

# **Temperaturverhalten und Strukturbestimmung dünner Metalloxidschichten auf Siliziumoberflächen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
der Fakultät Physik

Technische Universität Dortmund

vorgelegt von

Frank Schönbohm

17. Dezember 2013







# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Physikalische Konzepte</b>	<b>5</b>
1.1 Der Photoeffekt . . . . .	5
1.2 Die Photoelektronenspektroskopie . . . . .	6
1.2.1 Mittlere freie Weglänge und Wirkungsquerschnitt . . . . .	8
1.2.2 Polarwinkelabhängige Austrittstiefe der Elektronen . . . . .	10
1.2.3 Auger-Elektronen und Röntgenfluoreszenz . . . . .	11
1.2.4 Chemische Verschiebung und Spin-Bahn Aufspaltung . . . . .	14
1.2.5 Linienform der XPS-Signale . . . . .	16
1.2.6 Der Shirley-Untergrund . . . . .	17
1.3 Die Photoelektronenbeugung (XPD) . . . . .	18
1.3.1 Messung von Photoelektronenbeugungsmustern . . . . .	21
1.3.2 Das MSPHD-Paket zur Simulation von XPD-Mustern . . . . .	22
<b>2 Experimenteller Aufbau</b>	<b>25</b>
2.1 Die Ultrahochvakuum-Kammer . . . . .	25
2.2 Probenhalter und Manipulator . . . . .	26
2.3 Analysator und Detektor . . . . .	27
2.4 LEED-System und Pyrometer . . . . .	28
2.5 Der Elektronenstrahlverdampfer . . . . .	29
2.6 Das Synchrotron DELTA und Beamline 11 . . . . .	30
<b>3 Auswertung von Photoelektronenbeugungsmustern</b>	<b>33</b>
3.1 Datenbearbeitung der gemessenen XPD-Muster . . . . .	33
3.2 Vergleich zwischen zwei XPD-Mustern . . . . .	36
3.3 Der genetische Algorithmus zur R-Faktor Minimierung . . . . .	37
<b>4 Die untersuchten Probensysteme</b>	<b>41</b>
4.1 Physikalische Eigenschaften von Hafnium- und Zirkoniumdioxid . . . . .	41

4.2	Die C49-Struktur . . . . .	42
4.3	Das Probensubstrat aus Silizium . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen</b>	<b>45</b>
5.1	Präparation der Siliziumsubstrate . . . . .	45
5.2	Aufdampfen der Metalloxidschichten . . . . .	47
5.3	Untersuchung von ZrO <sub>2</sub> auf Si(100) . . . . .	49
5.3.1	Die Probenpräparation . . . . .	49
5.3.2	Temperaturverhalten der ZrO <sub>2</sub> Schicht . . . . .	50
5.3.3	SEM Messungen nach dem Heizen . . . . .	54
5.3.4	Strukturbestimmung der ZrSi <sub>2</sub> Inseln auf Si(100) mittels XPD . . .	55
5.3.5	Diskussion der Ergebnisse von ZrO <sub>2</sub> auf Si(100) . . . . .	62
5.4	Untersuchung von HfO <sub>2</sub> auf Si(110) . . . . .	63
5.4.1	Die Probenpräparation . . . . .	63
5.4.2	Temperaturverhalten der HfO <sub>2</sub> Schicht . . . . .	64
5.4.3	SEM Messungen nach dem Heizen . . . . .	68
5.4.4	Strukturbestimmung der HfSi <sub>2</sub> Inseln auf Si(110) mittels XPD . . .	69
5.4.5	Diskussion der Ergebnisse von HfO <sub>2</sub> auf Si(110) . . . . .	77
5.5	Untersuchung einer Mixschicht aus Hafnium- und Zirkoniumdioxid auf Si(100) . . . . .	78
5.5.1	Die Probenpräparation . . . . .	78
5.5.2	Untersuchung der ungeheizten HfO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> Mixschicht . . . . .	80
5.5.3	Temperaturverhalten der HfO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> Mixschicht . . . . .	84
5.5.4	Diskussion der Ergebnisse der HfO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> Mixschicht auf Si(100) . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>99</b>
<b>8</b>	<b>Danksagung</b>	<b>103</b>

# Einleitung

Auf Silizium basierende integrierte Schaltkreise finden heutzutage in vielen Bereichen der Technik Anwendung. Die am häufigsten verwendete Struktur in den integrierten Schaltkreisen sind die MOSFETs (engl.: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor). Die Leistungssteigerung der integrierten Schaltkreise von einer Halbleitergeneration in die nächste wird durch eine ständige Verkleinerung der einzelnen MOSFETs erzielt. Bereits im Jahre 1975 beobachtete G.E. Moore, dass sich die Anzahl von Schaltkreisen pro Fläche bei den geringsten Produktionskosten etwa alle 18 Monate verdoppelt [1]. Diese Beobachtung fasste er in dem sogenannten Mooreschen Gesetz zusammen, das mit geringen Änderungen bis heute Gültigkeit besitzt [1]. Es war jedoch vorhersehbar, dass die exponentielle Verkleinerung der Bauelemente irgendwann an physikalische Grenzen stoßen würde.

G.E. Moore (2005): „It can't continue forever. The nature of exponentials is that you push them out and eventually disaster happens.“ [2]

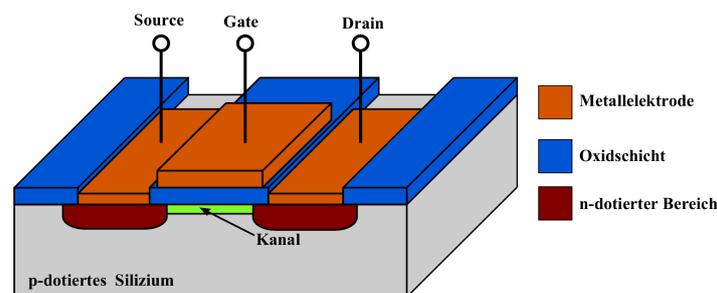


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines MOSFETs.

Als eine kritische Größe hat sich die Dicke des Gatedielektrikums von MOSFETs herausgestellt, welches nachfolgend erläutert werden soll. In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau eines MOSFETs dargestellt.

Durch Anlegen einer Spannung an die Gateelektrode kann der Strom, der durch den Kanal von der Sourceelektrode zur Drainelektrode fließt, reguliert werden (engl.: Source: Quelle, Drain: Abfluss, Gate: Tor). Zwischen der Gateelektrode und dem Kanal befindet

sich das Gatedielektrikum aus Siliziumdioxid. Dieses dient als Isolator und verhindert, dass Elektronen von der Gateelektrode in das Siliziumsubstrat fließen können. Das Gatedielektrikum und der Kanal bilden einen Plattenkondensator, dessen Kapazität  $C$  mit

$$C \propto \frac{\epsilon_r A}{d}$$

beschrieben werden kann [3]. Bei  $\epsilon_r$  handelt es sich um die Dielektrizitätszahl und bei  $d$  um die Dicke des Gatedielektrikums. Die Größe  $A$  beschreibt die Fläche des Gates. Wird bei der Miniaturisierung der integrierten Schaltkreise die Fläche  $A$  der Gateelektrode verringert, muss auch der Abstand  $d$  verringert werden. Andernfalls verringert sich die Kapazität über das Gatedielektrikum und die Schaltzeiten des Transistors steigen [3]. Ab einer Schichtdicke  $d$  von unter  $20 \text{ \AA}$  geht die isolierende Eigenschaft des Siliziumdioxids verloren, weil Elektronen aufgrund des Tunneleffekts das Gatedielektrikum passieren können [4]. Die Effizienz des Bauelements wird durch die ungewollten Leckströme deutlich verringert. Bereits bei einer Schichtdicke von  $d_G \approx 15 \text{ \AA}$  können die Leckströme Werte von  $I_T \approx 100 \text{ A/cm}^2$  und mehr erreichen [5]. Daher ist die Verkleinerung der Bauelemente nicht mehr sinnvoll, wenn die Dicke des Gatedielektrikums unter  $\approx 20 \text{ \AA}$  reduziert werden muss. Die unerwünschten Tunnelströme könnten verringert werden, wenn das bislang als Isolator verwendete Siliziumdioxid durch ein Material mit einer höheren Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  ersetzt wird. Eine höhere Dielektrizitätskonstante erlaubt ein dickeres Gatedielektrikum bei gleicher Gatekapazität, wodurch die Leckströme verringert werden können. Zu den Materialien, die als Ersatz für das Siliziumdioxid geeignet sind, zählen unter anderen die Oxide von Tantal, Titan, Hafnium und Zirkonium [6, 7, 8, 9]. Hafnium- und Zirkoniumdioxid besitzen eine Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon_{Hf,Zr} \approx 25$  im Gegensatz zum Silizium, dessen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{Si} = 3,9$  beträgt. Bei den gängigen Produktionsprozessen von MOSFETs spielt die thermische Stabilität des Gatedielektrikums eine wichtige Rolle. Für die Aktivierung von Dotierstoffen ist ein Heizschritt der Wafer auf ungefähr  $1050^\circ\text{C}$  erforderlich [10]. Das Gatedielektrikum aus Siliziumdioxid übersteht diese Temperaturbehandlung unbeschadet. Die Oxide von Hafnium und Zirkonium bilden bei diesen Temperaturen leitende Silizide mit dem Substrat, wodurch ihre isolierenden Eigenschaften verloren gehen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Temperaturen bei denen sich der Übergang vollzieht genauer zu bestimmen. Des Weiteren soll die Struktur der Silizide, die sich bei höheren Temperaturen auf der Oberfläche bilden, untersucht werden. Hierfür sollen mittels Elektronenstrahlverdampfung dünne Hafnium- und Zirkoniumdioxid-Schichten auf Siliziumsubstraten erzeugt werden. Anschließend soll die Temperaturstabilität der präparierten Schichten untersucht

werden. Für die Untersuchungen der Proben werden hauptsächlich die Methoden der Photoelektronenspektroskopie und Photoelektronenbeugung angewendet. Am Dortmunder ISAS (engl.: Institute for Analytical Sciences) werden ergänzend Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der Oberflächen erstellt.

Die Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert. Im ersten Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der verwendeten Messmethoden dargestellt. Die Untersuchung der Proben erfolgt mittels Photoelektronenspektroskopie und Photoelektronenbeugung. Diese Messmethoden sowie die Auswertungen der Messdaten werden in den jeweiligen Unterkapiteln beschrieben.

Das zweite Kapitel beschreibt den für die Messung verwendeten Versuchsaufbau. Die Untersuchungen werden in einer Ultrahochvakuum-Kammer durchgeführt, in der alle für die Probenpräparation und Messungen benötigten Geräte vorhanden sind. Die verwendeten Messgeräte, Röntgenlichtquellen sowie die Systeme für die Präparation dünner Metalloxid-Schichten auf Silizium werden dargestellt.

Im dritten Kapitel wird die rechnergestützte Auswertung von Photoelektronenbeugungsmustern näher beschrieben. Die Datenverarbeitung der Messdaten sowie die indirekte Methode zur Gewinnung von Strukturdaten aus den Messungen wird erläutert.

Im vierten Kapitel wird das Probensystem dargestellt. Die physikalischen Eigenschaften von Hafnium- und Zirkoniumdioxid sowie das Probensubstrat aus Silizium und die verwendeten Oberflächenorientierungen werden beschrieben.

Die Probenpräparation und die Auswertung der Messergebnisse der verschiedenen Proben sind in Kapitel fünf zusammengefasst. Hier werden die Temperaturverhalten der verschiedenen Metalloxid-Schichten, die Ergebnisse der Photoelektronenbeugungs-Messungen und die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen präsentiert. Die unterschiedlichen Probensysteme sind eine dünne Schicht Zirkoniumdioxid auf Si(100), eine dünne Schicht Hafniumdioxid auf Si(110) und eine dünne Mixschicht aus Hafnium- und Zirkoniumdioxid auf Si(100).

Die Ergebnisse sind in Kapitel sechs zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf weitere Messungen und Fragestellungen für zukünftige Arbeiten gegeben.



# 1 Physikalische Konzepte

## 1.1 Der Photoeffekt

Die Grundlage der Photoelektronenspektroskopie ist ein von Heinrich Hertz im Jahre 1887 entdeckter Effekt [11]. Bei Experimenten mit elektrischen Funkenstrecken beobachtete er eine Zunahme der Funkenlänge, wenn die Elektroden mit dem Licht eines anderen Funken bestrahlt wurden. Im Jahr darauf wurde der Effekt von Wilhelm Hallwachs genauer untersucht [12]. Bei seinen Experimenten stellte Hallwachs fest, dass sich negativ geladene Elektroden durch die Bestrahlung mit ultravioletten Licht entladen lassen. Diese Beobachtung konnte zur damaligen Zeit nicht erklärt werden, da davon ausgegangen wurde, dass es sich bei Licht um Wellen handelt. Auch die für die Erklärung benötigten Elektronen waren zu dieser Zeit unbekannt und wurden erst im Jahre 1897 durch Joseph J. Thomson entdeckt [13]. Der von Hallwachs beobachtete Effekt konnte schließlich im Jahre 1905 durch Albert Einstein theoretisch beschrieben werden, wofür er im Jahre 1921 den Nobelpreis für Physik erhielt [14]. Nach Einstein handelt es sich bei Licht um Energiequanten mit der Energie  $E = h\nu$ . Die Größe  $h$  bezeichnet dabei das von Planck beschriebene

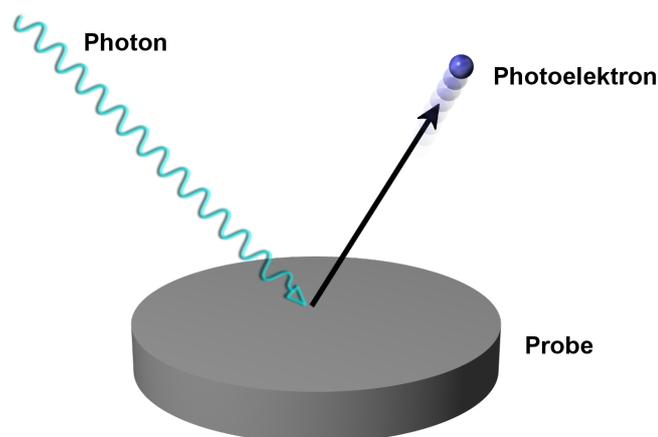


Abbildung 1.1: Trifft ein Photon mit ausreichender Energie auf eine Probenoberfläche, so kann ein Elektron aus dem Festkörper emittiert werden.

Wirkungsquantum und bei  $\nu$  handelt es sich um die Frequenz des eingestrahnten Lichtes. Nach Einstein geben die Energiequanten, für die später der Begriff Photonen geprägt wurde, ihre Energie an die Elektronen im Festkörper ab. Die zugeführte Energie ermöglicht es den Elektronen, die Austrittsarbeit aus dem Festkörper zu leisten. In Abbildung 1.1 ist der Photoeffekt skizziert, bei der ein Photon mit der Energie  $E = h\nu$  auf die Probe trifft und ein Photoelektron herauslöst. Wenn die übertragene Energie größer als die Austrittsarbeit  $W$  ist, wird die überschüssige Energie in kinetische Energie  $E_{kin}$  des Elektrons umgewandelt und es gilt

$$E_{kin} = h\nu - W. \quad (1.1)$$

Heutzutage wird die Bindungsenergie der Elektronen auf das Fermi-niveau bezogen. Die von Einstein eingeführte Austrittsarbeit  $W$  setzt sich demnach aus der Bindungsenergie  $E_B$  der Elektronen und der Austrittsarbeit aus dem Festkörper  $\Phi_0$  zusammen. Für die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen gilt somit die Gleichung

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_0. \quad (1.2)$$

Der Photoeffekt bietet also die Möglichkeit, durch eine Messung der kinetischen Energie der Elektronen auf ihre Bindungsenergie im Festkörper zu schließen. Durch die Verwendung moderner Messgeräte für die Bestimmung der Elektronenenergie sowie genau charakterisierter Röntgenlichtquellen ist es möglich, die Bindungsenergien bis auf wenige Millielektronenvolt genau zu bestimmen.

