmung der Kanal-Orts-Beziehung wurde vor dem Detektor mit einem Abstand von 1 mm von der Oberfläche eine Stegblende montiert. Die Blende bestand aus neun 3 mm breiten Schlitzen. Der mittlere Steg war mit 4 mm einen Millimeter breiter als die restlichen sieben, um die Mitte im hoch aufgelösten Spektrum eindeutig identifizieren zu können. Abbildung 3.11 (a) zeigt ein durch die Stegblende unterbrochenes Orts-Spektrum von Li^{3+} -Ionen mit einer Primärionenenergie von $E_0 = 3,04 \text{ MeV}$, die bei einem Streuwinkel von $35,8^\circ$ an einer Gold-Schicht gestreut wurden. Das Magnetfeld mit $B = 339,0 \text{ mT}$ war so eingestellt, dass sich die Gold-Oberflächenkante oberhalb der hochenergetischen Seite des Detektors befand. Anhand der Schlitz-Kanten respektive -Mitten konnten den entsprechenden Positionen auf dem Detektor Kanäle zugeordnet werden. Das Ergebnis mit linearer Fitformel ist in Abbildung 3.11 (b) grafisch dargestellt.

Um herauszufinden wie stark die Kanal-Orts-Beziehung von der ermittelten abweicht, wenn Teilchen mit stark unterschiedlichen Primärionenenergien detektiert werden, wurde das Experiment mit C-Ionen ($E_0 = 2,02 \text{ MeV}$) und selbiger Stegblende wiederholt. Gemessen wurden C^{3+} -Ionen bei einem B-Feld von $360,0 \text{ mT}$ mit gleichem Streuwinkel am identischen Probenmaterial. Ausgehend von der Detektormitte zeigten die markanten Punkte des erzeugten Orts-Spektrums zu den Rändern hin eine symmetrisch zunehmende Abweichung gegenüber dem Experiment mit 3 MeV Li-Ionen (Abbildung 3.11 (a)). Demnach entsprechen den tatsächlichen Positionen auf dem Detektor andere Kanalnummern. Die rot gekennzeichneten Sternchen in Abbildung 3.11 (b) veranschaulichen diesen Verlauf. Als Konsequenz ergeben gleiche Kanalnummern verschiedene Positionen und damit abweichende Energien im hoch aufgelösten Spektrum (siehe dazu Abschnitt 3.6.1).

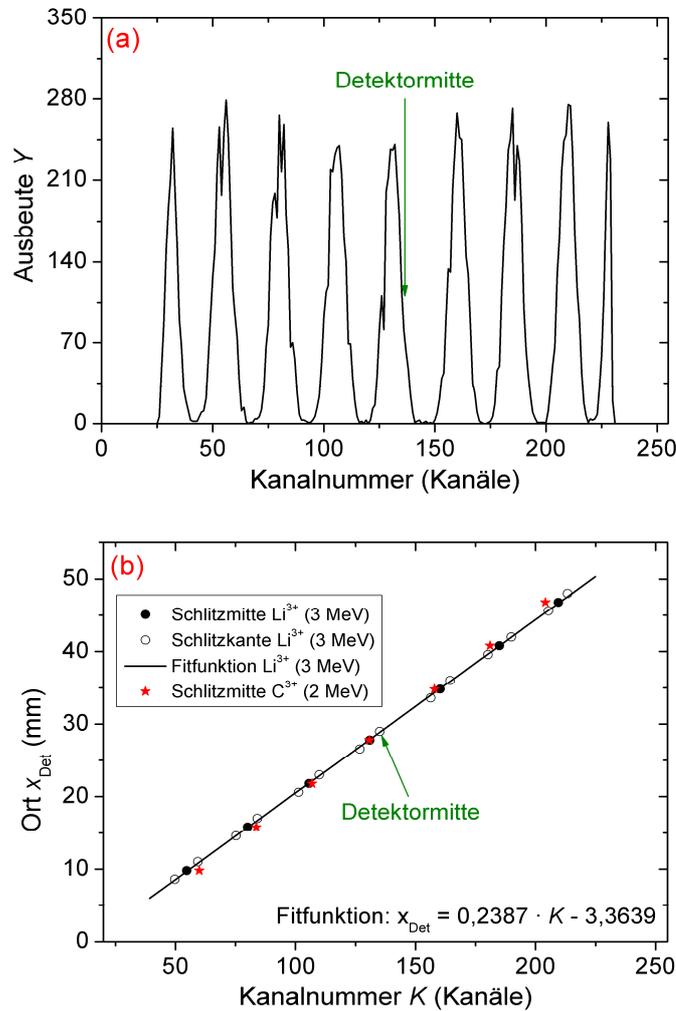


Abbildung 3.11: Bestimmung der Kanal-Orts-Beziehung am Pad5 für Li^{3+} -Ionen mit einer Energie von 3,04 MeV. (a) Eine montierte Stegblende vor dem M-PSD unterbrach den Fluss von Ionen und erzeugte die dargestellte Struktur des Orts-Spektrums. Die Detektormitte liegt bei Kanalnummer 136. Der erste und letzte „Kasten“ ist nicht vollständig zu erkennen, bedingt durch die unteren Schwellwerte der ADCs des Hoch- bzw. Niederenergie-Zweigs (siehe Abschnitt 3.3.1). Zur Bestimmung der Orts-Kanal-Beziehung (b) wurden diese nicht berücksichtigt. Teilchen mit einer stark unterschiedlichen Energie erzeugen Diskrepanzen in der Kanal-Orts-Beziehung (rote Sternchen). Die Auswertung von Pad1 ergab eine fast identische Fitfunktion.

Die Ursache für diese Diskrepanz liegt an den stark variierten Energien der Primärionen. Zum Ausgleich muss die Verstärkung der Ortszweige so eingestellt werden, dass HZ_0 bzw. NZ_0 der Messspektren, wie in Abbildung 3.6 (a) und (b) gezeigt, in etwa wieder an der ursprünglichen Position liegen. Bei Messungen mit nicht zu großen Energieunterschieden kann auf eine Nachkalibrierung verzichtet werden.

Inhomogene Widerstandsschichten bei positionsempfindlichen Halbleiterdetektoren können starke Nichtlinearitäten hervorrufen, die zu Verzerrungen der Orts-Spektren führen [LAE79]. Diese müssen gegebenenfalls korrigiert werden. In Abbil-

dung 3.11 (b) wurden die Messwerte durch eine lineare Funktion angenähert. Die gezeigte Abweichung ist gering. Nach Laegsgaard [LAE79] ist eine Nichtlinearität kaum noch signifikant, wenn das Verhältnis $\tau_A/\tau_{Det} > 0,5$ ist. Dabei kennzeichnet τ_A die Zeitkonstante des Hauptverstärkers und τ_{Det} die des Detektors. Bei einem Padwiderstand von $8,1\text{ k}\Omega$ und einer Kapazität von 85 pF ergibt sich für τ_{Det} ein Wert von $0,69\text{ }\mu\text{s}$. Im Rahmen dieser Arbeit wurde stets mit einer Formungszeit des Hauptverstärkers von $0,5\text{ }\mu\text{s}$ gearbeitet, sodass sich für τ_A/τ_{Det} ein Wert von $0,72$ ergibt. Eine Korrektur der gezeigten Messspektren mit dem M-PSD war somit nicht notwendig.

3.6 Energie-Kalibrierung

In diesem Abschnitt werden zwei Methoden zur Bestimmung der Energie aus dem hoch aufgelösten Impulsspektrum gestreuter Primärionen vorgestellt. Das erste Verfahren liefert einen analytischen Ausdruck, der neben dem B-Feld, Ladung und Masse des Inzidenzteilchens geometrische Spektrometergrößen enthält. Bei der zweiten Herangehensweise bildet die einfache Gleichung (3.1) die alleinige Grundlage. Im letzten Abschnitt werden die beiden Methoden miteinander verglichen.

3.6.1 Energiebestimmung aus dem Ort

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Auftreffposition x von gestreuten Ionen auf dem ortsempfindlichen Detektor experimentell bestimmt. Über den Ort kann die Energie $E(x)$ mithilfe der nachfolgenden Rechnung ermittelt werden. Die Umstellung von Gleichung (3.1) nach der Energie liefert den Ausdruck:

$$E(r) = \frac{(qB)^2}{2m_0} r^2. \quad (3.16)$$

Für verschiedene Teilchenenergien ergeben sich bei konstantem B-Feld unterschiedliche Radien r , deren radiale Zentren sich auf der vertikalen Achse A der Abbildung 3.2 entlang bewegen. Des Weiteren kann selbiger Abbildung entnommen werden, dass der variable Radius r eine Funktion vom Ablenkwinkel φ ist. Folglich gilt für γ :

$$\tan \gamma = \frac{r}{R_0} = \sqrt{\frac{E(\varphi)}{E_0}}. \quad (3.17)$$

Es ergibt sich für $E(\varphi)$ mit $\gamma = \pi/4 - \varphi/2$:

$$E(\varphi) = E_0 \tan^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\varphi(x)}{2}\right) = \frac{(qBR_0)^2}{2m_0} \tan^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\varphi(x)}{2}\right). \quad (3.18)$$

Aus einfachen geometrischen Beziehungen lässt sich $\varphi(x)$ ermitteln. Ein Primärion, das am Ort x den Detektor passiert, hat somit die Energie:

$$E(x) = \frac{(qBR_0)^2}{2m_0} \tan^2 \left[\frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{1/2(l_D - 2x)\cos\beta}{R_0 + L_2 - 1/2(l_D - 2x)\sin\beta} \right) \right]. \quad (3.19)$$

Es bezeichne l_D die Detektorlänge, L_2 den Abstand zwischen Magnetfeldgrenze und Detektormitte und β den Detektor-Neigungswinkel. Im derzeitigen Aufbau entspricht der Radius R_0 nicht der Ablenkung, die Ionen gleicher Energie in einem Punkt auf die Detektormitte fokussiert. Aus Gründen wie in Abschnitt 3.4.1 diskutiert, ist für $R_0 = R_{\text{eff}}$ einzusetzen.

3.6.2 Experimentelle Energiebestimmung

Als Ansatz für diese Methode dient die einfache Beziehung aus Gleichung (3.1). Für an der Oberfläche gestreute Ionen kann die Energie E_{OF} nach Gleichung (2.1) exakt berechnet werden. Bei bekanntem B-Feld lässt sich somit der Radius r der Ionentrajektorien beim Durchqueren des Dipolmagneten leicht ermitteln (Abbildung 3.12 (i)). Eine sukzessive Erhöhung des magnetischen Feldes bewirkt, dass sich die Oberflächenkante im Impulsspektrum von großen zu kleinen Orts- bzw. Kanalwerten bewegt (ii). Im Anschluss wird jeder Kanal in einen Radius konvertiert (iii). Da die Radius-Ort- bzw. Radius-Kanal-Beziehung geometrisch bedingt ist, kann die Energie des Ions nach Gleichung (3.16) bei bekanntem B-Feld ermittelt werden. Alle in Abbildung 3.12 gezeigten Abhängigkeiten verhalten sich linear. Spätere Kalibrierungen wurden nur noch mit drei verschiedenen B-Feldern an einer La_2O_3 -Probe bewerkstelligt. Auf Grund der günstigeren Isotopenverteilung des Lanthans ergibt sich im hoch aufgelösten Spektrum eine schärfere Oberflächenkante als beim Hafnium. Die Auswertung wird genauer. Aus Messungen mit der Lanthanoxidprobe wurde für die Detektormitte am Pad5 bei einer Kanalnummer von 136 ein Radius $R_{\text{eff}} = 643,7 \text{ mm}$ ermittelt. Dieser Wert stimmt mit dem in Abschnitt 3.4.1 gefundenen effektiven Radius gut überein. Da die Dispersion proportional dem Radius ist, ergibt sich nach Gleichung (3.5) eine effektive Dispersion von $D_{\text{eff}} = 1439,4 \text{ mm}$.

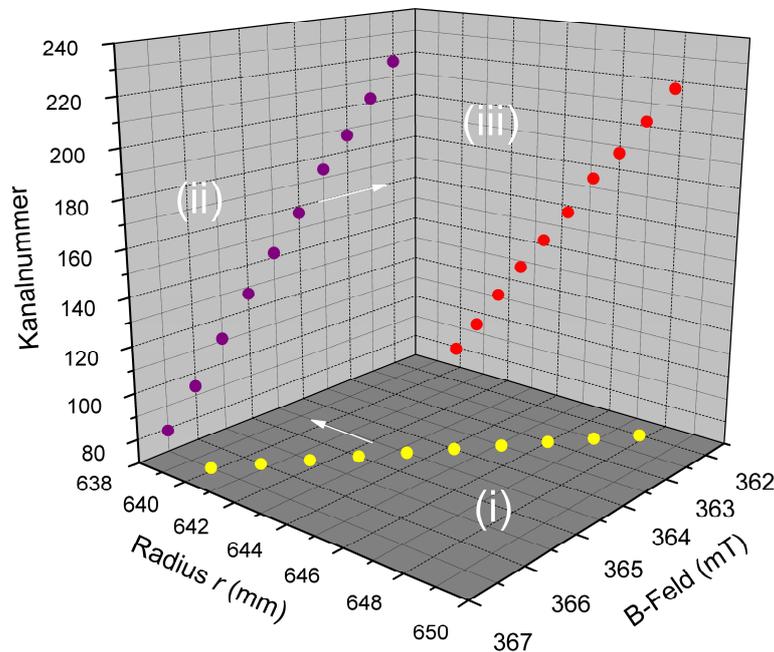


Abbildung 3.12: Dreidimensionale grafische Darstellung zur Veranschaulichung der experimentellen Energiekalibrierungsmethode. Detektiert wurden C^{3+} -Ionen ($E_0=2,02$ MeV), die am Hf einer HfO_2 -Schicht gestreut wurden. Zur Auswertung wurde die Oberflächenkantenlage des Hafniums in Abhängigkeit des B-Felds notiert (nähere Erläuterung siehe Text).

3.6.3 Gegenüberstellung der beiden Methoden

Beim Vergleich der obigen Methoden zur Energiebestimmung ergibt sich für die hochenergetische Detektorseite eine elementunabhängige Abweichung kleiner 5%; auf der niederenergetischen Seite liegt der Wert deutlich darunter. Unter der Annahme, dass es sich bei der experimentellen Methode zur Energiebestimmung um das genauere Verfahren handelt, kann folgendes festgestellt werden: Das niederenergetische Detektorende reagiert auf Parameteränderungen weniger sensibel als die Gegenseite. Den stärksten Änderungsbeitrag liefert auf der niederenergetischen Seite die Kanal-Orts-Kalibrierung. Ein angenommener Fehler von 10% bewirkt eine etwa gleichgroße Diskrepanz zwischen den beiden Methoden. Auf der hochenergetischen Seite hingegen hat der Detektor-Neigungswinkel β (mit $\Delta\beta/\beta = 10\%$) den mit Abstand größten Einfluss (ca. 65%).

Obwohl alle Einflussgrößen aus Gleichung (3.19) mit höchster Genauigkeit ermittelt wurden, ist das experimentelle Verfahren der Methode aus Abschnitt 3.6.1 vorzuziehen, da es weniger fehlerbehaftete Messgrößen beinhaltet. Aus diesem Grund wurden alle in dieser Arbeit vorkommenden hoch aufgelösten Spektren damit ausgewertet. Im Programm zur Be- und Auswertung von Energiespektren sind beide Methoden nutzbar [VIE09].

3.7 Ioneninduzierte Schädigung

Bei der hochauflösenden RBS handelt es sich um eine standardfreie Analytikmethode mit einem geringen Zerstörungsgrad. Modifizierungen von Grenzflächen in Oberflächennähe sind jedoch in der zu untersuchenden Probe durch den Ioneneintrag unvermeidlich. Wie in Abschnitt 2.1.3 gezeigt, ist der Wirkungsquerschnitt für eine Kern-Kern-Kollision, die zu Deplatzierungen eines Targetatoms führt, bei schweren Primärionen und Streuung in Vorwärtsrichtung hoch. Speziell schwere Targetelemente werden bei kleinen Energien wegen $d\sigma/d\Omega \propto Z_1^2/E_0^2$ bevorzugt deplatziert. Das stoßkaskaden-induzierte Mischen durch den Primärionenstrahl steigt mit kleiner werdender Energie sogar stärker an als der Rutherford'sche Wirkungsquerschnitt [KLE03]. Eine weitere Ursache für die Durchmischung von dünnen Schichten ist die Schädigungsenergie pro zurückgelegtem Weg, die durch den Energieverlust abgeschätzt werden kann [SIG81].

Bei einer gegebenen Auflösung im Nanometerbereich und darunter, kann sich daher das hoch aufgelöste Spektrum während einer Messung in Abhängigkeit von der Fluenz der Primärionen stark verändern. Die effizienteste Methode zur Bestimmung der maximalen Fluenz, die die Struktur einer Schicht oder eines Schichtsystems und damit die chemische Komposition nicht merklich beeinflusst, ist die experimentelle Ermittlung der ioneninduzierten Schädigung an der zu untersuchenden Probe.

Abbildung 3.13 (i) zeigt das Resultat der Messung an einem Schichtsystem mit der Struktur $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, die sich auf einem Si-Substrat befindet. Während der Messung mit C-Ionen der Energie von 2 MeV wurde die Strahlfleckposition 100 Mal geändert. Damit beträgt die Strahlenbelastung ca. $0,5 \cdot 10^{14}$ at/cm². Eine TEM-Untersuchung an der unbestrahlten Probe ergab, dass beide ZrO_2 -Schichten eine Dicke von 2,5 nm aufweisen. Die dazwischen liegende Siliziumdioxid-Schicht ist mit ca. 1,9 nm etwas dünner. Abbildung 3.13 (ii) zeigt das selbe Schichtsystem im durchmischten Zustand. Zur Erzeugung einer hohen Fluenz blieb die Strahlage während der Messung unverändert. Durch den C-Ionenbeschuss mit dieser Fluenz von $\Phi = 5,2 \cdot 10^{15}$ at/cm² wurde die Ausgangsstruktur der Probe in einem Maß geschädigt, dass keine Information mehr über das ursprüngliche Schichtsystem bzw. deren Zusammensetzung vorhanden ist. Die abnehmende Ausbeute im Spektrum – in Richtung kleiner werdender Energie – liegt darin begründet, dass die zweite ZrO_2 -Schicht eine obere und untere Grenzfläche aufweist. Dadurch kommt es in dieser zu einer deutlich stärkeren ioneninduzierten Deplatziierung von Zirkoniumatomen als in der oberen Schicht.

Abbildung 3.14 zeigt die Durchmischung in Abhängigkeit von der Fluenz am Beispiel des diskutierten Schichtsystems. Die eingeschlossene Abbildung stellt eine Vergrößerung des charakteristischen Fluenzbereichs dar, der bei den Untersuchungen von Konzentrationsprofilen an Grenzflächen in Anwendung kam. Diese Darstellung veranschaulicht, dass bei einer Fluenz von $\Phi < 1,0 \cdot 10^{14}$ at/cm² keine Grenzflächenverschmierung auftritt. Mit steigender Fluenz nimmt diese bis zum Sättigungszustand zu. Als Maß für die Durchmischung wurde der Quotient aus Y_a und Y_b (exemplarisch gezeigt in Abbildung 3.13 (i)) definiert. Von diesem wurde noch der Wert $c = Y_a/Y_b = 0,14$, bei welchem es zu keiner nachweisbaren Schädigung kommt, subtrahiert (Abbildung 3.13 (i)). Die entsprechenden Ausbeuten Y_a wurden aus den jeweiligen Minima gefitteter Gaußverteilungen und Y_b aus den Mitten linearer Fits

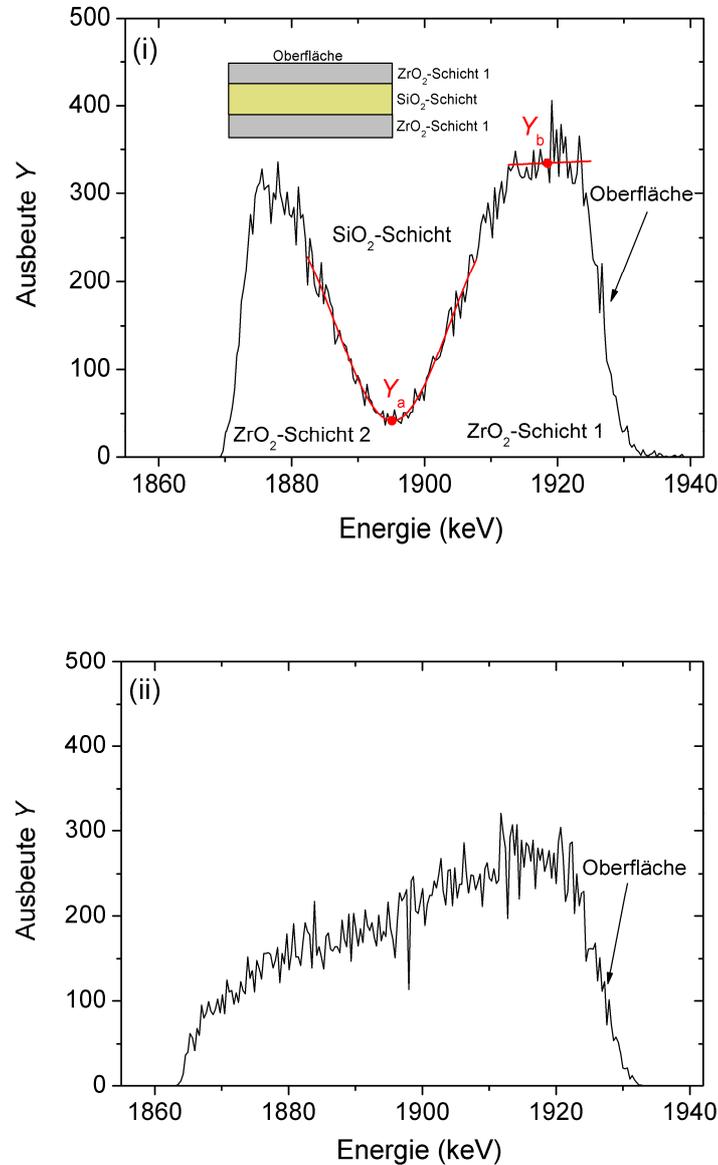


Abbildung 3.13: Spektren von gestreuten C-Ionen ($E_0=2,02\text{ MeV}$; $B=357,5\text{ mT}$) an Zr einer $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Si-Substrat-Probe zur Veranschaulichung von ioneninduzierter Durchmischung bei zwei verschiedenen Primärionenfluenzen. Dargestellt sind die Ergebnisse von Pad5. Der Einfallswinkel war $17,5^\circ$ bei einem Streuwinkel von $35,8^\circ$. (i) $\Phi=5,2 \cdot 10^{13}\text{ at/cm}^2$; die Position des Strahlflecks wurde 100 Mal verändert. (ii) Fluenz $\Phi=5,2 \cdot 10^{15}\text{ at/cm}^2$; die Strahlflecklage wurde während der Messung nicht verändert. Die niederenergetische Flanke der zweiten ZrO_2 -Schicht hat seine Ursache im Schwellwert der ADC (siehe Abschnitt 3.3).

im Bereich des Plateaus der Oberflächenschicht bestimmt (rote Punkte in Abbildung 3.13 (i)).

Zur Reduzierung der ioneninduzierten Schädigung durch Veränderung der Strahlage auf der Probe wurde im Rahmen der Arbeit ein Programm zur automatischen Abrasterung entwickelt. In der ursprünglichen Version wird die Probe in ein

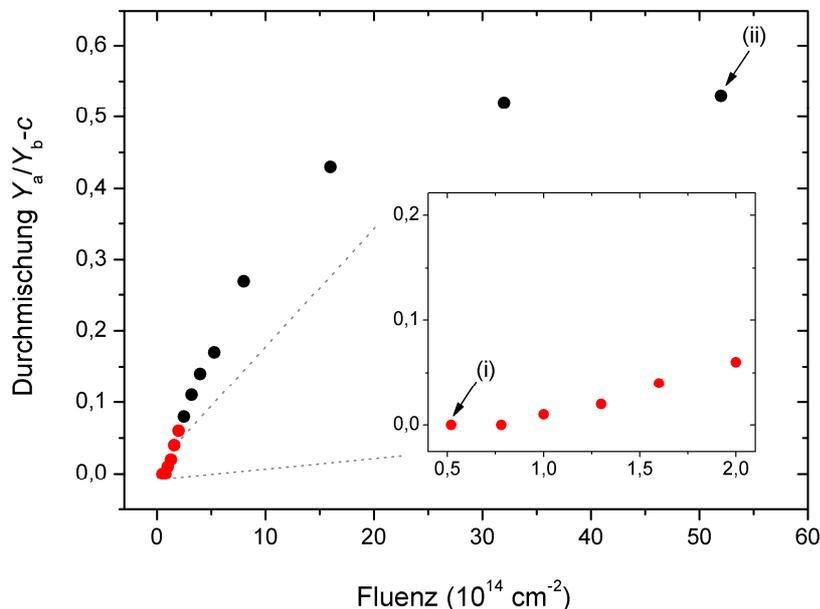


Abbildung 3.14: Ioneninduzierte Durchmischung in Abhängigkeit von der Fluenz für das Schichtsystem aus Abbildung 3.13. Inkludierte Abbildung vergrößert den in dieser Arbeit verwendeten Bereich bei der Untersuchung von Grenzflächen. (i) und (ii) charakterisieren die entsprechenden Datenpunkte aus Abbildung 3.13.

Raster gleichgroßer Rechtecke unterteilt [HAN08]. Die Größe des Strahlflecks und die der abzurasternden Grundfläche bestimmen die Anzahl der Scanschritte. Während des Prozesses bewegt sich der Probenhalter des 5-Achsen-UHV-Goniometers in dessen x - y -Ebene. Der Primärionenstrahl wird dabei örtlich nicht verändert. Die Schrittweite wird von der Software so berechnet, dass eine mögliche Überlappung zweier benachbarter Rechtecke nur marginal auftritt. Beim zeitgetriggerten Rastern wird die Probenposition nach einer bestimmten Prozesszeit automatisch, gemäß der ermittelten Koordinatenmatrix, verändert. Die Fluenzvariation pro Strahlfleck ist auf die Stromschwankung des Primärionenstrahls reduziert. Sofern nicht gesondert erwähnt, wurden alle in der Arbeit gezeigten Spektren in diesem Rastermodus aufgenommen. In einer weiterentwickelten Version des Programms wurde ein fluenzgetriggertes Rastern eingeführt [HAN09]. Hierbei verändert sich die Probenposition, wenn eine bestimmte akkumulierte Fluenz pro Strahlfleck erreicht wird.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass mithilfe des konzipierten Rastermodus die Fluenzen so niedrig gehalten werden kann ($\Phi \leq 2,0 \cdot 10^{14}$ at/cm²), dass selbst bei hinreichend hoher Statistik nur minimale Grenzflächenverschmierungen auftreten. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass auch durch Vergrößerung des Strahlflecks oder Erhöhung des Raumwinkels die für ein Spektrum benötigte Fluenz reduziert werden kann. Während letzteres durch die Verwendung eines M-PSD nur begrenzt bewerkstelligt werden konnte, ist ersteres auf Grund einer schlechteren oberflächennahen Energieauflösung nicht empfehlenswert (siehe dazu Abschnitt 3.8.2).

3.8 Tiefenauflösung

Entscheidend für den Einsatz einer RBS mit hoher Auflösung ist ein gutes Verständnis der auftretenden systematischen und statistischen Fehler. Die Tiefenauflösung ist nach Gleichung 2.8 neben dem spezifischen Energieverlust und der Streugeometrie abhängig von der Energieauflösung des Gesamtsystems der HR-RBS. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Proben mit einer totalen Flächenbelegungsichte $(Nt)_{\text{tot}} < 5 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$ untersucht. Daher wird auf physikalisch begrenzende Effekte in großen Tiefen nicht eingegangen. Die Tiefenauflösung in Oberflächennähe wird, bis auf das Energie-Straggling (Abschnitt 2.1.4), durch apparative Effekte bestimmt. Diese werden in den folgenden Abschnitten abgehandelt.

3.8.1 Ortsauflösung des M-PSD

Die Ortsauflösung des positionsempfindlichen Detektors wird durch das elektronische Rauschen der Ortszweige bestimmt. Wie in Abschnitt 3.2.2 dargelegt, ist es beim M-PSD empfehlenswert, die Gesamtenergie aus der Summe der beiden Signale der Ortszweige zu bilden. Da die generierte Ladung proportional zur Energie des auftretenden Ions ist, kann Gleichung (3.6) zur Bestimmung des Ortes auf dem Detektor auch geschrieben werden als:

$$x_{\text{Det}} = l \frac{E_{\text{HZ}}}{E_{\text{HZ}} + E_{\text{NZ}}} . \quad (3.20)$$

Dabei kennzeichnen die Indizes *HZ* und *NZ* den Hoch- bzw. Niederenergiezweig. Das thermische Rauschen der Widerstandsschicht geht zur Berechnung der Ortsauflösung in beide Zweige ein. Von einer möglichen Korrelation der beiden statistischen Fehlergrößen ΔE_{HZ} und ΔE_{NZ} wird abgesehen, da dieser Beitrag sehr gering ist [LAE79; OWE68]. Demnach bildet die Gleichung (3.21) zur Bestimmung der Ortsauflösung Δx_{Det} mit $\Delta E_{\text{HZ}} = \Delta E_{\text{NZ}} = \Delta E_{\text{R}}$ unter Vernachlässigung des Fehlers für die Länge l des Detektors eine obere Grenze:

$$\Delta x_{\text{Det}} = \frac{l}{(E_{\text{HZ}} + E_{\text{NZ}})^2} \sqrt{E_{\text{HZ}}^2 + E_{\text{NZ}}^2} \cdot \Delta E_{\text{R}} . \quad (3.21)$$

Die Größe ΔE_{R} ist das energetische Gesamttrauschen eines Ortszweigs und wurde in Abschnitt 3.2.2 mit 55,3 keV (siehe Tabelle 3.2) bestimmt. Gleichung (3.21) hat ein Minimum bei $x_{\text{Det}} = l/2$, d.h., die Ortsauflösung ist dort am besten.

In einem ähnlichen Experiment, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, wurde die Ortsauflösung des Detektors in Abhängigkeit vom Ort für zwei verschiedene Primärionen und Energien bestimmt. Eine Detektorblende mit größerer Stegbreite befand sich vor der Detektoroberfläche. Anschließend wurde der Detektor einem Fluss von C-Ionen der Energie 2,02 MeV ausgesetzt, die mit einem Winkel von 35,8° an einer Gold-Probe gestreut wurden. Durch das eingestellte B-Feld von 360,0 mT betrug die mittlere Energie der detektierten Ionen 1928,7 keV.

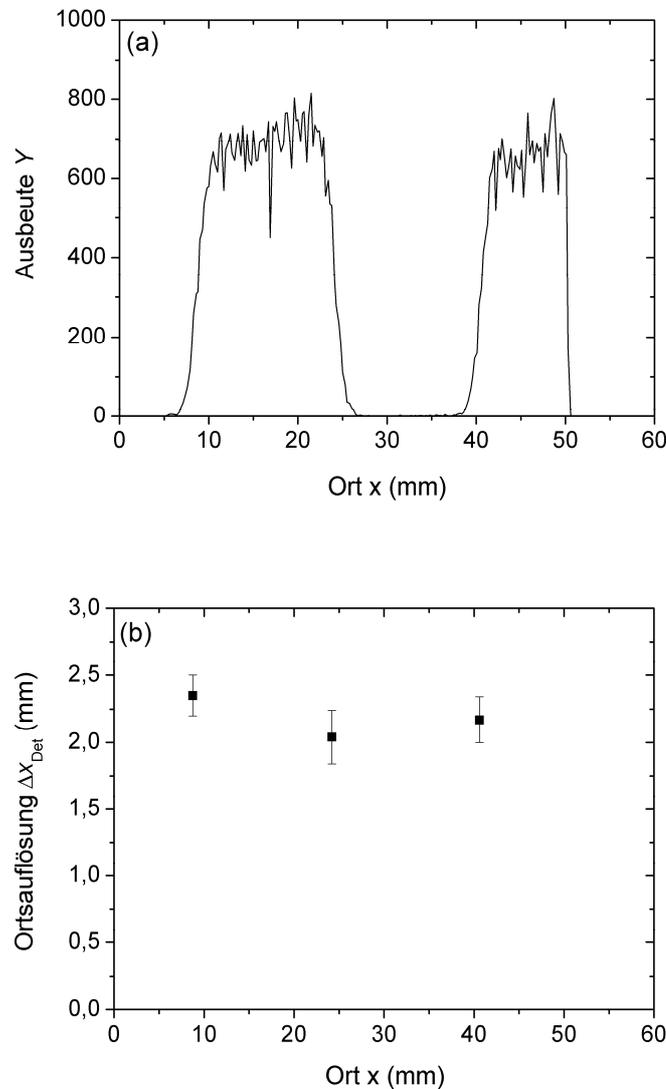


Abbildung 3.15: Prinzip zur experimentellen Bestimmung der Ortsauflösung an Pad1. Eine vor dem Detektor befindliche Stegblende erzeugt ein kastenförmiges Spektrum (a). Der rechte Kasten ist nicht vollständig zu erkennen, bedingt durch den unteren Schwellwert der ADC des Niederenergie-Zweigs. Die Kantenbreite entspricht genau der Ortsauflösung (b) am jeweiligen Ort x . Detektiert wurden C^{3+} -Ionen mit einer Primärionenenergie von 2,02 MeV mit einem Streuwinkel von $36,1^\circ$, die an einer Gold-Schicht gestreut wurden. Die mittlere Ortsauflösung beträgt ca. 2,2 mm.

Die Kantenbreiten des in Abbildung 3.15 gezeigten kastenförmigen Spektrums entspricht genau der Ortsauflösung am jeweiligen Ort. Es ist zu erkennen, dass bei $x_{\text{Det}} = l/2$ die Ortsauflösung etwas kleiner ist als an den Rändern. Die mittlere Ortsauflösung beträgt für das dargestellte Pad1 2,2 mm. Die Auswertung am Pad5 ergab 2,4 mm. Das Experiment wurde mit Li-Ionen der Energie 3,04 MeV wiederholt. Nach Streuung an der Gold-Probe besaßen die detektierten Ionen bei einem B-Feld von 339,0 mT eine mittlere Energie von 2957,2 keV. Die Ortsauflösung ist wegen

$\Delta x \propto E^{-1}$ etwas kleiner und betrug im Mittel 1,5 mm. Die Abhängigkeit der Ortsauflösung von der Teilchenart ist sehr schwach [KLE03].

Der Beitrag des Detektors zur Energieauflösung des Spektrometers ΔE_{Det} lässt sich nach Gleichung (3.3) über die Dispersionsbeziehung bestimmen. Mit einer korrigierten effektiven Dispersion von $D_{eff} = 1439,4$ mm ergibt sich in etwa ein konstanter Wert von $\Delta E_{Det} \approx 3,0$ keV. Die relative Energieauflösung $\Delta E_{Det} / E_{90}$ ist von der Energie der auf dem Detektor registrierten Teilchen E_{90} abhängig.

3.8.2 Vergrößerung des Strahlflecks auf der Probe

Die vertikale Ausdehnung des Strahlflecks auf der Probe verursacht auf dem Detektor eine Vergrößerung M gemäß [BRO56]:

$$M(E) = \frac{\Delta s}{\Delta h} = \left(1 + \frac{E}{E_{90}} \right) \cdot \Gamma(E). \quad (3.22)$$

Dabei kennzeichnet Δh die Strahlfleckausdehnung senkrecht zur Streuebene, Δs die Abbildung von Δh in der Fokalebene, E_{90} die Energie eines um 90° abgelenkten Ions und $\Gamma(E)$ den Energieterm aus Gleichung (3.4). Die Vergrößerung hängt innerhalb des vom Detektor vorgegebenen Energiefensters ΔE_F linear von der Energie ab. Auf der hochenergetischen Seite ist die Vergrößerung 5% größer als in der Mitte des Detektors. Auf der niederenergetischen Seite hingegen ist diese 5% kleiner. In der Nähe der 90° -Ablenkung kann M auch vereinfacht durch den Neigungswinkel β des Detektors bestimmt werden. Demnach ist die Vergrößerung in $1 / \cos(63,4^\circ) = 2,23$. Mithilfe des Abbildungsgesetzes aus der Optik lässt sich in Analogie dazu die folgende Abhängigkeit formulieren:

$$\frac{\Delta s}{\Delta h} = \frac{L_2}{L_1} \cdot \frac{1}{\cos \beta}. \quad (3.23)$$

Die Größen L_1 und L_2 entsprechen dem Objekt- und Bildabstand aus Abbildung 3.2. Mit Gleichung (3.15) folgt:

$$\frac{\Delta s}{\Delta h} = \frac{R_{eff}^2}{L_1^2} \cdot \frac{1}{\cos \beta}. \quad (3.24)$$

Nach dieser Gleichung reduziert sich die Vergrößerung im derzeitigen Aufbau mit $R_{eff} = 643,7$ mm und $L_1 = 667,0$ mm (siehe dazu Abschnitt 3.4.1) in der Mitte des Detektors auf 2,08. Bei einer Strahlfleckgröße von 0,5 mm ergibt sich ein Δs von 1,04 mm. Mit einer effektiven Dispersion von $D_{eff} = 1439,4$ mm beträgt nach Gleichung (3.3) die Energieauflösung für die Vergrößerung $\Delta E_M / E_{90} \approx 7 \cdot 10^{-4}$.

3.8.3 Aberration

Ionen gleicher Energie werden auf Grund apparativer Effekte des Magneten in der Fokalebene nicht in einem Punkt fokussiert. Es konnte durch geometrische Betrachtungen gezeigt werden, dass die Aberration für eine 90° -Ablenkung proportional der dritten Potenz des halben Öffnungswinkels $\Delta\theta_n/2$ aus Abbildung 3.2 ist. Für andere Ablenkungswinkel ist die Aberration proportional zum Quadrat von $\Delta\theta_n/2$ [BRO56]. Simulationen mithilfe der SIMION-Software haben für den Aufbau des Rossendorfer Browne-Buechner-Spektrometers mit einem Öffnungswinkel von $\Delta\theta_n = 3,32^\circ$ ergeben, dass in der Mitte des Detektors die Gesamtaberration ca. 0,2 mm groß ist. An den Rändern steigt der Abbildungsfehler zu beiden Seiten der Fokalebene gleich stark an und bleibt bei einer relativen Energieänderung von ca. 4% unter einem Wert von 0,35 mm [KLE03]. Für den Beitrag zur Energieauflösung wurde stets ein Wert von 0,4 mm verwendet. Mithilfe der Gleichung (3.3) ergibt sich $\Delta E_A / E_{90} \approx 3 \cdot 10^{-4}$.

3.8.4 Kinematische Fehler

Die Divergenz des Primärionenstrahls und die endlichen Akzeptanzwinkel führen zu einer Verteilung der Ein- und Ausfallswinkel, und damit zu einer Variation des Streuwinkels $\Delta\theta$. Die entsprechende Energieauflösung lässt sich mit der folgenden Gleichung bestimmen:

$$\frac{\Delta E_{K(i,n)}}{E_0} = \left| \frac{dK}{d\theta_{i,n}} \Delta\theta(\Delta\theta_{i,n}) \right|. \quad (3.25)$$

Hierbei steht $\Delta\theta_{i,n}$ für die Einflüsse der Akzeptanzwinkel auf die Streuwinkeländerung $\Delta\theta$. Der Index i bezeichne die Streuwinkeländerung in der Streuebene und n senkrecht dazu. Abbildung 3.16 zeigt die Ableitung des Kinematikfaktors K nach dem Streuwinkel θ der Gleichung (2.2). Dieser Grafik ist zu entnehmen, dass schwere Targetatome im Vergleich zu leichten bei gleichen Primärionen und Streuwinkel θ eine Verbesserung der Energieauflösung verursachen. Die Wahl leichterer Inzidenzionen wirkt sich ebenfalls positiv aus. Für die nachfolgenden drei Unterpunkte sowie Abschnitt 3.8.5 ist dies zu berücksichtigen.

Akzeptanzwinkel in der Streuebene

In Abbildung 3.1 ist die vertikale Anordnung des Magneten schematisch dargestellt. In diesem Aufbau kommt es auf Grund des endlichen Akzeptanzwinkels $\Delta\theta_i$ in der Streuebene zu einer Energievariation der detektierten Ionen. Dabei gilt: $\Delta\theta = \Delta\theta_i$. Die resultierenden unterschiedlichen Krümmungsradien ergeben verschiedene Trajektorien (siehe Gleichung (3.1)). Die untere Darstellung der Abbildung 3.17 zeigt die Auftrefforte von oberflächengestreuten Ionen, deren kinematische Verkippungswinkel Ψ mit folgender Formel berechnet werden [BUR60]:

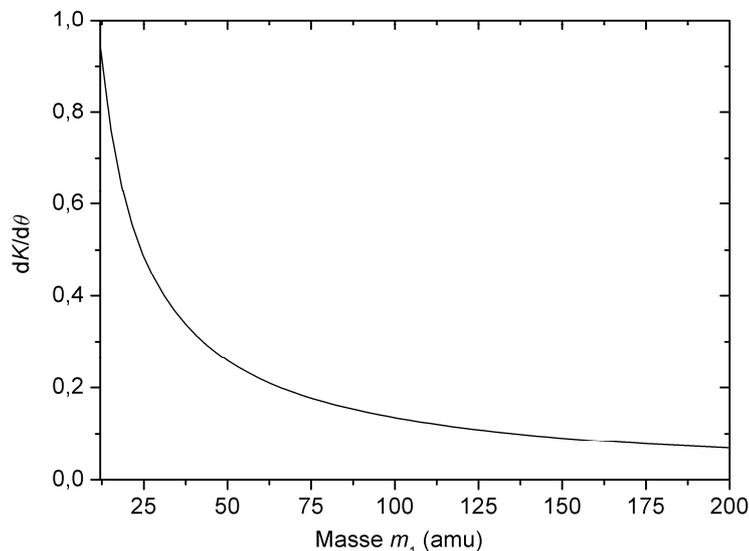


Abbildung 3.16: Die Änderung des Kinematikfaktors K mit dem Streuwinkel θ bei einem konstantem Streuwinkel von $35,8^\circ$ als Funktion von der Targetmasse m_1 für C-Ionen.

$$\Psi = \arctan \left(\frac{D \frac{dK}{d\theta} \Delta\theta_i}{b'} \right). \quad (3.26)$$

Hierbei bezeichnet D die Dispersion, $dK/d\theta$ die Ableitung des Kinematikfaktors nach dem Streuwinkel und b' die halbe Breite des M-PSD. Durch die Variation der Fokuse entlang der Querkoordinate kommt es in Dispersionsrichtung zu einer räumlichen Energie- bzw. Ortsverschmierung. Die Höhe des Einflusses wird primär durch die Breite des positionsempfindlichen Detektors bestimmt. Je schmaler der Detektor in axialer Richtung, desto kleiner ist der Beitrag des kinematischen Fehlers. Bei einer Padbreite von $b_{\text{pad}} = 3,3$ mm ist dieser gering.

Da es sich auf dem Target um keinen infinitesimal kleinen Strahlfleck handelt, muss $\Delta\theta_i$ um den Einfluss der endlichen Strahlfleckbreite korrigiert werden [KLE03]:

$$\Delta\theta_i' = 2 \arctan \left(\frac{b_s \delta + b_{\text{pad}}}{2L} \right). \quad (3.27)$$

Es bezeichne δ den Term $\sin\alpha_2/\sin\alpha_1$, mit α_1 als Ein- und α_2 als Ausfallswinkel. Die Breite b_s des Primärionenstrahls ist in etwa 0,5 mm. Aus Abbildung 3.17 kann der Abstand L zwischen Target und Detektor mit 2257 mm entnommen werden. Damit erhöht sich der Akzeptanzwinkel $\Delta\theta_i$ aus Tabelle 3.1 hinsichtlich eines Pads um den Faktor 1,13. Wird beispielsweise ein C-Ion an Zirkonium mit der Masse von 91,2 amu unter dem Streuwinkel $\theta = 35,8^\circ$ gestreut, ergibt sich nach Gleichung

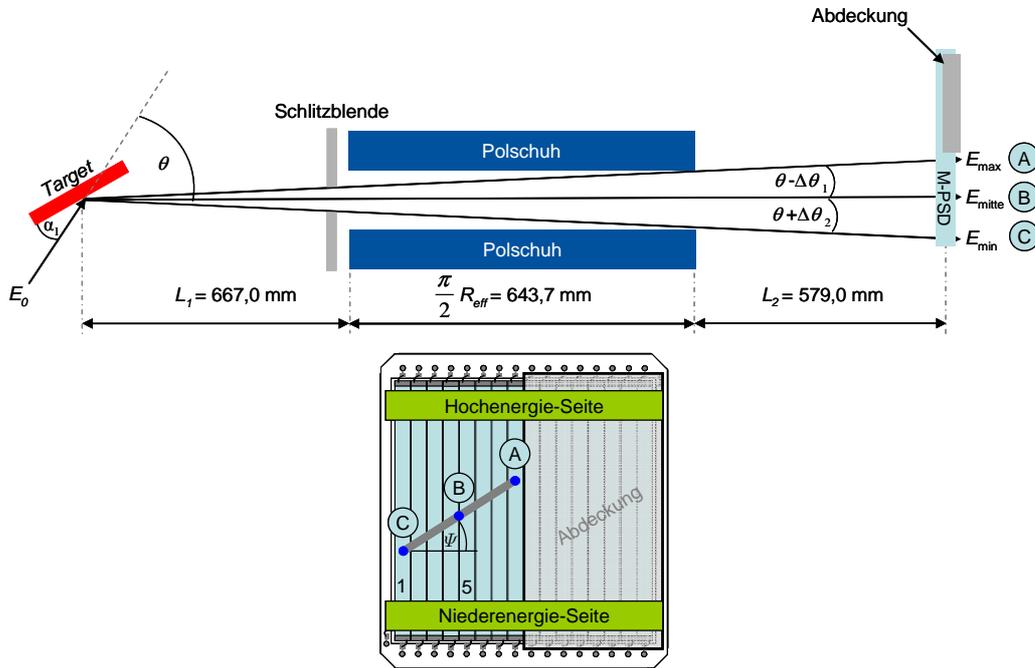


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung des Browne-Buechner-Spektrometers in axialer Richtung mit IBM-Geometrie (oben). Der Einfallswinkel α_i beträgt $17,5^\circ$. Der Ausfallswinkel für Pad1 ist $18,6^\circ$ und Pad5 $18,3^\circ$. Demnach ergeben sich die folgenden Streuwinkel: für Pad1 $36,1^\circ$, Pad5 $35,8^\circ$. Wirkung der Vergrößerung des Streuwinkels in der Streuebene auf die Kinematik und damit Lage des Auftreffortes (unten).

(3.25) eine Energieauflösung von $\Delta E_{Ki} / E_0 \approx 3 \cdot 10^{-4}$. Bei Verwendung eines Detektors mit einer Breite von 10 mm steigt dieser Beitrag auf $7 \cdot 10^{-4}$ an. Wie bereits im oberen Abschnitt erwähnt, bildet die Wahl des Stoßpartners einen nicht zu vernachlässigen Beitrag zur Energieauflösung der HR-RBS bei Verwendung eines ortsempfindlichen Detektors mit einer resistiven Frontelektrode. Signifikant wird der Einfluss, wenn leichte Targetelemente detektiert werden. In diesem Fall kann sich $\Delta E_{Ki} / E_0$ für die Padbreite des M-PSD durchaus vervierfachen (siehe dazu Abbildung 3.18).

Akzeptanzwinkel senkrecht zur Streuebene

Die endliche Größe der Dispersionsblende senkrecht zur Streuebene verursacht eine Verkippung des Ionenstrahls aus der IBM-Geometrie (siehe Abbildung 3.2). Hier liegen Ein- und Ausgangsstrahl sowie die Oberflächennormale nicht mehr in einer Ebene. Die Folge ist eine zusätzliche Verteilung des Streuwinkels $\Delta\theta$, welcher wiederum über die Winkelabhängigkeit des Kinematikfaktors einen Beitrag zur Energieauflösung ΔE_{Kn} liefert. Mithilfe der Gleichung (3.28) kann der Einfluss des Akzeptanzwinkels $\Delta\theta_n$ auf den Streuwinkel θ ermittelt werden:

$$\Delta\theta = \arccos\left(\cos\frac{\Delta\theta_n}{2} \cdot \cos\theta\right) - \theta. \quad (3.28)$$

Der in dieser Arbeit verwendete Akzeptanzwinkel ist der Tabelle 3.1 zu entnehmen. Der Anteil zur Energieauflösung ist mit ca. $\Delta E_{Kn}/E_0 \approx 1/3 \cdot \Delta E_{Ki}/E_0$ relativ gering, weswegen der Einfluss des Öffnungswinkels senkrecht zur Streuebene in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann.

Divergenz des Primärionenstrahls

Einen weiteren Einfluss auf die Kinematikänderung und damit Energieänderung nach dem Streuprozess hat die Divergenz des Primärionenstrahls. Dies beruht auf der Tatsache, dass die Ionen im Phasenraum des Strahlbündels nur quasiparallel verlaufen. Bedingt durch die letzten beiden Schlitzblenden vor dem Rezipienten des experimentellen Aufbaus wurde dieser nicht zu vernachlässigende Beitrag zur Energieauflösung mit $\Delta E_{KP}/E_0 \approx 1/2 \cdot \Delta E_{Ki}/E_0$ ermittelt.

3.8.5 Energiefluktuation des Beschleunigers

Die Energieauflösung der Primärionen ist die am schwierigsten zu erfassende apparative Größe. Diese hängt neben der Stabilität der Terminalspannung und der strahlführenden Komponenten auch von der Einstellung der Spalte im Strahlengang und der Art der Ionen ab. Die Details zur Strahlführung werden in [TYR01, KLE03] beschrieben.

Eine Messung der Schwankung der Terminalspannung ergab eine Unsicherheit $\Delta U_T/U_T \approx 2 \cdot 10^{-4}$. Im Intervall von zehn Sekunden wurde zwölf Stunden lang die Hochspannung aufgezeichnet. Dabei konnte die Spannungsstabilität des Tandetronbeschleunigers aus früheren Messungen bestätigt werden [KLE03]. Eine direkte Untersuchung zur Energiefluktuation mittels Kernreaktion $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ für Protonen der Energie 992 keV ergab den gemittelten Wert $7 \cdot 10^{-4}$ [GRA99]. Daraus folgt ein $\Delta U_T/U_T \approx 3,5 \cdot 10^{-4}$. Die dazugehörige Energieauflösung $\Delta E_B/E_0$ des Beschleunigers berechnet sich nach:

$$\frac{\Delta E_B}{E_0} = K(q+1) \frac{\Delta U_T}{U_T}. \quad (3.29)$$

Dabei bezeichne q den Ladungszustand des Projektils. Nach Gleichung (3.29) ist die Energieauflösung des Beschleunigers vom Kinematikfaktor K abhängig. Kleine Targetmassen erzeugen bei gleichem Streuwinkel und Projektil demnach einen kleineren Beitrag zur Energieauflösung.

3.8.6 Gegenüberstellung der Fehlerbeiträge

Um den Gesamtfehler größtmöglich abzuschätzen, wird angenommen, dass alle im Abschnitt 3.8 aufgeführten Beiträge zur Energieauflösung unkorreliert sind. Demnach wurden alle Unsicherheiten geometrisch addiert. Das Resultat für die Energieauflösung des gesamten Messsystems ΔE_{sys} und seiner Einzelbeiträgen sind in Abbildung 3.18 für zwei verschiedene Kollisionspartner grafisch dargestellt. Dem ist zu entnehmen, dass die Detektorauflösung in jedem Falle den Hauptanteil zur Sys-

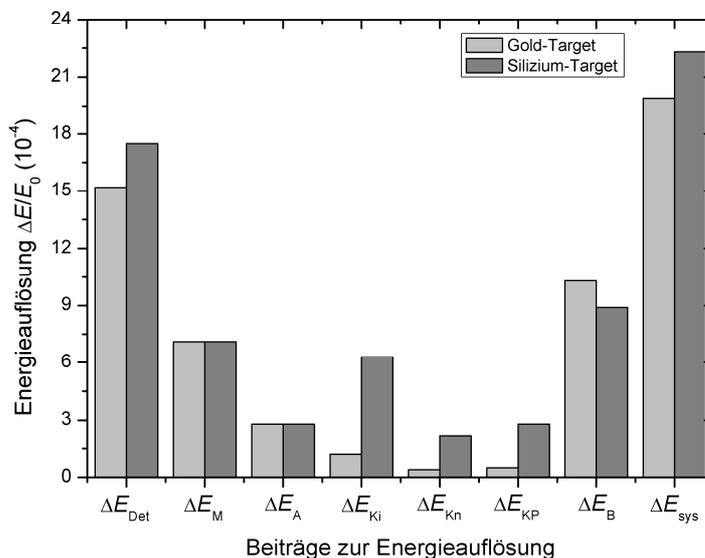


Abbildung 3.18: Gegenüberstellung der Fehlerbeiträge für C^{2+} -Ionen mit einer Energie von 2,02 MeV und einem Streuwinkel von $35,8^\circ$ für zwei verschiedene Stoßpartner. Die Indizes der Energieauflösung ΔE stehen für: Det: Detektor; M: Vergrößerung; A: Aberration; Ki: Kinematischer Fehler in der Streuebene; Kn: Kinematischer Fehler senkrecht zur Streuebene; KP: Divergenz des Primärionenstrahls; B: Beschleuniger; sys: Gesamtsystem der HR-RBS.

temauflösung liefert. Des Weiteren ist zu erkennen, dass nur die beiden Beiträge Vergrößerung und Aberration unabhängig von der Targetmasse sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sind alle apparativen Beiträge als Funktion der Tiefe in guter Näherung konstant. Wie einleitend in diesem Abschnitt 3.8 erwähnt, ist die Tiefenauflösung neben der Energieauflösung auch abhängig vom Einfallswinkel und dem spezifischen Energieverlust des durchlaufenden Materials. Die Charakterisierung des Spektrometers durch eine typische Tiefenauflösung ist demnach nicht möglich. Beispielsweise ergibt sich für C-Ionen mit einer Energie von 2,02 MeV nach Gleichung (2.8) für eine glatte Gold-Schicht mit einer Dichte von $19,31 \text{ g/cm}^3$ [LID94] und einem spezifischen Energieverlust $[S] = 2,55 \text{ keV/nm}$ eine Tiefenauflösung $\Delta t = 0,24 \text{ nm}$. Bei einem Silizium-Target ist Δt mit $0,58 \text{ nm}$ mehr als doppelt so groß ($\rho_{\text{Si}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$ [LID94] und $[S] = 1,17 \text{ keV/nm}$). Abschließend sei noch erwähnt, dass die Tiefenauflösung bei Proben mit geringer Rauigkeit durch einen flacheren Ein- und Ausfallswinkel der Gleichung (2.6) verbessert werden kann, da sich infolgedessen der effektive Energieverlust erhöht.

3.9 Probenpräparation

Die Proben wurden von Qimonda Dresden GmbH & Co. OHG mithilfe des ALD-Verfahrens (Atomlagenabscheidung¹⁰) hergestellt. Das Grundprinzip der ALD wurde

¹⁰ Englisch: Atomic Layer Deposition.

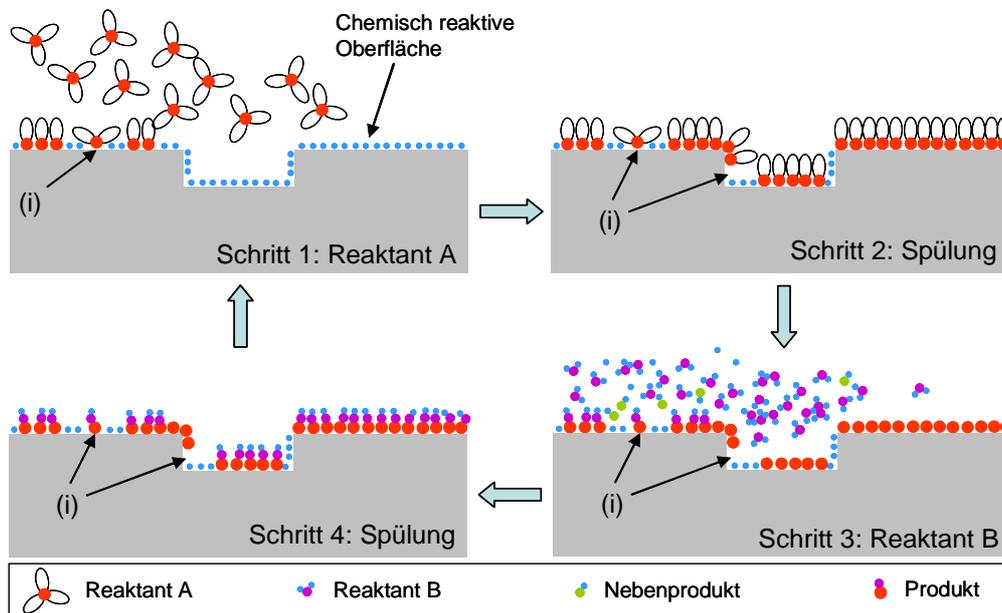


Abbildung 3.19: Schematische Illustration eines ALD-Reaktionszyklus nach [PUU05]. Der Indikator (i) veranschaulicht die Wirkung der sterischen Hinderung. Die Herstellung einer kompletten Monolage mit einem einzigen Zyklus ist sehr unwahrscheinlich. Unvollständige Teilreaktionen führen ebenfalls zu einer Reduzierung etwaiger Anbindungsmöglichkeiten. Zur detaillierten Beschreibung siehe Text.

bereits vor über 40 Jahren entwickelt [PUU04a]. Erst Mitte der 90er Jahre fand die aussichtsreiche Fertigungstechnik in der Mikroelektronik stärkere Beachtung. Seit dem hat sich das Interesse an dem Fertigungsverfahren intensiviert [PUU05].

Die ALD basiert auf der sequentiellen selbstterminierenden Gas-Festkörper-Abscheidung. Wesentlich sind die abzuscheidenden Metalle, meist negativ geladene Metallionen, die durch gebundene Liganden¹¹ stabil in Lösung gehalten werden. Ein Reaktionszyklus (Sequenz) besteht aus vier charakteristischen Schritten, die in Abbildung 3.19 schematisch veranschaulicht werden. Im ersten Schritt findet eine selbstbegrenzende Reaktion des Reaktanten A (Metallion mit Liganden) am reaktiven Adsorber statt. Dieser ist in vielen Fällen eine hydroxyl-terminierte oder wasserstoffpassivierte Siliziumoberfläche. Einige Liganden des Reaktanten A bilden mit den Hydroxylgruppen oder Wasserstoffatomen der Oberfläche freiwerdende Moleküle, wohingegen das Metallion mit den restlichen Liganden an den jetzt verfügbaren Oberflächenbindungen chemisorbiert. Die sich einstellende chemisch inaktive Oberfläche lässt weitere Chemisorption von Prekursormolekülen der Sorte A nicht zu. Im zweiten Schritt werden die unverbrauchten Reaktanten und organischen Molekülreste mithilfe eines inerten Gases (meist Argon) aus der Anlage gespült. Der dritte Schritt ist nun eine selbstbegrenzende chemische Reaktion zwischen dem Reaktanten B und der vorher gebildeten Oberfläche. Diese wird hierbei für einen weiteren Prozessschritt des Typs A aktiviert. Im vierten Schritt wird das dissoziierte Nebenprodukt zusammen mit den Resten des Reaktanten B wieder entfernt, analog zur Spülung im Schritt 2.

¹¹ Bezeichnet Atome oder Moleküle, die an ein zentrales Metallion gebunden sind.

Die Entwicklung neuer High- k Materialien benötigt neue Liganden, deren räumliche Ausdehnungen sehr unterschiedlich sein können. In Abbildung 3.19 ist die Wirkung großer Moleküle durch (i) gekennzeichnet. Infolge der sterischen Hinderung, also der räumlichen Ausdehnung eines Moleküls, werden potenzielle Bindungsmöglichkeiten für Prekursormoleküle unzugänglich [ALA03]. Unvollständige Teilreaktionen können ebenfalls die Wachstumsrate verringern. Somit ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich mit einem einzigen Reaktionszyklus eine komplette Monolage ausbildet, sehr gering. Der Begriff Monolage wird in der Literatur ganz unterschiedlich deklariert [PUU05]. In der vorliegenden Arbeit wird die folgende Definition verwendet: Eine Monolage (ML) ist die Menge eines adsorbierten Stoffes, welche benötigt wird, um eine Oberfläche vollständig zu bedecken [KUK97]. Demnach bedingt eine Monolage aus Liganden (Schritt 1 der Abbildung 3.19) nicht zwangsläufig eine Monolage des zentralen Metallatoms (Schritt 4).

Als Substrat dienten Si-Wafer mit einer (100) Kristallorientierung. In den meisten Fällen befand sich zwischen dem deponierten Metalloxid und Si-Wafer eine natürlich oxidierte Siliziumschicht. Bei einer zusätzlichen ZrO_2 -Probenreihe wurde als Unterlage TiN verwendet. Die TiN-Schicht (nominellen Dicke von 20 nm) wurde mithilfe der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD¹²) präpariert.

Für die Herstellung der ZrO_2 -Schichten wurde als Reaktant A der TEMAZ-Prekursor verwendet, die Substrattemperatur betrug 275°C . TEMAZ steht für Tetrakis-Ethyl-Methyl-Amino-Zirkonium. Das metallorganische Molekül besitzt demnach vier Ethyl-Methyl-Amino Liganden, welche am zentralen Zirkoniumatom gebunden sind. Nach dem TEMAZ-Puls wurde kurz mit Argon gespült. Der anschließende Ozon-Puls (O_3) als Reaktant B aktiviert die Oberfläche für die nächste TEMAZ-Reaktion und gewährleistet die Chemisorption der Sauerstoffatome. Bei der Präparation der HfO_2 -Schichten auf natürlich oxidiertem Silizium kam als Prekursormolekül TEMAH (Tetrakis-Ethyl-Methyl-Amino-Hafnium) zum Einsatz. Die Prozesstemperatur betrug 380°C . Die Liganden haben die gleiche chemische Struktur wie bei TEMAZ. Das aktive Metallzentrum besteht hier aus dem abzuscheidenden Hafnium. Die Proben mit den TiO_2 -Schichten wurden auf nativem Siliziumoxid unter Verwendung eines TDMAT-Prekursors bei einer Heiztemperatur des Wafers von 200°C generiert. TDMAT steht für Tetrakis-Dimethyl-Amino-Titanium und besteht folglich aus vier Dimethyl-Amino-Gruppen.

¹² Englisch: Chemical Vapour Deposition.

Kapitel 4

Ladungszustandsverteilung im Nichtgleichgewicht

Die Spektroskopie gestreuter C-Ionen für alle Ladungszustände würde die Messzeit respektive Strahlschäden auf der Probe erheblich vergrößern. Zur Auswertung der hoch aufgelösten RBS-Spektren ist die Kenntnis der Ladungszustandsanteile der detektierten Ionen jedoch notwendig. Ausgehend von der Oberfläche nähert sich die Ladungszustandsverteilung der Ionen mit zunehmender Tiefe dem Gleichgewicht an. Für diesen energieabhängigen Gleichgewichtszustand gibt es zahlreiche experimentelle Daten in Form von Tabellen [WIT73, SHI86, SHI92] oder semiempirischen Ausdrücken [NIK68, NOR63, SHI86]. Diese können zur Normierung von HR-RBS-Spektren nur bedingt verwendet werden. Im Falle des Nichtgleichgewichts existieren bedeutend weniger Untersuchungen. Wie im Abschnitt 2.2.2 beschrieben, spielt der Einzelstoßprozess mit kleinem Stoßparameter bei kurzen Weglängen in ultradünnen Schichten eine wesentliche Rolle. Die theoretische Beschreibung von Einzelstoßprozessen mit schweren schnellen Ionen ist auf Grund der großen Zahl involvierter Elektronen äußerst aufwendig und auch noch nicht im Detail verstanden. Demnach liegt es nahe, die Ladungszustandsverteilung im Nichtgleichgewicht experimentell zu bestimmen.

In [JAM97] werden Ladungszustandsverteilungen von 1,1 MeV Ar- und Ne-Ionen nach Streuung an dicken Au-Targets mit zwei verschiedenen Streugeometrien untersucht. In dem einen Fall sind Einfalls- und Ausfallswinkel mit je 19° symmetrisch angeordnet. In dem anderen Experiment wird die Weglänge durch einen Ausfallswinkel von nur 3° erhöht. In beiden Untersuchungen betrug der Streuwinkel 38° . Als Quintessenz wurden gegenüber der Ladungszustandsverteilung im Gleichgewicht deutlich erhöhte Ladungszustände in Oberflächennähe gefunden.

In [BOE97] werden Streuexperimente mit 3 MeV C-Ionen bei Streuwinkeln von 40° und 60° an Au- und Ag-Sub-Monolagen vorgestellt. Dabei stellten Boerma *et al.* fest, dass die Wahl des Kollisionspartners einen geringen Einfluss auf die Ladungszustandsverteilung hat. Bei Ag zeigte sich, dass die Einzelstoßverteilung gegenüber der Gleichgewichtsverteilung in Richtung höherer Ladungszustände verschoben ist. Dagegen weist die Streuung der C-Ionen an der ultradünnen Au-Schicht bereits eine große Ähnlichkeit zur Gleichgewichtsverteilung auf. Eine Abhängigkeit vom Streuwinkel konnte nicht gefunden werden.

Experimente von Kimura *et al.* [KIM92] zur Untersuchung von Ladungszustandsverteilungen gestreuter He-Ionen mit einer Energie von 0,5 MeV an einer SnTe-Oberfläche ergaben ebenfalls nur eine geringe Abweichung zwischen Einzelstoß- und Gleichgewichtsverteilung.

Das gleiche Resultat lieferten Messungen von C-Ionen der Energie 2 MeV an einer Goldschicht, die bei einem Streuwinkel von $35,5^\circ$ gemessen wurden [KLE03]. Ein signifikanter Unterschied konnte hingegen in einem Experiment mit F-Ionen diagnostiziert werden [KLE02]. Die Ladungszustandsverteilung nach einem Einzelstoß mit Au-Atomen war gegenüber der Gleichgewichtsverteilung zu höheren Ladungszuständen gewichtet.

Die zitierten Arbeiten verdeutlichen, dass die Ladungszustandsverteilung hinsichtlich des Unterschiedes zwischen einem Einzelstoß- und der Gleichgewichtsverteilung ein mannigfaltiges Bild ergeben. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von ZrO_2 -Wachstumsprozessen im Anfangsstadium mittels Streuung von C-Ionen der Energie 2 MeV. Zur Interpretation der HR-RBS-Spektren unterschiedlich schwerer Elemente muss der Einfluss des Einzelstoßprozesses in ultradünnen oberflächennahen Schichten auf den detektierten Ladungszustandsanteil bekannt sein.

Im Abschnitt 4.1 werden die experimentellen Befunde zur Ladungszustandsverteilung von 2 MeV C-Ionen nach Streuung an drei verschiedenen Kollisionspartnern unterschiedlicher Kernladungszahl vorgestellt. Zudem wird die Abhängigkeit der Ladungszustandsanteile von der Flächenbelegungsichte dargelegt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 4.2 benutzt, um in Abhängigkeit vom Energieverlust einen allgemeingültigen funktionellen Zusammenhang zwischen Ladungszustandsverteilung und Energieverlust zu entwickeln. Die vorliegenden Messwerte gestatten es, den gewählten Ladungszustandsanteil aus dem Energieverlust für die untersuchten Targetelemente (Hf, Zr und Ti) abzuschätzen. Dies erlaubt die genaue Bestimmung der Flächenbelegungsichte aus nur einem gemessenen Spektrum und bildet damit die Grundlage zur Auswertung. Um Fehlinterpretationen der Spektren auszuschließen, wird auch der Einfluss ultradünner Schichten auf den spezifischen Energieverlust der Ionen diskutiert.

4.1 Untersuchungen an ultradünnen Schichten

Zur Untersuchung der Ladungszustandsverteilung wurden MeO_2 -Schichten¹ verschiedener Dicken auf nativem SiO_2 mithilfe der in Abschnitt 3.9 beschriebenen ALD-Methode hergestellt.

Das B-Feld des Dipols wurde so gewählt, dass die entsprechenden Ladungszustände der gestreuten C-Ionen detektiert werden konnten. Wegen $B \propto 1/q$ reicht die maximale Flussdichte des Magneten von 890 mT bei C-Ionen (2 MeV) nicht aus, um den Ladungszustand $q=1$ auf dem Detektor zu messen. Aus Messungen zum Ladungszustandsgleichgewicht von C-Ionen nach Transmission durch Graphit-Folien ist bekannt, dass bei einer Ionenenergie von 2 MeV der prozentuale Beitrag von $q=1$ unter 4% liegt [SHI92]. Wird noch berücksichtigt, dass bei ultradünnen Schichten die Einzelstoßverteilung gegenüber der Gleichgewichtsverteilung in Richtung höherer Ladungszustände verschoben ist, kann von einem noch geringeren Einfluss ausgegangen werden. Der Ladungszustand $q=6$, welcher erst bei noch höheren kinetischen Projektilenergien eine signifikante Rolle spielt, kann zur Aufnahme einer Ladungszustandsverteilung vernachlässigt werden [SHI92]. Der Streuwinkel betrug bei allen Messungen $35,8^\circ$. Ein- und Ausfallswinkel waren symmetrisch angeordnet.

¹ Me entspricht der Abkürzung für Metall.

Mithilfe der Gleichung (2.21) kann die Flächenbelegungsdichte (Nt) berechnet werden. Durch die Verwendung eines Magnet-Spektrometers muss diese Formel noch um den entsprechenden Ladungszustandsanteil der gestreuten Ionen ergänzt werden. Zum Bereich des Maximums der Gleichgewichtsverteilung gehört der Ladungszustand, dessen prozentualer Anteil bei Änderung der Inzidenzenergie am wenigsten variiert. Bei C-Ionen mit einer Energie von 2 MeV ist dies für $q=3$ gegeben. Der Anteil des Ladungszustands beträgt dabei 48% [SHI92]. Für jeden Ladungszustand existiert eine optimale Energie. Bei einer Energie von 4,8 MeV ist die Ausbeute der C^{4+} -Ionen am größten [SHI92]. Durch die höhere Energie ist der Rutherford'sche Wirkungsquerschnitt der C^{4+} -Ionen allerdings um den Faktor sechs geringer, weshalb hier $q=3$ bei 2 MeV in den Messungen verwendet wird. Im Nichtgleichgewichtszustand können die Ladungszustandsanteile in Abhängigkeit von der Schichtdicke stark variieren.