## 1.2 Die Photoelektronenspektroskopie

Der Photoeffekt bietet die Grundlage für die Photoelektronenspektroskopie, bei der die Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie gemessen wird. In Abbildung 1.2 ist das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie schematisch dargestellt. Teil (a) der Abbildung zeigt schematisch die elektronische Struktur der Festkörperoberfläche. Die Elektronen befinden sich entweder in stark gebundenen Rumpfniveaus oder in dem relativ schwach gebundenen Valenzband. Durch die Bestrahlung der Probe mit Photonen hinreichender Energie überwinden die Elektronen die Bindungsenergie und können die Probe verlassen. Die überschüssige Energie erhalten sie nach Gleichung 1.2 in Form von kinetischer Energie. In Teil (b) von Abbildung 1.2 ist die gemessene Intensität der Photoelektronen gegen ihre jeweilige kinetische Energie in einem Spektrum aufgetragen. Bei der Photoelektronenspektroskopie ist monochromatisches Licht zwingend notwendig. Andernfalls wird ein Bindungsniveau der Elektronen in der Probe auf mehrere kinetische

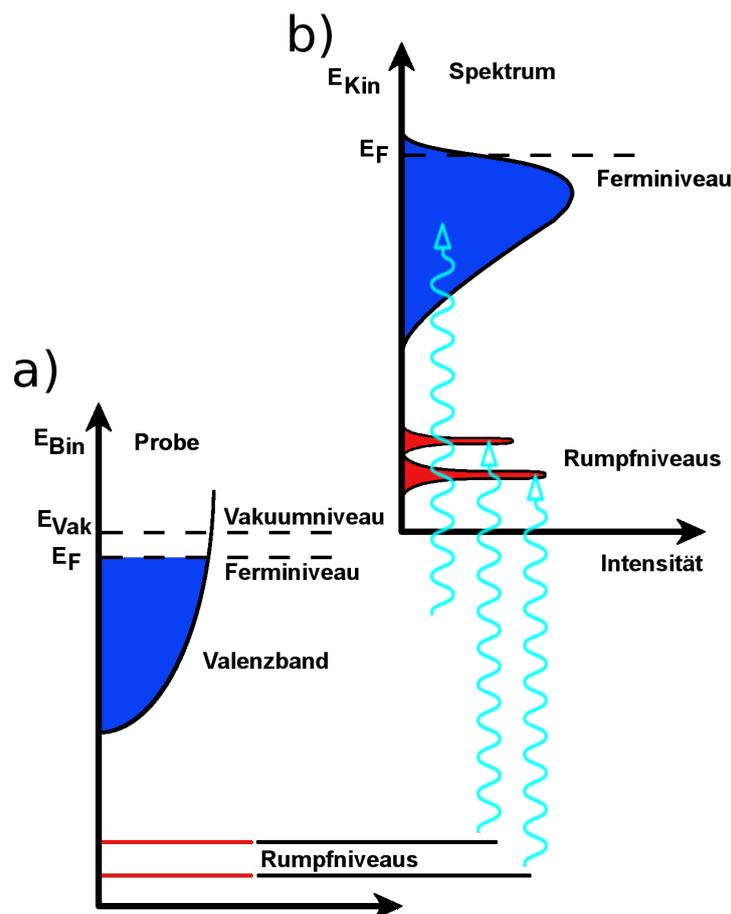


Abbildung 1.2: Schematik der Photoelektronenspektroskopie. Im Teil (a) der Abbildung ist die elektronische Struktur der Probe dargestellt. Bei Teil (b) handelt es sich um das Energiespektrum der Elektronen, nachdem sie durch Zuführen der Energie  $E = h\nu$  aus dem Festkörper herausgelöst wurden.

Energien im Spektrum abgebildet und eine eindeutige Zuweisung der Bindungsenergien ist nicht möglich.

Abhängig von der Energie des verwendeten Lichts wird die Photoelektronenspektroskopie in zwei Bereiche unterteilt. Liegt die anregende Energie im Bereich von etwa 5 eV bis 50 eV, so handelt es sich um UPS (engl.: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Diese Energien werden hauptsächlich dafür verwendet, die Elektronen in den schwach gebundenen Valenzbändern des Festkörpers zu untersuchen. Photonenenergien von ungefähr 100 eV bis 5 keV werden als XPS (engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy) bezeichnet. Mit diesen Energien lassen sich neben den Valenzbändern auch die stärker gebundenen, kernnahen Energieniveaus untersuchen. Die Grenzen der Energiebereiche für UPS und XPS sind historisch entstanden und spiegeln die Verfügbarkeit von geeigneten Lichtquellen in den entsprechenden Energiebereichen wieder. So werden beispielsweise für UPS Gasentladungs-

lampen und für XPS Röntgenröhren verwendet. Bei diesen Lichtquellen sind die emittierten Photonenenergien abhängig von dem gewählten Gas bzw. dem Anodenmaterial und somit durch die Bauart fest vorgegeben. Durch den verstärkten Einsatz von Synchrotronen als Lichtquelle, bei denen die Photonenenergie variabel ist, wird die energetische Grenze zwischen UPS und XPS jedoch zunehmend aufgeweicht.

### 1.2.1 Mittlere freie Weglänge und Wirkungsquerschnitt

Das Röntgenlicht dringt, abhängig von seiner Energie, bis zu einer Tiefe von einigen Mikrometern in die Probe ein [18, 19]. Dennoch handelt es sich bei der Photoelektronenspektroskopie um eine oberflächensensitive Untersuchungsmethode, da die ausgelösten Elektronen selbst nur kurze Strecken im Festkörper zurücklegen können. Auf ihrem Weg zur Probenoberfläche verlieren die Elektronen Energie, z.B. auf Grund von inelastischen Stößen mit den Gitteratomen des Festkörpers oder durch Anregung von Plasmonen. Da nicht bekannt ist, wie groß der Energieverlust bei den einzelnen Stößen ist, sind die inelastisch gestreuten Elektronen für die hier verwendeten Methoden unbrauchbar. Die Tiefe, aus der die Elektronen die Oberfläche noch erreichen können, hängt von der mittleren

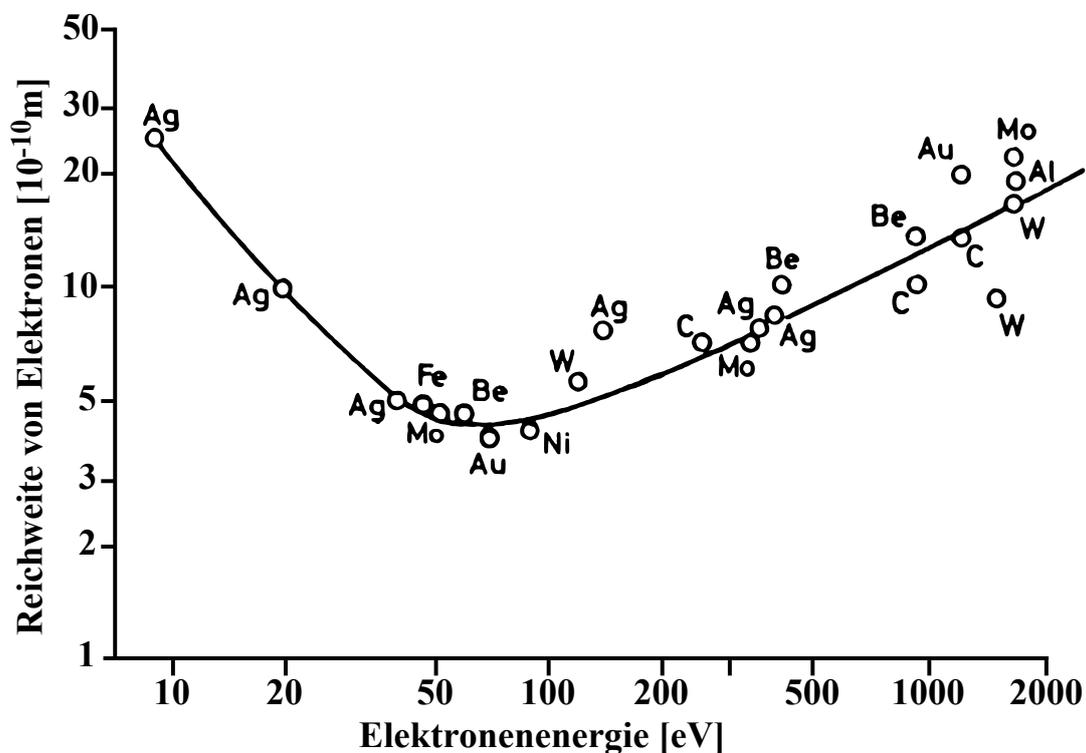


Abbildung 1.3: „Universalkurve“ der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper  $\lambda$  in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie [15, 16, 17].

freien Weglänge der Elektronen  $\lambda$  ab. Diese gibt die Weglänge im Festkörper an, nach der die Anzahl der nicht gestreuten Elektronen auf den Anteil  $I = I_0 \cdot e^{-\frac{d}{\lambda}}$  gesunken ist. Die Elektronenintensität  $I$  der aus einer Schicht in der Tiefe  $d$  emittierten ungestreuten Elektronen berechnet sich somit zu

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{d}{\lambda}}, \quad (1.3)$$

wobei  $I_0$  die ursprüngliche Intensität der Elektronen ist. Die mittlere freie Weglänge hängt hauptsächlich von der kinetischen Energie der Elektronen ab, ist jedoch weitgehend unabhängig vom Material, in dem sich die Elektronen fortbewegen. Der Graph der mittleren freien Weglänge für verschiedene Elemente in Abbildung 1.3 weist ein Minimum bei etwa  $E_{kin} \approx 60$  eV auf. Bei diesen Energien beträgt die mittlere freie Weglänge etwa  $4 \text{ \AA}$  bis  $5 \text{ \AA}$ . Da es sich bei der mittleren freien Weglänge um eine praktisch materialunabhängige Größe handelt, wird die in Abbildung 1.3 dargestellte Kurve auch als „Universalkurve“ der mittleren freien Weglänge bezeichnet [15, 16]. Eine ungefähre Abschätzung für die mittlere freie Weglänge in einem anorganischen Material lässt sich mit der empirisch gefundenen Gleichung

$$\lambda = \frac{2170}{E_{kin}^2} + 0,72\sqrt{aE_{kin}} \quad (1.4)$$

ermitteln [15]. Die Gleichung 1.4 gibt die mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit von der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Photoelektronen sowie der Dicke einer Monolage  $a$  des untersuchten Materials an. Aus der geringen mittleren freien Weglänge von etwa ein bis fünf Atomlagen über einen weiten Energiebereich der Elektronen resultiert eine geringe Austrittstiefe. Damit handelt es sich bei der Photoelektronenspektroskopie um eine oberflächensensitive Messmethode.

Einen weiteren Einfluss auf die Intensität der emittierten Elektronen hat der Wirkungsquerschnitt der Photoemission, der die Wahrscheinlichkeit für die Photoemission angibt [20]. Der Wirkungsquerschnitt ist keine feste Größe, sondern hängt von dem untersuchten Element, dem untersuchten Niveau sowie von der Energie der eingestrahelten Photonen ab. In Abbildung 1.4 sind die Wirkungsquerschnitte für die in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten Elemente dargestellt. Wie in Abbildung 1.4 zu sehen ist, besitzen die untersuchten Niveaus ihre größten Wirkungsquerschnitte für Photonenenergien im Bereich von  $h\nu \approx 150$  eV bis  $h\nu \approx 400$  eV. Für höhere Photonenenergien nimmt der Wirkungsquerschnitt stark ab, was bei der Messung zu einer geringen Intensität der Photoelektronen führt. Die in dieser Arbeit gemessenen Spektren wurden meist mit Photonenenergien von  $h\nu = 180$  eV und  $h\nu = 320$  eV gemessen, um eine möglichst hohe Intensität sowie eine hohe Oberflächensensitivität zu erzielen.

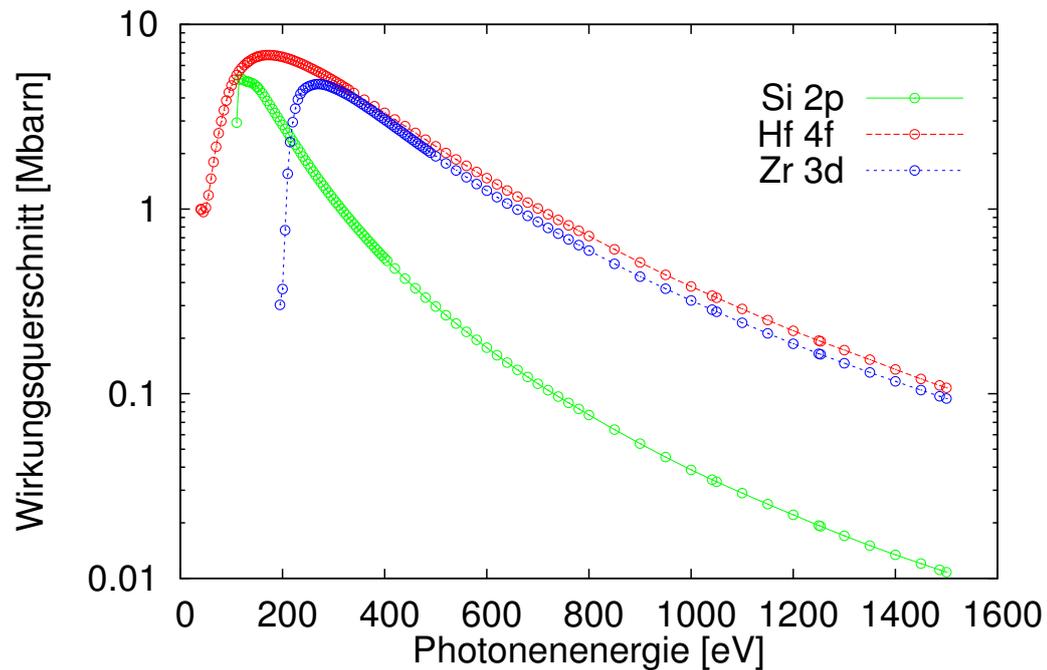


Abbildung 1.4: Wirkungsquerschnitte verschiedener XPS Signale in Abhängigkeit von der anregenden Photonenenergie [20].

### 1.2.2 Polarwinkelabhängige Austrittstiefe der Elektronen

Die Oberflächensensitivität der Photoelektronenspektroskopie zeigt neben der Abhängigkeit von der Photonenenergie eine Abhängigkeit vom Detektionswinkel  $\Theta$  zwischen Detektor und der Probennormalen. In Abbildung 1.5 ist dargestellt, wie sich die Variation des Detektionswinkels auf die effektive Probentiefe auswirkt. Teil (a) der Abbildung zeigt eine Siliziumprobe mit einer Bedeckung durch Siliziumdioxid und das Spektrum des Si 2p Signals für einen Detektionswinkel von  $\Theta = 0^\circ$ . In diesem Fall entspricht die mittlere Austrittstiefe der Elektronen der effektiven Probentiefe. Da bei einer vergleichsweise dünnen Adsorbatschicht an der Oberfläche auch viele Elektronen aus dem Substrat die Probe verlassen können, ist in diesem Fall die Intensität des Siliziumsubstrats deutlich höher als die der dünnen Oxidschicht an der Oberfläche. Bei einem Detektionswinkel von  $\Theta = 60^\circ$ , wie im Teil (b) der Abbildung dargestellt, ist bei gleicher mittlerer Austrittstiefe der Elektronen die effektive Probentiefe deutlich geringer. Der Anteil der Elektronen aus dem Adsorbatfilm ist erheblich größer, wohingegen sich der Anteil der Elektronen aus dem Substrat verringert. Im Spektrum wird dadurch die relative Intensität aus der Oberflächenoxidschicht im Vergleich zur Intensität aus dem Substrat deutlich erhöht. Eine

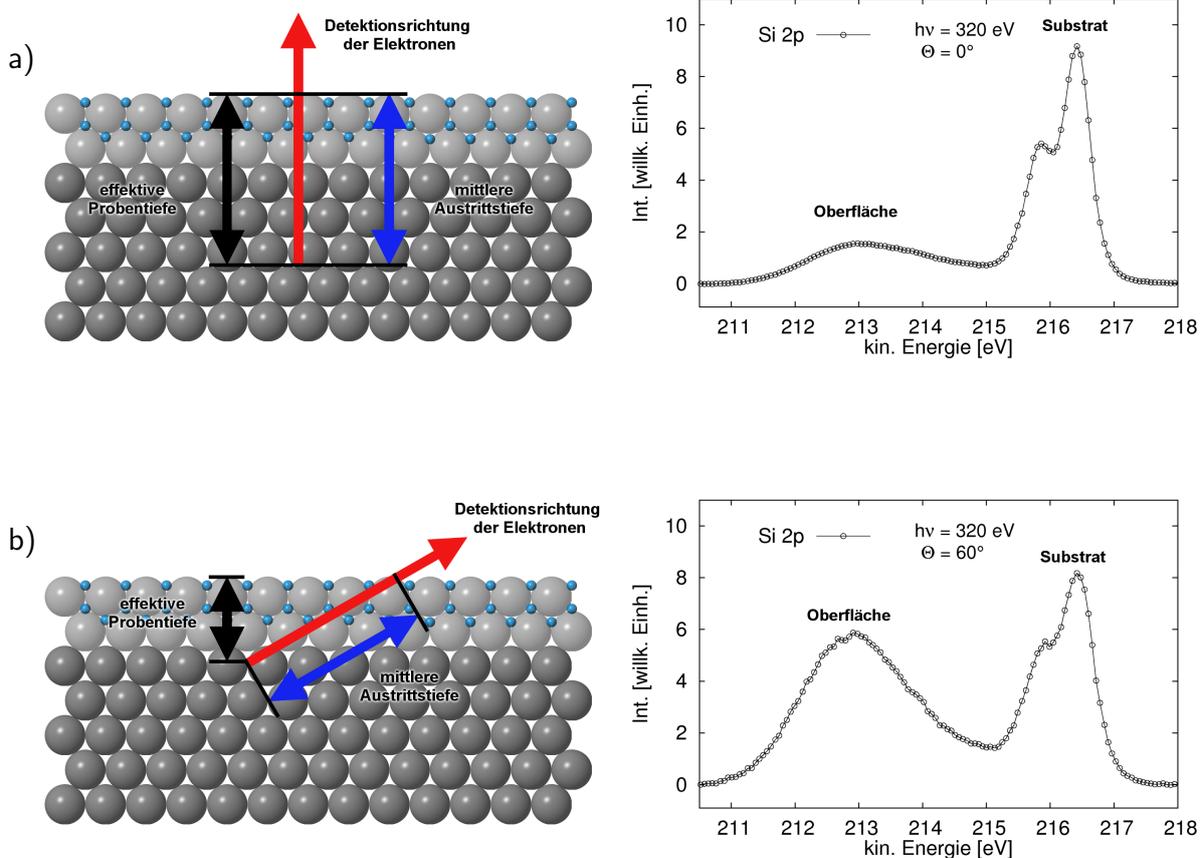


Abbildung 1.5: Abhängigkeit der effektiven Probentiefe vom Winkel zwischen dem Detektor und der Probennormalen [21, 22].