Bei der HR-RBS-Signalverarbeitung treten Totzeiten auf, die nicht zu vernachlässigen sind (siehe Abschnitt 3.3). Im Folgenden wird dieser Korrekturterm mit c_t gekennzeichnet. Im gegenwärtigen Aufbau hat c_t im Mittel einen Wert von 0,93. Die beiden obigen Argumente in Gleichung (2.21) berücksichtigt, ergeben:

$$(Nt) = \frac{Y_3 \cos(\pi/2 - \alpha_1)}{c_t N_{in} F_3 \left(\frac{d\sigma_R}{d\Omega} \right) \Omega F_A} . \quad (4.1)$$

F_3 kennzeichnet den fraktionellen Anteil für den Ladungszustand $q=3$ und Y_3 die entsprechende integrale Ausbeute der in einen bestimmten Raumwinkel Ω gestreuten Teilchen. In den folgenden Abschnitten wird verdeutlicht, dass dieser in Abhängigkeit vom Kollisionspartner sehr stark variieren kann. Auf Grund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von Elementverteilungen in ultradünnen Schichten wird zur Bestimmung der Flächenbelegungsdichte ein mittleres F_3 angenommen. Zur Erklärung der übrigen Parameter sei an dieser Stelle auf den Abschnitt 2.1.3 verwiesen. Insofern nicht gesondert erwähnt, handelt es sich bei den im Folgenden gezeigten Spektren um Aufnahmen, welche am Pad5 entstanden.

4.1.1 Hafnium

Abbildung 4.1 zeigt das Prinzip zur Ermittlung der Ladungszustandsverteilung von C^{2+} -Ionen nach Streuung an einer dünnen HfO_2 -Schicht mit der totalen Flächenbelegungsdichte $(Nt)_{tot} = 4,7 \cdot 10^{15}$ at/cm². Die Ladungszustandsanteile F_i wurden durch die integrale Ausbeute Y_i der entsprechenden Ladungszustände $q=i$ im Energiespektrum ermittelt:

$$F_i = \frac{Y_i}{\sum_j Y_j} . \quad (4.2)$$

Der Ladungszustandsanteil F_i gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der das Ion die Ladung $q=i$ hat [NOR60]. Abbildung 4.1 (unten) zeigt die resultierende Ladungszu-

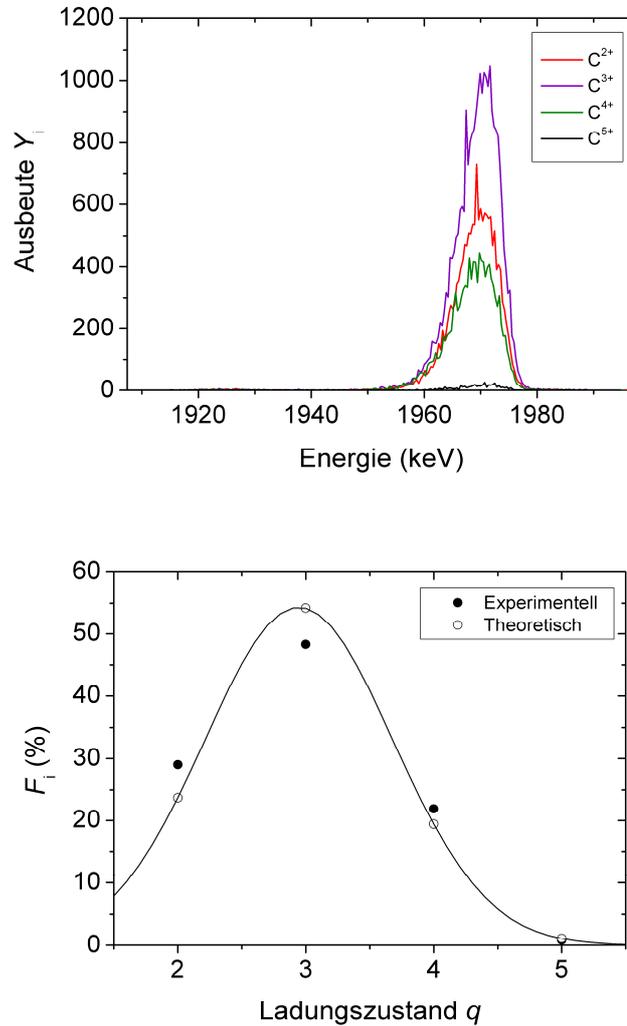


Abbildung 4.1: Oben: C-Spektren nach Streuung von 2,02 MeV C^{2+} -Primärionen an einer dünnen HfO_2 -Schicht mit einer Hf-Menge von $1,57 \cdot 10^{15}$ at/cm² (2 ALD-Zyklen). Die detektierten Ladungszustände sind C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} und C^{5+} . Unten: Volle Kreise zeigen die experimentelle Ladungszustandsverteilung. Offene Kreise zeigen die berechnete Verteilung nach Gleichung (4.6).

standsverteilung. Der Ladungszustand $q=5$ ist nur schwach zu erkennen; hingegen ist $q=3$ mit 48,3% am häufigsten vorhanden.

Ladungszustandsverteilungen im Gleichgewicht zeigen nicht notwendigerweise symmetrische Formen. In bestimmten Fällen ist die Gaußverteilung eine gute Näherung. Zur Charakterisierung einer derartigen Verteilung gibt es drei Parameter [BET72]: (*i*) Den mittleren Ladungszustand \bar{q} :

$$\bar{q} = \sum_i q_i F_i . \quad (4.3)$$

Dabei sind die Werte von \bar{q} im Allgemeinen nicht ganzzahlig. (ii) Die Standardabweichung d_q der Ladungszustandsverteilung:

$$d_q = \left(\sum_i (q - \bar{q})^2 F_i \right)^{1/2}, \quad (4.4)$$

und (iii) die Schiefe² s :

$$s = \sum_i (q - \bar{q})^3 F_i / d_q^3. \quad (4.5)$$

Liegt eine exakte Gaußverteilung vor, so ist $s=0$. Für die Fälle, wo der mittlere Ladungszustand \bar{q} nicht weit von $\bar{q}/Z_0 \approx 0,5$ entfernt ist, lässt sich im Gleichgewicht die Verteilung der Ladungszustände durch eine Gaußverteilung annähern [SHI86]:

$$F_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d_q} \exp\left(-\frac{(q - \bar{q})^2}{2d_q^2}\right). \quad (4.6)$$

Zur Überprüfung, ob es sich bei der experimentellen Verteilung in Abbildung 4.1 (unten) um eine Gleichgewichtsverteilung handelt, wurden die Anteile F_i mithilfe der berechneten Größen aus Gleichungen (4.3) und (4.4) ermittelt und in die Abbildung übernommen. Eine Diskrepanz ist erkennbar. Wird berücksichtigt, dass im Gleichgewicht der Ladungszustand $q=1$ mit ca. 4% vorhanden ist [SHI92], ergibt sich eine Abweichung von $< 2\%$. Diesen Sachverhalt repräsentiert auch die bereits erwähnte Schiefe s , die ein Maß für die Deckungsgleichheit zwischen einer Ladungsverteilung und einer Referenzverteilung (Gaußfunktion) darstellt. In Tabelle 4.1 sind die charakteristischen Parameter der Gleichungen (4.3) bis (4.5) mit und ohne Berücksichtigung des Ladungszustandsanteils F_1 gegenübergestellt.

In Abbildung 4.2 ist die Ladungszustandsverteilung der gestreuten C-Ionen in Abhängigkeit von der Flächenbelegungsichte des Hafniums für verschieden dicke HfO_2 -Schichten dargestellt. Die dünnste Schicht wurde mit zwei ALD-Zyklen hergestellt; die dickste ist aus 20 ALD-Zyklen entstanden. Dem Graphen ist zu entnehmen

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der charakteristischen Parameter zur Beurteilung der Ladungszustandsverteilung für $(Nt)_{\text{Hf}} = 1,57 \cdot 10^{15}$ at/cm² mit und ohne Einbezug von $F_1 = 4\%$ (siehe dazu Abbildung 4.1 (unten)). Für $s \rightarrow 0$ nähert sich die Ladungsverteilung einer Gaußverteilung an.

Berücksichtigung des Anteils F_1 mit ca. 4%	Mittlerer Ladungszustand \bar{q}	Breite d_q	Schiefe $ s $
nein	2,95	0,73	0,21
ja	2,87	0,81	0,10

² Englisch: Skewness.

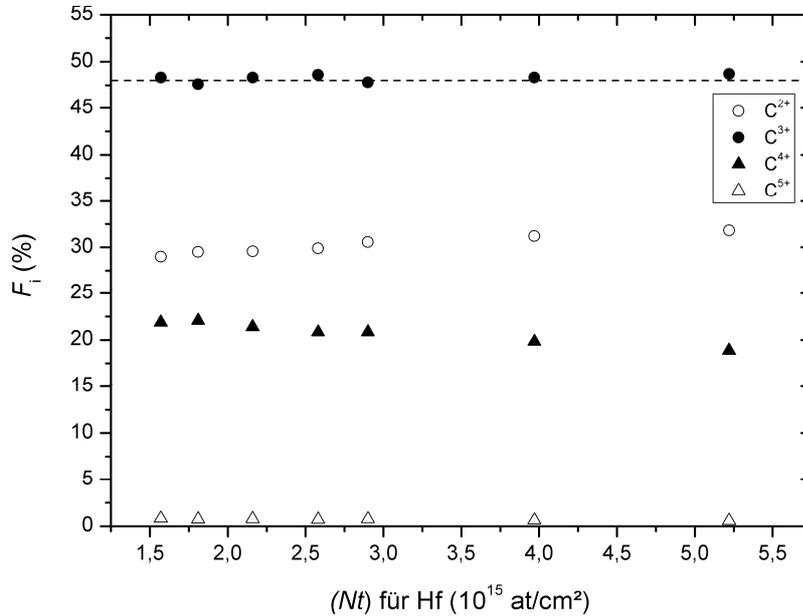


Abbildung 4.2: Ladungszustandsanteile F_i gestreuter C-Ionen mit einer Energie von 2,02 MeV in Abhängigkeit von der Flächenbelegungsichte (Nt) des Hafniums verschiedener HfO_2 -Schichten. Die Ladungszustandsverteilung befindet sich schon bei der dünnsten Schicht näherungsweise im Gleichgewicht. Zur Herstellung des kleinsten (Nt)-Werts wurden zwei ALD-Zyklen verwendet; für den größten 20. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Ladungszustandsanteil F_3 mit 48% im Gleichgewicht [SHI92].

men, dass der Ladungszustand q_3 bis auf kleine Schwankungen bei ca. 48% liegt. Shima *et al.* [SHI92] geben für q_3 im Gleichgewicht bei 0,168 MeV/a.m.u. (2 MeV C-Ionen) ebenfalls 48% an.

Die Anteile von C-Ionen mit den Ladungszuständen q_2 und q_4 divergieren mit zunehmender Schichtdicke – der Anteil von q_2 steigt, der von q_4 nimmt ab. Mit 0,8% ist der Anteil von q_5 kaum vertreten und nimmt auch mit Erhöhung der ALD-Zyklen weiter ab. Auf Grund der beobachteten Abhängigkeit ist der stationäre Zustand der Verteilung zu Beginn noch nicht ganz erreicht. Bei $(Nt)_{\text{Hf}} = 5,2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ ergibt sich unter Berücksichtigung des Ladungszustandsanteils $F_1 = 4\%$ (aus [SHI92]) im Gleichgewicht eine Verteilung mit der Schiefe $|s| = 0,04$. Aus den Daten der Transmissionsmessungen an Kohlenstofffolien von Shima *et al.* [SHI92] ist zu entnehmen, dass bei C-Ionen mit $E_0 = 2 \text{ MeV}$, d.h. 0,17 MeV/amu eine gaußförmige Verteilung zu erwarten wäre. Unter der Annahme, dass sich die Anteile F_i vor Verlassen der Probenoberfläche nicht mehr ändern, kann bei dieser Schichtdicke von einer Gleichgewichtsverteilung ausgegangen werden.

Bei allen Experimenten betrug die Fluenz zur Aufnahme eines Ladungszustandsanteils im Rastermodus in etwa $7,3 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^2$. Zur Detektion jedes weiteren Ladungszustandsanteils wurde die Probe mit der gleichen Fluenz wieder bestrahlt. Zur Aufnahme aller vier Ladungszustände stieg der Ioneneintrag in der Probe auf etwa $2,9 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$.

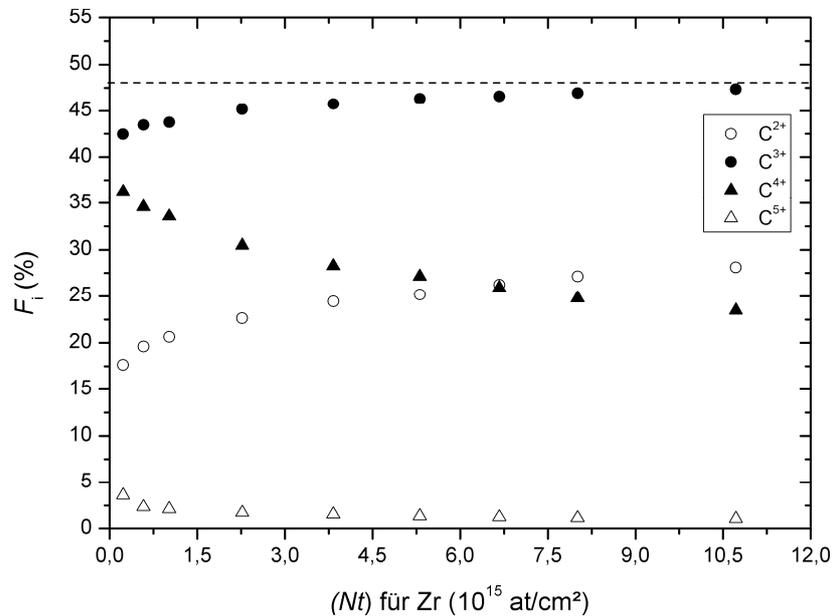


Abbildung 4.3: Ladungszustandsanteile F_i gestreuer C-Ionen mit einer Energie von 2,02 MeV in Abhängigkeit von der Flächenbelegungsichte (Nt) des Zirkoniums verschiedener ZrO_2 -Schichten. Die Ladungszustandsverteilung befindet sich im Nichtgleichgewicht. Der Gleichgewichtszustand ist nach 40 ALD-Zyklen ($(Nt) = 10,7 \cdot 10^{15}$ at/cm 2) fast erreicht. Die gestrichelte Linie charakterisiert den Ladungszustandsanteil F_3 im Gleichgewicht mit 48% [SHI92]. Zur Herstellung der dünnsten Schicht wurde ein ALD-Zyklus verwendet.

4.1.2 Zirkonium

Abbildung 4.3 zeigt die Ladungszustandsanteile F_i der an Zirkonium gestreuten C-Ionen in Abhängigkeit von der Flächenbelegungsichte des Zirkoniums für verschiedene dicke ZrO_2 -Schichten. Der Unterschied zum Kollisionspartner Hafnium aus Abbildung 4.2 ist offensichtlich. Der Ladungszustand q_3 ist bei einer Zr-Flächenbelegungsichte von $0,23 \cdot 10^{15}$ at/cm 2 (1 ALD-Zyklus) mit nur 42,5% vorhanden. Mit steigender Flächenbelegungsichte konvergiert F_3 gegen den Anteil von 48% (gestrichelte Linie in Abbildung 4.3). Für geringe Flächenbelegungsichten sind, gegenüber der Ladungszustandsverteilung bei der Kollision mit Hafnium, die Kurvenverläufe von F_2 und F_4 vertauscht. Mit zunehmender Dicke nähern sich die prozentualen Beiträge von q_2 und q_4 dem Zustand, der für die dünnste Hf-Schicht beobachtet wurde (Abbildung 4.2). An dieser Stelle ist der Anteil von F_5 um einen Faktor drei kleiner als bei einem ALD-Zyklus von Zirkoniumdioxid. Mit steigender Anzahl der ALD-Zyklen zeigt F_5 einen nicht ganz so ausgeprägten Abfall wie F_4 . Die Ladungszustandsverteilung ist für dünne Schichten in Richtung höherer Ladungszustände verschoben.

Die Fluenz zur Aufnahme aller Ladungszustandsanteile der gestreuten C-Ionen betrug $7,2 \cdot 10^{14}$ at/cm 2 . Wegen des dreimal schlechteren Rutherford'schen Wirkungs-

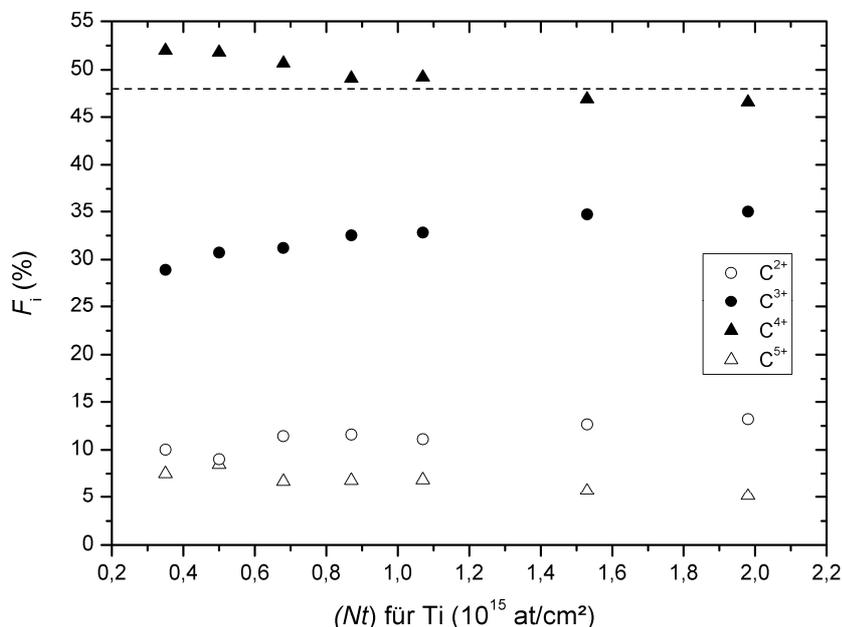


Abbildung 4.4: Ladungszustandsverteilung F_i gestreuter C-Ionen mit einer Energie von 2,02 MeV in Abhängigkeit von der Flächenbelegungsichte (Nt) des Titans aus TiO_2 . Die gestrichelte Linie charakterisiert den Ladungszustandsanteil F_3 mit 48% im Gleichgewicht [SHI92]. Der Anteil von q_3 ist weit unter den Anteil von q_4 gefallen. Es wurden zwei ALD-Zyklen für die dünnste Schicht und 20 für die dickste angewendet.

querschnitts ist dieser Wert bei ähnlicher Ausbeute im Vergleich zum Hafnium höher.

4.1.3 Titan

Das in Abbildung 4.3 dargestellte Nichtgleichgewichts-Verhalten ist beim Stoßpartner Titan noch stärker ausgeprägt. Abbildung 4.4 zeigt die Ladungszustandsverteilung gestreuter C-Ionen in Abhängigkeit von der Flächenbelegungsichte des Titans aus TiO_2 -Schichten. Diese ist gegenüber der Hf-Verteilung stark verzerrt. Der für die HR-RBS mit 2 MeV C-Ionen gewählte Ladungszustand q_3 ist bei der dünnsten Schicht nur noch mit 29% vorhanden. Der Ladungszustandsanteil F_3 hat sich im Vergleich zum Hafnium fast halbiert. Der Beitrag von q_4 ist stark angestiegen und erreicht für $(Nt)_{Ti} = 0,35 \cdot 10^{15}$ at/cm² (2 ALD-Zyklen) einen Wert von 52%. Bei Hafnium war F_5 mit 0,8% vernachlässigbar. Im Falle des Titans hat q_5 die Größe von q_2 erreicht. Verglichen mit Abbildung 4.2 ist erkennbar, dass sich für alle Ladungszustände die Anteile mit Zunahme der Flächenbelegungsichte in Richtung des stationären Zustands bewegen.

Die Fluenz zur Aufnahme aller Ladungszustandsanteile der gestreuten C-Ionen mit hinreichender Statistik betrug $9,6 \cdot 10^{14}$ at/cm². Der Rutherford'sche Wirkungsquerschnitt hat sich gegenüber Zirkonium um einen weiteren Faktor drei reduziert.

4.2 Die Wirkung der Einzelkollision

Wie im Abschnitt 2.2.2 erwähnt, führen Kollisionen schwerer Ionen mit Atomen bei kleinem Stoßparameter zu hohen Ladungszuständen im Projektil. Während der Kollision kann abrupte Geschwindigkeitsänderung zur Ionisation (Shake off) des Projektils kommen. Boerma *et al.* [BOE97] fanden, dass die Annahme des Shake offs allein nicht ausreicht, um hohe Ladungszustände gestreuter Ionen erklären zu können. Während der Kollision mit dem Targetkern kann es im Projektil auch zur Anregung kommen (Shake up). Wenn das Projektil das Atom verlässt, können die angeregten Elektronen dadurch leichter entfernt werden. Zudem können Pauliabstoßung³ und direkte Coulombinteraktion der Elektronen untereinander zu ähnlichen Prozessen führen [FAN65, KNA73, ROS77a]. Die angeführten Prozesse sind in ultradünnen Schichten bei hochauflösender Ionenstrahlanalyse mit schweren Primärionen von Bedeutung.

4.2.1 Unvollständige Oberflächenbedeckung

Beträgt die Flächenbelegungsdichte weniger als eine Monolage (ML), so befinden sich quasi-isolierte Atome an der Oberfläche [BOE97]. Unter diesen Umständen kann bei einer Detektion eines gestreuten C-Ions am Targetelement bei nicht zu flachen Ein- und Ausfallswinkeln und kleinem Stoßparameter eine Einzelkollision in Betracht gezogen werden [SCH01]. Zur Bestimmung der durchschnittlichen Flächenbelegungsdichte \bar{c}_{Mat}^{ML} zur Ausbildung einer ML nach Definition des Abschnitts 3.9 wurde die Gleichung (4.7) verwendet. Für amorphe und polykristalline Materialien gilt [PUU04a]:

$$\bar{c}_{Mat}^{ML} = \left(\frac{\rho_{Mat} N_A}{M_{Mat}} \right)^{2/3}. \quad (4.7)$$

Dabei kennzeichnet N_A die Avogadro-Konstante, ρ die Dichte und M die molare Masse des Materials. Der Index *Mat* steht für das verwendete Material. Die berechneten ML-Flächenbelegungsdichten nach Gleichung (4.7) sind in Tabelle 4.2 für die jeweiligen chemischen Verbindungen zusammengefasst.

Beim Hf-Experiment (Abbildung 4.2) beträgt die Flächenbelegungsdichte der dünnsten Schicht bereits 1,7 ML. Demnach kann nicht von Ergebnissen aus Einzelkollisionsprozessen ausgegangen werden. Verglichen mit den Resultaten aus den Untersuchungen zum Zr und Ti kann festgehalten werden, dass die Verläufe der Ladungszustandsanteile – insbesondere C^{2+} und C^{4+} – als Funktion der Flächenbelegungsdichte keine ausgeprägten Trends in Richtung höherer bzw. niedrigerer Werte zeigen. Dies lässt vermuten, dass sich die Ladungszustandsverteilung auch bei einer tatsächlichen Detektion von Einzelkollisionen nicht stark verändern würde. Wie bereits in der Einleitung des Kapitels erwähnt, bestätigen die Experimente von Boerma *et al.* [Boe97] diese Annahme. Beim Ti-Experiment (Abbildung 4.4) ist selbst bei der geringsten Flächenbelegungsdichte mit 0,35 ML auch nur bedingt von einer Einzel-

³ Tritt auf bei der Überlappung von Orbitalen zweier Fermionsysteme.

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung der berechneten Flächenbelegungsdichten zur Generierung einer Monolage (ML) für die jeweiligen chemischen Verbindungen. Die Werte für die Flächenbelegungsdichten entsprechen zugleich der reinen Menge des Metalls. Zur Ermittlung der Gesamtanzahl der Atome pro cm^2 (Nt_{tot}) ist noch mit drei zu multiplizieren. Die Dichten im kristallinen Zustand und molaren Massen wurden der Literatur [LID94] entnommen.

Material	ρ_{Mat} in g/cm^3	M_{Mat} in g/mol	$\bar{c}_{\text{Mat}}^{\text{ML}}$ in 10^{14} cm^{-2}
HfO ₂	9,68	210,5	9,15
ZrO ₂	5,60	123,2	9,08
TiO ₂	4,17	79,9	9,96

kollision auszugehen, da bereits zwei ALD-Zyklen verwendet wurden. Dadurch ist nicht auszuschließen, dass durch den Abscheidungsprozess die abgeschiedenen Elemente agglomeriert vorliegen. Beim Experiment mit Zirkonium (Abbildung 4.3) sind wegen der Anwendung von nur einem ALD-Zyklus und der geringen Bedeckung von 0,25 ML Einzelkollisionen am wahrscheinlichsten.

Folgendes soll nicht unerwähnt bleiben: Da ein kompletter ALD-Zyklus zur Herstellung der verwendeten MeO₂-Schichten aus zwei Halbzyklen besteht, hat ein einzelnes Metallatom auf einer Siliziumoxidoberfläche im Idealfall zwei chemisch kovalent gebundene Sauerstoffatome als Nachbarn. Hier sind die Elektronen nicht mehr homogen um den Kern verteilt, sondern längs der Bindungsachse konzentriert. Dadurch können die gestreuten C-Ionen beim Verlassen des Targetkerns die Elektronenwolken der Nachbaratome zusätzlich durchqueren. Hinzu kommt, dass die Proben an Luft gelagert wurden, wodurch nach Reinigung mit einem gasförmigen Stickstoffstrahl eine geringe Kontamination an der Oberfläche nicht auszuschließen ist. Unter diesen Umständen kann auch bei Zirkonium mit einem ALD-Zyklus nicht von einer reinen Einzelkollisionsverteilung ausgegangen werden, da zusätzliche Elektronenwechselwirkungen das Resultat verfälschen können. Es kann nur mit Sicherheit von Einzelkollisionen ausgegangen werden, wenn sich anfänglich die Form der Ladungszustandsverteilung bei Zunahme der Flächenbelegung nicht ändert, da nur in diesem Fall nicht agglomerierte Kollisionszentren vorliegen.

Abschließend lässt sich dennoch aus den dargelegten Betrachtungen feststellen, dass bei der HR-RBS zur Bestimmung von Konzentrationsprofilen mit schweren Primärionen in ultradünnen Schichten der komplexe Einzelstoßprozess die Ladungszustandsverteilung stark beeinflusst. Diesen Effekt gilt es bei der Auswertung von HR-RBS-Spektren, insbesondere bei Targetatomen mit kleiner Kernladungszahl, zu berücksichtigen. Die Ergebnisse aus Abbildung 4.2 bis 4.4 konnten veranschaulichen, dass sich bereits nach einer Einzelkollision eine Ladungszustandsverteilung in der Nähe des Gleichgewichts befinden kann. Dazu muss das Targetatom eine hohe Anzahl von Elektronen beinhalten und sich die Projektil-Target-Elektronenwolken mit kleinem Stoßparameter völlig durchdringen [ROS77b].

4.2.2 Abhängigkeit des Anteils F_3 von der Flächenbelegungsichte

Nach Gleichung (4.1) ist die Kenntnis des Ladungszustandsanteils F_3 zur Bestimmung der Flächenbelegungsichte wichtig. Ziel dieses Abschnittes ist, einen im Rahmen der Messwerte allgemeingültigen funktionellen Zusammenhang zu entwickeln (siehe Gleichung (4.8)), mit dem es möglich ist, den Ladungszustandsanteil F_3 aus dem Energieverlust im Spektrum für verschiedene Targetelemente abzuschätzen. Zeitaufwendige Messungen zur Ladungszustandsverteilung sollen dadurch vermieden werden.

Abbildung 4.5 zeigt die experimentell ermittelte Abhängigkeit des Ladungszustandsanteils F_3 von der Energiedifferenz $\Delta E_t = E_{\text{OF}} - E_t$ für die drei diskutierten Targetelemente. Dabei bezeichnet E_{OF} die Energie der C-Ionen nach Streuung an der Targetoberfläche und E_t an der Grenzfläche ($\text{MeO}_2/\text{SiO}_2$) im hoch aufgelösten Spektrum. Zur Bestimmung der Energiedifferenzen wurden die Spektren der meistbevölkerten Isotopenanteile benutzt, da bei der hochauflösenden Ionenstrahlanalyse von ultradünnen Schichten die Isotopenverteilung der detektierten Targetelemente das Energieverlustspektrum verbreitern kann. In Abbildung 4.6 ist exemplarisch das Energiespektrum von Zr einer ZrO_2 -Schicht (nach 3 ALD-Zyklen, siehe Abbildung 4.3) mit allen Zr-Isotopen dargestellt. Die Messwerte wurden mit der Analysesoftware SIMNRA [MAY99] gefittet. Das simulierte Spektrum zum Isotop ^{90}Zr ist deutlich schmaler als das gemessene und wird nur durch die Energieauflösung des Gesamtsystems begrenzt. Für Schichten, bei denen der Energieverlust der gestreuten C-Ionen beim Durchqueren der Materie kleiner gleich der Energieauflösung des Gesamtsystems ist, verursacht eine Zunahme der Flächenbelegungsichte keinen messbaren Anstieg des Energieverlusts (FWHM). Bei $\Delta E_{\text{sys}} = 4,0 \text{ keV}$ ist dies beim ^{48}Ti -Isotop (rotes Dreieck in Abbildung 4.5) erreicht. Alle übrigen Daten wurden zur Ermittlung der Fitfunktion berücksichtigt. Simultane Fits über alle drei Elemente guter Qualität konnten mit der folgenden empirischen Funktion erhalten werden:

$$F_3(\Delta E_t) = F_3(\infty) - \exp\left[-\left(\frac{Z_1}{g} + \frac{\Delta E_t S_1}{h Z_1^{2/3}}\right)\right]. \quad (4.8)$$

Dabei kennzeichnet $F_3(\infty)$ den asymptotischen Ladungszustandsanteil, Z_1 den Stoßpartner der zu analysierenden Schicht und S_1 den zur Schicht gehörigen spezifischen Energieverlust aus Tabelle 4.3 ($S_1 = \langle S_C \rangle$). Die zwei Fitkonstanten haben die Werte $g = 15,6$ und $h = 0,35 \text{ (keV}^2/10^{15} \text{ at/cm}^2)$. Die Funktion $\exp(-Z_1/g)$ fällt mit steigendem Z_1 schneller, als $\exp(-\Delta E_t S_1/h Z_1^{2/3})$ wächst und sie bestimmt bei $\Delta E_t = 0$ den Schnittpunkt mit der Ordinate. Für große Ordnungszahlen wird die e -Funktion klein, es gilt: $F_3 \approx F_3(\infty)$. Schwere Targetelemente haben somit einen geringeren Einfluss auf eine Veränderung von F_3 als leichte. Für die in Abbildung 4.5 gezeigten Fitfunktionen nach Gleichung (4.8) wurde ein asymptotischer Ladungszustandsanteil $F_3(\infty)$ von 0,487 angenommen [SHI92, KLE03].

In Gleichung (4.8) wurde zudem berücksichtigt, dass der spezifische Energieverlust den funktionalen Verlauf $F_3(\Delta E_t)$ mitbestimmt. Die folgende Betrachtung soll dies verdeutlichen: Für gleiches ΔE_t ist zu erwarten, dass für eine Schicht A, bestehend aus Element A, nicht der gleiche Verlauf $F_3(\Delta E_t)$ beobachtet wird, wie für den Fall, dass Elemente A nur zu einem Anteil in einer Schicht B enthalten sind. Wenn B durch einen größeren spezifischen Energieverlust charakterisiert wird, dann nimmt

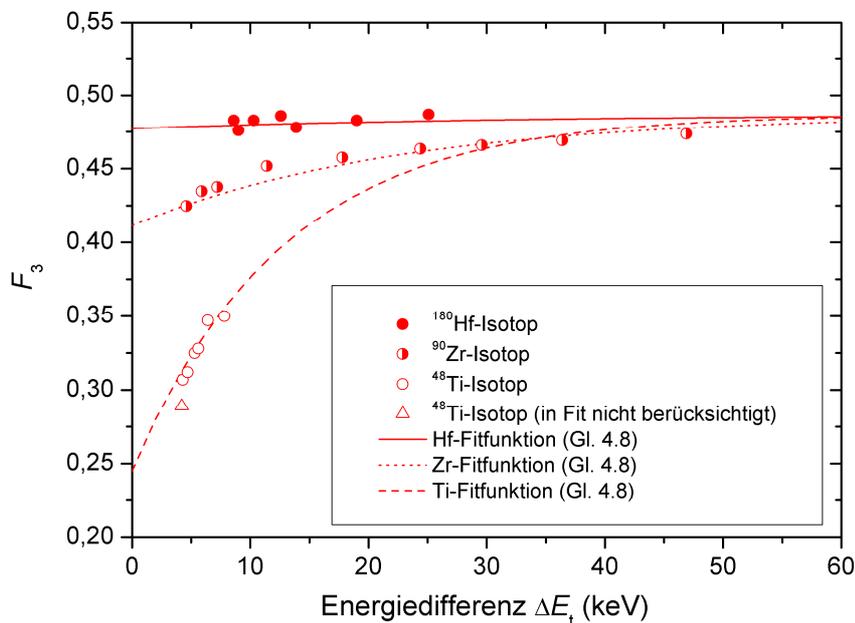


Abbildung 4.5: Experimentelle ermittelte Ladungszustandsanteile F_3 in Abhängigkeit von der Energiedifferenz bei verschiedenen Schichtdicken für drei Targetelemente. Zur Angabe der Energiedifferenz wurden die simulierten Energiespektren der Isotope mit dem jeweils größten prozentualen Anteil verwendet. Der asymptotische Ladungszustandsanteil $F_3(\infty)$ beträgt hier 0,487. Das rot gekennzeichnete Dreieck wurde zur Ermittlung der Fitfunktion nicht mit berücksichtigt, da hier die Energieauflösung des Gesamtsystems ΔE_{sys} erreicht ist. Die entsprechenden spezifischen Energieverluste für die gefitteten Funktionen sind der Tabelle 4.3 zu entnehmen.

F_3 schneller zu. Aufbauende Experimente müssten folgen, um die genaue Wirkung des spezifischen Energieverlusts auf $F_3(\Delta E_t)$ zu überprüfen. Inwiefern Gleichung (4.8) den Verlauf anderer Stoßpartner ultradünner Schichten tatsächlich erfüllt, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht.

Mithilfe der Gleichung (4.2) aus Abschnitt 4.1.1 wurden die Ladungszustandsanteile F_i ermittelt. Dabei wurde die integrale Ausbeute des i -ten Ladungszustands Y_i auf die Summe aller Ladungszustandsanteile bezogen. Zur Bestimmung der Flächenbelegungsdichte (Nt) nach Gleichung (4.1) ist diese Methode für jede Schichtdicke gerechtfertigt, da nur der sich einstellende prozentuale Anteil F_3 der gesamten Schicht interessiert. Zur Erzeugung eines Tiefenprofils braucht bei ultradünnen Schichten, wegen der Energieauflösung des Gesamtsystems, ebenfalls nur dieser Anteil berücksichtigt zu werden. Wohingegen bei dickeren Schichten F_3 bis zum Eintritt des stationären Zustands für jedes Tiefenintervall Δt pro Kanal bekannt sein muss. Nachweislich befinden sich die C-Ionen nach Kollision mit schweren Targetelementen fast im Gleichgewicht, weswegen dies nur bei leichten Stoßpartnern zu beachten ist.

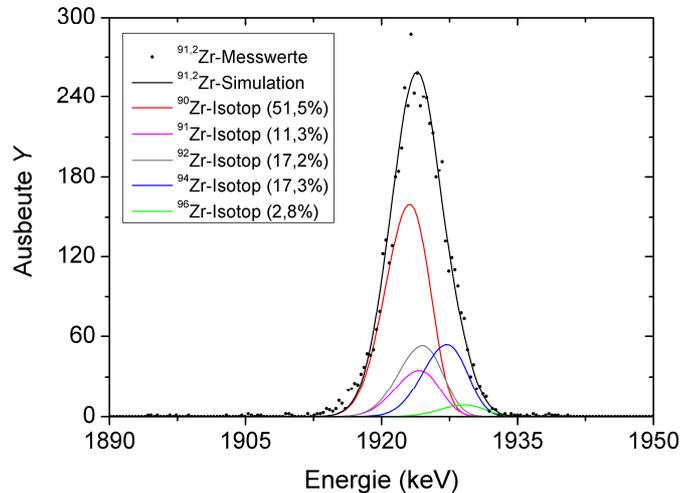


Abbildung 4.6: Einfluss der Isotopenverteilung auf die Spektren. Die Angaben zu den prozentualen Anteilen für die Isotope wurden der Literatur [Tes95] entnommen.

Abbildung 4.7 zeigt eine Tiefenverteilung von Zr in einer dicken ZrO_2 -Schicht. Detektiert wurden die Ladungszustände C^{2+} bis C^{5+} . Die Berechnung des Tiefenprofils erfolgte mithilfe der Analysesoftware NDF (Version 9.2o 2009) [BAR97]. Dieses Programm ermöglicht die Extraktion von Tiefenprofilen aus den gemessenen Spektren.

Abbildung 4.7 veranschaulicht, dass die tiefenabhängigen Ladungszustandsanteile unregelmäßige Konzentrationsverläufe hervorrufen können. Während der Kurvenverlauf des Ladungszustandsanteils C^{2+} an der Oberfläche abgeflacht ist, zeigen die höheren Ladungszustände höhere Konzentrationen. Nach der Kollision eines C-Projektils mit einem Targetkern entstehen hoch angeregte Ladungszustände. Auf dem Weg durch Materie kommt es zu einem geschwindigkeitsabhängigen Einfang bzw. Verlust von Elektronen, bis das Ion schließlich das Target mit einem im Allgemeinen niedrigeren Ladungszustand verlässt [CAR98]. Demzufolge haben nur Ionen, die an der Oberfläche gestreut werden, die Möglichkeit, das Target mit einem hohen Ladungszustand zu verlassen [CAR98]. Die C-Ionen mit den Ladungszuständen $q > 3$ verlieren kurz unter der Oberfläche wieder ihren hoch angeregten Zustand. Der bei

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der mittleren effektiven Ladungen und spezifischen Energieverluste der C-Ionen in Oberflächennähe im stationären Zustand. Die spezifischen Energieverluste S_C wurden mithilfe von SRIM berechnet. Dabei bezeichnet E_{vor} die Energie des Projektils vor dem Stoß; E_{nach} nach dem Stoß und $\langle S_C \rangle$ den Mittelwert.

Material	$\langle q_{eff} \rangle$	$S_C(E_{vor})$ in eV/(10^{15} at/cm 2)	$S_C(E_{nach})$ in eV/(10^{15} at/cm 2)	$\langle S_C \rangle$ in eV/(10^{15} at/cm 2)
HfO $_2$	3,38	249	247	248
ZrO $_2$	3,36	250	244	247
TiO $_2$	3,30	216	205	211

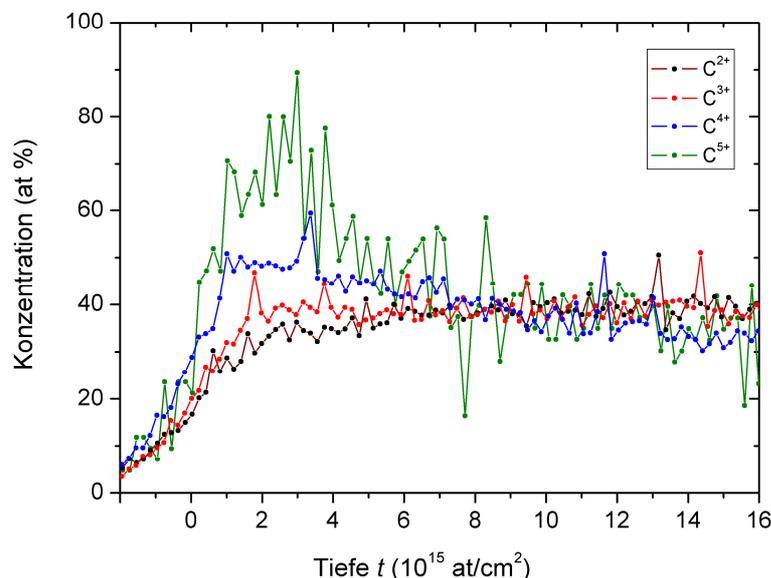


Abbildung 4.7: Tiefenprofil von Zr einer dicken ZrO_2 -Schicht (40 ALD-Zyklen). Dargestellt sind die detektierten Ladungszustände der C-Ionen. Diese Abbildung veranschaulicht, dass in Oberflächennähe besonders die hoch angeregten Ladungszustände unrealer Konzentrationsverläufe verursachen; sie müssten ihrer Verteilung nach korrigiert werden. Die Tiefenprofile wurden relativ zueinander auf die experimentell ermittelten Ladungszustandsanteile aus Abbildung 4.3 normiert. Die Simulation ergab eine stöchiometrische Zusammensetzung von $\text{ZrO}_{1,6}$. Wegen ihres bedeutend geringeren prozentualen Anteils weisen die höheren Ladungszustände bei gleichem Ladungseintrag eine größere statistische Variation auf.

der Ionenenergie von 2 MeV bevorzugte Ladungszustand $q=3$ gibt den tatsächlichen Konzentrationsverlauf am besten wieder.

4.2.3 Einzelkollision und effektiver Ladungszustand

Auf Grund der sich stark ändernden Potentiale des Projektils beim Durchqueren von Materie im Nichtgleichgewichtszustand weicht das Abbremsvermögen des Projektils von dem im stationären Zustand ab. Energieverluste für Teilchen in verschiedenem Ladungszustand wurden beispielsweise in [OGA93, BLA98] unter Nichtgleichgewichtsbedingungen in Transmissionsmessungen untersucht, mit der Erkenntnis: Je höher der Ladungszustand des Projektils, desto höher der spezifische Energieverlust infolge der verringerten Abschirmung durch gebundene Projektilelektronen. Abschätzungen für den Energieverlust schwerer Ionen beim Passieren ultradünner Schichten nach einer Nah-Ion-Atom-Kollision sind indes nur selten zu finden [KIM92, BOE97]. Die Kenntnis über den Energieverlust derartiger Schichten ist zur Auswertung der HR-RBS-Spektren notwendig, da sonst Tiefenprofile falsch interpretiert werden könnten.

Im Gleichgewicht stellt der spezifische Energieverlust den über die Ladungszustände gemittelten Energieverlust im Festkörper dar. In den obigen Abschnitten

wurde gezeigt, dass sich in ultradünnen Schichten für C-Ionen nach Kollision mit leichten Targetelementen höhere Ladungszustände ergeben. Dies führt nach Northcliffe [NOR60] zu einer Veränderung der effektiven Ladung:

$$q_{\text{eff}} = \sqrt{\sum_i q_i^2 F_i}. \quad (4.9)$$

Bei der verwendeten Primärionenenergie von 2 MeV gilt nach Gleichung (2.9) $S \propto q_{\text{eff}}^2$. Demzufolge ist eine Änderung des spezifischen Energieverlusts S zu erwarten. Mithilfe der Gleichung (4.9) wurden die effektiven Ladungen der gestreuten C-Ionen aus dem quadratischen Mittel der Ladungszustandsverteilungen aus Abbildung 4.2 bis 4.4 bestimmt. Zum Vergleich wurden auch mittels Gleichung (4.3) die mittleren Ladungszustände ermittelt. Beide Größen werden als Funktion der Flächenbelegungsichte der Metalle in Abbildung 4.8 gezeigt. Beim Ti (leichter Stoßpartner) sind $\langle q \rangle$ und q_{eff} etwa einen halben Ladungszustand höher als beim Hafnium.

In Tabelle 4.3 wurden die gemittelten effektiven Ladungszustände $\langle q_{\text{eff}} \rangle$ und spezifischen Energieverluste der C-Ionen S_C im stationären Zustand aufgeführt. Die Berechnung erfolgte mithilfe der semiempirischen Gleichungen (2.9) und (2.12) bis (2.15), die auch zur Spektrensimulation in der SIMNRA-Software verwendet werden. Die hierfür benutzten spezifischen Energieverluste für Protonen S_H wurden für eine Energie von $m_H/m_C \cdot E_i$ mithilfe der SRIM-Software bestimmt. E_i kennzeichnet dabei die gemittelte Energie der Projektile vor und nach dem Stoß mit dem i -ten Targetelement. Vor der Kollision ist im Gleichgewichtszustand der spezifische Energieverlust der C-Ionen in den zwei Schichten HfO_2 und ZrO_2 gleich; bei TiO_2 hat der spezifische Energieverlust einen kleineren Wert. Nach dem Stoßprozess an den Atomkernen der Targetelemente haben die gestreuten C-Ionen eine geringere Geschwindigkeit. Dies führt bei den hier betrachteten Elementen zu einem kleineren spezifischen Energieverlust $S_C(E_{\text{nach}})$. Der mittlere Energieverlust $\langle S_C \rangle$ ist ebenfalls in der Tabelle 4.3 aufgezeigt.

Aus den experimentell bestimmten Werten (Abbildung 4.8) ist zu entnehmen, dass die effektiven Ladungen von den berechneten Werten (Tabelle 4.3) teilweise stark abweichen. Für alle drei Metalle ist eine Abnahme von q_{eff} mit Vergrößerung der Schichtdicke zu erkennen. Der experimentelle Wert von Titan liegt für dünne Schichten über dem berechneten Wert, nähert sich diesem aber mit Zunahme der Flächenbelegungsichte an. Bei Zirkonium ist es gerade umgekehrt. Mit Erhöhung der Weglänge der C-Ionen durch die Materie entfernt sich der nach Gleichung (4.9) berechnete Wert von dem in der Tabelle 4.3 angegebenen. Beim schweren Targetelement Hafnium beträgt die Abweichung zum Gleichgewicht (Tabelle 4.3) bereits bei der dünnsten Schicht ca. 10% und nimmt mit steigender Dicke weiter zu.

Shima *et al.* [SH183] stellten durch Transmissionsmessungen an unterschiedlichen Folien fest, dass der mittlere Ladungszustand im Gleichgewicht eines Projektils geringfügig mit der Ordnungszahl des Targetelements oszilliert. Für Titan wurde stets ein größerer mittlerer Ladungszustand gefunden als für Zirkonium; der für Zirkonium lag über dem vom Hafnium. Dieses Verhalten ist auch in Abbildung 4.8 erkennbar. Bei Silizium als Inzidenzion mit einer Energie von 109 MeV betrug der Unterschied für Hafnium und Titan etwa 3%. Bei einer Reduzierung der Ionenenergie um den Faktor 3,8 erhöht sich die Abweichung auf 4%. Niedrigere Energien wurden

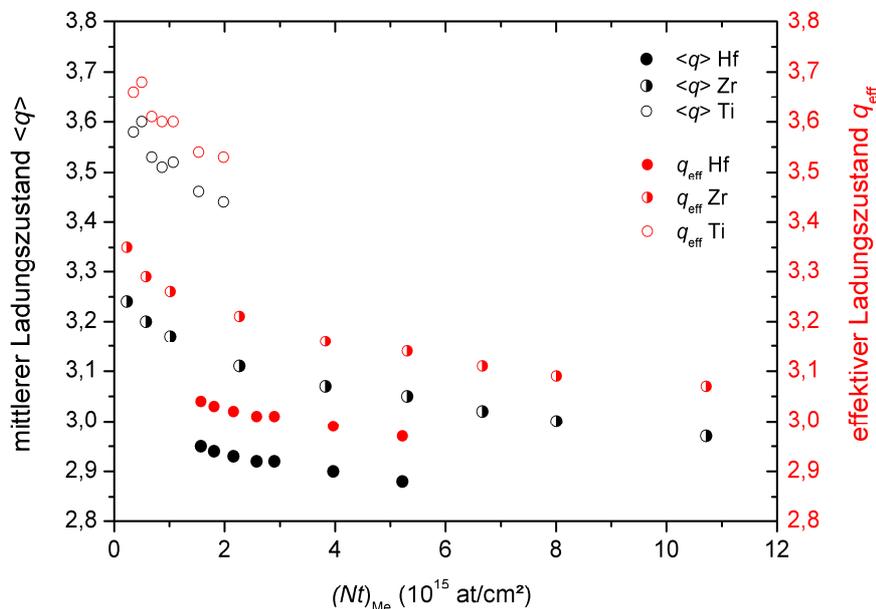


Abbildung 4.8: Gegenüberstellung des mittleren $\langle q \rangle$ und effektiven q_{eff} Ladungszustands von C-Ionen mit einer Energie von 2,02 MeV als Funktion von der reinen Flächenbelegungsdichte (Nt) für Hf, Zr und Ti. $\langle q \rangle$ wurde mittels Gleichung (4.3) und q_{eff} nach Gleichung (4.9) bestimmt.

nicht untersucht. Mit Verringerung der Energie in Richtung 2 MeV wird die Diskrepanz vermutlich weiter zunehmen. Die Messungen in der vorliegenden Arbeit fanden an Metalloxiden statt. Die Präsenz des Sauerstoffs in den MeO_2 -Schichten wird die Auswirkung der Z-Oszillation⁴ auf den mittleren Ladungszustand der C-Ionen abschwächen. Dennoch kann aus Abbildung 4.8 entnommen werden, dass der Unterschied des mittleren Ladungszustands $\langle q \rangle$ zwischen Hafnium und Titan ca. 20% beträgt. Da $\langle q \rangle$ der C-Ionen als Funktion von der Flächenbelegungsdichte bei Titan schneller fällt als bei Hafnium, wird sich für den Fall des stationären Zustands eine kleinere Abweichung einstellen. Laut Tabelle 4.3 sollten alle Messwerte für dicke Schichten sogar konvergieren, da q_{eff} und somit $\langle q \rangle$ im Gleichgewicht nahezu gleich sind. Die Z-Oszillation ist ein Effekt, der von Shima *et al.* bei großen Stoßparametern untersucht worden ist. Eine Aussage darüber, inwiefern dies auch die Ursache für das gezeigte Verhalten aus Abbildung 4.8 bei kleinen Stoßparametern ist, kann somit nicht getroffen werden. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass der Grund hierfür in der nachhaltigen Wirkung des Einzelkollisionsprozesses zu finden ist.

Anhand der Ergebnisse aus Abbildung 4.8 ist der spezifische Energieverlust nach Gleichung (2.9) für Titan gegenüber den Werten im Gleichgewichtszustand (Tabelle 4.3) stark erhöht. Speziell beim Hafnium sollte die experimentell bestimmte effektive Ladung mit der im Gleichgewicht konsistent sein, da nach Abschnitt 4.1.1 der stationäre Zustand fast erreicht ist. Die Abweichung beträgt jedoch über 10%. Die folgende Darlegung zeigt, dass selbst im Gleichgewichtszustand die Anwendbar-

⁴ Der mittlere Ladungszustand des Projektils schwankt mit der Ordnungszahl des Targetatoms, hier Ti, Zr, Hf und O.

keit der Methode zur Bestimmung der effektiven Ladung mithilfe von Gleichung (4.9) für C-Ionen mit einer Energie von 2,02 MeV fragwürdig ist. Beispielsweise sollte im stationären Zustand bei C-Ionen mit der Energie von 0,17 MeV/amu in Transmission durch eine C-Folie nach Shima *et al.* [SHI92] der mittlere Ladungszustand 2,8 sein. Da nach Gleichung (4.9) hohe Ladungszustände stärker eingehen, steigt in diesem Fall q_{eff} auf 3 an. Mithilfe der semiempirischen Gleichungen (2.9) und (2.12) bis (2.15) ergibt sich aber für ein C-Target im Gleichgewicht bei entsprechender Energie ein q_{eff} von 3,3. Die Abweichung beträgt somit 10%. Gleichung (4.9) beruht auf der Annahme, dass $f(v)$ unabhängig von der Ion-Identität ist, was nicht zwingend erfüllt sein muss. Dabei bezeichnet $f(v)$ eine Funktion vom Bremsvermögen des Materials sowie von der Ionengeschwindigkeit. Zudem wird in [ZIE77] darauf hingewiesen, dass nicht genau bekannt ist, wie der innere⁵ effektive Ladungszustand mit dem äußeren korreliert. Es kann also durchaus sein, dass sich beim Verlassen des Wechselwirkungsbereichs die fiktive effektive Ladung des Ions noch einmal ändert. Die Methode q_{eff} aus der Ladungszustandsverteilung zu entnehmen, um abzuschätzen wie sich der spezifische Energieverlust in ultradünnen Schichten verhält, erweist sich als unzureichend.

4.2.4 Einzelkollision und spezifischer Energieverlust

In Abschnitt 4.2.3 wurde festgestellt, dass die effektive Ladung, berechnet aus der gemessenen Ladungszustandsverteilung, zur Bestimmung des spezifischen Energieverlusts nicht herangezogen werden kann. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den spezifischen Energieverlust direkt aus dem Anstieg $\Delta(\Delta E_t)/\Delta(Nt)$ zu bestimmen. Dabei kennzeichnet ΔE_t die Energiedifferenz der gestreuten C-Ionen zwischen Targetoberfläche und Grenzfläche ($\text{MeO}_2/\text{SiO}_2$). In Abbildung 4.9 ist ΔE_t als Funktion der Flächenbelegungsichte für die verschiedenen Metalloxide grafisch dargestellt. Die Energiedifferenzen wurden aus den simulierten Spektren mit den meistbevölkerteren Isotopenanteilen analog der Abbildung 4.5 bestimmt. Die jeweiligen Messpunkte wurden mit folgender empirischer Funktion angepasst:

$$\Delta E_t = \sqrt{\Delta E_{\text{sys}}^2 + \left(\langle S_C \rangle \cdot \frac{K+1}{\sin \alpha} \cdot (Nt) \right)^2}. \quad (4.10)$$

K kennzeichnet den Kinematikfaktor, α den Ein- und Ausfallswinkel mit $17,5^\circ$ und $\langle S_C \rangle$ den gesuchten spezifischen Energieverlust der Kohlenstoffionen beim Durchqueren des Metalloxids. Der Term vor der Flächenbelegungsichte (Nt) entspricht dem Umrechnungsfaktor des spezifischen in den effektiven Energieverlust (siehe Gleichung (2.6)). Nach Schulte *et al.* [SCH01] führt die Dopplerverbreiterung, infolge der thermischen Bewegung der Probenatome in Richtung Ionenstrahl, zu einer zusätzlichen Energieverschmierung ΔE_D . Wegen der hohen Projektilenergie und des geringen Beitrags der Dopplerverbreiterung im Vergleich zur Energieauflösung des Gesamtsystems ($\Delta E_D \ll \Delta E_{\text{sys}}$) kann dieser Term in Gleichung (4.10) vernachlässigt werden [BER98]. Die Resultate für die spezifischen Energieverluste aus der Anpas-

⁵ Entspricht dem fiktiven Ladungszustand, der sich innerhalb des Mediums einstellt.

sung der experimentellen Werte mit Gleichung (4.10) sind in Tabelle 4.4 aufgeführt; zusammen mit den anderen verwendeten Parametern der Gleichung (4.10).

Zur Überprüfung der Gültigkeit der quadratischen Addition in Gleichung (4.10) wurden numerische Rechnungen durchgeführt. Diese basierten auf der Faltung einer diskret breiter werdenden Rechteckfunktion mit einer Gaußfunktion konstanter Halbwertsbreite, die die Energieauflösung des Gesamtsystems repräsentiert. Die Rechteckfunktion stellt die Flächenbelegungsdichte dar. Auf Grund der analytischen Nichtlösbarkeit des Integrals der Gaußfunktion mit festen Grenzen musste das Problem numerisch gelöst werden. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung verglichen mit den Werten zum spezifischen Energieverlust der C-Ionen aus Tabelle 4.4.

Für die dünnsten ZrO₂-Schichten (siehe Abbildung 4.9) kongruieren die Messdaten nicht so gut mit der empirischen Funktion wie für dickere. Die nachfolgende Erklärung stellt eine mögliche Ursache dar. Nach Schulte *et al.* [SCH01] bewirkt die Einzelkollision mit kleinen Stoßparameter eine starke Anregung in der Elektronenhülle der Targetatome. Dies kann dazu führen, dass mit einer geringen Wahrscheinlichkeit zusätzliche⁶ Energieverluste von wenigen keV der gestreuten Ionen auftreten. Die Energiedifferenzen ΔE_t werden durch die abgeflachte Rückkante der Spektren damit größer – insbesondere bei der Untersuchung von ultradünnen Schichten. Schulte *et al.* vermuten, dass der Hauptbeitrag von diesem Energieverlust beim Eintreten in das Targetatom entsteht. Diese mittleren Energieüberträge infolge von Anregungen und Ionisation lassen sich mithilfe des frei verfügbaren Computer Codes CasP⁷ abschätzen [GRA98, SCH99, AZE00]. Für jede Schale des Targetatoms wird der mittlere Energieverlust als Funktion des Stoßparameters ermittelt. Die Beschreibung des Targets erfolgt über die Projektilgeschwindigkeit, dem Projektilabschirmpotential und der elektronischen Dichteverteilung mit den entsprechenden Oszillatorstärken. Energieverluste auf Grund von Ladungsaustauschprozessen bzw. Projektilanregungen werden in der gegenwärtigen Version 4.0 (Juli 2008) nicht berücksichtigt.

Für C-Projektile in schweren Targets stellt dies keine besondere Einschränkung dar, da der Energieverlust, wegen der viel kleineren Anzahl von Elektronen im Vergleich zum Target, nicht ins Gewicht fällt. Für Zirkonium liegt der Energieübertrag bei einem Stoßparameter von $b < 0,5$ pm ($\theta = 35,8^\circ$) und einer Energie von 169 keV/amu bei 2,2 keV. Für Hafnium ergeben sich nach CasP sogar Energieverluste von bis zu 3,9 keV. Jedoch sind für Hafnium und niedrige Flächenbelegung (Nt)

Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der verwendeten Parameter aus Gleichung (4.10). Durch Anpassung der Funktion an die Messwerte wurden die spezifischen Energieverluste bestimmt. Mithilfe der Gleichung (2.9) wurden die effektiven Ladungen der C-Ionen aus den Werten der Spalten 4 und 5 errechnet.

Material	ΔE_{sys} in keV	K	$\langle S_C(q_{\text{eff}}) \rangle$ in eV/(10 ¹⁵ at/cm ²)	$\langle S_H \rangle$ in eV/(10 ¹⁵ at/cm ²)	$\langle q_{\text{eff}} \rangle$
HfO ₂	3,94	0,9752	240	21,6	3,33
ZrO ₂	3,95	0,9518	229	21,8	3,24
TiO ₂	3,98	0,9094	185	19,1	3,11

⁶ Neben der Kinematik des Stoßes, führen derartige Prozesse zu einem zusätzlichen Energieverlust.

⁷ Englisch: Convolution approximation for swift Particles.

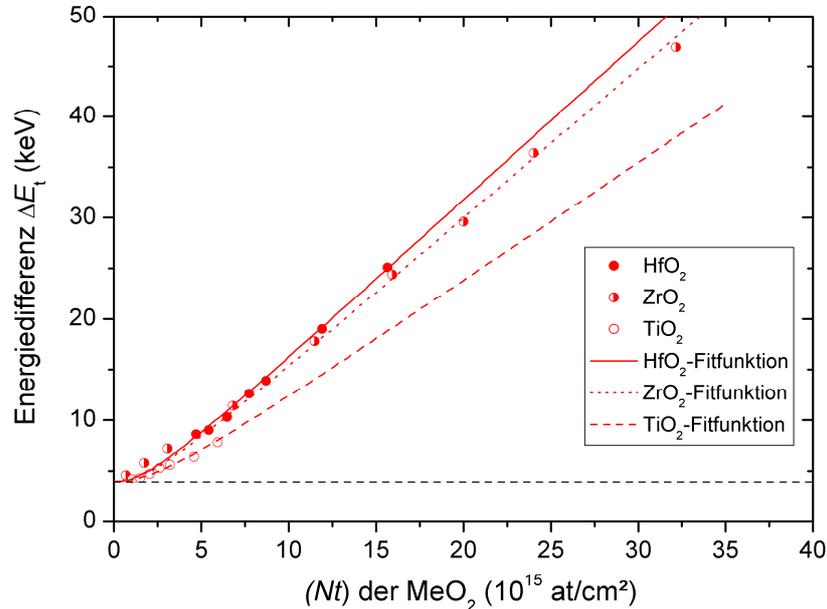


Abbildung 4.9: Darstellung der Energiedifferenz ΔE_t der Hauptisotope in Abhängigkeit von der totalen Flächenbelegungsichte $(Nt)_{\text{tot}}$ der Metalloxide. Die Symbole kennzeichnen die experimentell bestimmten Werte. Die Kurven repräsentieren die jeweilige Fitfunktion nach Gleichung (4.10). Die horizontal gestrichelte Linie charakterisiert die Energieauflösung des Gesamtsystems.

keine Messwerte in Abbildung 4.9 vorhanden, um eine Bestätigung für diesen Effekt zu bekommen. Die TiO_2 -Schichten zeigen auch für die kleinsten Flächenbelegungsichten eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten (Gleichung (4.10), Abbildung 4.9). Für den Stoßparameter $p < 0,2$ pm beträgt der Energieverlust infolge bei Einzelkollision nur maximal 1,3 keV. Die Wahrscheinlichkeit, mit der solche Ereignisse eintreten können, ist für schwere Targetelemente größer als für leichte [SCH01]. Es ist daher für schwere Kollisionspartner in ultradünnen Schichten mit einem niederenergetischen Ausläufer der hoch aufgelösten Spektren zu rechnen. Ein so erhaltenes Profil kann die daraus ermittelte Tiefenverteilung der Elemente an Grenzflächen beeinträchtigen.

Mit Zunahme der Schichtdicke steigt die Fitfunktionen in Abbildung 4.9 linear an. Der spezifische Energieverlust der C-Ionen in Hafniumdioxid (Tabelle 4.4) weicht weniger als 4% vom Gleichgewichtswert aus Tabelle 4.3 ab. Beim Zirkoniumdioxid beträgt der Unterschied der spezifischen Energieverluste ca. 8%. Die größten Unterschiede wurden an den Titandioxid-Schichten beobachtet. Hier verlieren die C-Ionen im Nichtgleichgewichtszustand bei einem spezifischen Energieverlust von $0,185 \text{ keV}/(10^{15} \text{ at/cm}^2)$ etwa 15% weniger Energie als im stationären Zustand. Nach Schulte *et al.* [SCH01] ist bei Einzelkollisionen die Möglichkeit gegeben, dass leichte Projektile in Targetatome mit kleiner Ordnungszahl eindringen, ohne zusätzlich Energie zu verlieren. Beispielsweise erleiden etwa 30% der Protonen mit einer Energie von 100 keV und einem Stoßparameter nahe Null durch das Eindringen in leichte Probenatome keinen Energieverlust. Mit ansteigendem Stoßparameter nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Null-Energieverlust weiter zu. Je schwerer die Targete-

lemente werden, desto wahrscheinlicher werden zusätzliche Energieverluste bei Einzelkollision. Die Unterschiede zwischen den effektiven Ladungen aus Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 sind auf die vom Gleichgewicht abweichenden spezifischen Energieverluste zurückzuführen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass die ermittelten Fitfunktionen in Abbildung 4.9 für große Flächenbelegungsdichten nicht mehr stimmen – insbesondere beim Titan ist dies zu erwarten. Der Anstieg der Ti-Fitfunktion (Extrapolation in Abbildung 4.9) im linearen Bereich entspricht dem spezifischen Energieverlust der C-Ionen im Titanoxid. Nach Tabelle 4.3 sind die Werte für Titan im Gleichgewicht jedoch größer. Die gezeigten Funktionen stellen somit keine allgemeingültigen Beziehungen dar. Vielmehr dienen sie zur Abschätzung der Auswirkung von Einzelkollision auf den spezifischen Energieverlust in ultradünnen Schichten. Diese Überprüfung konnte den Effekt Einzelkollision als vernachlässigbar charakterisieren.

Beim Vergleich der beiden Pads des M-PSDs haben sich keine signifikanten bzw. systematischen Unterschiede in den Ladungszustandsverteilungen gezeigt. Die Abweichung von 1,8% im Austrittswinkel hat offenkundig keinen Einfluss.

4.3 Zusammenfassung

Hochauflösung mittels Browne-Buechner-Spektrometer erfordert, dass zur Interpretation von Spektren die Ladungszustandsverteilung der detektierten Teilchen bekannt sein muss. In diesem Kapitel wurde der Einfluss der drei Targetelemente (Hf, Zr und Ti) auf den Ladungszustand gestreuter C-Ionen bei einer Energie von 2 MeV und einem Streuwinkel von $35,8^\circ$ diskutiert. Abschnitt 4.1 stellt die Resultate der Messungen der Ladungszustandsverteilungen vor. Dabei kann zusammenfassend folgendes festgestellt werden. Die Ordnungszahl der Targetelemente ist für die sich einstellende Ladungszustandsverteilung gestreuter C-Ionen von ausschlaggebender Bedeutung. Je größer die Ordnungszahl ist, desto deutlicher befindet sich die Ladungszustandsverteilung der C-Ionen im Gleichgewicht. Besonders interessant ist dabei, dass dies bereits in ultradünnen Schichten eintritt. Die Wirkung der Einzelkollision auf den gewählten Ladungszustandsanteil ist somit minimal. Demnach sind schwere Targetelemente zur Analyse von ultradünnen Schichten mit der HR-RBS besser geeignet als leichte. Den Hauptbeitrag liefern die Targetelektronen. Besitzen Atome viele Elektronen, so können beim Durchqueren der Targetelektronenwolken vom Projektil mit kleinem Stoßparameter mehr Elektronen eingefangen werden. Höhere Ladungszustände entstehen hingegen, wenn die Projektile in Oberflächennähe dünner Schichten mit Atomen geringer Ordnungszahl kollidieren. Mit zunehmender Schichtdicke nähern sich alle Verteilungen der Gleichgewichtsverteilung an. Abschließend soll nicht unerwähnt bleiben, dass für die HR-RBS demnach Resultate zu untersuchten Nichtgleichgewichtsverteilungen aus Transmissionsmessungen an dünnen Folien (sogenannte 0° -Messungen) nur bedingt geeignet sind.

Die Kenntnis über die Ladungszustandsverteilung und deren prozentualen Anteile wurde in Abschnitt 4.2 benutzt, um in Abhängigkeit vom Energieverlust einen funktionellen Zusammenhang zu entwickeln. Im Rahmen der Messwerte ist es somit möglich, den Ladungszustandsanteil F_3 aus dem Energieverlust für die untersuchten Targetelemente (Hf, Zr und Ti) abzuschätzen. Dies erlaubt die Bestimmung der Flächenbelegungsdichte aus nur einem gemessenen hoch aufgelösten Spektrum und bildet damit die Grundlage zur Auswertung. Inwiefern diese Beziehung allgemeingültig

ist, folglich auch für andere Targetelemente verwendet werden kann, wurde experimentell nicht überprüft. Zudem konnte gezeigt werden, dass der spezifische Energieverlust durch die stark unterschiedlichen Potentiale des Projektils im Nichtgleichgewichtszustand von dem im stationären Zustand leicht abweicht. C-Ionen, die an Targetelementen mit großer Ordnungszahl gestreut werden, erfahren bereits bei ultradünnen Schichten einen spezifischen Energieverlust der dem im Gleichgewicht entspricht. Auch dadurch wird die Analyse von schweren Elementen begünstigt. Wegen der geringeren spezifischen Energieverluste können Fehlinterpretationen von Tiefenprofilen bei leichten Stoßpartnern in ultradünnen Schichten erfolgen – insbesondere an den Grenzflächen.

Kapitel 5

Untersuchung des ZrO_2 -Schichtwachstums im Anfangsstadium

Der steile Anstieg des direkten Tunnelstroms mit dünner werdenden SiO_2 -Schichten ($< 1,6 \text{ nm}$) motivierte die Wissenschaftler und Ingenieure der Halbleiterbranche zur Entwicklung von High- k Schichten [KIM08]. Diese neuartigen Materialien wie Zirkonium- und Hafniumoxid in sogenannten MIM-Strukturen¹ ersetzen zunehmend das herkömmliche Siliziumdioxid [WIL01]. Die Leistungsfähigkeit der kapazitiven Elemente in DRAM-Speicherzellen wird neben vielen anderen Faktoren auch von der Isolatorschichtdicke und Qualität der elektrischen Feldverteilung im Kondensator bestimmt. Zur Ausbildung von homogenen Feldern werden scharfe, gleichförmige Grenzflächen benötigt [HAU03]. Eine etablierte Methode zur Generierung dünner High- k Schichten ist die Atomlagenabscheidung (ALD). Die am häufigsten industriell benutzten Analytikverfahren zur Charakterisierung derartiger Wachstumsprozesse sind beispielsweise [LIM00]: Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM), Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS) und Röntgeninduzierte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS).

In diesem Kapitel werden mithilfe der HR-RBS die ALD-Wachstumsprozesse von ZrO_2 auf SiO_2 und TiN im Anfangsstadium untersucht. Speziell die Grenzflächen sind dabei von Interesse. Unerwünschte physikalische Effekte können die Spektrenform beeinflussen. Insbesondere erschweren Rauigkeitseffekte, wie die Oberflächenrauigkeit und lokale Änderungen in der Schichtdicke (Schichtdickenvariation), die Interpretation der HR-RBS-Spektren.

Der Abschnitt 5.1 befasst sich mit dem Wachstumsverhalten von ZrO_2 auf SiO_2 . Auf Basis des gefundenen Inselwachstums wird eine Methode vorgestellt, die die Bestimmung von Inhomogenitäten der Schichtdicke aus ihrer Oberflächentopografie ermöglicht. Dieses Verfahren erlaubt die Berücksichtigung einer derartigen Rauigkeit bei der Simulation von HR-RBS-Spektren in der SIMNRA-Analysesoftware.

Abschnitt 5.2 beschäftigt sich mit der Analytik von ZrO_2 auf TiN. Das Titanitrid dient in den Kondensatoren neuartiger DRAM-Speicherzellen als Elektrode. Polykristalline Schichten wie TiN zeigen oft raue Oberflächen. Zur Erfassung des Einflusses der Oberflächenrauigkeit auf die Spektrenform gestreuter Ionen an den Elementen der darauf liegenden Schicht wird in diesem Abschnitt das Programm PEST vorgestellt. Dieses basiert ebenfalls auf der experimentell leicht zugängliche Oberflächentopografie der zu analysierenden Proben. Aus den gewonnenen Erkenntnissen von PEST wird eine Aussage über die Art der Grenzflächendiffusion möglich.

¹ MIM: Metall-Isolator-Metall.

5.1 ZrO₂-ALD-Wachstum auf nativem SiO₂

Zur Charakterisierung des Wachstumsverhaltens von Zirkoniumoxid auf natürlich oxidiertem Silizium mittels der HR-RBS wurden Proben untersucht, die einer unterschiedlichen Anzahl von ALD-Zyklen ausgesetzt waren. Die an Zirkonium gestreuten C-Ionen mit der Primärionenenergie von 2 MeV wurden im Rastermodus bei einem mittleren Streuwinkel von 35,8° detektiert. Zur vollständigen Aufnahme des Spektrums der dicksten ZrO₂-Schicht (40 ALD) mussten zwei Spektren mit unterschiedlichen magnetischen Flussdichten aufgenommen werden, da das Energiefenster des Detektors nicht ausreichte. Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch zwei Spektren von Zirkonium mit verschiedenen Dicken. Im oberen Bild (1 ALD-Zyklus) beträgt die Flächenbelegungsichte des Metalls $2,3 \cdot 10^{14}$ at/cm². Verglichen mit der berechneten Belegung zur Ausbildung einer Monolage (siehe Tabelle 4.2) ist die SiO₂-Oberfläche somit nur zu 25% mit Zr belegt. Im unteren Teil der Abbildung ist die Oberfläche des nativen SiO₂ vollständig bedeckt. Die Zr-Belegung hat hier einen Wert von $80 \cdot 10^{14}$ at/cm².