Anwendung dieses Effektes ist zum Beispiel die Überprüfung der Probenoberfläche auf Verunreinigungen, da hier eine erhöhte Oberflächensensitivität benötigt wird, sowie die Bestimmung der Schichtdicke einer Adsorbatschicht an der Oberfläche.

### 1.2.3 Auger-Elektronen und Röntgenfluoreszenz

Durch das Herauslösen der Photoelektronen aus den Atomen entstehen unbesetzte Zustände. Diese Löcher werden mit Elektronen aus energetisch höher gelegenen Schalen wieder aufgefüllt, wobei die Energie  $E_{relax} = E_i - E_f$  frei wird. Dabei ist  $E_i$  die Bindungsenergie des schwächer gebundenen Elektrons und  $E_f$  die Bindungsenergie des unbesetzten Zustandes, der wieder befüllt wird. In Abbildung 1.6 (a) ist der Photoeffekt schematisch dargestellt, durch den die unbesetzten Zustände in der Elektronenhülle erzeugt werden. Teil (b) und (c) der Abbildung zeigen die möglichen Relaxationsmechanismen, durch die die unbesetz-

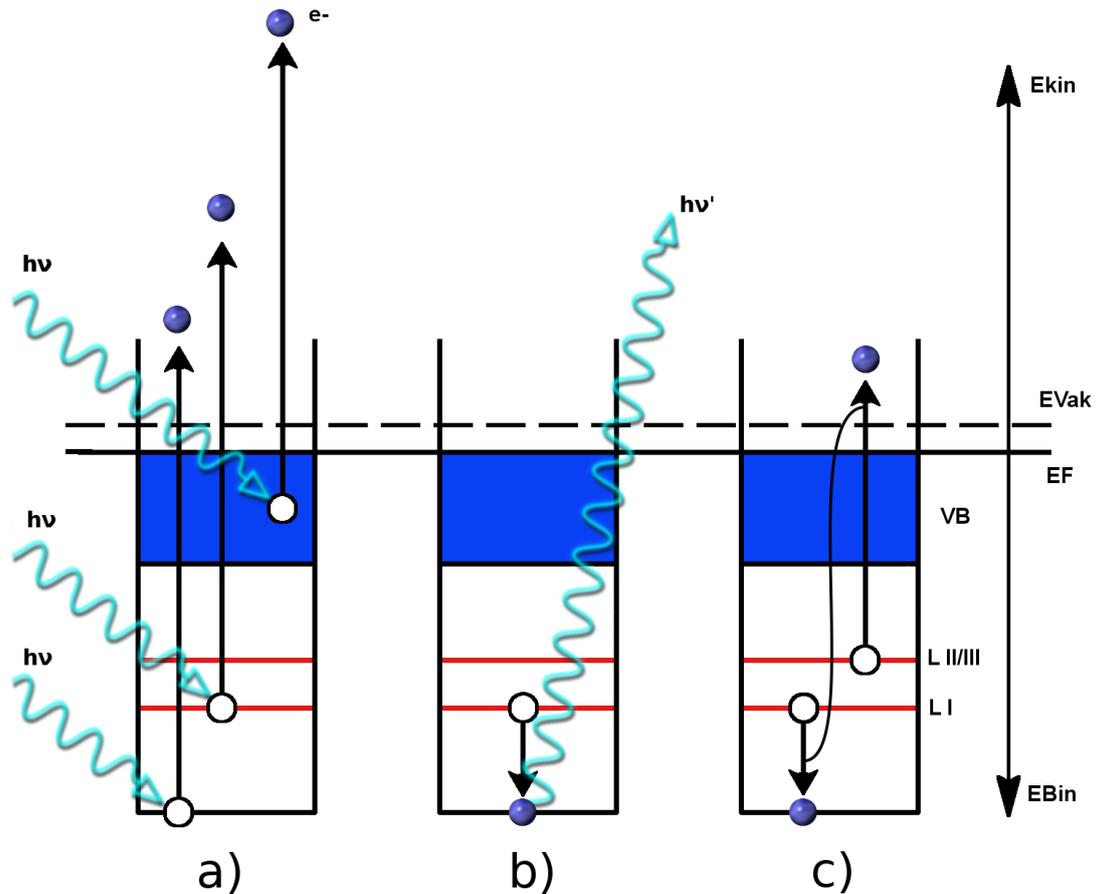


Abbildung 1.6: Schematische Übersicht der Photoelektronenspektroskopie. Nach dem (a) Photoeffekt und dem Herauslösen der Elektronen werden die entstandenen Fehlstellen wieder befüllt, wobei entweder ein (b) Photon oder ein (c) Auger-Elektron emittiert wird.

ten Zustände wieder mit Elektronen befüllt werden. In Teil (b) der Abbildung 1.6 ist die Röntgenfluoreszenz dargestellt, bei der die frei werdende Energie als Röntgenquant emittiert wird. Bei der Emission von Auger-Elektronen, wie sie in Abbildung 1.6 (c) skizziert ist, wird ein Elektron aus einer schwächer gebundenen Schale herausgelöst. Die Energie der auf diese Art emittierten Elektronen ist unabhängig von der eingestrahlichten Photonenenergie und hängt nur von den beteiligten Energieniveaus ab. Der Effekt wurde im Jahr 1922 von Liese Meitner und ein Jahr später unabhängig davon von Pierre Auger entdeckt [23, 24]. Die Effekte treten gleichzeitig bei der Wiederbefüllung der Löcher auf. Ob die Röntgenfluoreszenz oder die Emission von Auger-Elektronen überwiegt, hängt von der Ordnungszahl des untersuchten Materials und der beteiligten Energieniveaus ab. Für die Wiederbefüllung der K-Schale bei Elementen mit Ordnungszahlen unter  $Z \approx 30$  ist der Auger-Effekt dominierend, während für Ordnungszahlen über  $Z \approx 60$  praktisch nur

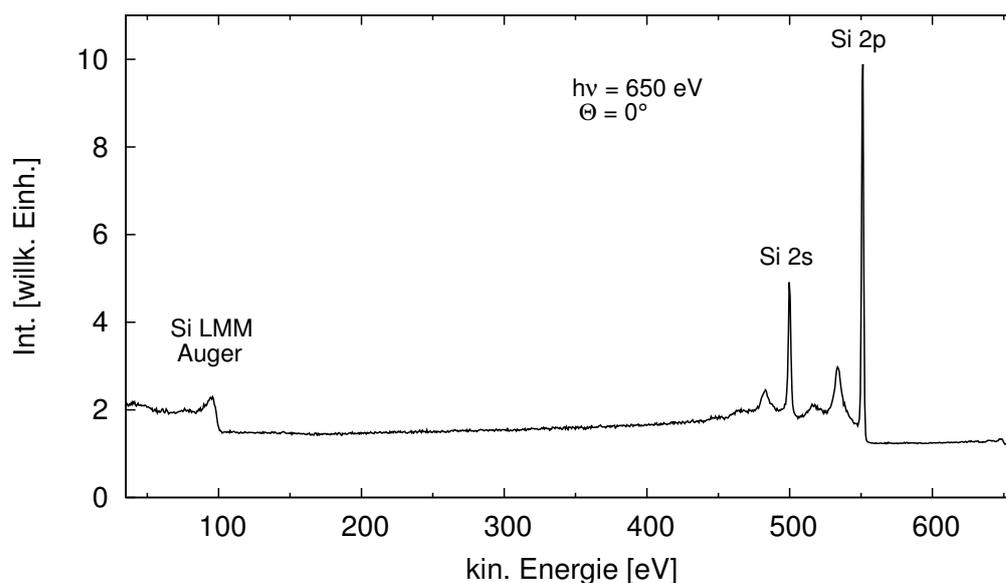


Abbildung 1.7: XPS-Spektrum einer Siliziumoberfläche. Das Spektrum zeigt die Photoelektronensignale der Si 2s und Si 2p Intensitäten, sowie das Si(LMM)-Auger-Signal.

noch Röntgenfluoreszenz auftritt [25]. Für die Photoelektronenspektroskopie spielt die Röntgenfluoreszenz keine Rolle, da das ausgesendete Licht den Detektor nicht erreichen kann. Die emittierten Auger-Elektronen werden jedoch ebenso wie die Photoelektronen detektiert und im Spektrum mit aufgezeichnet. Aufgrund der verschiedenen Entstehungsmechanismen von Auger- und Photoelektronen können die Signale durch eine leichte Veränderung der eingestrahnten Photonenenergie unterschieden werden. In diesem Fall verändert sich die kinetische Energie der Photoelektronen nach Gleichung 1.2, wohingegen die kinetische Energie der Auger-Elektronen konstant bleibt. Dieser Umstand muss bei der Wahl der anregenden Photonenenergie mitberücksichtigt werden, um zu verhindern, dass sich das Photoelektronensignal mit einem Augersignal überlagert. In Abbildung 1.7 ist ein typisches Übersichtsspektrum dargestellt, welches von einer sauberen Siliziumoberfläche aufgezeichnet wurde. Das Spektrum wurde bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 650 \text{ eV}$  unter einem Winkel von  $\Theta = 0^\circ$  aufgenommen. Es zeigt die Signale der Si 2s und Si 2p Intensitäten bei kinetischen Energien von  $E_{kin} \approx 500 \text{ eV}$  und  $E_{kin} \approx 550 \text{ eV}$ . Bei dem Signal mit einer kinetischen Energie von  $E_{kin} \approx 100 \text{ eV}$  handelt es sich um Elektronen des Silizium Auger-LMM-Übergangs.

### 1.2.4 Chemische Verschiebung und Spin-Bahn Aufspaltung

Da die Bindungsenergien der Energieniveaus für verschiedene Elemente charakteristisch sind, handelt es sich bei der Photoelektronenspektroskopie um eine chemisch sensitive Messmethode [26]. Die chemische Zusammensetzung einer unbekanntes Probenoberfläche kann anhand des gemessenen Spektrums bis auf wenige Prozent genau bestimmt werden. Zusätzlich lässt sich anhand der chemischen Verschiebung der gemessenen Bindungsenergien feststellen, in welcher chemischen Umgebung sich das untersuchte Element befindet. In einer chemischen Bindung werden, in Abhängigkeit von der Elektronegativität der beteiligten Elemente, die effektiven Kernladungszahlen der Atome beeinflusst. Atome mit hoher Elektronegativität ziehen Elektronen von ihrem Bindungspartner ab und erhöhen dadurch die effektive Kernladungszahl des Bindungspartners und somit die Bindungsenergie der verbleibenden Elektronen. Gleichzeitig wird bei dem Bindungspartner mit der höheren Elektronegativität die effektive Kernladungszahl und somit auch die Bindungsenergie verringert. Abhängig von den beteiligten Elementen kann die chemische Verschiebung bis zu mehreren eV betragen und ist somit deutlich im Spektrum zu erkennen. In Abbildung 1.8 ist das Spektrum des C 1s Niveaus von gefrorenem Ethylfluoracetat dargestellt [27]. Das C 1s Niveau des Kohlenstoffatoms mit der Bindung an die drei

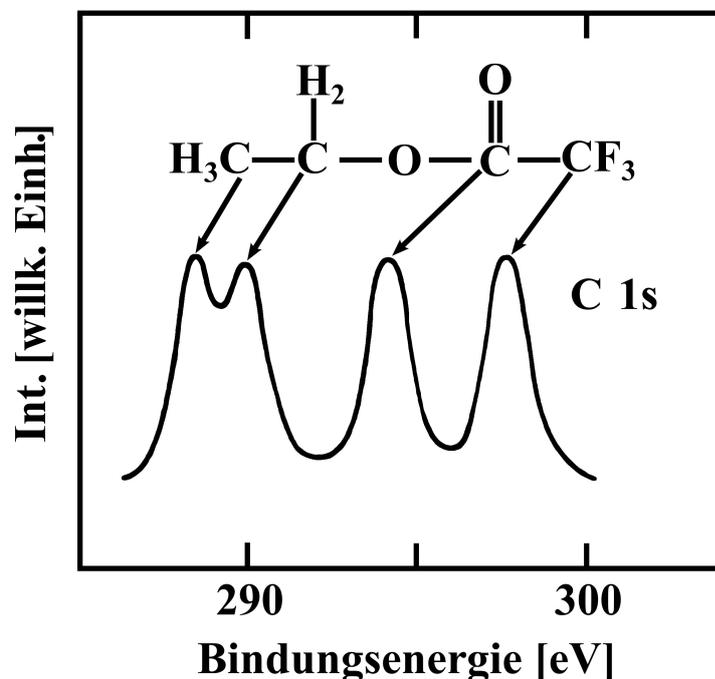


Abbildung 1.8: Chemische Verschiebung der Bindungsenergie des C 1s Niveaus in Ethylfluoracetat in Abhängigkeit vom Bindungspartner des Kohlenstoffs [27].

Wasserstoffatome besitzt eine Bindungsenergie von  $E_{bin} = 291,2 \text{ eV}$ . Wie in der Abbildung zu erkennen, steigt die Bindungsenergie des C 1s Niveaus mit steigender Elektronegativität der Bindungspartner an. Bereits die mit dem Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome zeigen eine deutliche Verschiebung in Richtung höherer Bindungsenergie. Bei den Kohlenstoffatomen, die an drei Fluoratome gebunden sind, beträgt die chemische Verschiebung der Bindungsenergie  $\Delta E_{bin} = 8,2 \text{ eV}$ . Neben der chemischen Verschiebung gibt es eine weitere Aufspaltung der einzelnen Orbitale. Diese wird durch die Kopplung zwischen dem Bahndrehimpuls  $\vec{l}$  und dem Spin des Elektrons  $\vec{s}$  verursacht. In Abbildung 1.9 ist die Spin-Bahn Aufspaltung anhand des Zr 3d Orbitals dargestellt. Die energetische Aufspaltung zwischen Zr  $3d_{5/2}$  und Zr  $3d_{3/2}$  beträgt  $\Delta E = 2,39 \text{ eV}$  [28] mit einem Intensitätsverhältnis von  $I_{Zr 3d_{5/2}} : I_{Zr 3d_{3/2}} = 3:2$  [26]. Die Aufspaltung wird durch die Kopplung zwischen dem Bahndrehimpuls  $\vec{l}$  und dem Spin des Elektrons  $\vec{s}$  verursacht. Die Elektronen besitzen den Drehimpuls  $s = \frac{1}{2}$ , der parallel oder anti-parallel zum Bahndrehimpuls ausgerichtet ist. Somit resultiert der Gesamtdrehimpuls zu  $j = l \pm \frac{1}{2}$ . Ein höherer Gesamtdrehimpuls resultiert in einer niedrigeren Bindungsenergie. Die Größe der energetischen Aufspaltung durch die Spin-Bahn Kopplung ist abhängig vom Element und dem betrachteten Orbital. Die zuvor betrachtete chemische Verschiebung wirkt auf die beiden aufgespaltenen Zustände gleich. Der energetische Abstand der Spin-Bahn Aufspaltung bleibt somit konstant, unabhängig von der chemischen Umgebung, in der sich das Atom befindet. In Tabelle 1.1 sind die

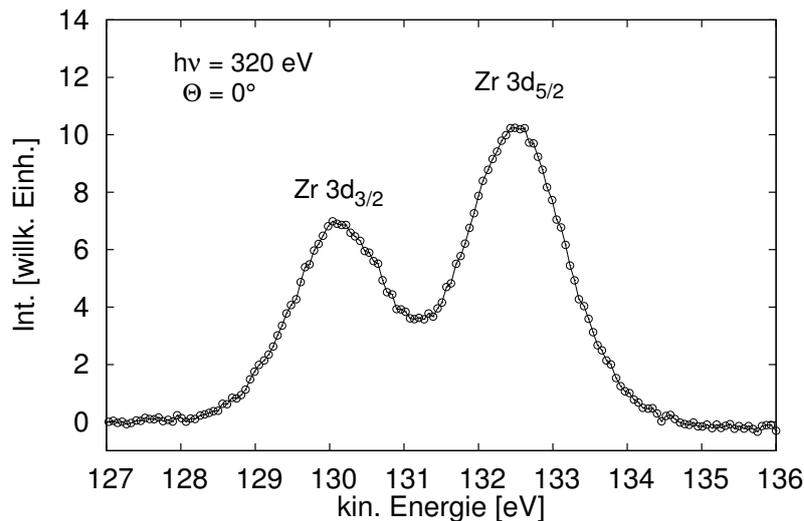


Abbildung 1.9: Spin-Bahn Aufspaltung des Zr 3d Signals in Zr  $3d_{3/2}$  und Zr  $3d_{5/2}$  gemessen an  $\text{ZrO}_2$ . Die Verschiebung in der Bindungsenergie durch die Aufspaltung beträgt  $\Delta E_{bin} = 2,39 \text{ eV}$  [28].