Der verwendete ALD-Prozess (siehe Abschnitt 3.9) bestimmt die Stöchiometrie des Zirkoniumoxids (ZrO₂). Von dieser Voraussetzung wurde bei den SIMNRA-Simulationen ausgegangen. In beiden Spektren ist eine Abweichung zwischen den experimentellen Daten und der gezeigten Simulation zu erkennen. Im Folgenden werden Möglichkeiten zur Erklärung der Diskrepanz vorgestellt und diskutiert. Das in Abschnitt 5.1.4 gezeigte Wachstumsverhalten dient dabei als Argumentationsgrundlage.

5.1.1 Grenzflächenschicht Zirkon

Mit der ersten ALD-Halbreaktion dissoziieren die TEMAZ-Prekursormoleküle an der Oberfläche des SiO₂. Dabei reagieren die Zr-Ionen unter Abspaltung der organischen Liganden mit den freien Bindungen des Oxids. Es entstehen Si-O-Zr-Bindungen [PUU04a, LIN03a]. Demnach ist eine Ausbildung von Zirkon (ZrSiO₄), einem Inselsilikat [LID94], als Zwischenschicht möglich.

Unter der Berücksichtigung einer Zirkongrenzflächenschicht kam es zu einer verbesserten Übereinstimmung zwischen Simulation und experimentellen Daten. Abbildung 5.2 zeigt den Unterschied in den Simulationen an einer ZrO₂-Schicht nach drei ALD-Zyklen mit einer totalen Flächenbelegungsichte $(Nt)_{\text{tot}} = 3,61 \cdot 10^{15}$ at/cm². Mit steigender Zirkonschichtdicke, also schon ab fünf ALD-Zyklen, nahm die Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation wieder zu. Aus diesem Grund wurde es bei dieser Zwischenschicht belassen. Im Folgenden wurde darauf eine ZrO₂-Schicht mit unterschiedlichen Schichtdicken, entsprechend der gemessenen Flächenbelegungsichten, generiert. Interessanterweise entspricht nach Gleichung (4.7) die ermittelte Flächenbelegungsichte bei einer Dichte von 4,56 g/cm³ [LID94] und der molaren Masse $M_{\text{ZrSiO}_4} = 183,3$ g/mol genau einer Monolage Zirkon mit $(Nt)_{\text{tot}} = 3,6 \cdot 10^{15}$ at/cm².

Des Weiteren konnte mithilfe der Röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie (XPS²) ein Unterschied in den Bindungsenergien festgestellt werden. Die Prä-

² Englisch: X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

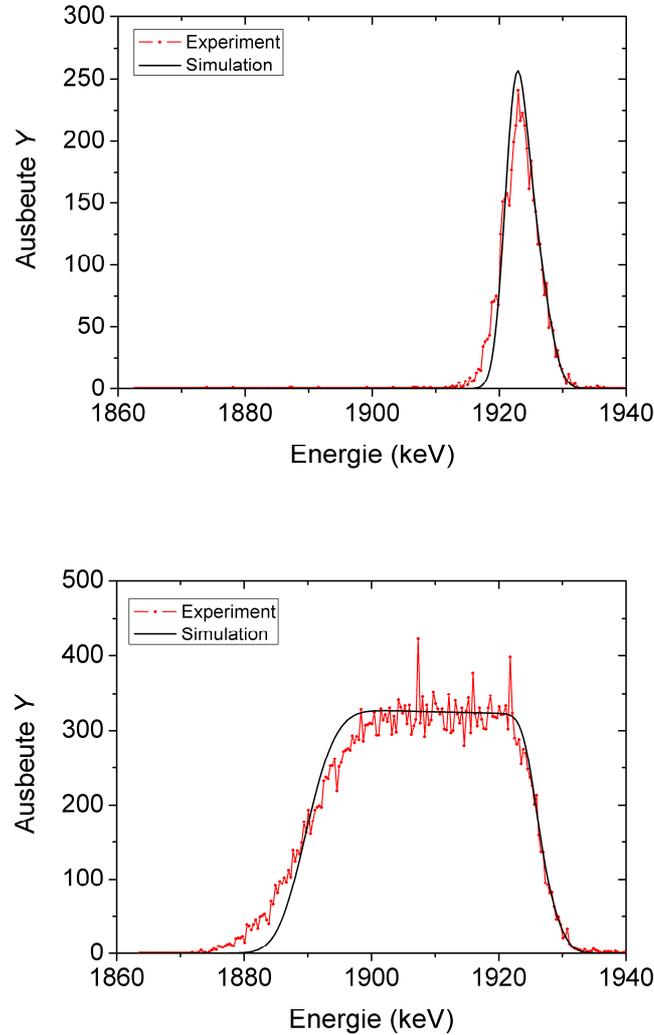


Abbildung 5.1: HR-RBS-Spektren von Zr in verschiedenen ZrO_2 Dicken. Detektiert wurden C^{3+} -Ionen (Primärionen C^{2+} , $E_0 = 2,02 \text{ MeV}$). Oben: Sub-Monolage (1 ALD-Zyklus) mit einer totalen Flächenbelegungsichte von $(Nf)_{\text{tot}} = 0,7 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ ($B = 358,5 \text{ mT}$; Fluenz $\Phi = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$). Unten: $\text{ZrO}_{1,7}$ -Bedeckung nach 30 ALD-Zyklen ($(Nf)_{\text{tot}} = 22 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ ($B = 358,1 \text{ mT}$; $\Phi = 0,6 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$). Beide Darstellungen zeigen Diskrepanzen zwischen den experimentellen Spektren und der SIMNRA-Simulation der ZrO_2 -Belegung.

sens der Zirkonzwischenschicht ist demnach wahrscheinlich, konnte aber die beobachteten Abweichungen bei keiner einzigen Probe der Serie vollständig erklären.

Aus den Flächenbelegungsichten in Abhängigkeit von der Zahl der ALD-Zyklen kann auf das Wachstumsverhalten geschlossen werden. Nichtlinearitäten im Wachstumsverhalten führen oft zu unterschiedlichen Schichtdicken, welche die Spektrenform der HR-RBS modifizieren können. Untersuchungen dazu werden im Folgenden erläutert.

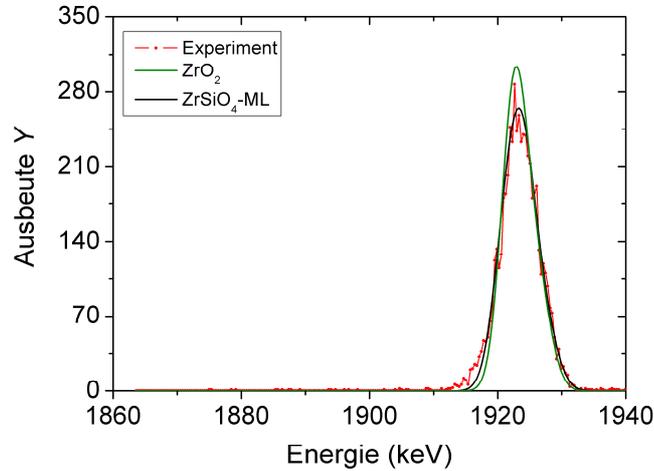


Abbildung 5.2: Spektren von Zr mit $(Nt)_{\text{Zr}} = 0,58 \cdot 10^{15}$ at/cm² (3 ALD-Zyklen). Durchgezogene Linien entsprechen simulierten Spektren. Die Fluenz betrug $1,1 \cdot 10^{14}$ at/cm².

5.1.2 Nichtlineares Wachstumsverhalten

Bei der Bestimmung aller Flächenbelegungsdichten des Zirkoniums in Abhängigkeit von der Anzahl der ALD-Zyklen wurde im Anfangsstadium ein nichtlineares Verhalten diagnostiziert. Abbildung 5.3 zeigt die nach Gleichung (4.1) bestimmten Zr-Flächenbelegungsdichten des Metalloxids in Abhängigkeit von der Anzahl der ALD-Zyklen. Im Initial-Regime (a) der Abbildung 5.3 steigt die Flächenbelegungsdichte nichtlinear mit der Anzahl von Reaktionszyklen an. Beim Übergangsbereich (b) kommt es an der Stelle der dargestellten „Schulter“ (besser zu erkennen in Abbildung 5.5) zu einer Reduzierung der Wachstumsrate. Nach einer hinreichenden Bedeckung wird der Anstieg in (c) schließlich linear. Die Wachstumsrate ändert sich dann nicht mehr.

Die Form des funktionalen Zusammenhangs zwischen der abgeschiedenen Menge und Anzahl der Reaktionszyklen kann Aussagen über die Art des Wachstumsverhaltens liefern [PAR00, SAT02]. Im nachfolgenden Abschnitt werden die verschiedenen ALD-Wachstumsprozesse kurz vorgestellt.

5.1.3 Klassifikation von ALD-Prozessen

Das Verfahren der Atomlagenabscheidung wurde in Abschnitt 3.9 kurz vorgestellt. Die Menge des Materials, die bei einem vollständigen Reaktionszyklus abgeschieden wird, ist von drei Einflussgrößen abhängig: Dem Reaktanten, der reaktiven Oberfläche und der Prozesstemperatur [PUU04a]. Die Wachstumsrate pro Zyklus GPC³ wird im Folgenden mit Δc_{Me} bezeichnet. Während des Wachstumsprozesses, speziell im Anfangsstadium, kann sich durch die Umwandlung der chemischen Ausgangssituation die Wachstumsrate verändern. Diese Wirkung lässt mit steigender Abscheidung

³ Englisch: Growth-per-cycle.

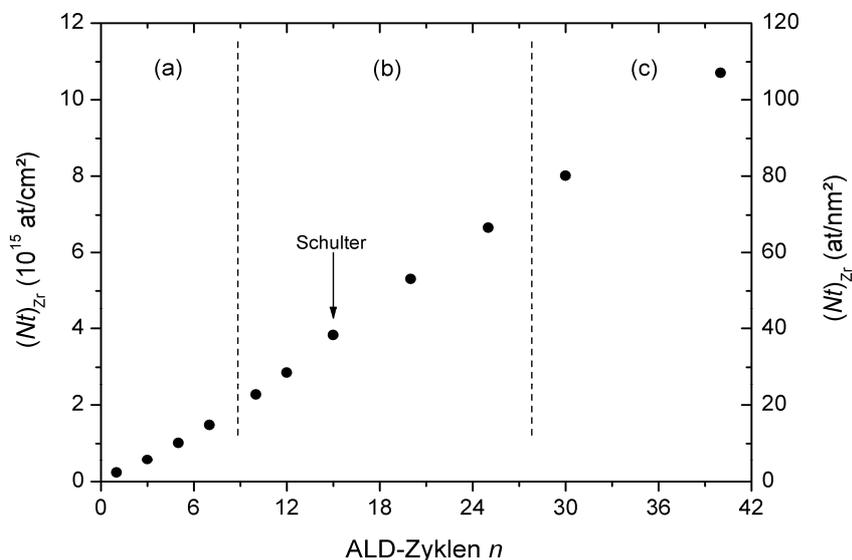


Abbildung 5.3: Flächenbelegungsichte von Zirkonium verschiedener ZrO_2 -Schichten auf SiO_2 als Funktion von n mit drei charakteristischen Wachstumsregimen. Fehlerbalken liegen innerhalb der Symbole. (a) Initial-Regime; (b) Übergangs-Regime; (c) Linear-Regime. „Schulter“ symbolisiert das Maximum aus Abbildung 5.5. Detektiert wurden C^{3+} -Ionen mit einer Primärionenenergie von 2,02 MeV.

des neuen Materials aber nach. Bei einer hinreichenden Anzahl von ALD-Zyklen wird stets ein lineares Wachstum erreicht. Solange die Oberfläche mit dem abzuscheidenden Material nicht vollständig bedeckt ist, kann die GPC-Variation als Funktion der Reaktionszyklen in vier charakteristische Moden unterteilt werden [PUU05].

Abbildung 5.4 zeigt die verschiedenen Wachstumsprozesse schematisch. In (a) ist die Wachstumsrate in Abhängigkeit von der Anzahl der ALD-Zyklen konstant. Dabei handelt es sich um ein lineares Wachstum, welches vom Substrat unabhängig ist. Dieses korrespondiert mit dem zweidimensionalen Wachstumsmodus (Frank-van-der-Merwe-Wachstum) sowie zufälliger Abscheidung⁴. Ist die Adhäsion auf der ursprünglichen Oberfläche größer als auf dem neuen Material, kommt es zum substratunterstützenden Wachstum (b). Hier ist die Wachstumsrate zu Beginn höher als im linearen Regime. Die Darstellungen (c) und (d) der Abbildung 5.4 charakterisieren ein substrathemmendes Wachstum unterschiedlichen Typs. Beide haben gemeinsam, dass am Anfang die Abscheiderate kleiner ist als im stationären Zustand. Beim Typ 2 zeigt der Wachstumsverlauf ein Maximum. Nach Puurunen *et al.* [PUU04a] ist dies ein Indikator für Inselwachstum (Volmer-Weber Wachstum).

⁴ Statistischer Wachstumsmodus: Die Wahrscheinlichkeit für die Abscheidung des neuen Materials ist überall gleich [PUU05].

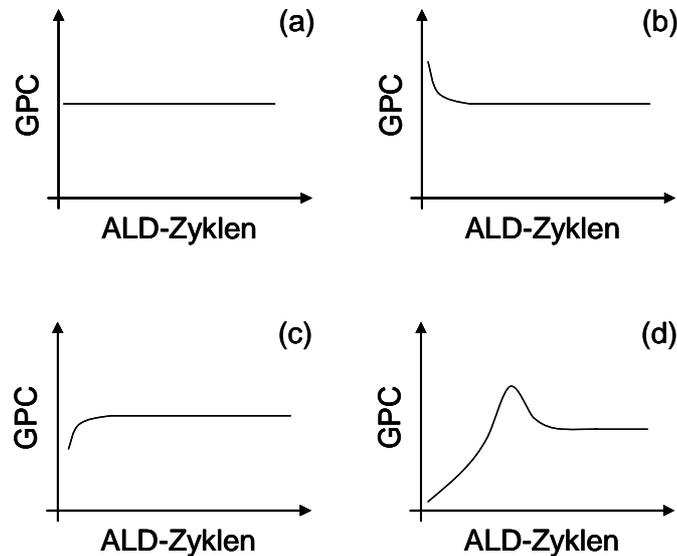


Abbildung 5.4: Klassifizierung von ALD-Wachstumsprozessen. (a) Lineares Wachstum; (b) Substrat unterstützendes Wachstum; (c) Substrat hemmendes Wachstum vom Typ 1; (d) Substrat hemmendes Wachstum vom Typ 2 [Puu05].

5.1.4 Inselwachstum

Durch die Ermittlung der Anstiege zwischen den gemessenen Datenpunkten in Abbildung 5.3 erhält man die Wachstumsrate pro Zyklus (GPC). Das Resultat ist in Abbildung 5.5 aufgezeigt. Diese Form ist verglichen mit Abbildung 5.4 charakteristisch für Inselwachstum, welcher entsteht, wenn das darunter liegende Material – hier natives SiO₂ – schwach reaktiv mit dem ALD-Reaktanten ist. Demnach stellt Inselwachstum einen unerwünschten oberflächenselektiven⁵ ALD-Prozess dar. Nach Puurunen *et al.* [PUU04a] existieren anfänglich statistisch verteilte aktive Defektgebiete auf der Oberfläche, hervorgerufen durch ungesättigte Bindungen. Mit der ersten ALD-Halbreaktion werden diese Bindungen gesättigt. Während der zweiten ALD-Halbreaktion wird die darunter liegende Schicht an den „Keimzentren“ des abgeschiedenen Materials chemisch (wieder) aktiviert. Es werden aber keine neuen Defekte erzeugt. Ausgehend von diesen isolierten Keimzentren expandiert mit jedem weiteren ALD-Zyklus das abgeschiedene Material lateral symmetrisch.

Puurunen *et al.* [PUU04a] haben das Inselwachstumsverhalten nach Typ 2 in die folgenden vier Phasen unterteilt: In der Phase I der Abbildung 5.5 (a) wachsen die Inseln ohne sich zu berühren. Die Oberfläche und der Umfang jeder einzelnen Insel nehmen zu. Dies äußert sich durch den Anstieg der Wachstumsrate Δc_{Zr} pro Zyklus. Der mit (b) gekennzeichnete Bereich der Abbildung 5.5 unterteilt sich in zwei Phasen. Die Phase II beginnt, wenn die Koaleszenz startet. Im Weiteren durchläuft Δc_{Zr} ein Maximum und geht anschließend in den stationären Zustand über. Phase III ist erreicht, wenn die separaten Inseln vollständig verbunden sind. Die vierte Phase in Abbildung 5.5 (c) ist durch ein konstantes Wachstum charakterisiert. Das darunter liegende Material ist dabei komplett mit ZrO₂ bedeckt.

⁵ Nur an bestimmten Stellen.

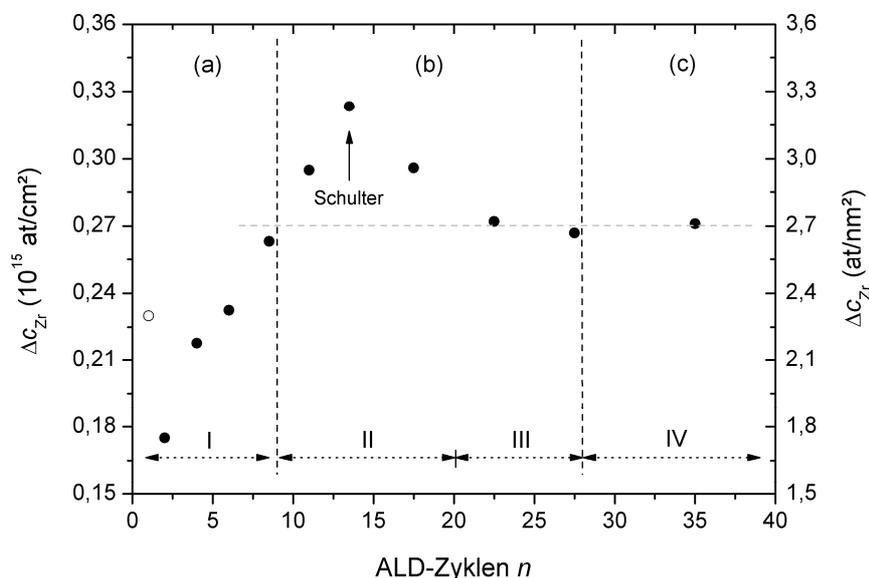


Abbildung 5.5: Wachstumsrate Δc_{Zr} in Abhängigkeit von ALD-Zyklen. Dieses charakteristische Verhalten ist ein Indikator für Inselwachstum [PUU04a]: (a) Die Inseln wachsen ohne sich zu berühren. (b) Die Koaleszenz der isolierten Inseln findet statt; ermittelt durch Schnittpunkt der horizontalen grauen Linie mit der vertikalen zu Beginn der Phase II. (c) Alle Inseln sind vollständig miteinander verbunden und die SiO_2 -Oberfläche ist komplett mit ZrO_2 bedeckt. Das offene Symbol (1 ALD-Zyklus) liefert die Anzahl der reaktiven Oberflächendefekte (Inseln) pro Flächeneinheit der SiO_2 -Schicht. Zur Beschreibung der Phase I bis IV siehe Text.

Abschätzung der Inselgröße

Auf Grund der nachgewiesenen Analogie zum substrathemmenden Wachstumsverhalten vom Typ 2 nach Puruunen *et al.* [PUU04a] soll in diesem Abschnitt die Inselgröße abgeschätzt werden. Insofern die Dichte der Oberflächendefekte des Ausgangsmaterials nicht zu groß ist, sodass keine sterische Hinderung auftritt, die potentielle Bindungsmöglichkeiten verhindern würde [ALA03], liefert das offene Symbol in Abbildung 5.5 die Anzahl der reaktiven Defekte. Da im weiteren Wachstumsprozess keine neuen Defekte hinzukommen [PUU04a], entsprechen die reaktiven Defekte des Ausgangsmaterials der Anzahl der Keimzentren bzw. Inseln pro Fläche. Aus Abbildung 5.5 kann entnommen werden, dass sich auf 1 nm^2 somit 2,3 Inseln befinden. Der mittlere Inselabstand beträgt $d_1 = \sqrt{(1 \text{ nm}^2/2,3)} = 0,66 \text{ nm}$. Nach [PUU04a] startet die Koaleszenz der Inseln zu Beginn der Phase II. Die benötigte Anzahl von ALD-Zyklen bis zum Eintreten der Koaleszenz kann aus dem Schnittpunkt der horizontalen Linie mit der vertikalen aus Abbildung 5.5 ermittelt werden, und beträgt $n=9$. Die Menge der abgeschiedenen Zr-Atome bei neun ALD-Zyklen kann aus Abbildung 5.3 entnommen werden. Im Abschnitt 5.1.1 wurde erwähnt, dass sich vermutlich eine Zirkon-Monolage zwischen Silizium- und Zirkoniumoxid als Grenzflächenschicht ausbildet. Unter der Annahme, dass diese Zwischenschicht nicht zur Zirkoniumoxidinsel beiträgt, muss die Menge des abgeschiedenen Zirkoniums nach drei ALD-Zyklen von der nach neun ALD-Zyklen abgezogen werden. Im Mittel be-

steht damit jede Insel zu Beginn der Koaleszenz aus $(20 - 5,8) \text{ nm}^{-2} / 2,3 \text{ nm}^{-2} \approx 6,2$ Zr-Atomen.

Durch eine einfache Rechnung lässt sich die Höhe einer derartigen Insel bei bekannten Inseldurchmesser d_I und Volumenelement der ZrO₂-Basis V_{ZrO_2} abschätzen. Das Volumenelement einer ZrO₂-Basis wird aus dem Volumen einer ZrO₂-Einheitszelle bestimmt. Bei hinreichend dicken Schichten und Raumtemperatur bildet Zirkonia⁶ ein monoklines Kristallsystem mit unterschiedlichen Gitterparametern, die geringfügig voneinander abweichen [WAN99]. Die mittlere Kantenlänge a der Einheitszelle beträgt 0,522 nm. Die tatsächlichen Gitterparameter wurden experimentell nicht bestimmt, sodass für ultradünne Schichten von einem idealen Kristallzustand ausgegangen wird. Das Volumen berechnet sich demnach zu $V_{\text{EZ}} = a^3 = 0,142 \text{ nm}^3$. Eine Einheitszelle von ZrO₂ besteht aus vier Zr⁴⁺-Kationen, die von acht O²⁻-Anionen umgeben sind. Damit ist das Volumenelement für ZrO₂ $V_{\text{ZrO}_2} = \frac{1}{4} V_{\text{EZ}} = 0,036 \text{ nm}^3$. Zur Berechnung des Volumens einer Insel ist noch mit 6,2 zu multiplizieren, man erhält $V_I = 6,2 \cdot 0,036 \text{ nm}^3 = 0,223 \text{ nm}^3$. Um eine Vorstellung der Inselhöhe h_I zu bekommen, wird von einer Kegelstumpfgeometrie ausgegangen. Bei bekanntem Volumen berechnet sich die Höhe des Rotationskörpers nach folgender Gleichung:

$$h_I = \frac{3V_I}{\pi(r_1^2 + r_3^2 + r_1 r_3)}. \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet r_1 den Radius der Grund- bzw. Grenzfläche des Kegelstumpfes und r_3 den der oberen Fläche (siehe dazu Abbildung 5.6). Zur Berechnung von r_3 wird angenommen, dass mindestens eine ZrO₂-Verbindung an der Oberfläche Platz haben muss. Aus dem Volumen V_{ZrO_2} einer Kugel lässt sich so ein mittlerer Radius $r_3 = 0,2 \text{ nm}$ abschätzen. Der Radius der Grundfläche ist $r_1 = d_I / 2$. Folglich ergibt sich eine Inselhöhe $h_I = 1,0 \text{ nm}$.

Zur Bestimmung der Anzahl der Monolagen für diese Inselhöhe wird die durchschnittliche Dicke einer Monolage benötigt [PUU04b]:

$$\bar{h}_{\text{ZrO}_2}^{ML} = \left(\frac{M_{\text{ZrO}_2}}{\rho_{\text{ZrO}_2} N_A} \right)^{1/3}. \quad (5.2)$$

Dabei kennzeichnet N_A die Avogadro-Konstante, ρ die Dichte und M die molare Masse des Materials. Die Dichte für ZrO₂ und die entsprechende molare Masse dieser Verbindung sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Nach Gleichung (5.2) beträgt die durchschnittliche Höhe einer ZrO₂-Monolage somit 0,33 nm. Eine Insel mit der berechneten Höhe $h_I = 1,0 \text{ nm}$ besteht demnach aus drei Monolagen (siehe Abbildung 5.6 (b)).

Beim Vergleich des mittleren Inselabstands $d_I = 0,66 \text{ nm}$ mit der Kantenlänge $a = 0,52 \text{ nm}$ der Einheitszelle lässt sich feststellen, dass der Abstand der Inseln in etwa dem der Einheitszelle entspricht. Eine Einheitszelle hat aber anfangs keine große Bedeutung, da eine fragmentarische ultradünne Schicht mit Gewissheit amorph ist. Dennoch ist die Ausbildung von derartigen Inseln eher unwahrscheinlich. Offenkundig existiert zwar eine Analogie zum Inselwachstum, jedoch ist der dabei ablaufende Mechanismus ein anderer. Möglicherweise verbinden sich auch nach dem zwei-

⁶ Entspricht einer anderen Bezeichnung für Zirkoniumdioxid.

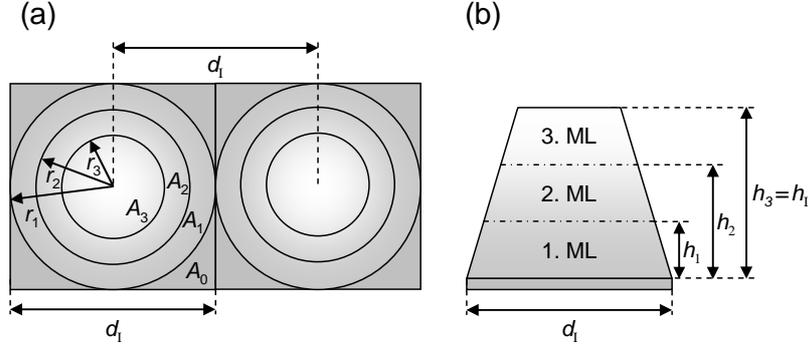


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des atomaren Oberflächenmodells zu Beginn der Phase II. Die Koaleszenz der separaten Inseln hat begonnen. (a) Draufsicht; (b) Seitenansicht. Eine ZrO_2 -Insel mit einer Höhe von 1 nm besteht aus drei Monolagen (ML). Die Bedeutungen der einzelnen Parameter werden im Text erläutert.

ten ALD-Prozess, wegen des geringen Abstands zwischen den Inseln, die benachbarten Keimzentren zu Cluster, von denen dann die Expansion ausgeht.

Bestimmung der Halbwertsbreite der Höhenverteilung

Ziel dieses Abschnitts ist es, unter der Annahme des beschriebenen atomaren Oberflächenmodells, eine Höhenverteilung der mit Inseln bedeckten Oberfläche zu bekommen, um deren Auswirkung auf die Spektrenform abzuschätzen.

Abbildung 5.6 zeigt das Modell einer Insel mit Kegelstumpfgeometrie zu Beginn der Koaleszenz ($n=9$). Wie im obigen Abschnitt berechnet, hat eine ZrO_2 -Monolage mit einer Flächenbelegungsichte von $\bar{c}_{\text{ZrO}_2}^{\text{ML}} \cdot \eta = 2,7 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ (siehe Tabelle 4.2) eine Höhe $\bar{h}_{\text{ZrO}_2}^{\text{ML}} = 0,33 \text{ nm}$. Der Parameter η berücksichtigt die Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Höhe h_i vorliegt, in der der Streuprozess stattfindet, lässt sich über die Flächenverhältnisse bestimmen (siehe dazu Anhang A). Der Oberflächenanteil des Quadrates mit den Kantenlängen d_i , der nicht von der Insel bedeckt ist, wird als A_0 gekennzeichnet. Der Parameter A_1 entspricht der Kreisfläche der ersten Monolage mit der Höhe $h_1 = \bar{h}_{\text{ZrO}_2}^{\text{ML}}$, A_2 der mittleren mit $h_2 = 2\bar{h}_{\text{ZrO}_2}^{\text{ML}}$ und A_3 der oberen mit $h_3 = 3\bar{h}_{\text{ZrO}_2}^{\text{ML}}$. Die Formeln zur Berechnung der jeweiligen Flächen sowie die Herleitung der Halbwertsbreite der Höhenverteilung von $\Delta h = 0,73 \text{ nm}$ wird in Anhang A aufgezeigt.

Mithilfe der nachfolgenden Gleichung kann aus der Höhenverteilung eine Schichtdickenverteilung mit der Halbwertsbreite:

$$\Delta(Nt)_{\text{tot}} = \frac{\Delta h}{\bar{h}_{\text{ZrO}_2}^{\text{ML}}} \cdot \bar{c}_{\text{ZrO}_2}^{\text{ML}} \cdot \eta \quad (5.3)$$

bestimmt werden. Durch Einsetzen der entsprechenden Werte in Gleichung (5.3) erhält man die Schichtdickenvariation $\Delta(Nt)_{\text{tot}} \approx 6,0 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$. Im nachfolgenden Abschnitt wird erläutert, wie in SIMNRA derartige Rauigkeitsbeiträge verarbeitet

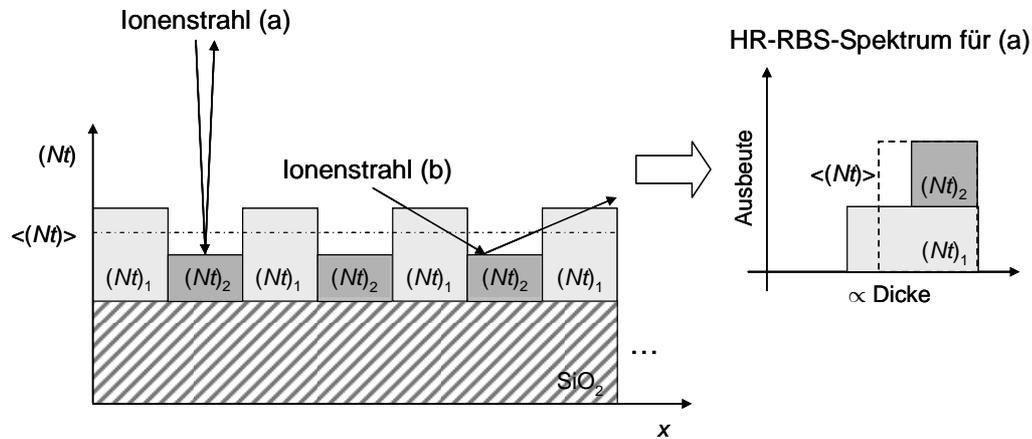


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung eines periodisch rauhen Films auf einem glatten Substrat (links). Der Streuwinkel ist in (a) $\approx 180^\circ$ und in (b) $\ll 180^\circ$. Die raue Oberfläche, aus Gründen der Inhomogenität der Schichtdicke, wurde in zwei Teilschichten unterteilt. Das dazugehörige ideale Spektrum einer derartigen Oberflächenschicht (rechts). Die Streugeometrie beim Ionenstrahl (b) erzeugt Korrelationseffekte, die die Spektrumenform zusätzlich beeinflussen können.

werden, um den Einfluss auf die Spektrumenform bei der Simulation zu berücksichtigen.

5.1.5 Schichtdickenvariation

Das Analyseprogramm SIMNRA ermöglicht die Simulation von rauhen Filmen auf glatten Oberflächen anhand der Schichtdickenvariation [MAY99]. Dabei bildet die Basis die Approximation des gemessenen Spektrums durch die Superposition von m Spektren mit verschiedenen Schichtdicken bzw. Flächenbelegungsichten $(Nt)_i$. Diese Teilschichten werden mit ihrer Häufigkeit des Vorkommens gewichtet und summiert. Abbildung 5.7 zeigt das Prinzip am Beispiel eines periodischen Höhenprofils. Zur Veranschaulichung werden im dargestellten Beispiel die Messsignale von zwei Schichten mit unterschiedlicher Dicke und gleichen Häufigkeitsanteilen überlagert. Das Resultat eines solchen Energiespektrums ist auf der rechten Seite der Abbildung zu sehen. Im SIMNRA-Programm werden üblicherweise $m=20$ Teilspektren angenommen. Die Häufigkeitsverteilung der Schichtdicke wird durch eine Gammafunktion beschrieben [MAY99]. Ist die Standardabweichung viel kleiner als die mittlere Schichtdicke, kann die Verteilung auch durch eine Gaussfunktion angenähert werden.

In der SIMNRA Version 6.04 [MAY99] werden Korrelationseffekte, verursacht durch einen flachen Ein- und Ausfallswinkel, nicht berücksichtigt. Die SIMNRA-Simulationen sind daher nur für Streuwinkel von exakt 180° korrekt. Für Streuexperimente mit streifendem Ein- und Ausfall der Projektile (RBS) bzw. Rückstoßteilchen (ERD⁷), wie am Beispiel Ionenstrahl (b) in Abbildung 5.7 gezeigt, kann durch mehrmaliges Eindringen der Ionen in Materie die Form der Spektren stark modifi-

⁷ Englisch: Elastic Recoil Detection (Elastische Rückstoßdetektion).

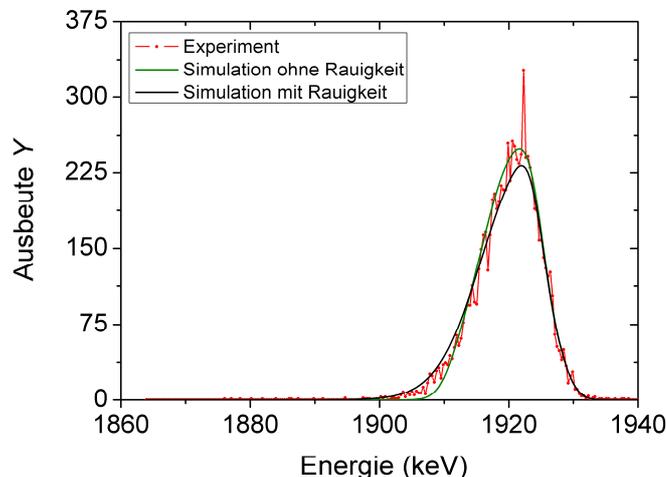


Abbildung 5.8: Energiespektrum von Zr mit einer Zr-Menge von $2,23 \cdot 10^{15}$ at/cm² einer ZrO₂/ZrSiO₄-Schicht (10 ALD-Zyklen; Fluenz $0,5 \cdot 10^{14}$ at/cm²). Gegenüberstellung von simulierten Spektren: Mit und ohne Oberflächenrauigkeit in Form einer Schichtdickenvariation von $\Delta(Nt)_{\text{tot}} = 6,0 \cdot 10^{15}$ at/cm² hinsichtlich der ZrO₂-Schicht. Bei beiden Simulationen wurde eine Zirkon-Monolage mit $(Nt)_{\text{tot}} = 3,6 \cdot 10^{15}$ at/cm² aus Abschnitt 5.1.1 berücksichtigt. Die totale Flächenbelegungsichte der ZrO₂-Schicht betrug $4,97 \cdot 10^{15}$ at/cm².

ziert werden. Dieser zusätzliche Beitrag zum Energieverlust wirkt auf die hoch- und niederenergetische Flanke des Spektrums. Je flacher der Anstieg an den Flanken des experimentellen Spektrums im Vergleich zur Simulation ohne Rauigkeit verläuft, desto stärker ist der Einfluss der Oberflächenrauigkeit. Korrelationseffekte können bei der Interpretation des Tiefenprofils dann vernachlässigt werden, wenn die Flanke der an der Oberfläche gestreuten Ionen mit dem simulierten Spektrum übereinstimmt. Das im Rahmen dieser Arbeit (Abschnitt 5.2.3) entwickelte Programm PEST ermittelt die Korrelationseffekte. Unter den Umständen, dass kein Unterschied zwischen der Verteilung aus PEST und der gaußschen Energieverteilung der Fehlerbeiträge des Gesamtsystems auftritt, kann die Schichtdickenvariation in SIMNRA zur Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit für die HR-RBS verwendet werden. Eine diesbezügliche Untersuchung an der Probe mit $n=1$ ergab, dass Korrelationseffekte vernachlässigt werden können.