Niveau	Bahndrehimpuls	Intensitätsverhältnis	$\Delta E_{bin}$ [eV]
O 1s	0	-	-
Si 2p	1	$I_{Si\ 2p_{3/2}} : I_{Si\ 2p_{1/2}} = 2:1$	0,60
Zr 3d	2	$I_{Zr\ 3d_{5/2}} : I_{Zr\ 3d_{3/2}} = 3:2$	2,39
Hf 4f	3	$I_{Hf\ 4f_{7/2}} : I_{Hf\ 4f_{5/2}} = 4:3$	1,68

Tabelle 1.1: Durch die Spin-Bahn Aufspaltung verursachte energetische Aufspaltung der Orbitale und das dazugehörige Intensitätsverhältnis [26, 28, 29, 30, 31].

energetischen Aufspaltungen der in dieser Arbeit untersuchten Orbitale zusammengefasst. Das s Orbital zeigt keine Aufspaltung, da hier der Bahndrehimpuls  $l = 0$  ist. Bei den Intensitätsverhältnissen und den energetischen Aufspaltungen handelt es sich nicht um variable Größen, sondern um Materialeigenschaften. Diese werden daher bei allen Auswertungen der gemessenen Spektren als feste Anpassungsparameter verwendet.

### 1.2.5 Linienform der XPS-Signale

Bei den Photoelektronensignalen handelt es sich nicht um diskrete Signale. Die gemessenen Linien sind nicht  $\delta$ -förmig, sondern weisen eine verbreiterte Form auf. Die intrinsische Halbwertsbreite einer Photoemissionslinie wird durch die endliche Lebensdauer des angeregten Zustands bestimmt. Die Form des verbreiterten Photoemissionssignals kann mit einer Lorentzfunktion

$$L(x) = \frac{1}{2\pi} \frac{w_L}{x^2 + (\frac{1}{2}w_L)^2} \quad (1.5)$$

beschrieben werden. Dabei ist  $w_L$  die Halbwertsbreite der Lorentzkurve. Neben der intrinsischen Halbwertsbreite wird die Signalform durch weitere apparative Einflüsse verändert. Dazu zählen unter anderem die endliche Auflösung des Spektrometers und das Energiespektrum der verwendeten Röntgenstrahlung. Diese Einflüsse führen zu Verbreiterungen des XPS-Signals, deren Form mit einer Gaußfunktion beschrieben werden kann.

$$G(x) = \frac{1}{w_G\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2w_G^2}\right) \quad (1.6)$$

Bei  $w_G$  handelt es sich um die Halbwertsbreite der Gaußfunktion. Die Überlagerung der intrinsischen Linienbreite und den gaußförmigen Verbreiterungen kann mit einem Voigt-Profil beschrieben werden. Dabei handelt es sich um die Faltung aus Lorentz- und

Gaußfunktion. Das Voigt-Profil ist wie folgt definiert:

$$V(t) = \int L(x)G(x - t)dx. \quad (1.7)$$

Für die in dieser Arbeit dargestellten Anpassungen der gemessenen XPS-Signale wurden sowohl Voigt- als auch reine Gauß-Profile verwendet. Die Auswertungen zeigten, dass in den meisten Fällen die gaußförmigen Einflüsse einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Signalform haben als die lorentzförmigen und somit  $w_g \ll w_L$  ist. Durch den geringen Anteil der Lorentzfunktion ist der Unterschied zwischen den Anpassungen sehr gering und die Profile können als annähernd gaußförmig betrachtet werden. Für die Anpassung der XPS-Spektren wurden die Programme „OriginPro 8.0“ und „fityk“ verwendet [32, 33]

## 1.2.6 Der Shirley-Untergrund

Wie in Kapitel 1.2.1 dargestellt wurde, können Photoelektronen auf dem Weg zur Festkörperoberfläche mit den Gitteratomen inelastisch streuen. Die Elektronen geben dabei einen Teil ihrer kinetischen Energie an den Festkörper ab oder lösen Sekundärelektronen aus, die den Festkörper ebenfalls verlassen können. Da der Energieverlust bei den Stößen

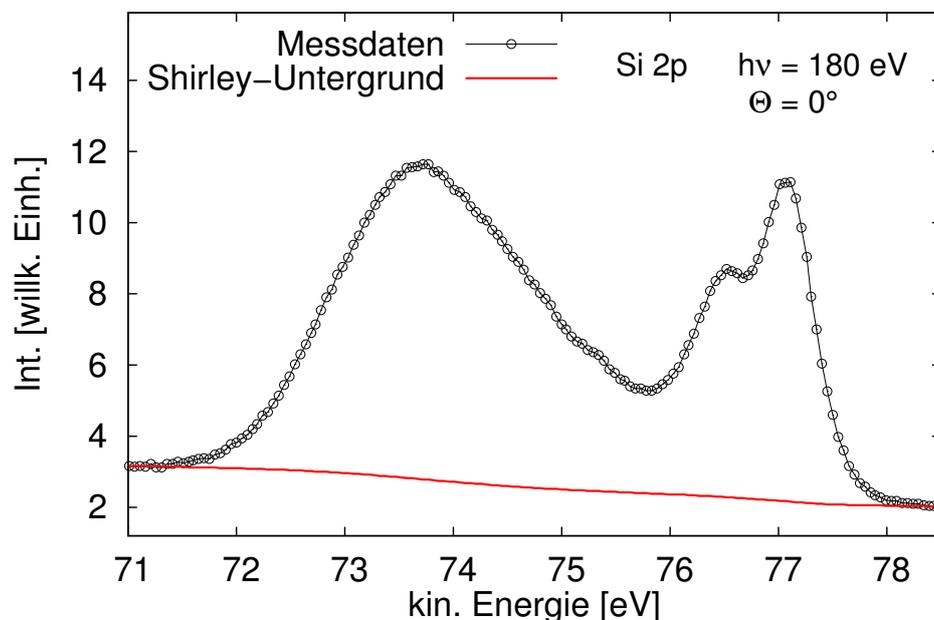


Abbildung 1.10: XPS-Spektrum des Si 2p Signals einer oxidierten Siliziumoberfläche mit eingetragener Shirley-Untergrund.

unbekannt ist, kann anhand der gemessenen kinetischen Energie dieser Elektronen nicht mehr auf die Bindungsenergie im Festkörper geschlossen werden. Der Anteil von inelastisch gestreuten Elektronen bildet einen Untergrund, der zu niedrigen kinetischen Energien hin ansteigt. Der Untergrund muss bei der Analyse der Spektren berücksichtigt werden. Es existieren verschiedene Möglichkeiten, den Untergrund von XPS-Spektren abzuziehen. Hierzu zählen z.B. der Abzug eines linearen Untergrunds oder ein Untergrundabzug nach Tourgard oder Shirley [34, 35]. Der Shirleyuntergrund für den  $i$ -ten von  $N$  Messwerten  $x$  berechnet sich nach

$$U_i = x_N + \frac{\sum_{j=i}^N x_j}{\sum_{j=1}^N x_j} (x_N - x_1). \quad (1.8)$$

Durch diese Methode der Untergrundkorrektur werden beide Seiten des korrigierten Spektrums auf den Wert Null gesetzt. In Abbildung 1.10 ist ein Spektrum des Si 2p Signals mit dem Shirley-Untergrund dargestellt, der von dem Spektrum zur weiteren Analyse abgezogen wird. Außer bei den Übersichtsspektren, bei denen diese Korrektur nicht notwendig ist, wurde die Untergrundkorrektur nach Shirley bei allen in dieser Arbeit gezeigten und analysierten Spektren durchgeführt.

### 1.3 Die Photoelektronenbeugung (XPD)

Eine Erweiterung der Photoelektronenspektroskopie von einer chemisch sensitiven auf eine zusätzlich strukturauflösende Messmethode stellt die Photoelektronenbeugung (engl.: X-ray Photoelectron Diffraction, XPD) dar. Bei Messungen an Salzkristallen wurde im Jahre 1970 von Siegbahn et al. eine Winkelabhängigkeit der Elektronenintensität beobachtet [36]. Der Zusammenhang zwischen den beobachteten Intensitätsvariationen und dem atomaren Aufbau um das emittierende Atom wurde erstmalig von A. Liebsch theoretisch beschrieben [37]. Dabei handelt es sich um Beugungserscheinungen, die mit der Wellennatur der Photoelektronen erklärt werden können. Die Intensitätsvariationen werden durch elastische Streuung der Photoelektronen an den Gitteratomen in der direkten Umgebung des Emitters verursacht. Die ungestreute und die ein- oder mehrfach gestreuten Elektronenwellen überlagern sich kohärent und es kommt zu Interferenz. Der Gangunterschied zwischen ungestreuten und gestreuten Elektronenwellen erzeugt eine richtungsabhängige Modulation der Photoelektronenintensität. Daher kann im Halbraum über der Probe ein Beugungsmuster gemessen werden. Aufgrund des Entstehungsmechanismus der Beugungsmuster sind in ihnen Informationen über die Struktur der untersuchten Probe enthalten. In Abbildung 1.11 ist der Prozess der Photoelektronenbeugung schematisch dargestellt. Ein

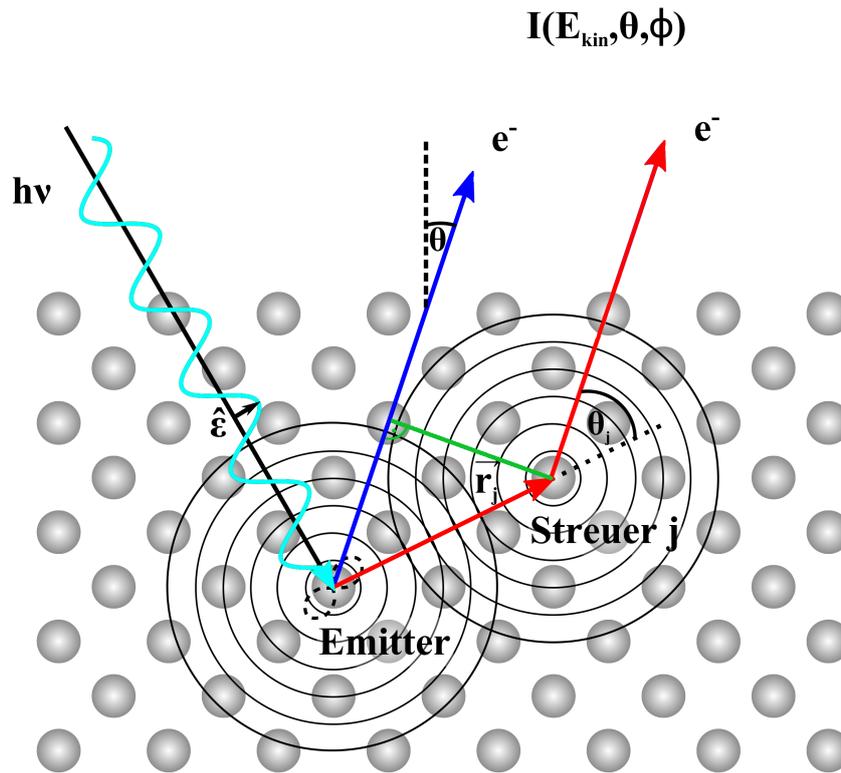


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung der Photoelektronenbeugung.

durch den Photoeffekt aus dem Emitter herausgelöstes Elektron breitet sich im Festkörper als Welle aus und wird am Atom  $j$  an der Position  $|\vec{r}_j|$  elastisch gestreut. Inelastisch gestreute Elektronen tragen nicht zum Beugungsmuster bei, da durch den Energieverlust eine kohärente Überlagerung der Wellen nicht mehr möglich ist. Die richtungsabhängige Intensität der Photoelektronen  $I(\vec{k})$  am Detektor kann aus dem Betragsquadrat der Gesamtwellenfunktion berechnet werden. Diese setzt sich aus der Überlagerung der ungestreuten Welle  $\Psi_0(\vec{k})$  mit der Summe aller gestreuten Wellen  $\Psi_j(\vec{k})$  zusammen. Für die richtungsabhängige Intensität der Photoelektronen gilt die Gleichung [38]:

$$I(\vec{k}) = I(E_{kin}, \Theta, \Phi) = |\Psi_0(\vec{k}) + \sum_j \Psi_j(\vec{k})|^2. \quad (1.9)$$

Der Wellenvektor  $\vec{k}$  hängt von der kinetischen Energie  $E_{kin}$  und der Ausbreitungsrichtung der emittierten Elektronen ab. Die Richtung wird durch den Polarwinkel  $\Theta$  und den Azimutwinkel  $\Phi$  parametrisiert. Bei dem Polarwinkel  $\Theta$  handelt es sich um den Winkel zwischen der Probenormalen und dem Detektor. Der Azimutwinkel  $\Phi$  beschreibt eine Drehung der Probe um die Probenormale.

Theoretisch muss bei der Photoelektronenbeugung auch Mehrfachstreuung der Elektronen berücksichtigt werden. Um die grundlegenden Effekte der Elektronenbeugung näher zu betrachten, wird im folgenden zunächst nur Einfachstreuung betrachtet. Unter der Annahme, dass die Elektronen nur aus kernnahen s-Niveaus emittiert werden und es sich somit um Kugelwellen handelt, kann die ungestreute Welle mit

$$\Psi_0(\vec{r}) \propto \frac{e^{ik|\vec{r}|}}{|\vec{r}|} \quad (1.10)$$

beschrieben werden. Die  $\frac{1}{r}$ -Abhängigkeit verursacht einen starken Abfall der Wellenamplitude, wodurch die Beugung nur auf Atome in der unmittelbaren Umgebung des Wellenursprungs begrenzt wird. Für die am j-ten Atom gestreute Welle  $\Psi_j$  gilt:

$$\Psi_j = \Psi_0(\vec{r}_j) \cdot |f_j(\theta_j, r_j)| \cdot e^{ikr_j(1-\cos\theta_j)+\delta(\theta_j, r_j)}. \quad (1.11)$$

Die Phasenverschiebung der gestreuten Welle  $\Psi_j$  im Bezug auf die anregende Welle  $\Psi_0$  setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Die Phasenverschiebung  $kr_j(1 - \cos\theta_j)$  wird durch den geometrischen Gangunterschied zwischen gestreuter und ungestreuter Welle verursacht. Der geometrische Gangunterschied hängt von Ort des Streuatoms ab und enthält somit Informationen über den atomaren Aufbau des Festkörpers. Die Phasenverschiebung  $\delta(\theta_j, r_j)$  kommt durch den Streuprozess selbst zustande. Bei  $|f_j(\theta_j, r_j)|$  handelt es sich um den atomaren Streufaktor. Dieser hängt vom Element des streuenden Atoms, dem Streuwinkel  $\theta_j$ , sowie der Wellenzahl des gestreuten Elektrons ab. Die inelastische Dämpfung der Photoelektronen innerhalb des Festkörpers wird mit einem Dämpfungsfaktor  $e^{-\frac{L}{2\lambda}}$  berücksichtigt. Bei  $L$  handelt es sich um die zurückgelegte Strecke der Elektronen und bei  $\lambda$  um die in Kapitel 1.2.1 beschriebene mittlere freie Weglänge der Elektronen. Der dämpfende Einfluss durch die temperaturbedingten Gitterschwingungen des Festkörpers wird durch den Debye-Waller Faktor  $W_j$  berücksichtigt. Eingesetzt in Gleichung 1.9 ergibt sich für die richtungsabhängige Photoelektronenintensität bei Einfachstreuung [39]:

$$I(\vec{k}) \sim |(\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}) e^{-\frac{L_0}{2\lambda}} + \sum_j \frac{\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j}{r_j} |f_j(\theta_j, r_j)| W_j \cdot e^{-\frac{L_j}{2\lambda}} \cdot e^{ikr_j(1-\cos\theta_j)+\delta(\theta_j, r_j)}|^2 \quad (1.12)$$

Der Vektor  $\hat{\epsilon}$  ist der Polarisationsvektor des einfallenden Lichtes. Die  $\frac{1}{r}$ -Abhängigkeit der Elektronenwellen sowie die geringe mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Elektronen im Festkörper führen dazu, dass die Beugung nur in der unmittelbaren Umgebung um das emittierende Atom stattfindet. Die Fernordnung der Atomstruktur kann somit nicht untersucht werden. Der Wellenvektor  $\vec{k}$  hängt sowohl von der Richtung des Detektors als auch von

der Energie und der dadurch veränderten Wellenlänge der gestreuten Elektronen ab. Für die Gewinnung von Strukturinformationen mittels Photoelektronenbeugung sind somit zwei Messmethoden möglich. Bei der winkelaufgelösten Photoelektronenbeugung wird bei konstanter Elektronenenergie der Detektionsort verändert, wohingegen bei der energieaufgelösten Photoelektronenbeugung bei konstantem Detektionsort die Energie der Elektronen variiert wird [40]. Da die Photoelektronenbeugung auf der Photoelektronenspektroskopie beruht, ist auch die Photoelektronenbeugung eine sowohl elementspezifische als auch oberflächensensitive Messmethode. Die XPD-Messungen ermöglichen es demnach, die räumliche Anordnung der Atome einzelner Elemente oder unterschiedlicher chemischer Bindungen zu untersuchen [41]. Die Photoelektronenbeugung eignet sich somit für die Strukturbestimmung von dünnen Adsorbatschichten sowie Grenzschichten an der Oberfläche.