In dem Abschnitt 5.1.4 wurde die Inhomogenität der Schichtdicke mithilfe der Gleichung (5.3) zu Beginn der Phase II ($n=9$) des Inselwachstums bestimmt (siehe Abbildung 5.5). Die experimentellen Daten für neun ALD-Zyklen lagen nicht vor. Abbildung 5.8 zeigt Zirkoniumspektren einer ZrO₂-Schicht nach zehn ALD-Zyklen mit / ohne Berücksichtigung der Rauigkeit in Form der Schichtdickenvariation von $\Delta(Nt)_{\text{tot}} = 6,0 \cdot 10^{15}$ at/cm². Die Zirkongrenzflächenschicht mit der entsprechenden Flächenbelegung aus Abschnitt 5.1.1 ist bei beiden Simulationen enthalten. Eine mögliche Rauigkeit dieser Schicht wurde nicht berücksichtigt. Offenkundig wurde die ermittelte Schichtdickenvariation mithilfe des einfachen Oberflächenmodells überschätzt.

Als eine geeignete Methode zur Abschätzung der Schichtdickenvariation erwies sich die Rasterkraftmikroskopie. Damit kann der Einfluss beliebiger Oberflächenmorphologien auf die Spektrenform ermittelt werden.

5.1.6 Bestimmung der Schichtdickenvariation aus AFM-Messungen

Wie bereits erwähnt, haben Oberflächenrauigkeiten bei Ionenstrahl-Streuexperimenten mit flachem Ein- und Ausfallswinkel Auswirkung auf die Hoch- bzw. Niederenergieflanke im Energiespektrum. Unter Kenntnis dieser Wirkung auf die Form der Spektren können Falschinterpretationen der Resultate vermieden werden. In der Literatur sind Untersuchungen derartiger Effekte für RBS-Experimente in klassischer Rückwärtsstreuung häufiger zu finden, als in Vorwärtsrichtung mit streifenförmigem Ein- und Ausfall der Ionentrajektorien. Eine geeignete Methode zur Abschätzung des Einflusses der Oberflächentopografie auf die gemessenen Streuspektren ist die Rasterkraftmikroskopie (AFM⁸) [SAJ00; LIN03b].

AFM-Messungen erlauben die Aufnahmen von dreidimensionalen Oberflächentopografien leitfähiger und nichtleitfähiger Proben. Eine scharfe Spitze wird dabei piezoelektrisch Punkt für Punkt und Zeile für Zeile über die Probenoberfläche geführt. Das Höhenprofil wird über die Auslenkung der am Cantilever⁹ befestigten Spitze mittels kapazitiver oder meist optischer Sensorik ausgelesen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Thematik ist beispielsweise im Buch von Wiesendanger [WIE94] dargestellt. Zur Gewinnung von Informationen über die Rauigkeiten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben wurde ein Multimode-AFM der Firma Veeco Instruments an Luft verwendet. Dabei wurden die Oberflächen im Tapping Mode¹⁰ mit einer kommerziell erhältlichen Silizium-Spitze untersucht. Der nominelle Radius der AFM-Spitze war 10 nm. Die abgetastete Fläche betrug 500 × 500 nm² mit einer lateralen Rasterauflösung von 1024 × 1024 Bildpunkten.

Aus der maximalen Informationstiefe t_{\max} lässt sich der maximale Abstand λ_{\max} zwischen Ein- und Austritt des Projektils bestimmen (siehe dazu Abbildung 2.1). Bei einer symmetrischen Streuung mit $\alpha_1 \approx \alpha_2 \approx 17,5^\circ$ und $t_{\max} \leq 8$ nm beträgt $\lambda_{\max} \leq 51$ nm. Die abgerasterte Fläche wurde viel größer gewählt als der maximale Abstand λ_{\max} . Rauigkeiten mit lateralen Strukturausdehnungen die λ_{\max} weit übersteigen, werden als großflächige Rauigkeiten bezeichnet [LIN03b]. Diese Art von Rauigkeit hat bei der HR-RBS auf die Form der Spektren kaum einen Einfluss. Problematisch sind lokale Rauigkeiten, wo Höhenunterschiede auftreten, die in der Größenordnung der Abstände zwischen Ein- und Austritt der Ionentrajektorien oder darunter liegen [LIN03b].

Abbildung 5.9 (oben) zeigt eine dreidimensionale AFM-Aufnahme von Zirkonioxid (ein ALD-Zyklus) auf einer natürlich oxidierten Siliziumoxidoberfläche. Das dazugehörige Histogramm mit der Häufigkeitsverteilung lokaler Höhen ist im unteren Bild aufgezeigt. Durch Anpassung einer Gauss-Funktion an die Höhenverteilung lässt sich die mittlere Rauigkeit σ_r bestimmen, die im dargestellten Beispiel einen Wert von 0,17 nm aufweist. Mithilfe üblicher AFM-Auswertungsprogramme ist es möglich, die Standardabweichung der Höhenverteilung direkt abzulesen. Meistens wird in diesem Zusammenhang die Abkürzung RMS¹¹ verwendet. Zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit wurde in der vorliegenden Arbeit die Nanoscope Software (Version 6.13R1, Veeco Instruments) benutzt.

⁸ Englisch: Atomic Force Microscope.

⁹ Deutsch: Hebelarm.

¹⁰ Deutsch: Klopf-Modus.

¹¹ Englisch: Root Mean Square (Quadratisches Mittel); entspricht der Standardabweichung bei einem Erwartungswert von Null.

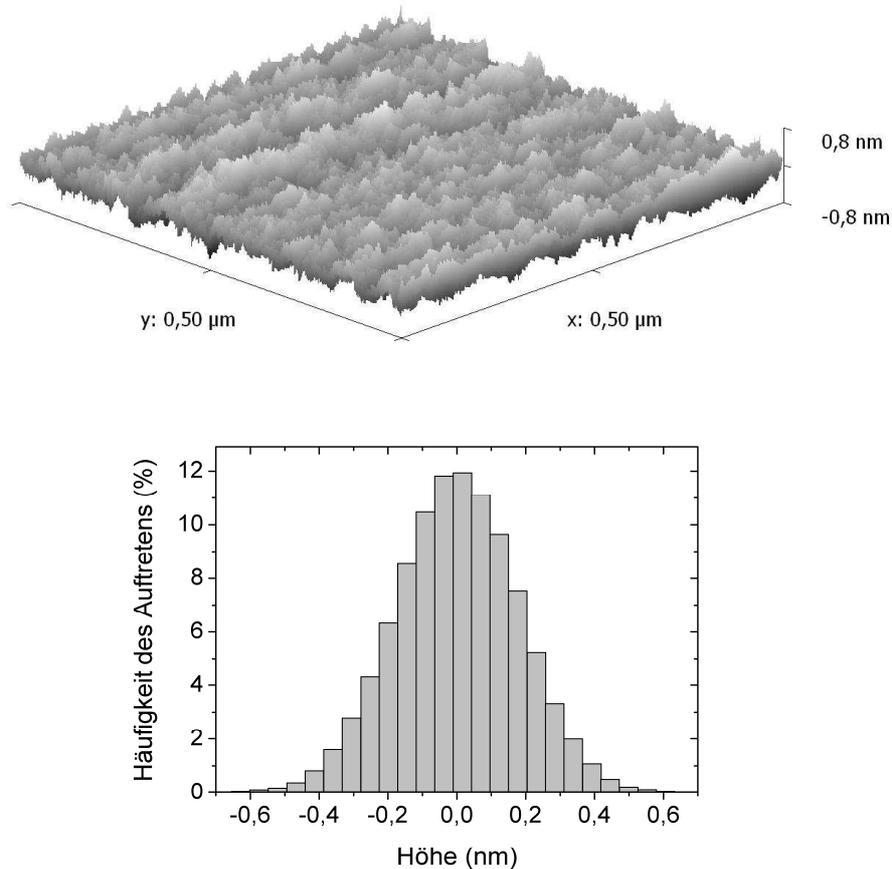


Abbildung 5.9: 3D-AFM-Aufnahme ($0,5 \times 0,5$) μm^2 mit 1024×1024 Messpunkten einer natürlich oxidierten Siliziumoxidschicht mit einer geringen Menge von ZrO_2 nach einem ALD-Zyklus auf der Oberfläche (oben). Das Histogramm der dargestellten Oberflächentopografie zeigt eine gaußförmige Höhenverteilung (unten). Die Breite der Intervalle beträgt ca. $0,05 \text{ nm}$. Die Summe aller Häufigkeiten ergibt 100%. Die mittlere Rauigkeit der Verteilung ist $\sigma_r = 0,17 \text{ nm}$.

Abbildung 5.10 zeigt die gemessenen RMS-Werte in Abhängigkeit von den ALD-Zyklen. Anhand dieser Werte ist es möglich, die Schichtdickenvariation zu bestimmen. Zu Beginn der Abscheidung steigt die Rauigkeit mit Erhöhung von n stark an. Auf Grund der geringen Anzahl von Messpunkten konnte kein funktionaler Zusammenhang festgestellt werden. Daher wurden zur Interpolation bzw. Extrapolation zwei Geraden mit unterschiedlichen Anstiegen eingezeichnet. Das gezeigte Rauigkeitsverhalten unterstützt die Annahme, dass sich das Wachstumsverhalten mit Zunahme der ZrO_2 -Bedeckung ändert. Die Agglomeration des abgeschiedenen Materials zur Ausbildung separater Inseln verursacht anfänglich eine größere Rauigkeitszunahme. In der Phase der Koaleszenz kommt es zur vollständigen Bedeckung der natürlich oxidierten Siliziumschicht, wodurch die Rauigkeit abnimmt. Eine Probe zur experimentellen Ermittlung der RMS-Rauigkeit einer unbedeckten Siliziumoxidoberfläche lag nicht vor. Daher wurde die Gerade (a) auf $n=0$ extrapoliert. Die Rauigkeit des Substrats¹² beträgt demnach $\sigma_0 = 0,15 \text{ nm}$. Diesem Wert ist eine größere

¹² Wird in diesem Kontext als Synonym für das Ausgangsmaterial verwendet.

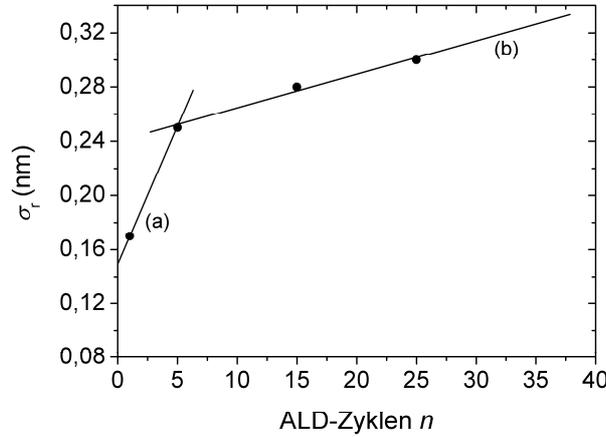


Abbildung 5.10: RMS-Rauigkeit aus AFM-Messungen der Zirkoniumoxidschichten auf natürlich oxidiertem Silizium als Funktion von den ALD-Zyklen. Das gezeigte Rauigkeitsverhalten bestätigt die Annahme des anfänglichen Inselwachstums. Der Zustand der Koaleszenz (Inselvereinigung) bei $n=9$ ist nicht erkennbar. (a) Die Rauigkeit steigt zu Beginn stark an. (b) Nach der Vereinigung der Inseln ändert sich das Wachstumsverhalten; die unbedeckten SiO₂-Oberflächenstellen verschwinden zunehmend.

Unsicherheit zu zuschreiben, da der tatsächliche funktionale Verlauf nur grob abgeschätzt werden konnte. Jedoch handelt es sich hierbei um eine typische Rauigkeitssangabe von Siliziumsubstraten [HAU02].

Unter der Annahme, dass Rauigkeiten verschiedener Schichten unabhängig von einander sind, können zur Bildung der Gesamtrauigkeit σ_r die Einzelrauigkeiten der darunter liegenden Schichten quadratisch addiert werden [MAY99]. Mithilfe der gemessenen Werte σ_r der Abbildung 5.10 und der quadratischen Subtraktion der extrapolierten Rauigkeit σ_S von σ_r , kann auf den Rauigkeitsbeitrag σ_{Mat} der neuen Schicht geschlossen werden:

$$\sigma_{Mat} = \sigma_{i+1} = \sqrt{|\sigma_r^2 - \sum_{S=0}^i \sigma_S^2|}. \quad (5.4)$$

Der Index S kennzeichnet die jeweilige Schicht. Dabei charakterisiert $S=0$ das Substrat mit der Rauigkeit σ_0 . Die darauf liegenden Schichten werden von $S=(1 \text{ bis } i)$ mit der entsprechenden Rauigkeit σ_S durchnummeriert. Die schematische Darstellung in Abbildung 5.11 veranschaulicht die Beutung der Indexierung. Der Absolutwert des Radikanden gewährleistet, dass Gleichung (5.4) auch bei Abnahme der Rauigkeit verwendet werden kann. Aus dem RMS-Wert σ_{Mat} lässt sich die Halbwertsbreite der gaußförmigen Höhenverteilung Δh_{Mat} der neuen Schicht bestimmen:

$$\Delta h_{Mat} = 2\sqrt{2\ln 2} \cdot \sigma_{Mat}. \quad (5.5)$$

Für ein Schichtsystem mit den Schichten S lassen sich aus Gleichung (5.3) die entsprechenden Schichtdickenvariationen $\Delta(Nt)_{Mat}$ (für $S > 0$) berechnen. Durch Einsetzen von Gleichung (4.7) und (5.2) kann Formel (5.3) vereinfacht werden:

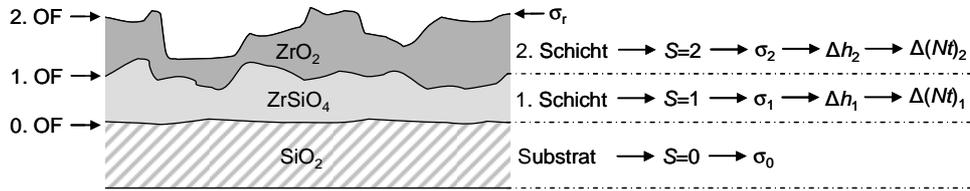


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung eines Schichtsystems mit unterschiedlichen Rauigkeiten zur Veranschaulichung der Indexierung.

$$\Delta(Nt)_{Mat} = \frac{\Delta h_{Mat}}{\bar{h}_{Mat}^{ML}} \cdot \bar{c}_{Mat}^{ML} \cdot \eta = \Delta h_{Mat} \cdot \frac{\rho_{Mat} N_A}{M_{Mat}} \cdot \eta. \quad (5.6)$$

Der Index *Mat* steht für das verwendete Material der jeweiligen Schicht. Ist die Stöchiometrie der analysierten Schicht nicht bekannt, muss zur Bestimmung der Schichtdickenvariation nach Gleichung (5.6) das Verhältnis ρ_{Mat}/M_{Mat} abgeschätzt werden. Tabelle 5.1 zeigt die Rauigkeitswerte aus Abbildung 5.10 mit den berechneten Schichtdickenvariationen der vorhandenen Schichten.

Zur Berechnung von $\Delta(Nt)_{Mat}$ nach Gleichung (5.6) wurden die Dichten aus [LID94] entnommen. Sie betragen für Zirkon $4,56 \text{ g/cm}^3$ und für Zirkoniumdioxid $5,60 \text{ g/cm}^3$. Wie in Abschnitt 5.1.1 diskutiert, kann angenommen werden, dass sich nach drei ALD-Zyklen eine Zirkon-Monolage auf dem natürlich oxidierten Siliziumoxid als Grenzflächenschicht ausbildet. Die zurückgebliebene Diskrepanz zwischen Simulation und experimentellen Daten am niederenergetischen Ausläufer des Spektrums in Abbildung 5.2 konnte durch Einsetzen der Schichtdickenvariation des Zirkons aus Tabelle 5.1 eliminiert werden.

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung der Rauigkeitswerte aus Abbildung 5.10 mit den berechneten Schichtdickenvariationen für beide Schichten (Abbildung 5.11). Die Zunahme der RMS-Rauigkeit wurde nach Ausbildung der Zirkonmonolage (3 ALD) der Zirkoniumoxidschicht zugeschrieben. Die fett gekennzeichneten Angaben entsprechen den gemessenen Werten; alle anderen wurden inter- bzw. extrapoliert.

ALD-Zyklen	1. Schicht: ZrSiO ₄ -Monolage			2. Schicht: ZrO ₂		
	σ_1 in nm	Δh_1 in nm	$\Delta(Nt)_1$ in 10^{15} cm^{-2}	σ_2 in nm	Δh_2 in nm	$\Delta(Nt)_2$ in 10^{15} cm^{-2}
1	0,08	0,19	1,68	-	-	-
3	0,16	0,37	3,33	-	-	-
5	0,16	0,37	3,33	0,12	0,29	2,34
7	0,16	0,37	3,33	0,13	0,31	2,53
10	0,16	0,37	3,33	0,15	0,35	2,88
12	0,16	0,37	3,33	0,16	0,37	3,05
15	0,16	0,37	3,33	0,18	0,41	3,37
20	0,16	0,37	3,33	0,19	0,45	3,67
25	0,16	0,37	3,33	0,21	0,48	3,95
30	0,16	0,37	3,33	0,22	0,52	4,23
40	0,16	0,37	3,33	0,23	0,55	4,50

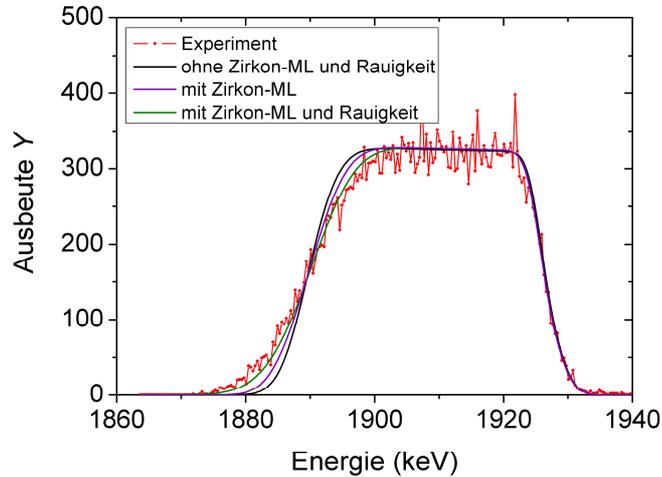


Abbildung 5.12: Energiespektren von Zr mit einer Zr-Menge von $7,97 \cdot 10^{15}$ at/cm² (30 ALD-Zyklen; Fluenz $0,6 \cdot 10^{14}$ at/cm²). Detektiert wurden C³⁺-Ionen mit einer Primärionenenergie von 2,02 MeV. Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und Simulation wird beim Schichtsystem: ZrO_{1,7}/ZrSiO₄ mit Rauigkeitsangaben aus Tabelle 5.1 erreicht. Nach Gleichung (2.8) beträgt die Schichtdicke bei einer ZrO₂-Dichte von 5,6 g/cm³ [Lid94] und einem spezifischen Energieverlust von $S = 2,15$ keV/nm ca. 2,6 nm. Bei dieser Dickenangabe wurde die Zirkon-Monolage nicht berücksichtigt.

Im Gegensatz zum Inselmodell aus Abschnitt 5.1.4 konnte mittels der hier vorgestellten Methode bei der Simulation ein Resultat erzielt werden, welches den experimentellen Verlauf aus Abbildung 5.8 sehr gut beschreibt. Die Methode zur Übertragung der gemessenen Oberflächenrauigkeit in eine Schichtdickenvariation lieferte für alle Spektren der ZrO₂-Reihe eine gute Übereinstimmung, nachdem die ermittelten Werte $\Delta(Nt)_{\text{Mat}}$ in das SIMNRA-Simulationsprogramm eingesetzt wurden. Abbildung 5.12 zeigt ein Zr-Spektrum von abgeschiedenen ZrO₂ nach 30 ALD-Zyklen. Unter Berücksichtigung der Zirkon-Monolage und den Schichtdickenvariationen aus Tabelle 5.1 kommt es zu einer guten Angleichung der Simulation an die experimentellen Daten.

Unter der Annahme, dass die Schichtdickenvariation die Abflachungen in den niederenergetischen Flanken der Spektren bewirken, konnte mithilfe der hochauflösenden Streuspektrometrie gezeigt werden, dass an der ZrO₂/SiO₂-Grenzfläche – bis auf die Ausdehnung einer ZrSiO₄-Grenzflächenschicht – keine Diffusion von Zirkonium ins darunter liegende Siliziumoxid stattfindet.

5.2 ZrO₂-ALD-Wachstum auf TiN

Bei sogenannten MIM-Kondensatoren in DRAM¹³-Speicherzellen fungiert metallisches Titannitrid als Elektrode. Ein industriell weitverbreitetes High-*k*-Dielektrikum ist Zirkoniumdioxid. In diesem Abschnitt werden die Resultate des Schichtwachstums im Anfangsstadium von ZrO₂ auf TiN mit einer nominellen Dicke von 20 nm aufgezeigt und diskutiert.

In Abbildung 5.13 sind exemplarisch zwei Zr-Spektren dargestellt. Die Fluenz zur Aufnahme aller Spektren betrug $(2,8 \dots 4,8) \cdot 10^{13}$ at/cm². Im oberen Bild der Abbildung beträgt die totale Flächenbelegungsichte $1,2 \cdot 10^{15}$ at/cm². Verglichen mit der durchschnittlichen Belegung zur Ausbildung einer Monolage (siehe Tabelle 4.2) ist die TiN-Oberfläche somit nur zur Hälfte belegt. Den experimentellen Daten gegenübergestellt ist ein simuliertes Spektrum, das eine unmodifizierte (ideale) ZrO₂-Schicht repräsentiert. Bereits nach dem ersten ALD-Zyklus existiert eine enorme Abweichung, die sich mit Erhöhung der ZrO₂-Deposition nicht ändert. Im unteren Teil der Abbildung beträgt die totale Flächenbelegungsichte des Zirkoniumdioxids $12,5 \cdot 10^{15}$ at/cm².

Bei dieser Probenreihe ist die ZrO₂/TiN-Grenzfläche offenkundig nicht scharf. Ein Großteil der an Zirkonium gestreuten C-Ionen hat auf dem Weg bis zu den Kollisionspartnern und beim Verlassen viel Energie verloren. Inwiefern Diffusion die Ursache sein kann, wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

5.2.1 Flächenbelegungsichte und Wachstumsverhalten

Abbildung 5.14 zeigt die nach Gleichung (4.1) bestimmten Zr-Flächenbelegungsichten des Metalloxids auf TiN in Abhängigkeit von der Anzahl der ALD-Zyklen. Der Vergleich mit ZrO₂ auf SiO₂ zeigt, dass mit dem ersten ALD-Zyklus bereits das 1,7-fache an Zr auf TiN abgeschieden wurde. Die anfängliche ZrO₂-Wachstumsrate ist auch stark erhöht, geht aber nach 15 ALD-Zyklen in die vom ZrO₂ auf SiO₂ über. An der Stelle des Übergangs befinden sich etwa gleich viele deponierte Atome auf den zwei unterschiedlichen Materialien SiO₂ und TiN.

Aus den Anstiegen der Flächenbelegungsichten von ZrO₂ auf TiN aus Abbildung 5.14 lassen sich wie im Abschnitt 5.1.4 die Wachstumsraten pro Reaktionszyklus (Δc_{Zr}) ermitteln. Das Wachstumsverhalten in Abbildung 5.15 ist, verglichen mit denen aus Abbildung 5.4, nicht eindeutig interpretierbar. Das Durchlaufen eines Maximums deutet wieder auf mögliches Inselwachstum hin. Mit Erhöhung der Anzahl von ALD-Zyklen nimmt die Wachstumsrate ab. Die Phase des konstanten Wachstums wird noch nicht erreicht. Auf Grund der vollständigen Bedeckung von ZrO₂ auf TiN wird sich vermutlich die gleiche Wachstumsrate einstellen wie bei ZrO₂ auf SiO₂. Die beiden Geraden mit gleichen Anstiegen in Abbildung 5.14 veranschaulichen diesen Sachverhalt.

¹³ Dynamic Random Access Memory.

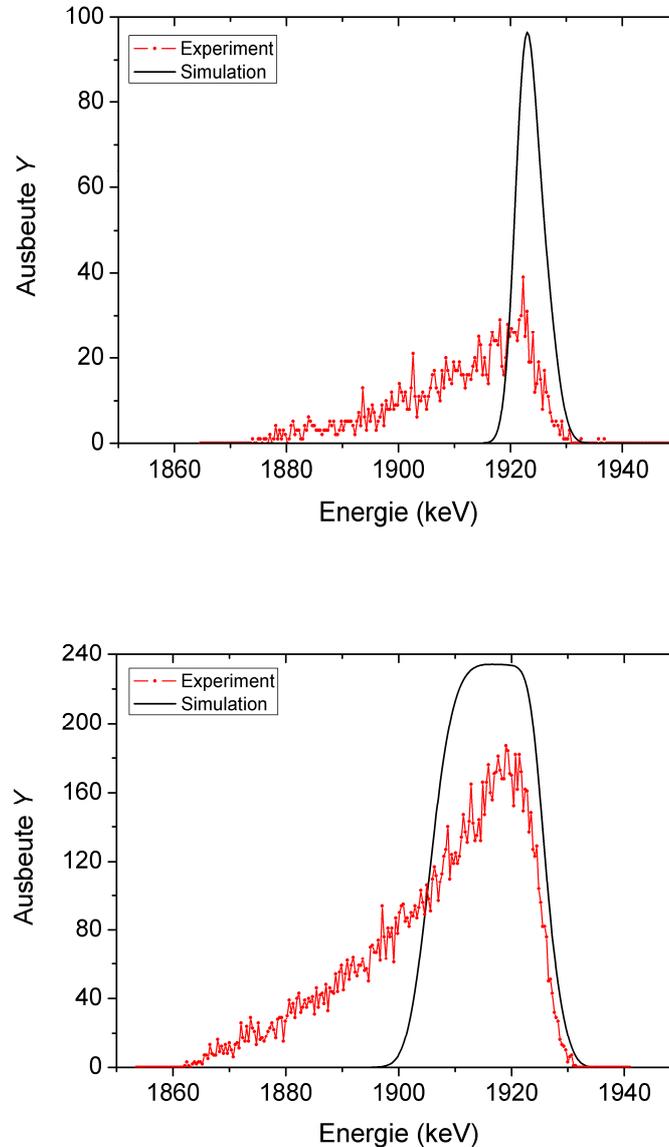


Abbildung 5.13: Energiespektren von Zr verschiedener ZrO₂-Dicken. Detektiert wurden C³⁺-Ionen mit einer Primärionenenergie von 2,02 MeV. Oben: Sub-Monolage mit einer totalen Flächenbelegungs-dichte nach einem ALD-Zyklus von $(Nt)_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{15}$ at/cm² ($B = 358,5$ mT; Fluenz $0,4 \cdot 10^{14}$ at/cm²). Unten: ZrO₂-Bedeckung nach 10 ALD-Zyklen $12,5 \cdot 10^{15}$ at/cm² ($B = 357,2$ mT; Fluenz $0,3 \cdot 10^{14}$ at/cm²). In beiden Darstellungen ist eine starke Diskrepanz zwischen den experimentellen Daten und der SIMNRA-Simulation, welche eine unbehandelte ZrO₂-Schicht repräsentiert, zu erkennen.

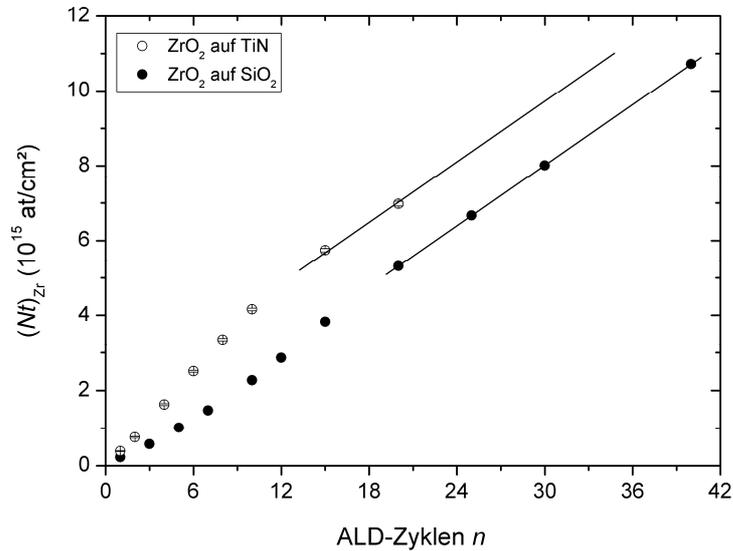


Abbildung 5.14: Zr-Flächenbelegungsichte mit Fehlerbalken von ZrO $_2$ -Schichten auf TiN mit steigender Anzahl von n (zum Vergleich die Abscheidung von ZrO $_2$ auf SiO $_2$). Fehlerbalken befinden sich innerhalb der Symbole. Auf TiN ist die ZrO $_2$ -Deposition anfänglich viel höher als auf nativem Siliziumoxid. Ab $(Nt) > 5,7 \cdot 10^{15}$ at/cm 2 gleichen sich die Wachstumsraten an. Die beiden Geraden mit gleicher Steigung veranschaulichen diesen Sachverhalt.

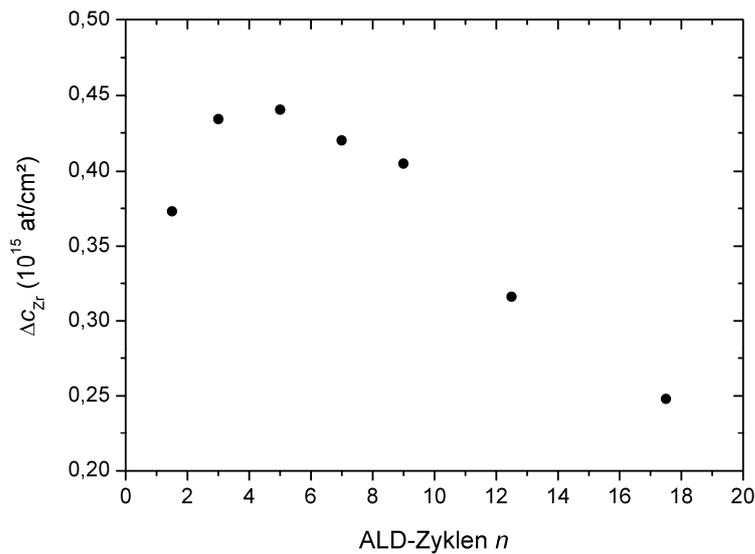


Abbildung 5.15: Wachstumsrate Δc_{Zr} in Abhängigkeit von ALD-Zyklen. Wachstumsverhalten nicht eindeutig interpretierbar.

5.2.2 Bestimmung der TiN-Oberflächenrauigkeit

Im Abschnitt 5.1.5 wurde der Einfluss von Schichtdickeninhomogenitäten auf die Form der Energiespektren untersucht. Dabei wurde auf Grund der geringen Oberflächenrauigkeit ($\sigma_r = 0,17$ nm nach einem ALD-Zyklus) von einem glatten Substrat ausgegangen. Die Kenntnis über die Wirkung einer Substratrauigkeit auf die hoch- oder niederenergetischen Flanken ist jedoch genauso wichtig wie die diskutierte Schichtdickenvariation. Bei der HR-RBS mit flachen Ein- und Ausfallswinkeln können beide Rauigkeitsarten zum gleichen Spektrum führen [MAY99].

Abbildung 5.16 (oben) zeigt die dreidimensionale Oberflächetopografie von Zirkoniumoxid nach einem ALD-Zyklus auf TiN. Das Histogramm im unteren Bild zeigt die asymmetrische Höhenverteilung. Die RMS-Rauigkeit σ_r hat einen Wert von 0,88 nm und ist damit fünf Mal größer als bei der entsprechenden SiO₂-Unterlage. Derartige Oberflächenrauigkeiten des Substrats können die Spektralform stark modifizieren und physikalische Fehlinterpretationen hervorrufen.

Der Effekt der Oberflächenrauigkeit auf die Form der Streuspektren lässt sich an Monolagenschichten hervorragend untersuchen. Abbildung 5.17 (links) verdeutlicht die Methode. Obwohl das Projektil an einer dünnen Oberflächenschicht gestreut wurde, ist – im Vergleich zu einer planaren Oberfläche – ein Unterschied im Spektrum zu erwarten. Je größer die lokalen Rauigkeiten sind, desto größer werden die Wechselwirkungsweglängen der Ionen mit Materie, die schließlich zu messbaren Energieverlusten führen können. Dieser spektrale Effekt bleibt auf einer rauen Unterlage auch bei homogenen Schichtdicken mit $(Nt) \gg 1$ ML erhalten. Die niederenergetische Flanke ist davon besonders betroffen.

5.2.3 Das Programm PEST

Im Rahmend der vorliegenden Dissertation wurde das Programm PEST 1.0 [BÖT09] entwickelt, welches die Weglängen der traversierenden Ionen aus der dreidimensionalen Oberflächentopografie für beliebige Ein- und Ausfallswinkel extrahiert. Das Akronym PEST steht für „*Path length Extraction from Surface Topography*“¹⁴.

Grundlage bildet hier die Matrix aus einem AFM-Bild (wie in Abbildung 5.16 (oben) gezeigt). Zu Beginn wird diese $(n \times m)$ -Matrix mit der Bildauflösung (z. B. 1024×1024) und physikalischen Ausdehnung (z. B. 500×500 nm²) in die Software eingelesen. Aus diesen Größen wird die Distanz der experimentell ermittelten Punkte d bestimmt (im Beispiel $d = 500$ nm/ $1024 \approx 0,5$ nm). Zur Erzeugung einer stetigen Oberfläche werden die Funktionspunkte $(y(x))$ interpoliert, indem pro Zeile stückweise $n - 1$ Polynome dritten Grades zusammengesetzt werden (Spline-Interpolation). Die dazwischen liegenden Funktionswerte werden in einem beliebigen Raster aus den Polynomen ermittelt und für jede Zeile neu abgespeichert. Durch die Anwendung des kubischen Splines kann nun eine physikalisch sinnvolle Distanz ($d < 0,5$ nm) zwischen den experimentellen x -Werten verwendet werden, womit sich die Genauigkeit zur Berechnung der Weglängen entsprechend erhöht.

Unter Vernachlässigung von Vielfachstreuung lassen sich die Trajektorien des ein- und ausfallenden Ionenstrahls mit zwei Geradengleichungen beschreiben. Die Ein- bzw. Ausfallswinkel, die die Anstiege bestimmen, können im Programm varia-

¹⁴ Weglängen-Extrahierung aus der Oberflächentopografie.

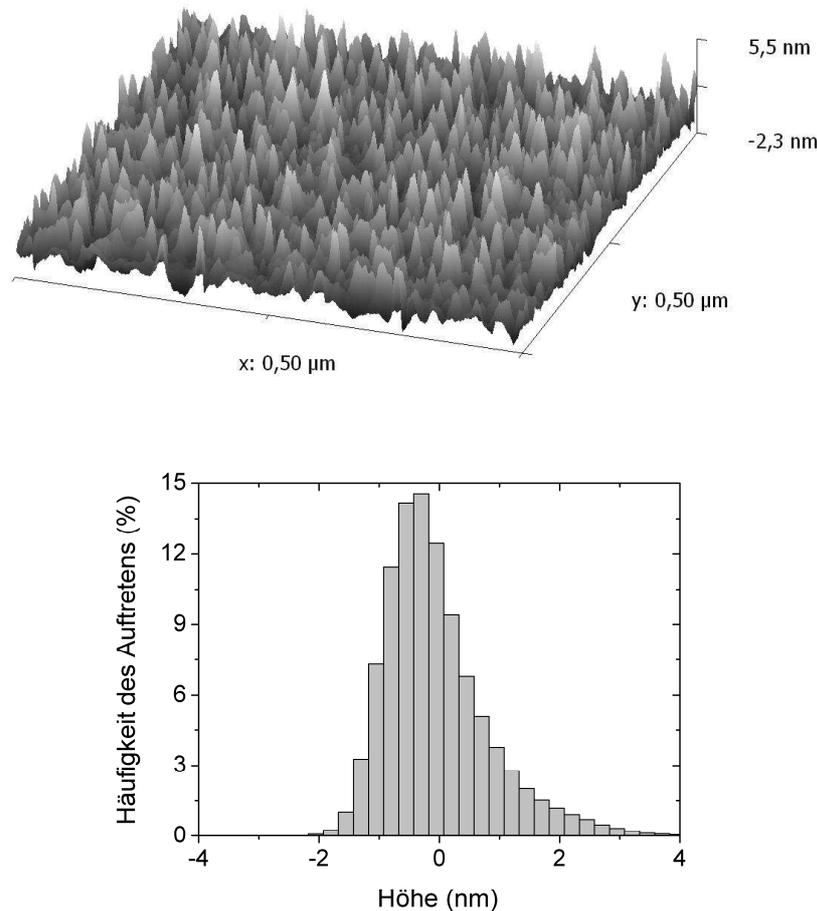


Abbildung 5.16: 3D-AFM-Aufnahme, $(0,5 \times 0,5) \mu\text{m}^2$ mit 1024×1024 Messpunkten, einer TiN-Schicht (20 nm) mit ZrO_2 nach einem ALD-Zyklus auf der Oberfläche (oben). Das Histogramm der dargestellten Oberflächentopografie zeigt eine asymmetrische Höhenverteilung (unten). Die Breite der Intervalle beträgt 0,25 nm. Die Summe aller Häufigkeiten ergibt 100%. Die mittlere Rauigkeit der Verteilung ist $\sigma_r = 0,88 \text{ nm}$.

bel eingegeben werden. An jedem tatsächlichen und diskret interpolierten Funktionswert des Polynoms wird überprüft, ob Schnittpunkte mit der ein- und ausfallenden Geraden existieren. Aus den entsprechenden Schnittpunkten lassen sich die Teilstrecken berechnen (Abbildung 5.17 (rechts)). Diese werden nach folgender Gleichung zu einem Längenergebnis Δx zusammengefasst:

$$\Delta x = \sum_{i=1}^n \Delta x_i . \quad (5.7)$$

Δx_i kennzeichnet die jeweilige i -te Weglänge durch Materie und n die Anzahl aller auftretenden Teilstrecken hinsichtlich eines Streuereignisses (siehe dazu auch Abbildung 5.17 (links)). Diese Streuereignisse werden gemäß ihrer Δx -Werte mit einem bestimmten $\Delta(\Delta x)$ -Streckenintervall kumulativ in ein Histogramm einsortiert. Zur Erzeugung einer relativen Häufigkeitsverteilung werden alle Streuereignisse, bei

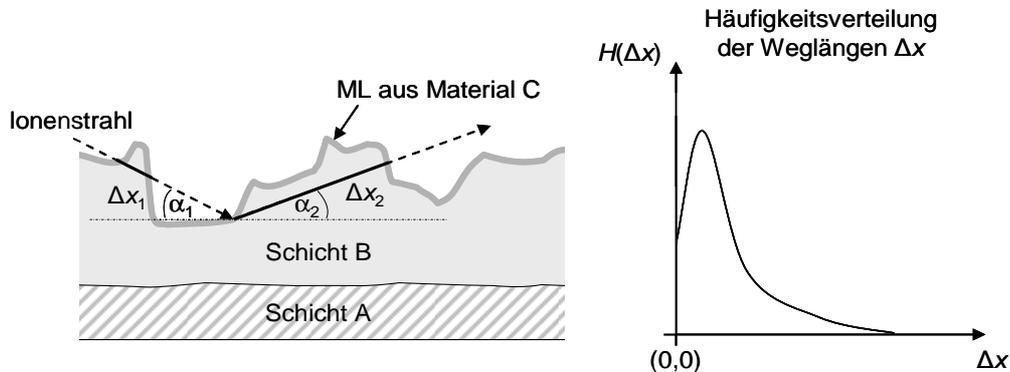


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung des Durchgangs eines Projektils durch eine raue Oberfläche der Schicht B (links). Das Projektil wird an einer Monolage des Material C gestreut. Beim Traversieren wechselwirkt das Projektil mit der Materie entlang der Wegstrecke (durchgezogene Linie). Die Einsortierung aller Häufigkeiten $H(\Delta x)$ über die Weglängen Δx ergibt die Verteilung (rechts).

denen es auf dem gesamten Pfad zu keiner Durchdringung von Materie kam, registriert und im Histogramm bei $\Delta x = 0$ abgespeichert. Zur Erhöhung der Genauigkeit werden sowohl die Zeilen als auch die Spalten der AFM-Matrix betrachtet. Mit anderen Worten, das topologische Bild wird um 90° gedreht und der beschriebene Algorithmus wiederholt. Die Prozesszeit zur vollständigen Abtastung beträgt bei $d \approx 0,1$ nm etwa eine Stunde.

Nach Gleichung (2.4) erhält man durch Multiplikation mit dem spezifischen Energieverlust der Schicht B (Abbildung 5.17) den totalen Energieverlust für die zurückgelegten Wegstrecken des Projektils. Hierbei wird nicht berücksichtigt, dass durch die Kollision des Projektils mit den Targetatomen kinetische Energie verloren geht, die dann zu geänderten spezifischen Energieverlusten führt. Der Einfluss ist jedoch bei der Betrachtung von schweren Stoßpartnern mit kleinem Streuwinkel minimal.

In einem letzten Prozessschritt wird die generierte Häufigkeitsverteilung der Weglängen mit der gaußschen Energieverteilung der Fehlerbeiträge des Gesamtsystems gefaltet. Dazu muss die entsprechende Halbwertsbreite ΔE_{sys} in das Programm eingegeben werden. Das resultierende Spektrum entspricht einer simulierten Energieverteilung von Primärionen mit einer Energieauflösung des Gesamtsystems ΔE_{sys} , die „gewissermaßen“ an den Atomen einer oberflächenbefindlichen Monolage gestreut wurden. Bei Oberflächen mit einer geringen Substratraugigkeit, wie die untersuchten Proben aus Abschnitt 5.1 (ZrO₂ auf SiO₂), ist der Unterschied zur ursprünglichen Gaußverteilung vernachlässigbar klein (hier nicht gezeigt). Im Prinzip berücksichtigt die PEST-Verteilung die in Abschnitt 5.1.5 erwähnten Korrelationseffekte.

Durch die Faltung der extrahierten Energieverteilung aus der Oberflächentopografie mit einer Rechteckfunktion variabler Breite ermöglicht das PEST-Programm zudem die Abschätzung des Rauigkeitseinflusses auf die hoch- und niederenergetische Flanke einer dickeren Schicht. So kann beispielsweise auch die Wirkung der Rauigkeit auf die Hochenergieflanke eines rauen Substrates betrachtet werden.

Die Energieverbreiterung durch Straggling oder andere physikalische Effekte wurden in der gegenwärtigen PEST-Version 1.0 nicht berücksichtigt, da diese in den meisten Fällen bzgl. oberflächennaher Wechselwirkungen vernachlässigbar sind. Bei der Betrachtung von dickeren Schichten muss hinsichtlich der niederenergetischen

Flanke mit einer starken Abweichung gerechnet werden. Abschließend sei noch erwähnt, dass ungünstige Isotopenverteilungen ebenfalls beim Vergleich zwischen experimentellen Daten und PEST-Simulation Abweichungen hervorrufen können.

5.2.4 PEST in Anwendung

Anders als eine simulierte Oberflächenrauigkeit, wie beispielsweise in [YES98] gezeigt, liefert die vorgestellte Methode aus Abschnitt 5.2.3 eine Häufigkeitsverteilung $H(\Delta x)$ durchlaufener Weglängen. Den Ausgangspunkt bildete dabei die tatsächliche¹⁵ Substratrauigkeit. In Abbildung 5.18 ist die resultierende PEST-Verteilung für die in Abbildung 5.16 dargestellte Oberflächentopografie aufgezeigt. Ionen, die an einer derart rauen Oberfläche mit dem gegebenen Ein- und Ausfallswinkel gestreut wurden, zeigen einen signifikanten Unterschied zur unmodifizierten SIMNRA-Simulation. Dieses ist zum Vergleich mit aufgeführt. Die Isotopenverteilung von Zirkonium führt zu einer leichten Verzerrung im Spektrum. Aus diesem Grund wurde in der SIMNRA-Simulation nur das ⁹⁰Zr-Isotop betrachtet, um die direkte Abweichung zu verdeutlichen. Jedes Isotop würde mit unterschiedlichen prozentualen Anteilen und Normierungsenergien dem dargestellten PEST-Verlauf folgen.

In Abbildung 5.18 sind zudem die experimentellen Daten aus Abbildung 5.13 (oben) gegenübergestellt. Auch nach Berücksichtigung der ermittelten Rauigkeit ist eine starke Abweichung zwischen der PEST-Simulation und dem gemessenen Spektrum festzustellen. Es gibt zwar Ereignisse, wo Primärionen bis zu 20 keV und mehr an Energie verloren haben, diese sind aber bedeutend seltener als im Experiment.

Abbildung 5.19 zeigt das Ti-Spektrum der TiN-Schicht. Auf der Oberfläche befindet sich ZrO₂ nach einem ALD-Zyklus. Die Faltung der PEST-Verteilung aus Abbildung 5.18 mit einer Rechteckfunktion hinreichender Breite führt zur grünen Kurve. Die Abweichung – besonders in der unteren Region¹⁶ der hochenergetischen Flanke – zwischen PEST-Simulation und experimentellen Daten ist auf die im PEST-Programm nicht berücksichtigte Isotopenverteilung des Titans zurückzuführen. Die C-Ionen, die an den Isotopen mit einer größeren Masse als das gewichtete Mittel gestreut werden, besitzen eine höhere kinetische Energie. Gleichermaßen bewirken Isotope kleinerer Massen geringere Energien, die wiederum zu einer minimalen Formänderung in der oberen Region der Hochenergieflanke beitragen. Dort ist die Abweichung des PEST-Verlaufs zu den experimentellen Daten sehr gering. Im gezeigten SIMNRA-Spektrum sind alle Isotope berücksichtigt. Die festzustellende Abweichung im oberen Bereich ist auf die Rauigkeit zurückzuführen.

Aus dem Vergleich der beiden Abbildung 5.18 mit 5.19 ist abzuleiten, dass sich der Effekt der Substratrauigkeit an der niederenergetischen Flanke einer dünnen Schicht besser bewerten lässt, als an der Flanke, die die Oberfläche repräsentiert.

¹⁵ Die erhaltenen Funktionspunkte repräsentieren nicht die tatsächliche Probenoberfläche, sondern nur die Faltung der Geometrie der AFM-Spitze mit der Struktur der Oberfläche [WIE94].

¹⁶ Bezogen auf die Ausbeute im Spektrum.

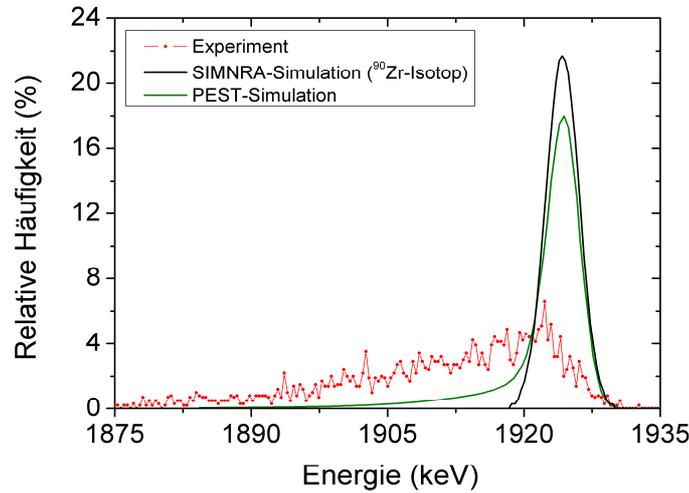


Abbildung 5.18: Relative Häufigkeiten des hoch aufgelösten RBS-Energiespektrums von Zr einer ZrO₂-Schicht nach einem ALD-Zyklus (siehe auch Abbildung 5.13 (oben)). Das Integral jeder einzelnen Kurve ergibt 100%. Die schwarze Linie entspricht einer unmodifizierten SIMNRA-Simulation vom ⁹⁰Zr-Isotop. Die grüne Kurve zeigt das resultierende Zr-Spektrum unter Berücksichtigung der realen Oberflächenrauigkeit der darunter liegenden TiN-Schicht. Für die PEST-Simulation wurde der spezifische Energieverlust vom TiN benötigt, der aus SRIM ermittelt wurde. Dieser beträgt bei einer Dichte 5,22 g/cm³ (aus [LID94]) rund 2,3 keV/nm.

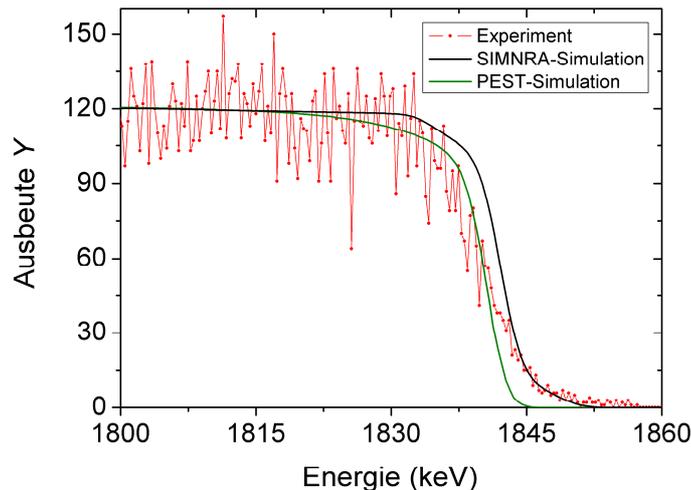


Abbildung 5.19: Hoch aufgelöstes Ti-Spektrum einer TiN-Schicht nach einem ZrO₂-ALD-Zyklus. Detektiert wurden C³⁺-Ionen ($E_0 = 2,02$ MeV; Fluenz $1,3 \cdot 10^{14}$ at/cm²) bei einem B-Feld von 349,5 mT. Das schwarze Spektrum entspricht einer idealen SIMNRA-Simulation. Die PEST-Simulation berücksichtigt die Rauigkeit der TiN-Schicht. Der spezifische Energieverlust für TiN wurde mithilfe von SRIM bestimmt und betrug bei einer Dichte 5,22 g/cm³ (aus [LID94]) rund 2,3 keV/nm. Die Abweichung zwischen experimentellen Daten und PEST-Simulation ist auf die im Programm nicht berücksichtigte Isotopenverteilung zurückzuführen.

5.2.5 Diffusion an Korngrenzen

Anhand der Erkenntnis aus Abschnitt 5.2.4 ist die Substratraugigkeit für das gezeigte Konzentrationsprofil der Abbildung 5.18 nicht die ausschlaggebende Ursache. Demzufolge ist anzunehmen, dass das Zirkonium respektive Zirkoniumoxid teilweise im Titanitrid eingebettet ist.

TiN dient als Barriere-Material für die Aluminium- und Kupfer-Metallisierung in der Halbleiterindustrie. Es gibt viele Berichte über das Verhalten von Metallatomen an TiN-Grenzflächen [LIM00, SHI04]. Untersuchungen dazu zeigten, dass Metallatome aus einer Schicht entlang der Korngrenzen in die TiN-Schicht diffundieren. Dabei sind die Diffusionslänge¹⁷ und -pfade von der Kristallinität abhängig. Über das Diffusionsverhalten an ZrO₂/TiN-Grenzflächen ist in der Literatur nichts zu finden.

Abbildung 5.20 zeigt das Tiefenprofil des abgeschiedenen Zirkoniums im TiN nach einem ALD-Zyklus. Zur Erzeugung des Konzentrationsverlaufs wurde die Analysesoftware NDF (Version 9.2o 2009) benutzt. Dieses Programm ermöglicht die Extraktion von Tiefenprofilen aus den gemessenen Spektren, basierend auf dem Simulated-Annealing-Algorithmus, welcher die Bestimmung des globalen Minimums eines beliebigen Modells erlaubt [BAR97]. Die Systemauflösung und physikalischen Stragglingeffekte sind im gezeigten Tiefenprofil noch enthalten. Die Umrechnung der Tiefenskala in Nanometer der Abbildung 5.20 wurde nach folgender Gleichung getätigt:

$$t_{Mat} = (Nt)_{Mat} \cdot \frac{M_{Mat}}{\rho_{Mat} N_A \eta} . \quad (5.8)$$

M_{Mat} bezeichnet die molare Masse, ρ_{Mat} die Dichte und $(Nt)_{Mat}$ die Flächenbelegungsdichte des betrachteten Materials. Des Weiteren entspricht N_A der Avogadro-Konstante und η die Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome. Die tatsächliche Dichte der TiN-Schicht war nicht bekannt, sie wurde daher aus [LID94] mit 5,22 g/cm³ entnommen.

In Abbildung 5.21 ist neben dem Tiefenprofil vom Zirkonium nach zehn ALD-Zyklen auch der Konzentrationsverlauf des Titans der TiN-Schicht zu sehen. Dieser Darstellung ist zu entnehmen, dass sich nur eine geringe Zr-Menge auf der Oberfläche befindet. Der größere Anteil ist in der TiN-Schicht inkludiert. Gleichermaßen wie die Konzentration des Zirkoniums abnimmt, nimmt die des Titans mit der Tiefe zu.

In der vorliegenden Arbeit wurden die TiN-Schichten mit einer nominellen Dicke von 20 nm mithilfe des CVD-Verfahrens abgeschieden. Das Titanitrid auf dem Siliziumsubstrat wird vermutlich kolumnar¹⁸ wachsen, mit vertikalen Längen, die der Schichtdicke entsprechen kann [WEI09]. Die Breite der Korngrenzen bewegt sich im Rahmen der Gitterkonstante [LI06]. Die Prozesstemperatur bei der Abscheidung von ZrO₂ betrug 275°C. Da die Diffusion ein Resultat der ungeordneten Bewegung der thermisch aktivierten Teilchen ist [SCH83], begünstigt die hohe Prozesstemperatur die Diffusion. Des Weiteren bieten Versetzungen und Korngrenzen diffundierenden Atomen einen geringeren Widerstand als perfekte Kristalle [KIT02]. Im Allgemeinen

¹⁷ Bezeichnet die charakteristische Länge für die Eindringtiefe der diffundierten Teilchen [SCH83]. Diese entspricht t in Abbildung 5.22.

¹⁸ Säulenförmig.

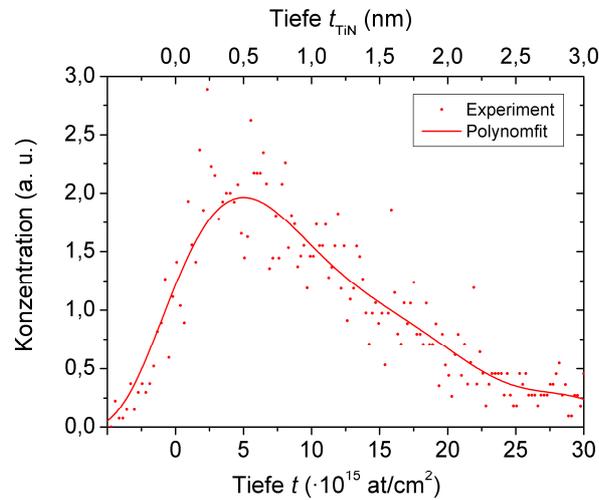


Abbildung 5.20: Tiefenprofil von Zirkonium (1 ALD) in der TiN-Schicht mit Rauigkeit $\sigma_r = 0$. Die Messwerte wurden mit einem Polynom angepasst. Die Energieauflösung des Gesamtsystems und die physikalischen Stragglingeffekte sind im gezeigten Profil noch enthalten.

ist die für den Prozess nötige Aktivierungsenergie im Falle von Korngrenzendiffusion nur halb so groß wie für die Diffusion im Korninneren [LIM00].

Die schematische Darstellung in Abbildung 5.22 veranschaulicht phänomenologisch, dass die Zr-Diffusion an Korngrenzen die Ursache für das in Abbildung 5.20 gezeigte Resultat sein kann. Die schräg einfallenden C-Ionen passieren möglicherweise bestimmte TiN-Bereiche, ehe sie die Zr-Atome der ZrO₂-Schicht treffen, sodass derartige Ereignisse scheinbar aus der Tiefe kommen (linkes Bild). Auf Grund der zufälligen Orientierung der Diffusionspfade auf der Oberfläche sind primäre Stöße mit den Zr-Atomen natürlich ebenfalls möglich (rechtes Bild).

Bei der Umsetzung der Spektren in gemessene Tiefenprofile wurde die Rauigkeit der polykristallinen TiN-Schicht und deren Auswirkung vernachlässigt (siehe Abbildung 5.18). Demnach repräsentiert der Kurvenverlauf aus Abbildung 5.20 nicht das vorliegende Diffusionsprofil. Bei glatter TiN-Schicht, wären direkte Kollisionsergebnisse mit Zr-Atomen an der Oberfläche häufiger zu erwarten. Das gesamte Messspektrum würde sich in Richtung Oberfläche, also zu kleineren Tiefen verschieben. Die vorliegenden Tiefenangaben sind somit etwas überschätzt. Als Ursache dafür sind zum einen der flache Ein- und Ausfallwinkel und zum anderen die Rauigkeit zu nennen. Durch Vergleich von der quantifizierten Rauigkeit und der verbleibenden Abweichung zum Experiment kann auf die Diffusion bzw. Korngrenzendiffusion von Zirkonium in TiN geschlossen werden. Außer zum Diffusionskoeffizienten ist die Diffusionslänge auch proportional der Quadratwurzel der Zeit [SCH83]. Bei Erhöhung der Anzahl von Reaktionszyklen verlängert sich bei gegebener Prozesstemperatur die Prozesszeit, wodurch eine tiefere Eindiffusion der Zirkoniumatome im polykristallinen TiN-Film zu erwarten ist. Bei der Betrachtung der gesamten Probenreihe lässt sich aber feststellen, dass die Diffusionslänge von ca. 3 nm mit Erhöhung der ALD-Zyklen nicht merklich zunimmt, obwohl mit jedem weiteren Reaktionszyklus die Konzentration der Zirkoniumatome im TiN steigt. Selbst nach 20 ALD-Zyklen ist die Löslichkeitsgrenze der Zirkoniumatome im TiN entlang der Korngrenzen noch nicht erreicht, denn dann würde die Aktivierungsenergie Q_b steigen, wodurch der

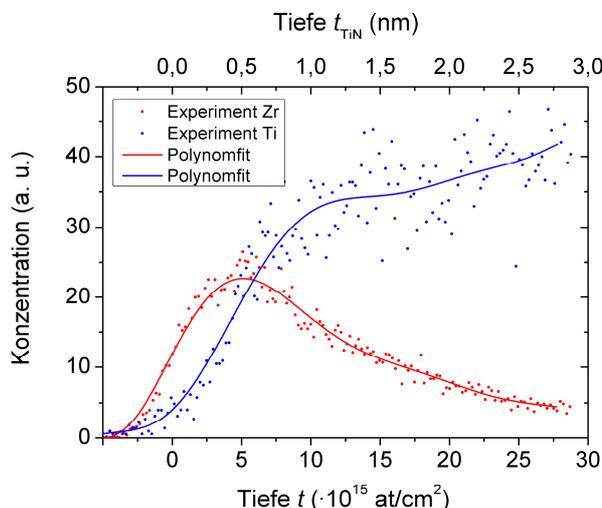


Abbildung 5.21: Tiefenprofil von Zirkonium (10 ALD-Zyklen) und Titan in der TiN-Schicht mit Rauigkeit $\sigma_r = 0$. Das hoch aufgelöste Titanspektrum wurde bei einem B-Feld von 349,5 mT aufgenommen. Die jeweiligen Datenpunkte wurden mit einem Polynom angepasst. Die Energieauflösung des Gesamtsystems und die physikalischen Effekte wie Stragglings sind im dargestellten Tiefenprofil noch enthalten.

Diffusionskoeffizient sinkt ($\propto \exp(-Q_b/T)$ [LIM00]). Die fortlaufende Zunahme der Zr-Konzentration im TiN würde stagnieren. Erst bei einer höheren Proben temperatur T würde die Zr-Diffusion in tiefere Regionen wieder stattfinden. Untersuchungen an dickeren ZrO_2 -Schichten müssten folgen, um eine genaue Aussage treffen zu können.

Die Vermutung der hier behandelten Korngrenzendiffusion wird zudem durch die Tatsache bestärkt, dass die abgeschiedene Zr-Menge auf der TiN-Unterlage zu Beginn bis 1,7 Mal größer ist als bei SiO_2 (siehe Abbildung 5.14). Bestimmte Abscheidungsreaktionen laufen durch die Diffusion entlang der Korngrenzen sehr viel schneller ab, als es von der Diffusion in einem homogenen Material (perfekten Gitter) zu erwarten wäre [KIT02]. Abschließend sei aber noch erwähnt, dass die initial erhöhte Abscheidung zum Teil auch durch die erhöhte Oberflächenrauigkeit zustande kommt, da sich die effektive Fläche beim TiN gegenüber einer planaren Fläche um 16,8% vergrößert hat (Abbildung 5.16 (oben)).

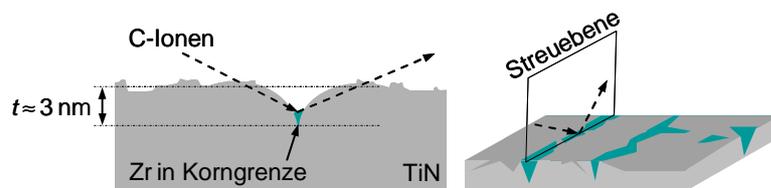


Abbildung 5.22: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung von Korngrenzendiffusion. Das deponierte Zr ordnet sich zu Beginn entlang der Korngrenzen an. Linkes Bild: Streuung der C-Ionen an der Zr-Oberfläche. Derartige Ereignisse kommen im hoch aufgelösten Spektrum scheinbar aus der Tiefe. Rechtes Bild: Stochastisch verteilte Diffusionspfade ermöglichen auch die direkte Streuung an den Oberflächenatomen.

5.3 Zusammenfassung

Im Abschnitt 5.1 wurde anhand des charakteristischen Wachstumsverhaltens gezeigt, dass sich bei der anfänglichen Abscheidung von ZrO_2 auf planarem, natürlich oxidiertem Silizium Inseln ausbilden. Nach hinreichend vielen ALD-Zyklen kommt es zu einer vollständigen Bedeckung von ZrO_2 mit kleiner Schichtdickenvariation. Diese hat Auswirkung auf die niederenergetische Flanke eines HR-RBS-Spektrums. Aufbauend auf dieser Erkenntnis wurde eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, derartige Rauigkeiten auf Basis der SIMNRA-Analysesoftware zu berücksichtigen, um physikalische Fehlinterpretationen auszuschließen. Mithilfe von AFM-Messungen zur Bestimmung der Oberflächentopografie werden die jeweiligen Rauigkeitsbeiträge der zu analysierenden Schichten ermittelt. Dazu wird die Rauigkeit vor der Schichtabscheidung von der aktuell gemessenen Gesamtrauigkeit quadratisch subtrahiert. Aus der erhaltenen Höhenverteilung dieser Schicht lässt sich auf die Schichtdickenvariation schließen, die in SIMNRA eingegeben werden kann. Die Ergebnisse der Simulation lieferten nach Berücksichtigung dieser Rauigkeitsbeiträge für die komplette Probenreihe eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Damit konnte gezeigt werden, dass bis auf eine Zirkon-Monolage als Grenzflächenschicht keine Diffusion von Zirkonium in das darunter liegende Siliziumoxid stattfand.

Im Abschnitt 5.2 zeigten sich bei den HR-RBS-Untersuchungen zum Wachstum von ZrO_2 auf TiN im Spektrum stark abgeflachte niederenergetische Flanken. In Abschnitt 5.1 wurde die Substratrauigkeit wegen ihres geringen Beitrags nicht berücksichtigt. Die Rauigkeitsmessung an der TiN-Schicht ergab indessen nicht zu vernachlässigende Zahlenwerte. Um herauszufinden, inwiefern andere physikalische Prozesse die Ursache für die Spektrform sein können, muss der Einfluss von Oberflächenrauigkeiten der Substrate oder dickeren Schichten auf ein hoch aufgelöstes Spektrum bekannt sein. Aus diesem Grund wurde das Programm PEST 1.0 entwickelt. Auf Basis der „realen“ Oberflächentopografie wurden die Weglängen von ausschließlich an der Oberfläche wechselwirkenden Ionen extrahiert, um mithilfe der Software die Energieverteilung zu ermitteln. Im Weiteren wird auch berücksichtigt, dass Ionen auf dem Weg zum und vom binären Kollisionsereignis mehrfach in die Probe eindringen können und dabei zusätzlich Energie verlieren. Anhand der gewonnenen Erkenntnis aus der PEST-Verteilung wurde festgestellt, dass die Rauigkeit der polykristallinen TiN-Schicht die niederenergetische Flanke eines HR-RBS-Spektrums bei flachem Ein- und Ausfallswinkel zwar stark beeinflusst aber den Verlauf nicht vollständig erklärt. Infolgedessen konnte in der weiteren Abhandlung des Abschnitts auf Diffusion von Zirkonium in Titanitrid geschlossen werden – Korngrenzendiffusion liegt nahe. Nach dem ersten ALD-Zyklus hat sich bereits eine Diffusionslänge von ca. 3 nm eingestellt, die mit Erhöhung der ALD-Zyklen nicht merklich zunimmt. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass jedoch mit Zunahme der Anzahl von Reaktionszyklen die Zr-Konzentration nicht nur an der Oberfläche, sondern auch in der TiN-Schicht deutlich steigt. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Zirkoniumatome insbesondere entlang der Korngrenzen in die darunter liegende Schicht diffundieren.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde mithilfe der Hochauflösenden Rutherford-Streuspektrometrie (HR-RBS) das ALD-Schichtwachstum von ZrO_2 im Anfangsstadium untersucht. Derartige High- k Materialien finden beispielsweise in sogenannten MIM-Strukturen neuartiger DRAM-Speicherzellen Anwendung. In Kooperation mit Qimonda Dresden GmbH & Co. OHG wurden daher am Browne-Buechner-Spektrometer im Ionenstrahlzentrum des Forschungszentrums Dresden-Rossendorf Beiträge zu experimentellen und theoretischen Grundlagen für die hochauflösende Ionenstrahlanalytik mit 2 MeV C-Ionen erarbeitet. Wesentlich waren im Vorfeld die erstmalige Inbetriebnahme und Charakterisierung eines zweidimensionalen positionsempfindlichen Halbleiterdetektors zur Vergrößerung des Raumwinkels im Messaufbau einer HR-RBS. Aus aufgeführten Gründen konnte die zur Verfügung stehende Detektorfläche nur teilweise benutzt werden. Jedoch wurde eine Reduzierung der Fluenz zur Verbesserung der Messergebnisse durch die entwickelte Ansteuerung der Targethalterung zum Abrastern der Probenoberfläche ermöglicht. Zudem konnte durch die Herausarbeitung der experimentellen Bedingungen und der Entwicklung eines Programms zur Unterstützung des Analysten ein Routine-Messablauf gewährleistet werden.

Für die quantitative Ionenstrahlanalyse mit einem Magnetspektrometer zur Charakterisierung von Schichten muss der prozentuale Anteil des detektierten Ladungszustands in Abhängigkeit von der Tiefe bekannt sein. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals systematische Untersuchungen zu Ladungszustandsverteilungen von gestreuten C-Ionen an Übergangsmetallen der vierten Nebengruppe (Hf, Zr und Ti) in dünnen Schichten vorgestellt. Zudem wurde der Einfluss der Ladungszustandsverteilung im Nichtgleichgewicht auf den spezifischen Energieverlust der Primärionen in ultradünnen Schichten untersucht. Auf Grund der Effekte der Einzelkollision auf die Ladungszustandsverteilung und den Energieverlust gestreuter C-Ionen können hoch aufgelöste Spektren verfälschte Tiefenprofile liefern. Aus diesen experimentellen Befunden geht hervor, dass schwere Targetelemente in ultradünnen Schichten zur Analyse mithilfe der HR-RBS besser geeignet sind.

Durch diese gewonnen Erkenntnisse konnte die ALD-Schichtabscheidung im Anfangsstadium von ZrO_2 auf SiO_2 und TiN untersucht werden. Anhand des nachgewiesenen Inselwachstums von ZrO_2 auf SiO_2 wurde die Auswirkung lokaler Schichtdickeninhomogenitäten auf die niederenergetische Flanke des Spektrums diskutiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass es mithilfe gängiger Methoden zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit möglich ist, die Schichtdickenvariation zu berechnen. Durch die Eingabe einer derartigen Rauigkeit in das etablierte SIMNRA-Analyseprogramm konnten gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen Daten und den Simulationen erzielt werden.

Die Resultate der HR-RBS Untersuchungen von ZrO_2 auf TiN ergaben ein völlig anderes hoch aufgelöstes Spektrum als beim ZrO_2 auf natürlich oxidiertem Silizium. Messungen von Oberflächentopografien am TiN nach einem ZrO_2 -ALD-Zyklus zeigten nicht zu vernachlässigende Rauigkeitswerte. Um den Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Form des Spektrums bewerten zu können, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Programm PEST 1.0 entwickelt. Auf Basis der gemessenen Oberflächentopografie wurden die Weglängen von ausschließlich an der Oberfläche wechselwirkenden Ionen extrahiert, um die Energieverteilung zu ermitteln. Ebenfalls mit implementiert wurde, dass Ionen auf dem Weg zum und vom binären Kollisionsereignis mehrfach in die Probe eindringen können und dabei zusätzlich Energie verlieren. Mithilfe dieses Programms konnte – unter Berücksichtigung des Effekts der Oberflächenrauigkeit – die Diffusion von Zr in das polykristalline TiN erstmals nachgewiesen werden. Die Beobachtungen weisen daraufhin, dass ein geringer Anteil des deponierten Zr bereits nach dem ersten ALD-Zyklus bis in eine Tiefe von etwa 3 nm in das TiN diffundiert. Diese Diffusionslänge nimmt auch mit Erhöhung der Reaktionszyklen nicht merklich zu, jedoch steigt die Zr-Konzentration im TiN sichtbar. Möglicherweise diffundieren die Zirkoniumatome entlang der Korngrenzen in die darunter liegende Schicht.

Die wesentlichen Erkenntnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien sind im Folgenden stichpunktartig aufgeführt.

Multi-Positionsempfindlicher Detektor (M-PSD)

- Der vorgestellte kommerziell erhältliche zweidimensionale Halbleiterdetektor zur Abdeckung eines größeren Raumwinkels ist für die HR-RBS prinzipiell geeignet.
- Wegen der großen Grenzschichtkapazität am Rückkontakt des Detektors ist es zur Erzeugung von Spektren mit hoher Auflösung ratsam, die generierten Signale von den Frontkontakten abzunehmen. Dadurch sind bedeutend mehr Komponenten zur Signalverarbeitung notwendig. Zudem führt dies zu einer Verschlechterung der Energie- bzw. Tiefenauflösung gegenüber eindimensionalen Detektoren.