### 1.3.1 Messung von Photoelektronenbeugungsmustern

Bei allen in dieser Arbeit dargestellten XPD-Messungen handelt es sich um winkelaufgelöste Messungen. Für die Messung eines Beugungsmusters wird die Photoelektronenintensität  $I(\Theta, \Phi)$  in Abhängigkeit von der Detektionsrichtung aufgezeichnet. Die Richtung der

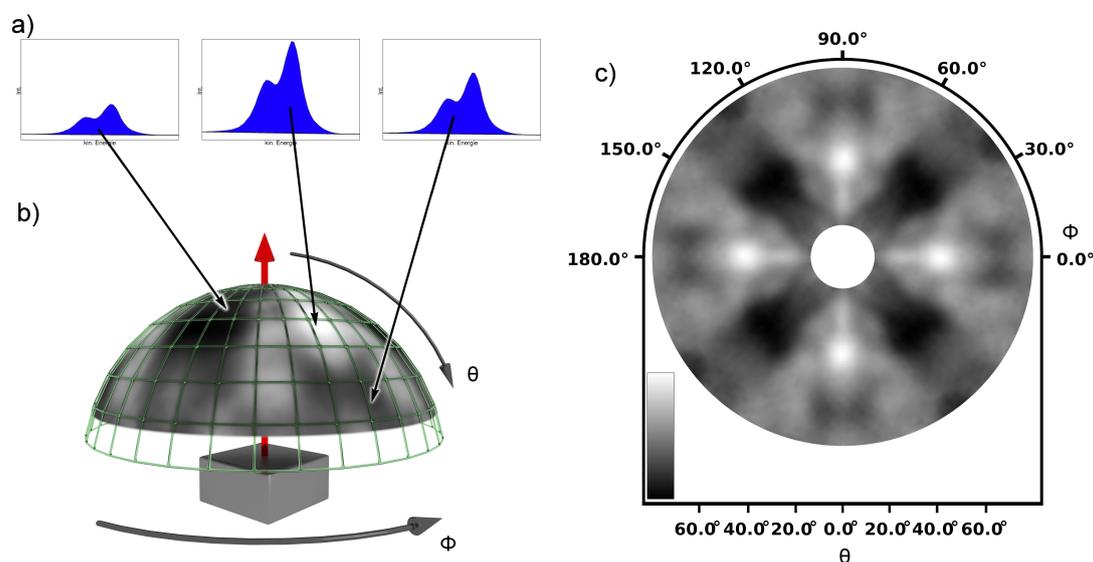


Abbildung 1.12: Erzeugung eines Beugungsmusters aus gemessenen XPS-Daten. Teil (a) der Abbildung zeigt die Intensitäten  $I(\Theta, \Phi)$  des Si 2p Signals für verschiedene Detektionsrichtungen. (b) Den Intensitäten wird ein Wert in einem Graustufendiagramm auf der Oberfläche einer Halbkugel zugewiesen. (c) Zur besseren Übersicht wird das Beugungsmuster von der Halbkugeloberfläche in die Ebene projiziert.

Elektronen wird, wie zuvor beschrieben, durch die beiden Winkel  $\Theta$  und  $\Phi$  parametrisiert. Die Erzeugung eines Musters aus den gemessenen XPS-Spektren ist in Abbildung 1.12 skizziert. Abbildung 1.12 (a) zeigt Spektren des Si 2p Signals, die in verschiedenen Richtungen im Halbraum über der Probe gemessen wurden. Die Spektren weisen unterschiedliche Intensitäten auf, die durch die Beugungseffekte in der Probe verursacht werden. Nach dem Untergrundabzug nach Shirley wird die Fläche unter dem Signal der Si 2p Komponente als Maß für die Photoelektronenintensität bestimmt. In Abbildung 1.12 (b) sind den integrierten Intensitäten aller XPS-Spektren Graustufenwerte zugewiesen und in Abhängigkeit von den Aufnahmewinkeln  $\Theta$  und  $\Phi$  auf die Oberfläche einer Halbkugel aufgetragen. Die hellen Flächen entsprechen einer hohen und die dunklen Flächen einer niedrigen Photoelektronenintensität im Beugungsmuster. Durch die Darstellung auf der Oberfläche einer Halbkugel wird ein großer Teil des Beugungsmusters verdeckt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Beugungsmuster untereinander werden sie, wie in Abbildung 1.12 (c) dargestellt, in die Ebene projiziert. Der Radius des Beugungsmusters wird bei der Transformation nach Definition auf

$$r = a \cdot \tan\left(\frac{\Theta}{4}\right) \quad (1.13)$$

gesetzt. Bei  $a$  handelt es sich um einen Skalierungsfaktor, mit dem die Größe des dargestellten Beugungsmusters auf den gewünschten Wert gebracht wird. Die Messung von XPD-Mustern erfolgt im Winkelbereich von  $0^\circ \leq \Theta \leq 80^\circ$  und  $0^\circ \leq \Phi \leq 360^\circ$ . Für die Messung eines Beugungsmusters wird der Winkelbereich in Azimut- als auch in Polarrichtung in  $2^\circ$  Schritten abgerastert. Dabei wird an jedem Punkt ein XPS-Spektrum aufgezeichnet, so dass ein Beugungsmuster aus etwa 7400 Einzelspektren besteht. Der Polarwinkel wird von hohen zu niedrigen Werten variiert und jeweils ein vollständiger Umlauf um den Azimutwinkel durchgeführt. Die Rotationssymmetrie des in Abbildung 1.12 (c) dargestellten Beugungsmusters spiegelt die Symmetrie der Probenoberfläche wieder. In diesem Fall handelt es sich um eine vierzählige Symmetrie, die durch die vierzählige Si(100) Oberfläche verursacht wird.

### 1.3.2 Das MSPHD-Paket zur Simulation von XPD-Mustern

Bei der Photoelektronenbeugung handelt es sich um eine indirekte Messmethode. Von den gemessenen Photoelektronenbeugungsdaten kann nicht direkt auf die atomare Struktur der Probe geschlossen werden. Die für diese Transformation benötigten Phaseninformationen der Elektronen gehen bei der Messung verloren, da der Detektor lediglich die Elektronenintensitäten aufzeichnen kann, nicht aber deren Phase. Aus diesem Grund werden für die Bestimmung der Atomstruktur Modelle von möglichen Atomanordnungen erstellt und die

zugehörigen Beugungsmuster berechnet. Anschließend werden die gemessenen mit den simulierten Beugungsmustern verglichen.

Die Berechnung der Beugungsmuster erfolgt mit dem MSPHD-Programm [42]. Das Programm berücksichtigt auch die in den theoretischen Betrachtungen vernachlässigte Vielfachstreuung der Photoelektronen. Für die Berechnung der Beugungsmuster werden die Vorgänge der Photoelektronenbeugung in drei Schritte unterteilt. Zu Beginn wird das Emittieratom durch ein Photon angeregt, wobei ein Elektron aus dem Atom gelöst wird. Das Elektron wird durch den Festkörper transportiert und dabei sowohl elastisch gestreut als auch inelastisch gedämpft. Der letzte Schritt ist der Austritt des Elektrons aus dem Festkörper ins Vakuum. Für die Simulation von Beugungsmustern wird vom MSPHD-Programm der zur Intensität der Photoelektronen proportionale Wirkungsquerschnitt  $\frac{d\sigma}{dk}$  der Photoemission bestimmt. Für die Berechnung des Wirkungsquerschnitts wird die Gleichung

$$\frac{d\sigma}{dk} = F(k, \omega) \sum_{m_0} \left| \sum_j \sum_{LL'} M_L^{L_0} \tau_{LL'}^{oj} i^{l'} Y_{L'}(\hat{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{j_0}} \right|^2 \quad (1.14)$$

verwendet [42], die im folgenden erläutert werden soll.

Das Matrixelement des elektrischen Dipoloperators  $M_L^{L_0}$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron aus dem gebundenen Zustand  $L_0$  emittiert wird und in den ungebundenen Zustand  $L$  übergeht. Hierbei werden die Drehimpulsquantenzahl  $l$  und die magnetische Quantenzahl  $m$  zu der Quantenzahl

$$L = l(l + 1) + m + 1 \quad (1.15)$$

zusammenfasst. Die Elektronenwelle wird vom Emittieratom am Ort  $\vec{r}_o$  durch die Absorption eines Photons erzeugt. Das Elektron wandert durch den Festkörper, wobei es an den umliegenden Atomen gestreut wird. Nach der letzten Streuung an einem Atom am Ort  $\vec{r}_j$  geht das Elektron ins Vakuum über. Der Faktor  $F(k, \omega)$  hängt von der kinetischen Energie der Elektronen und von der Photonenenergie ab und ist somit für ein einzelnes Beugungsmuster konstant. Dabei gilt für die kinetische Energie der Elektronen  $E_{kin} \propto k^2$  und für die Photonenenergie  $h\nu \propto \omega$ . Diese beiden Größen sind durch die experimentelle Messung bestimmt und werden dem MSPHD-Programm als Startparameter übergeben. Die Funktion  $Y_{L'}(\hat{k})$  in Gleichung 1.14 repräsentiert eine Kugelflächenfunktion. Das Mehrfachstreuproblem bis zu beliebiger Ordnung kann mit dem Matrixelement des Beugungspfad-Operators  $\tau_{LL'}^{oj}$  gelöst werden. In diesem werden alle möglichen Streuprozesse innerhalb der Streusphäre berücksichtigt, die ein Elektron durchlaufen haben kann, bevor es am j-ten Atom gestreut wird und ohne weiteren Streuprozess ins Vakuum propagiert.

Für die Berechnung von  $\tau_{LL'}^{oj}$  wird die zu simulierende Atomstruktur mit einem Muffin-Tin Potential beschrieben. Für das Potential im Bereich um die Atome der Struktur wird das Hedin-Lundqvist Potential verwendet [43]. Durch die komplexe Form des Potentials wird die inelastische Dämpfung der Elektronen mitberücksichtigt. Das Matrixelement des Beugungspfad-Operators ist wie folgt definiert [42]:

$$\tau_{LL'}^{oj} = [(T^{-1} + G)^{-1}]_{LL'}^{oj}. \quad (1.16)$$

Eine Herleitung der Gleichung 1.16 ist in [44] beschrieben. Die Beugungseffekte innerhalb des Hedin-Lundqvist Potentials werden durch die atomaren t-Matrizen  $T$  beschrieben [42]:

$$T_{LL'}^{ij} = e^{\delta_i^i} \sin \delta_i^i. \quad (1.17)$$

Bei der Größe  $\delta_i^i$  handelt es sich um die komplexe Phasenverschiebung der Elektronenwelle. Für die Lösung des Mehrfachstreuproblems werden die Matrizen invertiert und anschließend das Beugungsmuster nach Gleichung 1.14 berechnet. Im konstanten Bereich des Muffin-Tin Potentials wird die Wellenfunktion durch den Operator  $G$  beschrieben. In diesem Teil des Muffin-Tin Potentials wird die Phase analytisch bestimmt. In dem Hedin-Lundqvist Potential wird die Phase von dem MSPHD-Programm numerisch berechnet.

Abhängig von der Größe der simulierten Struktur belegen die verwendeten Streumatrizen sehr viel Arbeitsspeicher. Die Streumatrix einer Struktur mit 100 Atomen belegt etwa 50 Mb im Arbeitsspeicher, wenn die kinetische Energie der Elektronen im Bereich von  $E_{kin} = 30$  eV bis  $E_{kin} = 60$  eV liegt [42]. Die Anzahl der Atome, die bei der Berechnung der Mehrfachstreuung berücksichtigt werden, hängt vom Streuradius  $r$  ab. Üblicherweise liegt der Streuradius im Bereich von 6 Å bis 12 Å. Ist ein Emitteratom mehrfach an nicht symmetrieäquivalenten Gitterpunkten in der Einheitszelle vorhanden, so wird das Beugungsmuster für jeden unterschiedlichen Emitter einzeln berechnet und die Ergebnisse überlagert. Eine typische Simulation benötigt je nach Größe der gewählten Atomstruktur und der Anzahl der verwendeten Emitteratome zwischen 10 min und 60 min auf einem Arbeitsplatzrechner mit 2,8 GHz. Für die Berechnung der Beugungsmuster werden mehrere Arbeitsplatzrechner mit insgesamt 30 CPUs verwendet.

## 2 Experimenteller Aufbau

### 2.1 Die Ultrahochvakuum-Kammer

Für die Durchführung der Messungen steht eine Ultrahochvakuum-Kammer (UHV-Kammer) zur Verfügung. Abgesehen von den ex-situ SEM-Aufnahmen wurden alle Experimente sowie die Präparation der Proben unter UHV-Bedingungen in der Kammer durchgeführt. Der Basisdruck in der UHV-Kammer beträgt  $8 \cdot 10^{-11}$  mbar. Der geringe Druck reduziert die Adsorption von Restgasmolekülen auf der Probe während der Messzeit. Da die Photoelektronenspektroskopie eine hohe Oberflächensensitivität von

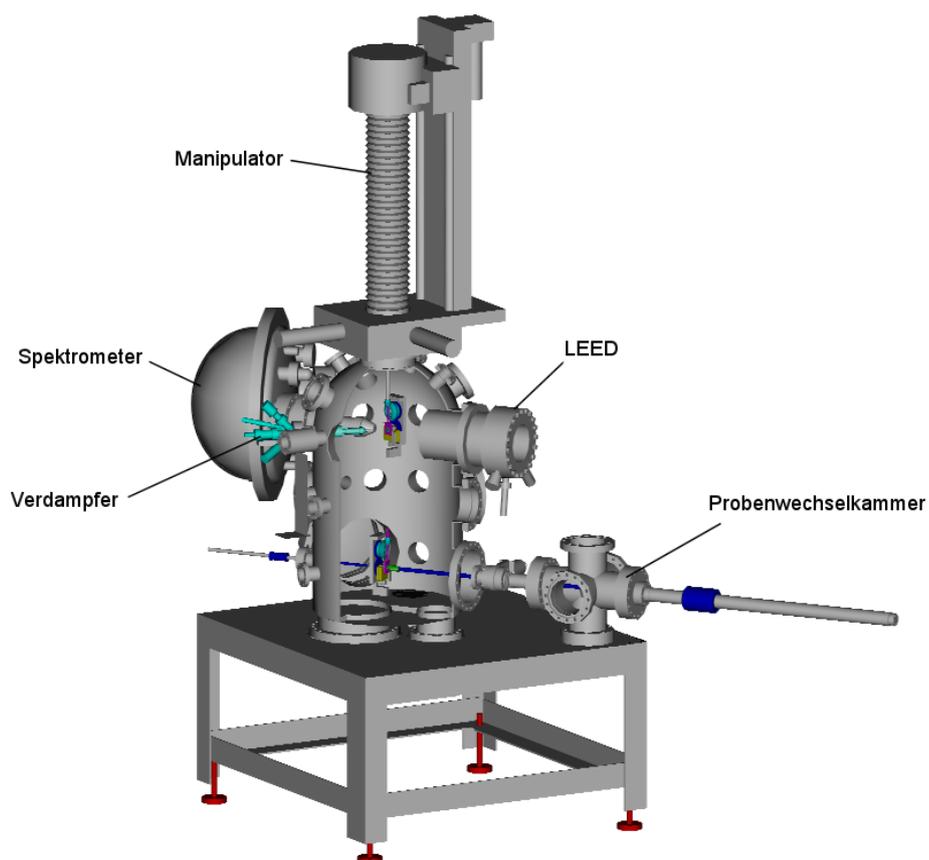


Abbildung 2.1: UHV-Kammer mit den Komponenten, die für Messung, Präparation sowie Manipulation der Halbleiterproben im UHV benötigt werden.

wenigen Ångström besitzt, wirkt sich bereits eine Verunreinigung von weniger als einer Monolage störend auf die Messung aus. Durch den geringen Druck in der UHV-Kammer ist es möglich, die Probe mehrere Tage frei von adsorbierten Restgasmolekülen wie z.B. Sauerstoff und Kohlenstoff zu halten. Für die Erzeugung des Vakuums ist die Kammer mit mehreren Turbomolekularpumpen mit jeweils eigener Membranvorpumpe ausgestattet. Mit diesen kann der Druck in der Kammer auf ungefähr  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar gesenkt werden. Zusätzlich ist die Kammer mit einer Titansublimationspumpe versehen, mit der sich der erreichbare Enddruck noch einmal deutlich verringern lässt. Für die Messung des Drucks ist die UHV-Kammer mit einem Ionisationsmanometer ausgestattet. Der Probenwechsel erfolgt über eine einstufige Schleuse, so dass das Vakuum der Hauptkammer für den Probenwechsel nicht gebrochen werden muss. Für den Transfer der Probe zwischen der Vor- und der Hauptkammer stehen magnetisch gekoppelte Transferstäbe zur Verfügung. In Abbildung 2.1 ist die UHV-Kammer mit den für die Untersuchungen erforderlichen Messgeräten abgebildet, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

## 2.2 Probenhalter und Manipulator

Für die Messungen und die Präparation wird das Halbleitersubstrat in einen Probenhalter eingespannt, wie er in Abbildung 2.2 abgebildet ist. Der Probenhalter besteht aus einem Molybdänzylinder, an dem die Probe mit zwei Halbschalen befestigt wird. Die Halbschalen dienen gleichzeitig als elektrische Kontakte für die Probe. Die Probe selbst hat eine Größe von  $6 \times 8 \text{ mm}^2$ . Die kreisförmige Aussparung in den Halbschalen hat einen Durchmesser von 6 mm. Der Probenhalter ist mit drei Ringen ausgestattet, über die die elektrische

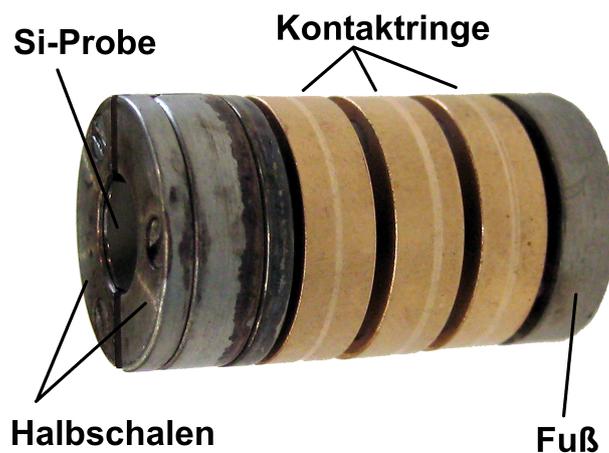


Abbildung 2.2: Der für die Messung verwendete Halbleiterprobenhalter.

Kontaktierung des Probenhalters mittels Schleifkontakten ermöglicht wird. Die einzelnen Kontaktringe sind untereinander sowie gegen den Fuß des Probenhalters isoliert. Für die Präparation kann die Probe mit einer Direktstromheizung auf bis zu  $1150^{\circ}\text{C}$  geheizt werden. Während der XPS-Messungen wird die Probe über die Kontakte der Direktstromheizung geerdet, um eine Aufladung der Probe durch die emittierten Photoelektronen zu verhindern. Da die Schleifkontakte rotationssymmetrisch sind, ermöglichen sie eine ständige Kontaktierung der Probe auch bei vollständiger Drehung um die Probennormale. Die UHV-Kammer ist mit einem Probenmanipulator ausgestattet, an dem der Fuß des Probenhalters mit einer Schraube befestigt wird. Der Manipulator ermöglicht es, den Probenhalter in x-, y-, und z-Richtung zu bewegen, sowie die Probe um die Winkel  $\Theta$  und  $\Phi$  zu drehen. Der Winkel  $\Theta$  beschreibt dabei eine Drehung um die z-Achse und der Winkel  $\Phi$  eine Drehung um die Probennormale. Der Probenhalter und der Manipulator sind so angeordnet, dass die Drehachse der Drehung um  $\Theta$  in der Probenoberfläche liegt. Die Drehachse der Drehung um den Winkel  $\Phi$  liegt im Mittelpunkt der Probe. Die Bewegung in x- und y-Richtung erfolgt über manuelle Mikrometerschrauben. Die z-Achse sowie die Drehachsen der Winkel  $\Theta$  und  $\Phi$  sind mit Motoren ausgestattet und können für die Aufnahme von Photoelektronenbeugungsmustern computergesteuert bewegt werden.

## 2.3 Analysator und Detektor

Für die Photoelektronenspektroskopie wird die Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie bestimmt. Zur Messung der kinetischen Energie ist die UHV-Kammer mit einem CLAM 4 Spektrometer ausgestattet [46]. In Abbildung 2.3 (a) ist der schematische Aufbau eines Halbkugelspektrometers dargestellt. Die Elektronen werden zunächst mit elektrostatischen Linsen auf einen Eintrittsspalt fokussiert und in das eigentliche Spektrometer geleitet. Das Spektrometer besteht aus zwei konzentrischen Halbkugeln, zwischen denen ein elektrisches Feld angelegt wird. Das Feld lenkt die Elektronen ab und zwingt sie auf kreisförmige Bahnen. Für eine angelegte Spannung werden jeweils nur die Elektronen auf die Kanalelektronenvervielfacher abgebildet, die die passende kinetische Energie besitzen. Zu schnelle bzw. zu langsame Elektronen werden zu schwach oder zu stark abgelenkt und werden von einer der beiden Halbkugeln absorbiert und können den Detektor nicht erreichen. Anhand der angelegten Spannung, die proportional zur kinetischen Energie der Elektronen ist, kann somit die kinetische Energie der gemessenen Elektronen bestimmt werden. Am Ende des Spektrometers befinden sich neun Kanalelektronenvervielfacher, in denen die einfallenden Elektronen vervielfacht werden. In Abbildung 2.3 (b) ist die Funktionsweise der Kanalelektronenvervielfacher schematisch dargestellt. Die Innenwand

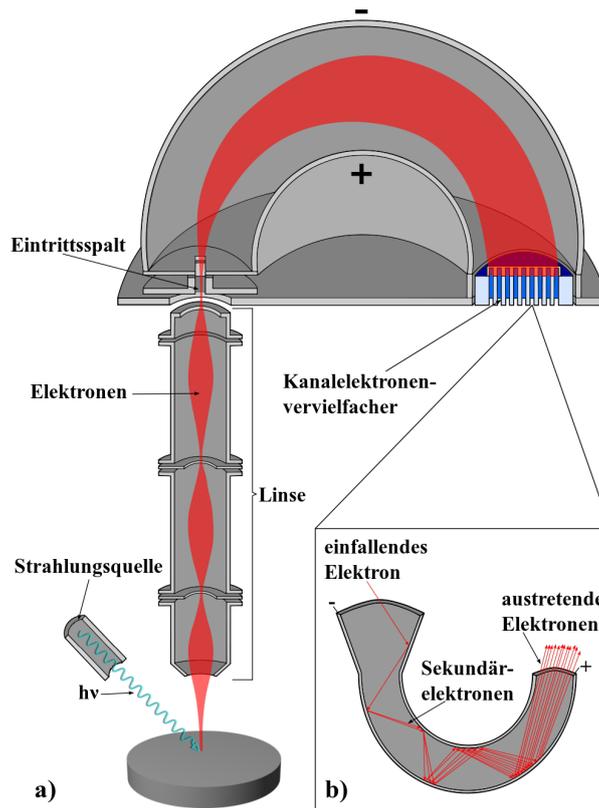


Abbildung 2.3: (a) Skizze eines Halbkugelspektrometers für die Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen. (b) Skizze eines Kanalelektronenvervielfachers, der einzelne Elektronen in zählbare Signale verstärkt [45].

des Verstärkers ist mit einem hochohmigen Material ausgekleidet, an das eine Spannung von ungefähr 2,5 kV angelegt wird. Fällt ein Elektron auf die Wand, so löst es mehrere Sekundärelektronen aus. Aufgrund der angelegten Spannung werden diese beschleunigt und lösen beim erneuten Auftreffen auf die Wand ebenfalls Elektronen aus. Ein einfallendes Elektron wird so lawinenartig um einen Faktor von ungefähr  $10^8$  verstärkt. Der Puls am Ende des Verstärkers ist somit stark genug, dass er von der Zähl Elektronik registriert und an den Messrechner weitergegeben werden kann. Für die Aufnahme eines Photoelektronenspektrums wird die jeweilige Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie vom Messrechner aufgezeichnet.

## 2.4 LEED-System und Pyrometer

Die UHV-Kammer ist mit einem LEED-System (engl.: Low Energy Electron Diffraction, Beugung niederenergetischer Elektronen) ausgestattet. Mit diesem können langreichweitige Ordnungen auf der Probenoberfläche untersucht werden. Das LEED-System wird

hauptsächlich während der Präparation der Si(100) Proben angewendet. Mit dem LEED-System wird überprüft, ob die Probe nach dem Reinigen eine Si(100)(2×1) rekonstruierte Oberfläche aufweist. Für die Temperaturmessungen ist außen an der Kammer ein Pyrometer mit einem Messbereich von 500°C bis 1150°C angebracht. Die relative Genauigkeit zwischen den Temperaturmessung ist auf ca.  $\pm 15^\circ\text{C}$  begrenzt und aufgrund der Direktstromheizung ist ein geringer Temperaturgradient über die Probe nicht auszuschließen.

## 2.5 Der Elektronenstrahlverdampfer

Für das Aufdampfen von dünnen Metalloxidschichten ist die UHV-Kammer mit einem Elektronenstrahlverdampfer ausgestattet, wie er in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Bei diesem werden durch Glühemission Elektronen aus einem Filament herausgelöst und anschließend mit Hochspannung auf das zu verdampfende Material beschleunigt. Mit dieser Methode können die hohen Temperaturen erzeugt werden, die für das Verdampfen von Metalloxiden notwendig sind. Das Verdampfermaterial kann dabei verschiedene Formen haben und sowohl als Draht oder als Pulver aus einem Tiegel heraus verdampft werden. Bei dem verwendeten Verdampfer wurden die gesinterten Metalloxide wie in Abbildung 2.5 aus einem Wolframkörbchen verdampft. Das Wolframkörbchen ist notwendig, da Hafnium- und Zirkoniumdioxid Isolatoren sind und somit nicht direkt als Elektrode für das Anlegen der Hochspannung dienen können. Das temperaturfeste Wolfram dient gleichzeitig als Halter und Elektrode und heizt das darin eingespannte Oxid somit indirekt. Das Filament und das zu verdampfende Material befinden sich in einem wassergekühlten Kupferzylinder, womit die Kontamination und die Erwärmung der übrigen UHV-Kammer verhindert wird.

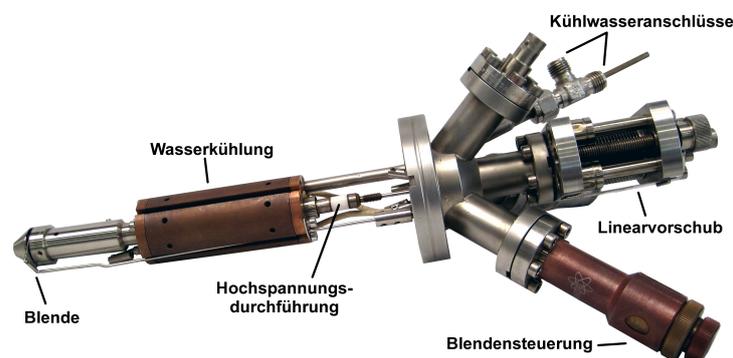


Abbildung 2.4: Bild des verwendeten Elektronenstrahlverdampfers. Die Wasserkühlung verhindert ein Aufheizen der umliegenden Komponenten der UHV-Kammer. Durch die von außen steuerbare Blende lässt sich die Aufdampfzeit genau regulieren.

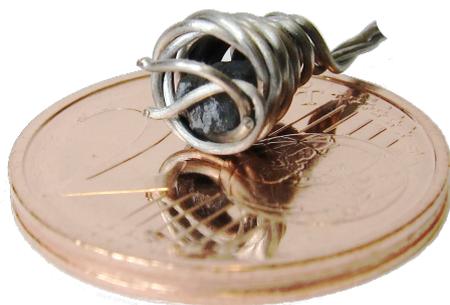


Abbildung 2.5: Wolframkörnchen mit gesintertem  $\text{ZrO}_2$  im Größenvergleich mit einer 2-Cent-Münze.

Für die exakte Kontrolle der Aufdampfzeit ist der Verdampfer mit einer Blende versehen, mit der die vordere Öffnung des Verdampfers verschlossen werden kann.

## 2.6 Das Synchrotron DELTA und Beamline 11

Sämtliche Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle wurden an der Beamline 11 des Dortmunder Synchrotrons DELTA (TU-Dortmund) durchgeführt. Das Synchrotron hat einen Umfang von 115 m und die gespeicherten Elektronen besitzen eine kinetische Energie von ca. 1,5 GeV. Der maximale Strahlstrom des gespeicherten Elektronenstrahls beträgt 130 mA, dieser ist jedoch nicht konstant und nimmt mit der Zeit ab. Elektronen gehen z.B. durch Stöße mit Restgasatomen in der Vakuumkammer verloren. Die Zeit, in der der Strahl auf den  $\frac{1}{e}$ ten Teil seines ursprünglichen Wertes abgefallen ist wird Lebensdauer genannt. Bei DELTA beträgt die Lebensdauer  $\approx 10$  h bei einem Strahlstrom von 100 mA. Für die XPS- und XPD-Untersuchungen wird ein hoher Photonenfluss benötigt. Da dieser proportional zum gespeicherten Strahlstrom ist, müssen in regelmässigen Abständen Injektionen stattfinden, bei denen der Elektronenstrahl wieder aufgefüllt wird. Während der Injektion müssen die Messungen unterbrochen werden.

Die Photoelektronenspektroskopie-Experimente werden an Beamline 11 durchgeführt. Die Beamline ist für den weichen Röntgenbereich konstruiert. Die Photonenenergie kann von ca.  $h\nu = 50$  eV bis  $h\nu = 1500$  eV frei gewählt werden [47]. Für die Erzeugung des Synchrotronlichts wird der Permanentmagnet-Undulator U55 verwendet [47]. Die Magnete des Undulators sind in zwei Reihen über und unter dem Elektronenstrahlrohr angeordnet, so dass sich jeweils Nord und Südpol abwechselnd gegenüberstehen. Aufgrund dieser Anordnung wird der Elektronenstrahl auf eine sinusförmige Bahn mit einer Periodenlänge von 55 mm gelenkt. Die im Magnetfeld beschleunigten Ladungen emittieren in jeder Periode des Undulators Synchrotronstrahlung, die sich in Richtung des Elektronenstrahls

konstruktiv überlagert. Das Synchrotronlicht wird am Eingang der Beamline durch einen Ablenkmagneten von dem Elektronenstrahl getrennt, so dass nur das Röntgenlicht in die Beamline gelangt. Das emittierte Licht besitzt ein breites Spektrum, welches von infrarotem Licht bis hin zu Röntgenstrahlung reicht. Das direkte Synchrotronlicht ist somit für die XPS-Messungen ungeeignet und muss für die Photoemissionsexperimente zunächst monochromatisiert werden. Hierfür ist die Beamline mit einem Spiegel-Gitter-Monochromator (engl.: Plane Grating Monochromator, PGM) ausgestattet [47]. In diesem wird das Licht mit einer Spiegel-Gitter Anordnung in seine spektralen Bestandteile zerlegt, so dass nur noch monochromatisches Licht auf die Probe trifft. Der Photonenstrahl hat eine Ausdehnung von ca.  $70 \times 30 \mu\text{m}^2$  in horizontaler bzw. vertikaler Richtung und ist somit deutlich kleiner als der Durchmesser der Probe.

Zusätzlich ist die UHV-Kammer mit einer Röntgenröhre mit Aluminum-Anode ausgestattet. Die von ihr ausgesendete charakteristische Energie der Photonen beträgt  $\text{Al-K}_\alpha = 1486,6 \text{ eV}$  mit einer natürlichen Linienbreite von ca.  $0,85 \text{ eV}$ . Die Maximalleistung der verwendeten Röhre beträgt  $300 \text{ W}$ . Um einen stabilen Langzeitbetrieb zu gewährleisten, wird sie jedoch nur bei etwa  $120 \text{ W}$  betrieben. Die Röntgenröhre besitzt einen deutlich geringeren Photonenfluss und eine geringere Energieauflösung als die Synchrotronstrahlung. Der Photonenfluss ist jedoch zeitlich konstant, so dass mit der Röntgenröhre unterbrechungsfrei gemessen werden kann.