Ladungszustandsverteilung der gestreuten C-Ionen im Nichtgleichgewicht

- Die Experimente zu den Ladungszustandsverteilungen an ultradünnen Schichten mit unterschiedlichen Kollisionspartnern zeigten, dass deren Kernladungen die Ladungszustandsanteile der Projektile stark beeinflussen.
- Je größer die Ordnungszahl des Targetelements in der zur analysierenden ultradünnen Schicht ist, desto deutlicher befindet sich die Ladungszustandsverteilung der gestreuten Ionen im Gleichgewicht. Demnach sind schwere Targetelemente in ultradünnen Schichten zur Untersuchung mithilfe der HR-RBS sehr gut geeignet.
- Leichte Stoßpartner erzeugen indessen Ladungszustandsverteilungen, die vom stationären Zustand stark abweichen – dabei sind sie in Richtung höherer Ladungszustände verschoben.
- Der Effekt der Einzelkollision mit kleinem Stoßparameter kann bei leichten Elementen in ultradünnen Schichten eine nachhaltige Wirkung haben. Ladungszustandsverteilungen im Nichtgleichgewicht aus Transmissionsmessungen können daher für die HR-RBS nur bedingt verwendet werden.

- Mit zunehmender Schichtdicke nähern sich alle Verteilungen der Gleichgewichtsverteilung an.
- Basierend auf den Ergebnissen der Targetelemente Hf, Zr und Ti wurde ein funktionaler Verlauf des verwendeten Ladungszustandsanteils F_3 in Abhängigkeit von der Energiedifferenz im hoch aufgelösten Spektrum gefunden. Im Rahmen der Messwerte ist es damit möglich den Anteil F_3 aus dem Energieverlust abzuschätzen. Weitere Experimente an anderen Stoßpartnern müssten zur Überprüfung des gefundenen Zusammenhangs folgen. Langfristig könnten so zeitaufwendige Messungen zur Ladungszustandsverteilung vermieden werden.

Spezifischer Energieverlust der C-Ionen im Nichtgleichgewicht

- Der spezifische Energieverlust ist von der effektiven Ladung abhängig, die offenkundig nicht aus der Ladungszustandsverteilung extrahiert werden kann.
- Durch die direkte Bestimmung des spezifischen Energieverlusts der Projektile wurde gezeigt, dass Kollisionspartner mit großer Ordnungszahl spezifische Energieverluste generieren, die denen im Gleichgewicht entsprechen. Indessen verursachen Targetelemente mit kleiner Ordnungszahl spezifische Energieverluste, die kleiner sind als im Gleichgewicht.
- Demnach sind schwere Targetelemente in ultradünnen Schichten zur HR-RBS-Analyse erneut besser geeignet als leichte.

Abscheidung von ZrO_2 auf nativem SiO_2

- Die Auswertung des nichtlinearen Wachstumsverhaltens ergab, dass sich anfänglich ZrO_2 -Inseln auf dem planaren SiO_2 ausbilden, die sich nach einer bestimmten Anzahl von ALD-Zyklen vollständig vereinen. Eine kleine Schichtdickeninhomogenität ist die Folge, die Einfluss auf die niederenergetische Flanke der Zirkonium-Spektren hat.
- Anhand von AFM-Messungen zu Oberflächentopografien können derartige Rauigkeiten in die für SIMNRA nützliche Schichtdickenvariationen überführt werden. Damit konnte für die Probenreihe eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Simulationen erreicht werden.
- Bis auf eine $ZrSiO_4$ -Grenzflächenschicht in Form einer Monolage, tritt nachweislich keine Diffusion von Zirkonium in Siliziumoxid auf.

Abscheidung von ZrO_2 auf TiN

- Die Zr-Spektren zeigten stark abgeflachte niederenergetische Flanken.
- Messungen zur Oberflächentopografie der TiN-Schicht mit einer ZrO_2 -Sub-Monolagenbedeckung ergaben nicht zu vernachlässigende Rauigkeitswerte.
- Ein Modell zur Simulation von an rauen Oberflächen gestreuten Teilchen wurde im neuentwickelten Programm PEST 1.0 implementiert. PEST (*Path length Extraction from Surface Topography*) ermöglicht aus der Oberflächentopografie die Bestimmung von Weglängen der Ionen, die auf ihrem Weg mehrmals in das Probenmaterial eindringen und dabei zusätzlich Energie verlieren. Durch Multiplikation mit dem spezifischen Energieverlust des durchlaufenen Materials und Faltung mit der Gauß'schen Energieverteilung

der Fehlerbeiträge des Gesamtsystems folgt eine PEST-Verteilung, die die Effekte der Oberflächenrauigkeit berücksichtigt.

- Die PEST-Verteilung repräsentiert die Streuung von Teilchen an der ersten Monolage. Durch Faltung der extrahierten PEST-Verteilung mit einer Rechteckfunktion beliebiger Breite wird ermöglicht, den Einfluss der Substratrauigkeit auf die hochenergetische Flanke abzuschätzen.
- Erst diese gewonnenen Kenntnisse ermöglichten eine fundierte Diskussion zur Diffusion von Zr in das polykristalline TiN. Bereits nach dem ersten ALD-Zyklus diffundiert ein geringer Anteil bis in eine Tiefe von 3 nm. Mit Erhöhung der Anzahl von ALD-Zyklen nimmt die Diffusionslänge nicht merklich zu, jedoch steigt die Zr-Konzentration im TiN. Die vorläufigen Ergebnisse legen nahe, dass die Zr-Atome entlang der Korngrenzen in das TiN diffundieren.

Ausblick

In Kollaboration mit CANBERRA wurde ein neues Detektordesign entwickelt, welches den größeren Raumwinkel eines zweidimensionalen Halbleiterdetektors mit der besseren Energieauflösung eines eindimensionalen Detektors kombiniert. Drei separate eindimensionale Detektoren befinden sich hierbei parallel ausgerichtet mit einem hinreichenden lateralen Abstand auf einen gemeinsamen Epoxid-Träger. In Zukunft soll der bereits im Forschungszentrum Dresden-Rossendorf befindliche Detektor in den Aufbau der HR-RBS montiert werden.

Aus dem in dieser Arbeit gefundenen Verhalten zu den Ladungszustandsverteilungen im Nichtgleichgewicht ergeben sich neue, interessante und teilweise offene Fragestellungen, die in zukünftigen Experimenten beantwortet werden sollen. Beispielsweise ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht absehbar, wie die Ladungszustandsverteilung von einer Titan-Monolage aussieht, wenn auf dieser schwerere Elemente wie Zirkonium oder Hafnium mit systematisch zunehmender Schichtdicke abgeschieden werden.

Bei den vorgestellten Untersuchungen zum Schichtwachstum galt das Hauptinteresse dem Verständnis der Wirkung der Oberflächenrauigkeit in einem hoch aufgelösten Spektrum. Diese erstmals angewendete Art der Simulationsmethode zur Erfassung der Rauigkeit durch die Weglängenextrahierung tatsächlicher Oberflächentopografien kann auch auf andere Ionenstrahlanalytikmethoden angewendet werden. Dadurch stellt dieses Programm auch außerhalb dieser Arbeit einen wesentlichen Fortschritt dar. Eine Verifizierung und Verbesserung von PEST ist daher ein wichtiges geplantes Hauptziel. Speziell bei ERD-Anwendungen müsste die Eingabe zweier separater spezifischer Energieverluste ermöglicht werden, da zurückgestoßene Teilchen gegenüber den Projektilen kinematikbedingt stark abweichende Werte aufweisen können. Die Faltung der PEST-Verteilung jedes einzelnen Isotops mit deren entsprechenden Anteilen und Energien würde einen direkten Vergleich mit dem experimentellen Spektrum erheblich erleichtern. Zudem wäre eine gute Idee, die Ausgabe der PEST-Funktion in die etablierte und frei erhältliche SIMNRA-Software zu implementieren.

Anhang A

Bestimmung von Δh aus dem Modell des Abschnitts 5.1.4

Abbildung A.1 zeigt die schematische Darstellung des Inselmodells mit der Kegelstumpfgeometrie zu Beginn der Koaleszenz (Phase II). Zur Ermittlung der Höhenverteilung wird der Kegelstumpf mit der Höhe $h_1 = 1$ nm in drei Monolagen gleicher Höhe $\bar{h}_{ZrO_2}^{ML}$ unterteilt. Die einzelnen Höhen berechnen sich nach Gleichung (A.1):

$$h_i = i \cdot \bar{h}_{ZrO_2}^{ML}, \quad i \in \{0,1,2,3\}. \quad (\text{A.1})$$

Die Wahrscheinlichkeit P_i , dass eine bestimmte Höhe h_i vorliegt, lässt aus den Flächenfraktionen ermitteln:

$$P_i(h_i) = \frac{A_i}{A_G}, \quad i \in \{0,1,2,3\}. \quad (\text{A.2})$$

Die Gesamtfläche lautet:

$$A_G = \sum_{i=0}^3 A_i. \quad (\text{A.3})$$

Der Oberflächenanteil A_0 des Quadrates mit den Kantenlängen d_1 , welcher nicht von der Insel bedeckt wird, berechnet sich nach:

$$A_0 = d_1^2 - \pi r_1^2. \quad (\text{A.4})$$

Der Flächeninhalt der Kreisflächen der jeweiligen Monolagen ergibt sich aus:

$$A_i = \pi r_i^2, \quad i \in \{1,2,3\}. \quad (\text{A.5})$$

Dabei bezeichnet r_i die Radien der aufeinanderliegenden Kreise.

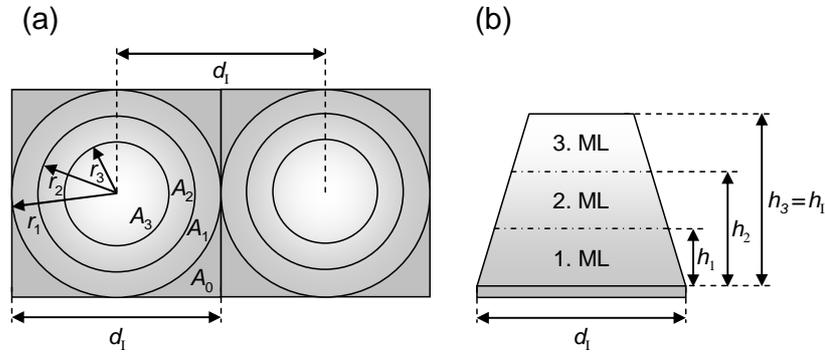


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des Inselmodells zu Beginn der Phase II. Die Koaleszenz der separaten Inseln hat begonnen. (a) Charakterisiert die Draufsicht und (b) die Seitenansicht.

Aus den Wahrscheinlichkeiten $P_i(h_i)$ kann mit folgender Formel der Erwartungswert $\langle h \rangle$ der Höhenverteilung berechnet werden:

$$\langle h \rangle = \sum_{i=0}^3 P_i \cdot h_i . \quad (\text{A.6})$$

Die Standardabweichung aus einer Häufigkeitsverteilung lässt sich bestimmen aus:

$$\sigma_{Mat} = \sqrt{\sum_{i=0}^3 (h_i - \langle h \rangle)^2 \cdot P_i} . \quad (\text{A.7})$$

Nach Einsetzen des Mittelwerts $\langle h \rangle = 0,536$ nm in Gleichung (A.7) mit den übrigen Parametern aus Tabelle A.1 ergibt sich die Standardabweichung zu $\sigma_{ZrO_2} = 0,31$ nm. In Abbildung A.2 ist die asymmetrische Höhenverteilung dargestellt.

Zur Ermittlung der Höhenverteilung wurde sich bei dieser Methode auf eine ideale Insel der Form aus Abbildung A.1 bezogen. Es liegt nahe, dass die tatsächlichen Abmessungen der ZrO_2 -Inseln auf der Probenoberfläche variieren. Zudem besagt der Zentrale Grenzwertsatz, dass die Summe von stochastisch unabhängigen Zufallsvariablen annähernd normalverteilt ist. Aus diesen Gründen wird zur Ab-

Tabelle A.1: Gegenüberstellung aller errechneten Werte zur Bestimmung der Standardabweichung. Die Radien haben die Werte $r_1 = 0,33$ nm; $r_2 = 0,265$ nm und $r_3 = 0,2$ nm (Abschnitt 5.1.4).

	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$
Inselhöhe h_i (in nm)	0	0,33	0,66	1,0
Fläche A_i (in nm ²)	0,094	0,342	0,221	0,126
Wahrscheinlichkeit P_i	0,120	0,437	0,321	0,180

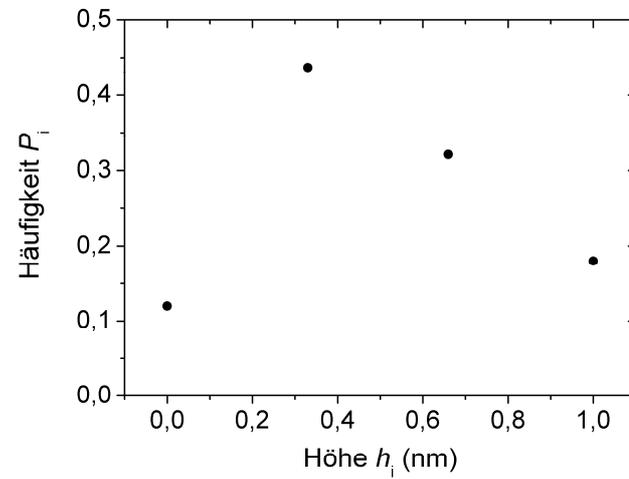


Abbildung A.2: Höhenverteilung ermittelt aus dem einfachen Inselmodell des Abschnitts 5.1.4.

schätzung der Halbwertsbreite (FWHM) der Höhenverteilung Δh von einer Gaußverteilung ausgegangen. Folglich ergibt sich für $\Delta h = \sigma_{ZrO_2} \cdot 2,35$ der Wert 0,73 nm.

Literaturverzeichnis

- [ALA03] M. A. ALAM und M. L. GREEN, J. Appl. Phys. 94 (2003) 3403.
- [AND77] H. H. ANDERSEN und J. F. ZIEGLER, *Hydrogen – Stopping Powers and Ranges in All Elements*, vol. 3 of *The Stopping and Ranges of Ions in Matter*, Pergamon Press, New York, 1977.
- [AND80] H. H. ANDERSEN, F. BESENBACHER, P. LOFTAGER und W. MÖLLER, Phys. Rev. A21 (1980) 1891.
- [ARA89] D. E. ARAFAH, J. D. MEYER und H. SHARABATI, Phys. Rev. A 39 (1989) 3836.
- [AZE00] G. M. DE AZEVEDO, P. L. GRANDE und G. SCHIWETZ, Nucl. Instr. and Meth. B 164 – 165 (2000) 203.
- [BAI52] K. T. BAINBRIDGE, in *Experimental Nuclear Physics*, Part V, John Wiley and Sons, New York, 1952.
- [BAR97] N. P. BARRADAS, C. JEYNES und R. P. WEBB, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 291.
- [BER98] M. BERHEIDE, W. H. SCHULTE, H.-W. BECKER, L. BORUCKI, M. BUSCHMANN, N. PIEL und C. ROLFS, Phys. Rev. B 58 (1998) 11105.
- [BES80] F. BESENBACHER, J. U. ANDERSEN und E. BONDERUP, Nucl. Instr. and Meth. 168 (1980) 1.
- [BET72] H. D. BETZ, Rev. Mod. Phys. 44 (1972) 465.
- [BLA98] A. BLAZEVIC, *Hochauflösende Schichtanalytik mit hochenergetischen schweren Ionen*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1998.
- [BLA06] A. BLAZEVIC, H. G. BOHLEN, W. VON OERTZEN, V. V. BALASHOV und A. V. STYSIN, Nucl. Instr. and Meth. B 245 (2006) 41.
- [BLO33] F. BLOCH, Ann. Phys. 16 (1933) 285.
- [BOE97] D. O. BOERMA, W. M. ARNOLDBIK, N. M. KABACHNIK und V. A. KHODYREV, Nucl. Instr. and Meth. B 122 (1997) 181.

-
- [BOH13] N. BOHR, *Phil. Mag.* 25 (1913) 10.
- [BOH41] N. BOHR, *Phys. Rev.* 59 (1941) 270.
- [BOH48] N. BOHR, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 18, Nr. 8 (1948).
- [BON71] E. BONDERUP und P. HVELPLUND, *Phys. Rev. A* 4 (1971) 562.
- [BOZ90] M. BOZOIAN, K. M. HUBBARD und M. NASTASI, *Nucl. Instr. and Meth. B* 51 (1990) 311.
- [BOZ91] M. BOZOIAN, *Nucl. Instr. and Meth. B* 58 (1991) 127.
- [BÖT09] R. BÖTTGER und M. VIELUF, *Programm zur Extrahierung von Weglängen aus der Oberflächentopografie*, Version 1.0, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, 2009.
- [BRA82] W. BRANDT und M. KITAGAWA, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 5631.
- [BRO56] C. P. BROWNE und W. W. BUECHNER, *Rev. Sci. Instr.* 27 (1956) 899.
- [BUR60] R. L. BURMAN und A. I. YAVIN, *Nucl. Instr. and Meth.* 7 (1960) 101.
- [CAR98] H. D. CARSTANJEN, *Nucl. Instr. and Meth. B* 136-138 (1998) 1183.
- [CHE07] W. CHEN, Q.-Q. SUN, M. XU, S.-J. DING, D. W. ZHANG und L.-K. WANG, *J. Phys. Chem. C* (2007) 6499.
- [CHU76] W. K. CHU, *Phys. Rev. A* 13 (1976) 2057.
- [CHU78] W. K. CHU, J. W. MAYER und M. A. NICOLET, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, 1978.
- [DOL98] G. DOLLINGER, M. BOULOUEDNINE, A. BERGMAIER, *Nucl. Instr. and Meth. B* 136 (1998) 574.
- [FAN65] U. FANO und W. LICHTEN, *Phys. Rev. Lett.* 14 (1965) 627.
- [FER40] E. FERMI, *Phys. Rev.* 57 (1940) 485.
- [FER47] E. FERMI und E. TELLER, *Phys. Rev.* 72 (1947) 399.
- [GRA98] P. L. GRANDE und G. SCHIWETZ, *Phys. Rev. A* 58 (1998) 3796.
- [GRA99] D. GRAMBOLE und F. HERMANN, Private Kommunikation 1999.
- [HAN08] D. HANF und M. VIELUF, *Programm zum zeitgetriggerten Abrastern einer Probe zur Minimierung des ioninduzierten Strahlschadens*, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, 2008.

-
- [HAN09] D. HANF und M. VIELUF, *Programm zum fluenzgetriggerten Abrastern einer Probe zur Minimierung des ioninduzierten Strahlschadens*, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, 2009.
- [HAU02] D. M. HAUSMANN, E. KIM, J. BECKER und R. G. GORDON, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4350.
- [HAU03] D. M. HAUSMANN und R. G. GORDON, *Journal of Crystal Growth* 249 (2003) 251.
- [JAC75] J. D. JACKSON, *Classical Electrodynamics*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [JAM97] S. JAMECSNY und H. D. CARSTANJEN, *Nucl. Instr. and Meth. B* 125 (1997) 128.
- [KIM08] J. H. KIM, V. A. IGNATOVA, J. HEITMANN und L. OBERBECK, *J. Appl. Phys. D* 41 (2008) 1.
- [KIM92] K. KIMURA, H. OHTSUKA und M. MANNAMI, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 125.
- [KIT02] C. KITTEL, *Einführung in die Festkörperphysik*, 13. Auflage, Oldenbourg Verlag, München, Wien, 2003.
- [KLE02] C. KLEIN, R. GRÖTZSCHEL, M. MÄDER und W. MÖLLER, *Nucl. Instr. and Meth. B* 190 (2002) 122.
- [KLE03] C. KLEIN, *Hochauflösende Rutherford-Streuspektrometrie mit schweren Ionen*, Dissertation, Technische Universität, Dresden, 2003.
- [KNA73] E. W. KNAPP, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, 6 (1973) 2516.
- [KNO00] G. F. KNOLL, *Radiation Detection and Measurement*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New Jersey, 2000.
- [KRES1] S. KREUSSLER, C. VARELAS und W. BRANDT, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 82.
- [KUK97] K. KUKLI, J. AARIK, A. AIDLA, H. SIMON, M. RITALA und M. LESKELÄ, *Appl. Surf. Sci.* 112 (236) 1997.
- [KUK02] K. KUKLI, M. RITALA, J. AARIK, T. UUSTARE und M. LESKELÄ, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 1833.
- [LAE79] E. LAEGSGAARD, *Nucl. Instr. and Meth.* 162 (1979) 93.
- [LAU63] K. H. LAUTERJUNG, J. POKER, B. SCHIMMER und R. STÄUDNER, *Nucl. Instr. and Meth.* 22 (1963) 117.

-
- [LEC79] J. L'ECUYER, J. A. DAVIES und N. MATSUNAMI, Nucl. Instr. and Meth. 160 (1979) 337.
- [LEO94] W. R. LEO, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer Verlag, 2. Auflage, Berlin Heidelberg New York, 1994.
- [LI06] S. LI, C. W. SUN und H. S. PARK, Thin Solid Films 504 (2006) 108.
- [LID94] D. R. LIDE, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74. Auflage, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1994.
- [LIM00] K. Y. LIM, Y. S. LEE, Y. D. CHUNG, I. W. LYO, C. N. WHANG, J. Y. WON und H. J. KANG, Appl. Phys. A 70 (2000) 431.
- [LIN53] J. LINDHARD, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 27, Nr. 15 (1953).
- [LIN54] J. LINDHARD, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 28, Nr. 8 (1954).
- [LIN61] J. LINDHARD und M. SCHARFF, Phys. Rev. 124 (1961) 128.
- [LIN63] J. LINDHARD, M. SCHARFF und H. E. SCHIOTT, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33, Nr. 14 (1963).
- [LIN03a] Y.-S. LIN, R. PUTHENKOVILAKAM, J. P. CHANG, C. BOULDIN, I. LEVIN, N. V. NGUYEN, J. EHRSTEIN, Y. SUN, P. PIANETTA, T. CONARD, W. VANDERVORST, V. VENTURO und S. SELBREDE, J. Appl. Phys. 93 (2003) 5945.
- [LIN03b] S. LINDNER, *ERDA-Untersuchungen atomarer Diffusionsprozesse in Chalkopyrit-Dünnschichtszellen*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2003.
- [MAY99] M. MAYER, SIMNRA Version 6.04, Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, J. L. Duggan and I.L. Morgan (eds.), American Institute of Physics Conference Proceedings 475, S. 541 (1999).
- [NIK68] V. S. NIKOLAEV und I. S. DMITRIEV, Phys. Lett. 28 A (1968) 277.
- [NOR60] L. C. NORTHCLIFFE, Phys. Rev. 120 (1960) 1744.
- [NOR63] L. C. NORTHCLIFFE, Ann. Rev. Sci 13 (1963) 67.
- [OGA93] H. OGAWA, I. KATAYAMA, I. SUGAI, Y. HARUYAMA, M. SAITO, K. YOSHIDA, M. TOSAKI und H. IKEGAMI, Nucl. Instr. and Meth. B 82 (1993) 80.
- [OWE68] R. B. OWEN und M. L. AWCOCK, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-15 3 (1968) 290.

-
- [PAR00] H. S. PARK, J. S. MIN, J. W. LIM und S. W. KANG, Appl. Surf. Sci. 158 (2000) 81.
- [PAU01] H. PAUL und A. SCHINNER, Nucl. Instr. and Meth. B 179 (2001) 299.
- [PAU06] H. PAUL, Nucl. Instr. and Meth. B 247 (2006) 166.
- [PUU04a] R. L. PUURUNEN und W. VANDERVORST, J. Appl. Phys. 96 (2004) 7686.
- [PUU04b] R. L. PUURUNEN, W. VANDERVORST, W. F. A. BESLING, O. RICHARD, H. BENDER, T. CONARD, C. ZHAO, A. DELABIE, M. CAYMAX, S. DE GRENDT, M. HEYNS, M. M. VIITANEN, M. DE RIDDER, H. H. BRONGERSMA, Y. TAMMINGA, T. DAO, T. DE WIN, M. VERHEIJEN, M. KAISER und M. TUOMINEN, J. Appl. Phys. 96 (2004) 4878.
- [PUU05] R. L. PUURUNEN, J. Appl. Phys. 97 (2005).
- [ROS77a] B. ROSNER und W. GUR, Phys. Rev. A 15 (1977) 70.
- [ROS77b] B. ROSNER und W. BRANDT, Phys. Lett. A 61 (1977) 97.
- [ROS86] G. G. ROSS und B. TERREAULT, Nucl. Instr. and Meth. B 15 (1986) 146.
- [SAJ00] T. SAJAVAARA, K. ARSTILA, A. LAAKSO und J. KEINONEN, Nucl. Instr. and Meth. B 161-163 (2000) 235.
- [SAL87] F. SALVAT, J. D. MARTINEZ, R. MAYOL und J. PARELLADA, Phys. Rev. A 36 (1987) 467.
- [SAT02] A. SATTI, J. SCHUHMACHER, C. M. WHELAN, W. VANDERVORST, S. H. BRONGERSMA, G. P. BEYER, K. MAEX, A. VANTOMME, M. M. VIITANEN, H. H. BRONGERSMA und W. F. A. BESLING, J. Appl. Phys. 92 (2002) 7641.
- [SCH83] K. SCHADE, *Halbleitertechnologie*, Band 2, 1. Auflage, VEB Verlag Technik, Berlin, 1983.
- [SCH99] G. SCHIWETZ und P. L. GRANDE, Nucl. Instr. and Meth. B153 (1999) 1.
- [SCH01] W. H. SCHULTE, B. W. BUSCH, E. GARFUNKEL, T. GUSTAFSSON, G. SCHIWETZ und P. L. GRANDE, Nucl. Instr. and Meth. B 183 (2001) 16.
- [SHI82] K. SHIMA, T. ISHIHARA und T. MIKUMO, Nucl. Instr. and Meth. 200 (1982) 605.
- [SHI83] K. SHIMA, T. ISHIHARA, T. MOMOI, T. MIYOSHI, K. NUMATA und T. MIKUMO, Phys. Lett. 98A (1982) 106.
- [SHI86] K. SHIMA und T. MIKUMO, Atomic Data and Nucl. Data Tables 34 (1986) 357.

-
- [SHI92] K. SHIMA, N. KUNO, M. YAMANOUCHI und H. TAWARA, *Atomic Data Nucl. Data Tables* 51 (1992) 173.
- [SHI04] Y. H. SHIN und Y. SHIMOGAKI, *Science and Technology of Advanced Materials* 5 (2004) 399.
- [SIG81] P. SIGMUND und A. GRAS-MARTI, *Nucl. Instr. and Meth.* 182/183 (1981) 25.
- [SIG91] P. SIGMUND in *Interaction of Charged Particles with Solids and Surfaces*, herausgegeben von A. Gras-Marti *et al.*, Plenum Press, New York, 1991, S. 73.
- [SIG92] P. SIGMUND, *Nucl. Instr. and Meth. B* 69 (1992) 113.
- [SOF89] C. J. SOFIELD, L. B. BRIDWELL, C. D. MOAK, P. D. MILLER, D. C. GREGORY, C. M. JONES, G. D. ALTON, P. L. PEPMILLER und J. M. HALL, *Phys. Rev. A* 40 (1989) 59.
- [SPI05] H. SPIELER, *Semiconductor Detector Systems*, 1. Auflage, Oxford University Press, New York, 2005.
- [TES95] J. R. TESMER und M. NASTASI, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Material Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1995.
- [TYR01] H. TYRROFF und W. NEUMANN, *Wissenschaftlich-Technische Berichte, FZR-308*, Forschungszentrum Rossendorf, Januar 2001.
- [VAV57] P. V. VAVILOV, *Sov. Phys. JETP* 5 (1957) 749.
- [VIE09] M. VIELUF, *Programm (Excel) zur Unterstützung des Analysten beim Messablauf*, Version 1.0, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, 2009.
- [WAN99] D. WANG, Y. GUO, K. LIANG und K. TAO, *Science in China* 42 A (1999) 80.
- [WAR68] S. I. WARSHAW, *Nucl. Instr. and Meth.* 72 (1968) 5.
- [WEI09] W. WEINREICH, Private Kommunikation 2009.
- [WIE94] R. WIESENDANGER, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [WIL01] G. D. WILK, R. M. WALLACE und J. M. ANTHONY, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5243.
- [WIT73] A. B. WITTKOWER und H. D. BETZ, *Atomic Data* 5 (1973) 113.

-
- [YAN91] Q. YANG, D. J. O'CONNOR und Z. WANG, Nucl. Instr. and Meth. B 61 (1991) 146.
- [YES98] I. YESIL, W. ASSMANN, K. HUBER und K. LÖBNER, Nucl. Instr. and Meth. B 136-138 (1998) 623.
- [ZIE77] J. F. ZIEGLER, Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 544.
- [ZIE85] J. F. ZIEGLER, J. P. BIRSACK und U. LITTMARK, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985.
- [ZIE88] J. F. ZIEGLER und J. M. MANOYAN, Nucl. Instr. and Meth. B 35 (1988) 215.

Danksagung

Die Erstellung der vorliegenden Dissertation wäre ohne die Beiträge und Unterstützung entsprechender Personen nicht möglich gewesen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Möller, Ralf Schütten und Dr. Steffen Teichert für die Überlassung des interessanten und anspruchsvollen Themas, für die übernommene Betreuung der Promotion sowie der Bereitstellung des angenehmen Umfelds im Forschungszentrum Dresden-Rossendorf und bei Qimonda Dresden. Des Weiteren danke ich Prof. Möller für die oft kurzfristigen Termine zur Besprechung und Diskussion von Ergebnissen. Für die finanzielle Beihilfe danke ich Qimonda Dresden. In diesem Zusammenhang danke ich Prof. Möller für den Einsatz und dem Engagement zur Weiterfinanzierung meines Promotionsstudiums in der Endphase.

Für die ausgezeichnete Unterstützung und lehrreichen Gesprächen bei der Wiederinbetriebnahme des Browne-Buechner-Spektrometers danke ich Dr. Christian Neelmeijer und Dr. Rainer Grötzschel.

Weiter gilt ein herzlicher Dank Dr. Christian Neelmeijer und Dr. Frans Munnik für die stete Betreuung der Arbeit, den herausfordernden und forcierenden Diskussionen und der unzähligen Bereitschaft zu längeren Sitzungen bei der Lösungsfindung komplizierter Fragestellungen. Ferner danke ich beiden für das eifrige und eminent kurzfristige Korrekturlesen, was zur Qualität dieser Arbeit beitrug. Das zum Teil entstandene freundschaftliche Verhältnis möchte ich nicht mehr missen. Eine bleibende Erinnerung ist auch die Wanderung von Dresden nach Altenberg – eine „Tortur“, wo das Ziel der Weg war.

Insbesondere gebührt mein Dank meinem Kollegen und Freund Marcel Kosmata für die zahlreichen Gespräche und dem regen Erfahrungsaustausch zur hochauflösenden Streuspektrometrie, die die Arbeit nachhaltig förderten.

Daniel Hanf danke ich für die wertvollen Hilfen und Tipps in allen Fragen der Elektronik und für seinen steten Einsatz bei der Programmentwicklung zur Abrasterung der Probenoberfläche – ohne diesen Beitrag würden Strukturen strukturlos erscheinen. Zudem danke ich ihm für die Unterstützung bei der Konzipierung unkonventioneller „Überwachungsmethoden“ zur Ionenstrahlage und für das Korrekturlesen einzelner Kapitel.

Für die Möglichkeit zur Nutzung des Rasterkraftmikroskops und der hilfreichen Unterstützung danke ich der hiesigen Arbeitsgruppe von Dr. Steffan Facsko. Ihm danke ich zudem für die motivierenden und fruchtbaren Gespräche und der prägnanten Beantwortung unzähliger – auch zwischenmenschlicher – Fragen.

Selbstverständlich möchte ich mich auch bei Roman Böttger herzlich bedanken, ohne ihn wäre die Diskussion über die Rauigkeitsbeiträge nur halb so gut. Zudem realisierte er durch die clevere und schnelle Programmierung meine Illusion von PEST – den eleganten Zugang zur Abschätzung der Auswirkung „teuflischer“ Substratoberflächen auf die hoch auflösenden Streuspektren.

Dr. Bernd Schmidt danke ich für die Nutzung des Reinraums zur Montage des ortsauflösenden Detektors, für das gezeigte Interesse zum Fortschritt meiner Arbeit und den vielen hilfreichen Antworten unterschiedlichster Fragen.

Nachhaltig beigetragen haben alle Mitarbeiter der Abteilung Beschleunigertechnik. Ihnen möchte ich für die Unterstützung bei der Strahlführung und der Bereitstellung flinker Ionen danken, die schließlich den Inhalt dieser Arbeit prägten.

Dr. Posselt danke ich für seine „offene Bürotür“ zur Beantwortung diverser theoretischer Fragen. Herrn Richard Wilhelm für die schnelle und effektive Einarbeitung in das Programm Solidworks.

Für das äußerst angenehme Arbeitsklima möchte ich allen Mitarbeiter der Abteilung Ionenstrahlanalytik danken. Vor allem für die vielen konstruktiven Gespräche, der äußerst effektiven Zusammenarbeit und den vielen lustigen Momenten bei Kaffee und leckerem Kuchen. Es war eine schöne und interessante Zeit. Ein ganz besonderer Dank gilt an dieser Stelle Dr. Silke Merchel für die ergiebigen Ratschläge und Tipps und den zahlreichen motivierenden Gesprächen.

Mein besonderer Dank gilt der ganzen PFA-Abteilung von Qimonda für die spannenden Einblicke in die industrielle Forschung und der äußerst erfolgreichen wissenschaftlichen Kooperation. In diesem Sinne danke ich Dr. Heiko Hortenbach für den effektiven Einblick in die Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie. Dr. Steffen Teichert für die guten Ideen und Vorschläge, die mir dabei halfen Herausforderungen aus anderen Blickwinkeln zu betrachten.

Aus dem Zentrum für Nanoelektronische Technologien (Fraunhofer CNT) in Dresden danke ich Wenke Weinreich für die schnelle Beantwortung unzähliger Fragen und Johannes Müller für die interessante Einführung in das Verfahren der Atomlagenabscheidung. Zudem danke ich ihm und dem Rest des Teams für die Präparation der analysierten Proben.

Ein großer herzlicher Dank gilt meiner ganzen Familie für ihre uneingeschränkte Rücksichtnahme und seelische und moralische Unterstützung – insbesondere dafür, dass sie den Glauben an mich nicht verloren haben, zu Zeiten, als ich es tat.

Obwohl hier zuletzt genannt, gilt mein ganz besonderer Dank meiner Freundin und Lebenspartnerin Silvana Hanske. Trotz einer Vielzahl zu langer Strahlzeiten und andauernden Auswertungen wurde ich stets mit einem süßen Lächeln begrüßt, als ich zur Wohnungstür hineinkam. Ihre stets positive Einstellung dieser Arbeit gegenüber half mir in vielfältiger Weise den langen – nicht leichten Weg zu bestreiten. Auch für ihren Einsatz zum Korrekturlesen in höchster Zeitnot bin ich ihr unendlich dankbar.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Ich erkläre, nicht bereits früher oder gleichzeitig bei anderen Hochschulen oder an dieser Universität ein Promotionsverfahren beantragt zu haben. Ich erkläre, obige Angaben wahrheitsgemäß gemacht zu haben und erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 20. März 2000 an.

Die Dissertation wurde im Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des Forschungszentrums Dresden-Rossendorf unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Wolfhard Möller in Kooperation mit Qimonda Dresden GmbH & Co. OHG angefertigt.

Dresden, 28.01.2010

Maik Vieluf