## 3 Auswertung von Photoelektronenbeugungsmustern

### 3.1 Datenbearbeitung der gemessenen XPD-Muster

Um aus den gemessenen XPS-Spektren Beugungsmuster zu erhalten, die mit den Simulationen verglichen werden können, müssen aus den Rohdaten durch Nachbearbeitung

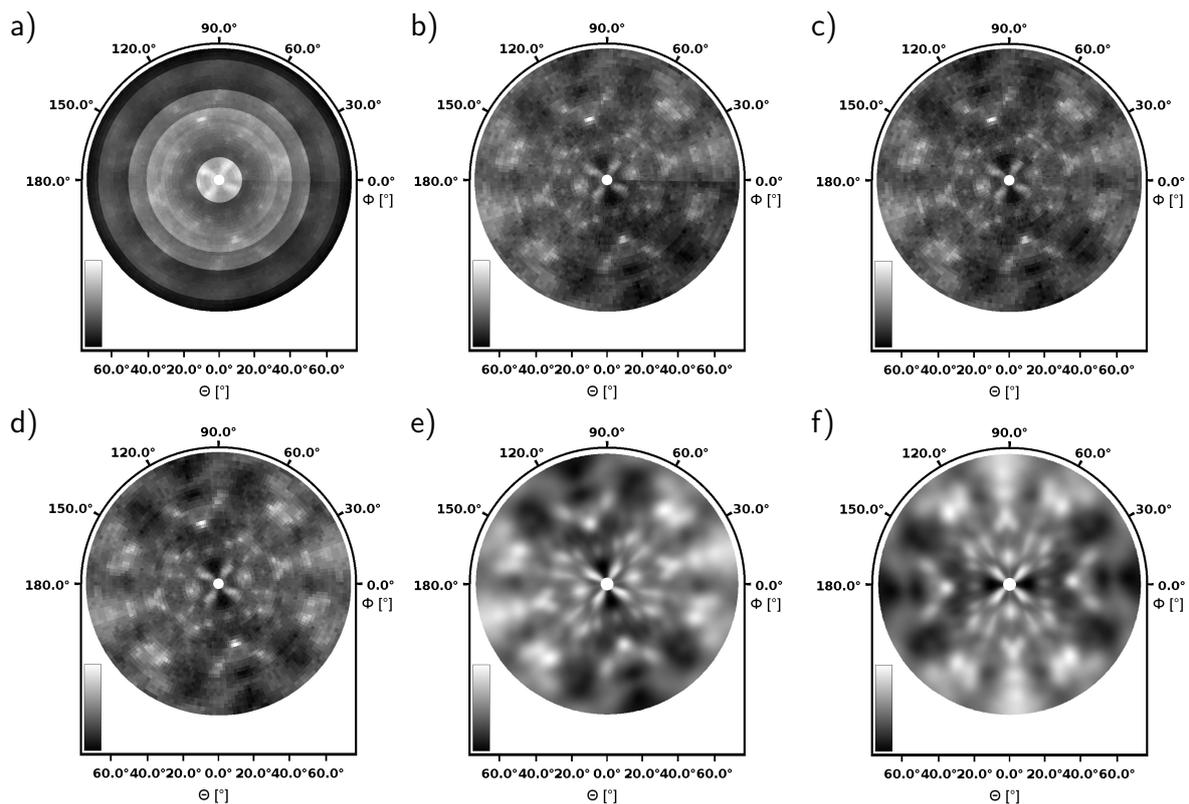


Abbildung 3.1: (a) Rohdaten eines Beugungsmusters, (b) nach der Anwendung der Anisotropiefunktion, (c) nach dem Polynomabzug. Teil (d) zeigt das Muster nach der Anwendung der Symmetrisierung und Teil (e) nach der Anwendung des Weichzeichners. (f) Das fertige Muster wird anschließend gedreht, um es an den Symmetrieachsen des Kristalls auszurichten.

apparative Asymmetrien entfernt werden. Die unbearbeiteten Beugungsmuster enthalten z.B. Messartefakte, apparative Einflüsse sowie Rauschen. Eine Übersicht über sämtliche Bearbeitungsschritte, die auf das gemessene Beugungsmuster angewendet werden, ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Abbildung 3.1 (a) zeigt die unbearbeiteten Rohdaten eines Si(110) Beugungsmusters. Der in Kapitel 2.6 beschriebene unvermeidbare Intensitätsabfall der Synchrotronstrahlung führt zu einer abnehmenden Zählrate der Photoelektronen. Für einzelne XPS-Spektren, deren Messung höchstens einige Minuten dauert, kann der Intensitätsabfall vernachlässigt werden. Bei der Aufnahme von bis zu 7400 Einzelspektren, die für ein Beugungsmuster aufgezeichnet werden, muss der Intensitätsabfall jedoch berücksichtigt werden. Die Messung eines vollständigen Beugungsmusters kann mehrere Stunden bis Tage in Anspruch nehmen. In dieser Zeit ist der Strahlstrom des Synchrotrons unter Umständen so weit abgefallen, dass neue Elektronen injiziert werden müssen. In den XPD-Rohdaten verursachen die Injektionen Ringe, zwischen denen es zu einem sprunghaften Anstieg der Elektronenintensität kommt. Die in Kapitel 1.2.2 beschriebene Winkelabhängigkeit der Photoelektronenspektroskopie verursacht zudem eine Abnahme der Elektronenintensität zu höheren Winkeln  $\Theta$ . Die durch die Injektion und die Winkelabhängigkeit verursachten Intensitätsunterschiede sind deutlich größer als die Beugungssignatur des XPD-Musters und müssen demnach entfernt werden. Hierfür wird die Anisotropiefunktion

$$\chi(\Theta, \Phi) = \frac{I(\Theta, \Phi) - I_0(\Theta)}{I_0(\Theta)} \quad (3.1)$$

verwendet, mit der die normierte Abweichung der Gesamtintensität vom Mittelwert innerhalb eines azimutalen Umlaufs bei festem Polarwinkel  $\Theta$  bestimmt wird. Die durchschnittliche Intensität  $I_0(\Theta)$  der einzelnen Polarwinkel wird mit Hilfe der Gleichung

$$I_0(\Theta) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I(\Theta, \Phi_i) \quad (3.2)$$

berechnet. Die Anisotropiefunktion normiert das Beugungsmuster auf die mittlere Intensität des jeweiligen Winkels  $\Theta$  und entfernt den polarwinkelabhängigen Intensitätsverlust. In Abbildung 3.1 (b) wurde die Anisotropiefunktion aus Gleichung 3.1 auf die Rohdaten angewendet. Die durch die Injektion verursachten Intensitätsunterschiede und auch die nicht modulierenden Intensitätsanteile werden so aus dem Beugungsmuster entfernt. Die dunkle Linie bei  $\Phi = 0^\circ$  wird durch die polarwinkelweise Aufzeichnung der Beugungsmuster und dem abfallenden Strahlstrom des Synchrotrons verursacht. Die geringen Intensitätsunterschiede zwischen benachbarten Spektren summieren sich auf und verursachen

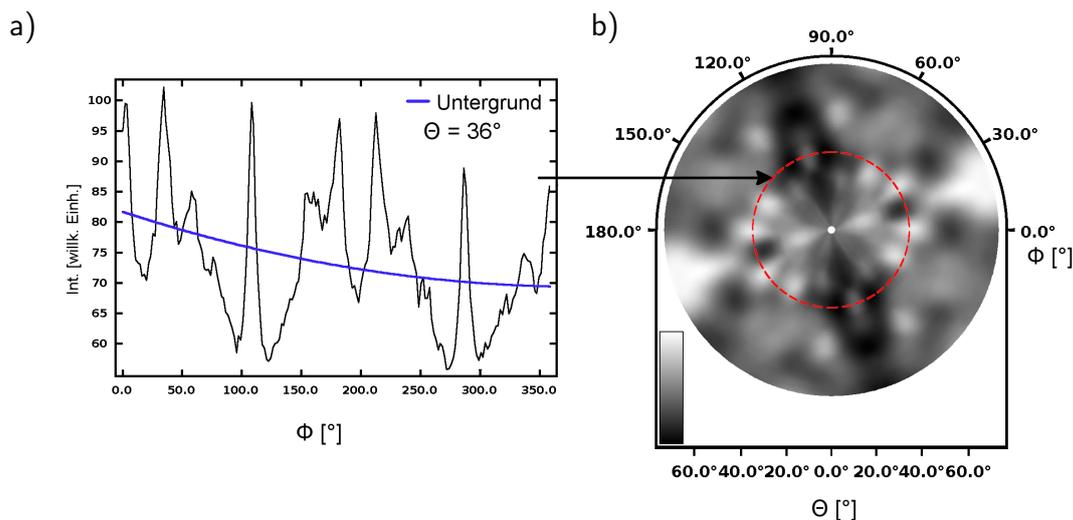


Abbildung 3.2: (a) Gemessener Intensitätsverlauf für den Winkel  $\Theta = 36^\circ$  mit einem Polynom zweiten Grades für den Untergrundabzug. Teil (b) der Abbildung zeigt ein vollständiges Beugungsmuster einer sauberen Si-Oberfläche.

einen sichtbaren Intensitätsunterschied zwischen den Messungen bei den Winkeln  $\Phi = 0^\circ$  und  $\Phi = 358^\circ$ . Für den Intensitätsverlust innerhalb eines  $\Theta$  Winkels wird von dem gemessenen Intensitätsverlauf ein Polynom zweiten oder dritten Grades abgezogen. Die Polynome müssen vom Grad kleiner fünf sein, da sonst die durch die Beugungseffekte entstandenen Modulationen ebenfalls durch das Polynom angeglichen werden. In Abbildung 3.2 (a) ist der Intensitätsverlauf eines Polarwinkels mit dem für die Korrektur verwendeten Polynom dargestellt. Die Berechnung von der Anisotropiefunktion und des Polynomabzug erfolgt für die einzelnen Winkel  $\Theta$  getrennt voneinander. Die Unterbrechung einer laufenden Messung sollte daher nur nach einer vollen Umdrehung um die Probenormale erfolgen. Durch den Polynomabzug, der in Teil (c) der Abbildung angewendet wurde, wird der Strahlabfall während der Messung entfernt und der Intensitätsunterschied zwischen  $\Phi = 358^\circ$  und  $\Phi = 0^\circ$  angeglichen. In Abbildung 3.1 (d) ist das Beugungsmuster nach der Anwendung der Symmetriefunktion dargestellt, mit der über symmetrieäquivalente Punkte des Beugungsmusters gemittelt wird. In diesem Fall handelt es sich um eine zweizählige Symmetrie, die durch die zweizählige Symmetrie der Probenoberfläche vorgegeben ist. In Teil (e) der Abbildung wurde ein Weichzeichner auf das Beugungsmuster angewendet. Dieser mittelt über benachbarte Intensitäten des Beugungsmusters und dient als Tiefpass. Mit ihm können statistische Fehler, die bei der Zählratenmessung der XPS-Spektren entstehen, kompensiert werden. Der letzte Bearbeitungsschritt ist in Teil (f) dargestellt. Das Beugungsmuster wird gedreht, um es an den Symmetrieachsen des Kristalls auszurichten. Dieser letzte Schritt vereinfacht den späteren Vergleich mit den simulierten Mustern.

## 3.2 Vergleich zwischen zwei XPD-Mustern

Für den Vergleich zwischen zwei Beugungsmustern wird der R-Faktor (engl.: Reliability-Faktor, Gütefaktor) bestimmt [48], der ein quantitatives Maß für die Ähnlichkeit zweier Beugungsmuster liefert. Der R-Faktor ist folgendermaßen definiert:

$$R = \frac{\sum_i (\chi_{sim_i} - \chi_{exp_i})^2}{\sum_i (\chi_{sim_i}^2 + \chi_{exp_i}^2)}. \quad (3.3)$$

Der R-Faktor entspricht dabei der normierten Summe der Abweichungsquadrate. Aufgrund der Verwendung der Anisotropiefunktionen  $\chi(\Theta, \Phi)$  zur Bestimmung des R-Faktors anstatt der absoluten Intensitäten ist der R-Faktor immer positiv und auf das Intervall von  $0 \leq R \leq 2$  beschränkt. Der Wert  $R = 0$  entspricht dabei einer perfekten Übereinstimmung zwischen den beiden Mustern. Zeigen die Muster keine Ähnlichkeit, so wird der R-Faktor  $R \approx 1$ . Stellen die beiden Muster die Inversion des jeweils anderen Musters dar, so ergibt sich ein R-Faktor von  $R = 2$ . In Abbildung 3.3 ist ein gemessenes Beugungsbild dargestellt, sowie Abbildungen von Beugungsmustern, die den R-Faktoren  $R = 0$ ,  $R = 0,95$  und  $R = 2$  entsprechen. Bei einem Vergleich eines berechneten mit einem gemessenen Muster wird der ideale Wert  $R = 0$  jedoch nicht erreicht. Ein Wert von  $R \leq 0,1$  entspricht bereits einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation.

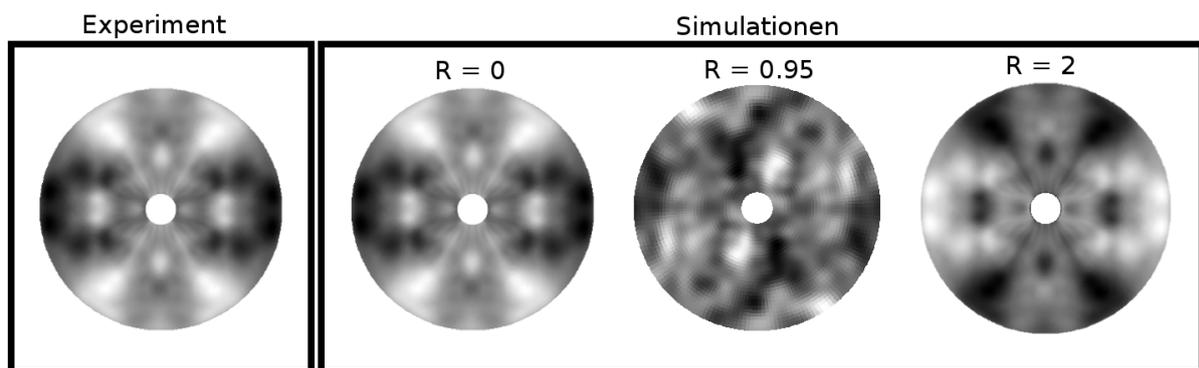


Abbildung 3.3: Ein R-Faktor von  $R = 0$  entspricht übereinstimmenden Beugungsmustern. Zwei zufällig verteilte Beugungsmuster werden durch einen R-Faktor im Bereich um  $R \approx 1$  angezeigt. Ein R-Faktor von  $R = 2$  entspricht zwei zueinander antikorrelierten Mustern.

### 3.3 Der genetische Algorithmus zur R-Faktor Minimierung

Da es sich bei der Photoelektronenbeugung, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, um eine indirekte Messmethode handelt, kann aus den Messungen nicht direkt auf die atomare Struktur der Probe geschlossen werden. Für die Strukturaufklärung werden Beugungsmuster möglicher Modellstrukturen simuliert und mit dem experimentellen Muster mit Hilfe des R-Faktors verglichen. Ziel der Simulationen ist es, durch Variationen der Modellstruktur diejenige zu finden, deren Beugungsmuster den geringsten R-Faktor aufweist. Für diese Minimierung des R-Faktors wird ein Programm verwendet, welches in der Arbeitsgruppe entwickelt wurde und automatisch Atomstrukturen auf Basis einer geeigneten Startstruktur generiert [49]. In der Startstruktur werden dabei die Atompositionen und die Ordnungszahlen der jeweiligen Atome sowie die Gittervektoren der verwendeten Einheitszelle gespeichert. Die Startstruktur selbst bleibt während der R-Faktor Minimierung unverändert und es werden lediglich Transformationen auf die Startstruktur angewendet. Eine Möglichkeit ist es, die Struktur durch eine Veränderung der Atomkoordinaten jedes einzelnen Atoms zu variieren. Hierbei entstehen jedoch sehr viele Möglichkeiten, da bei  $N$  Atomen in der Startstruktur  $3N$  zu variierende Parameter vorhanden sind. Die große Anzahl an zu variierenden Parametern würde zu langen Konvergenzzeiten bei der R-Faktor Minimierung führen.

Aus diesem Grund werden affine Transformation, wie beispielsweise Translation, Rotation und Skalierung auf die Startstruktur angewendet. Bei jeder dieser Transformationen werden die Richtung der Translation, die Drehachse und Richtung der Rotation, sowie die Richtung, in der die Modellstruktur skaliert wird, fest vorgegeben. Der Bereich, in dem die Struktur verändert wird, ist ebenfalls fest vorgegeben und wird auf eine Fließkommazahl im Intervall von  $[0,1]$  abgebildet. Der Vorteil dieser Parametrisierung liegt darin, dass für eine Transformation lediglich dieser eine Parameter variiert werden muss, um eine Transformation der gesamten Startstruktur zu beschreiben. Somit kann durch vergleichsweise wenige Parameter ein großer Raum möglicher Variationen der Atomstruktur beschrieben werden. Da sämtliche Parametervariationen auf beliebige Atome oder Gruppen von Atomen angewendet werden können, ist der Parameterraum dennoch groß. Ein einfaches Durchprobieren aller Variationsmöglichkeiten ist sehr zeitaufwendig, daher ist es nötig, einen Suchalgorithmus für die Strukturanalyse anzuwenden.

Für eine effektive Minimierung des R-Faktors wird ein genetischer Algorithmus verwendet, der sich an der biologischen Vererbungslehre orientiert [49]. Die Parameter, mit denen die Transformationen der Startstruktur beschrieben werden, entsprechen dabei einzelnen

Genen, die an andere Strukturen vererbt werden können. Während der Weitergabe der Gene werden Genmutationen und Genkombinationen durchgeführt. Bei der Mutation werden die einzelnen Gene einer Modellstruktur zufällig variiert. Die Stärke der Variation hängt dabei vom R-Faktor ihres Beugungsmusters ab. Die Gene von Strukturen mit kleinen R-Faktoren werden schwach variiert. Zeigen die Muster große R-Faktoren, also schlechte Übereinstimmung, werden die Gene stärker variiert. Für die Kombination von Genen werden aus den besten bisher gefundenen Strukturen zwei Strukturen zufällig ausgewählt. Diese Strukturen geben ihre unveränderten Gene zufällig weiter. Auf diese Weise wird bei beiden Methoden der Genweitergabe die Gene von Strukturen begünstigt, die einen kleinen R-Faktor aufweisen.

In Abbildung 3.4 ist ein Flussdiagramm dargestellt, an dem die Funktionsweise des genetischen Algorithmus erläutert werden soll. Zunächst wird aus der Startstruktur eine vollständige Generation von Atomstrukturen erzeugt. Eine Generation ist dabei ein Satz von  $n$  Modellstrukturen, wobei  $n$  der Anzahl der zur Verfügung stehenden CPUs der

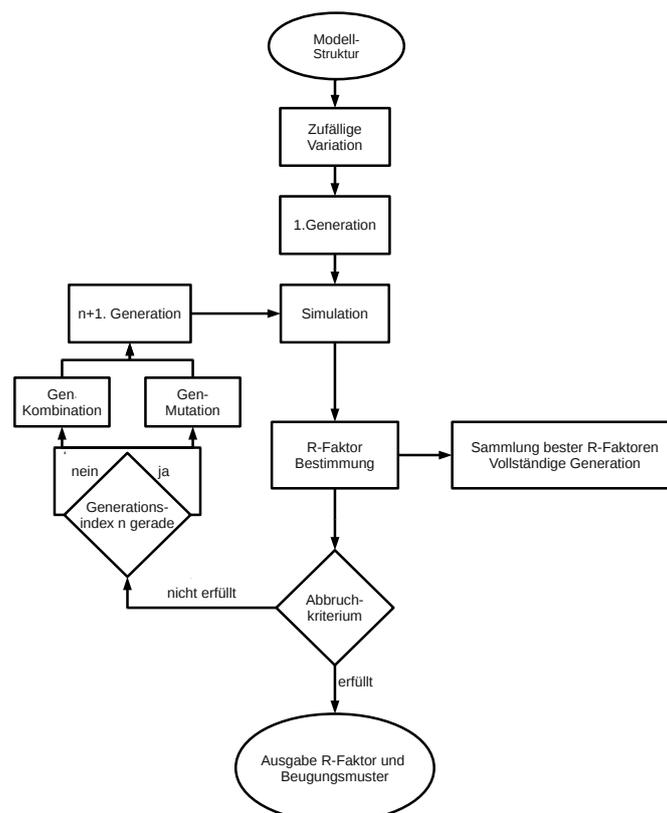


Abbildung 3.4: Schematik des genetischen Algorithmus zur Minimierung des R-Faktors.

Computer entspricht. Da pro Simulation eine CPU benötigt wird, können somit alle Beugungsmuster einer Generation zeitgleich berechnet werden. Die Erzeugung der ersten Generation geschieht durch die Mutation der Startstruktur, also der zufälligen Variation der Gene. Für jede dieser so erzeugten Strukturen wird das Beugungsmuster berechnet. Die simulierten Beugungsmuster werden mit den experimentellen verglichen und der R-Faktor bestimmt.

Die  $n$  besten Strukturen werden gesondert gespeichert und bleiben solange erhalten, bis eine Struktur mit niedrigerem R-Faktor gefunden wird. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass Strukturen mit niedrigen R-Faktoren als Eltern für die nächste Generation zur Verfügung stehen. Ist der R-Faktor nach dem Durchgang größer als der als Abbruchkriterium definierte Wert, so wiederholt sich der Vorgang und es wird eine vollständige Generation neuer Strukturen erstellt. Die neue Generation wird entweder durch Kombination oder durch Mutation der Gene erzeugt. Welches der beiden Verfahren angewendet wird, hängt dabei von dem Laufindex  $i$  der aktuellen Generation ab. Ist dieser ungerade, so wird Mutation angewendet, wohingegen bei geradem Laufindex eine Kombination von Genen verwendet wird.

Dieser iterative Prozess für die Strukturbestimmung ist um ein Vielfaches schneller als ein einfaches Durchprobieren aller Möglichkeiten. Dennoch ist die Strukturbestimmung mit Hilfe des genetischen Suchalgorithmus noch immer langwierig und rechenintensiv. Die Überprüfung einer möglichen Startstruktur kann einige Tage Rechenzeit in Anspruch nehmen, obwohl 30 CPUs simultan für die Berechnung verwendet werden. Der genetische Algorithmus ist nicht deterministisch, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die gleiche Startstruktur in zwei Durchläufen identische Iterationsschritte erzeugt. Dennoch konnten mit dem genetischen Algorithmus sehr gute Ergebnisse erzielt werden und bei Tests hat sich immer gezeigt, dass die Ergebnisse von verschiedenen Durchläufen der gleichen Startstruktur nur minimale Abweichungen zueinander haben.



## 4 Die untersuchten Probensysteme

### 4.1 Physikalische Eigenschaften von Hafnium- und Zirkoniumdioxid

Bei Hafnium und Zirkonium handelt es sich um Übergangsmetalle aus der vierten Gruppe des Periodensystems der Elemente. Beide Metalle gehören zur Titangruppe und stehen mit den Ordnungszahlen 40 für Zirkonium bzw. 72 für Hafnium direkt untereinander. Die beiden Elemente haben die gleiche Anzahl an Valenzelektronen [50] und weisen demnach ähnliche chemische Eigenschaften auf. Aus diesem Grund können Hafnium und Zirkonium chemisch nur schwer voneinander getrennt werden [53, 54]. Beide Metalle sind relativ weich und besitzen eine silbrig glänzende Oberfläche. Unterschiede zwischen den Metallen gibt es jedoch im Bezug auf ihre Schmelz- und Siedepunkte sowie bei der Dichte. Aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit sind sowohl die Metalle als auch ihre Oxide meist mit geringen Mengen des jeweils anderen Stoffes verunreinigt. Im Falle des für die Untersuchungen verwendeten Zirkoniumdioxid liegt die Verunreinigung mit Hafniumdioxid laut Angaben des Herstellers bei etwa bei 2-4% [55]. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der Metalle und ihrer Oxide befindet sich in Tabelle 4.1. Beide Oxide sind Isolatoren mit einer Bandlücke von  $\approx 6$  eV, die jedoch von der Kristallstruktur des Materials abhängt [56, 57]. Die hohe Dielektrizitätskonstante beider Oxide liegt mit  $\epsilon_{Ox} \approx 25$  deutlich über dem Wert von Siliziumdioxid mit  $\epsilon_{Si} = 3,9$ , weswegen beide zu den vielversprechenden Kandidaten gehören, um das in der Produktion von MOSFETs eingesetzte  $\text{SiO}_2$  zu

	HfO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Hf	Zr
Stoffklasse	Oxidkeramik	Oxidkeramik	Metall	Metall
Farbe	weiß (Pulver)	weiß (Pulver)	silbrig glänzend	silbrig glänzend
Dichte [ $\frac{g}{cm^3}$ ]	9,7	6,1	13,1	6,6
Atommasse [u]	210,49	123,22	178,49	91,22
Dielektrizitätszahl	$\approx 25$	$\approx 25$	-	-
Schmelzpunkt [K]	3085	2950	2500	2125
Siedepunkt [K]	$\approx 5700$	$\approx 5300$	4875	4650
Dampfdruck [mbar]	niedrig	niedrig	$1.1 \cdot 10^{-5}$ @ 2500 K	$1.7 \cdot 10^{-5}$ @ 2125 K

Tabelle 4.1: Materialeigenschaften von Hafnium, Zirkonium und deren Oxiden [50, 51, 52].



Abbildung 4.1: Verdampfermaterial aus gesintertem Hafnium- und Zirkoniumdioxid.

ersetzen [58]. In Abbildung 4.1 ist gesintertes Hafnium- bzw. Zirkoniumdioxid dargestellt, welches bei den Untersuchungen als Verdampfermaterial verwendet wird.

## 4.2 Die C49-Struktur

Die C49-Struktur ist eine orthorhombische Kristallstruktur, die bei der Untersuchung von  $\text{ZrSi}_2$  entdeckt wurde. Aus diesem Grund wird die C49-Struktur gelegentlich auch als Zirkoniumsilizid-Struktur bezeichnet. Die Einheitszelle der C49-Struktur ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Struktur ist aus zwei Blöcken mit der Höhe  $\frac{b}{2}$  aufgebaut [59]. Die beiden Blöcke sind identisch, jedoch um  $\frac{a}{2}$  entlang der a-Achse gegeneinander verschoben. Ein Block besteht aus insgesamt drei Lagen Silizium und zwei Lagen eines Übergangsmetalls, wie z.B. Titan, Hafnium oder Zirkonium. Aufgrund des Aufbaus der Einzelblöcke handelt es sich bei jeder zweiten Siliziumlage in der vollständigen C49-Struktur um eine Doppellage aus Siliziumatomen. In der Tabelle 4.2 sind die Gitterparameter der Einheitszellen von

Richtung	Länge $_{HfLit}$ [Å]	Länge $_{ZrLit}$ [Å]
x = a	3,69	3,69
y = c	3,64	3,66
z = b	14,46	14,70

Tabelle 4.2: Gitterparameter für  $\text{HfSi}_2$  und  $\text{ZrSi}_2$  [60, 61].

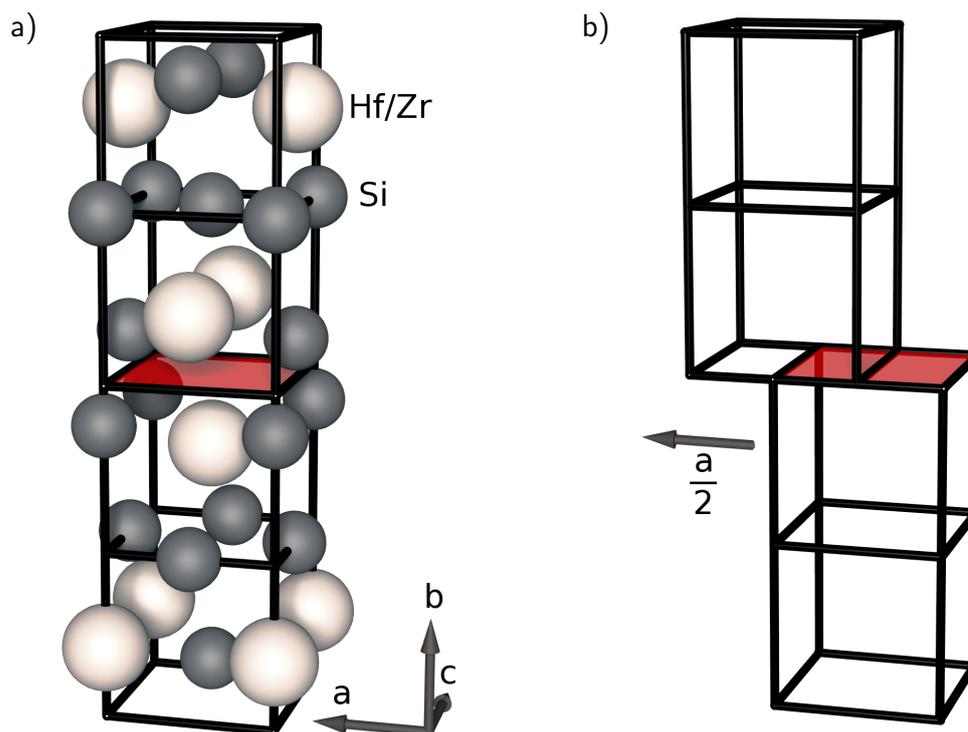


Abbildung 4.2: (a) Aufbau der C49-Struktur von  $\text{HfSi}_2$  und  $\text{ZrSi}_2$ . (b) Die C49-Struktur besteht aus zwei identischen Blöcken, die um  $\frac{a}{2}$  gegeneinander verschoben sind.

$\text{HfSi}_2$  und  $\text{ZrSi}_2$  zusammengefasst. Zum einfacheren Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Literaturwerten werden die Achsen im folgenden, wie in der Tabelle 4.2 angegeben, mit x, y und z bezeichnet.

### 4.3 Das Probensubstrat aus Silizium

Silizium ist ein Halbleiter, der bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen als Trägermaterial verwendet wird. Reines Silizium hat für die Verwendung in Halbleiterbauelementen eine zu geringe Leitfähigkeit von  $\approx 10^3 \frac{\Omega}{m}$ . Die Leitfähigkeit kann durch dotieren mit entsprechenden Elementen wie z.B. Bor, Arsen oder Phosphor erhöht werden. Die Erzeugung von leitenden Bereichen auf der Siliziumoberfläche erfolgt während des Herstellungsprozesses der integrierten Schaltkreise. Dabei werden die Bereiche z.B. durch Ionenimplantation gezielt mit Dotierstoffen versehen. Die Dotierstoffe gelangen bei dem Prozess zunächst auf Zwischengitterplätze und können dort die leitenden Eigenschaften des Siliziums noch nicht in der gewünschten Weise beeinflussen. Die Silizium-Wafer müssen erhitzt werden, wodurch Kristallfehler behoben werden und die Dotierstoffe auf Gitterplätze

gelangen. Die Temperatur, die für diesen Vorgang benötigt wird, liegt bei ca.  $1050^{\circ}\text{C}$  [10]. Das Gatedielektrikum aus Siliziumdioxid übersteht diese Temperaturen. Dünne Schichten aus Hafnium- und Zirkoniumdioxid werden bereits bei niedrigeren Temperaturen zerstört und bilden leitende Silizide mit dem Substrat. Für die Anwendungen in Halbleiterbauelementen ist es demnach wichtig, den Temperaturbereich des Übergangs von den Oxiden zu den Siliziden genau zu bestimmen.

Für die Untersuchungen der Metalloxide werden Silizium-Wafer mit verschiedenen Oberflächenorientierungen als Probensubstrat verwendet. Meist werden Wafer mit Si(100) orientierter Oberfläche bei der MOSFET Herstellung eingesetzt. Silizium-Wafer mit Si(110) oder auch verspannter Si(110) Oberfläche werden in neuester Zeit untersucht, da sie eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen als Si(100) orientierte Oberflächen [62, 63]. In Abbildung 4.3 sind die Atomanordnungen der verschiedenen Oberflächenorientierungen dargestellt. Silizium kristallisiert in der kubisch flächenzentrierten Diamantstruktur mit einer Gitterkonstanten von  $5,43 \text{ \AA}$  [64]. In Abbildung 4.3 (a) ist die Atomanordnung der Si(100) orientierten Oberfläche gezeigt. Die unrekonstruierte Oberfläche hat eine quadratische Einheitszelle mit einem Abstand von  $3,84 \text{ \AA}$  zum nächsten Atom [65] und besitzt somit eine vierzählige Symmetrie. In Abbildung 4.3 (b) ist eine Si(110) orientierte Oberfläche dargestellt. Die Einheitszelle ist rechteckig mit einer Kantenlänge von  $3,84 \text{ \AA}$  und  $5,43 \text{ \AA}$ . Die Oberfläche besitzt demnach eine zweizählige Symmetrie. Die jeweiligen Symmetrien werden bei der in Kapitel 3.1 beschriebenen Datenbehandlung der XPD-Messungen berücksichtigt. Bei den verwendeten Wafern handelt es sich um kommerzielle Silizium-Wafer mit einer Genauigkeit der Orientierung von  $\pm 0,5^{\circ}$ .

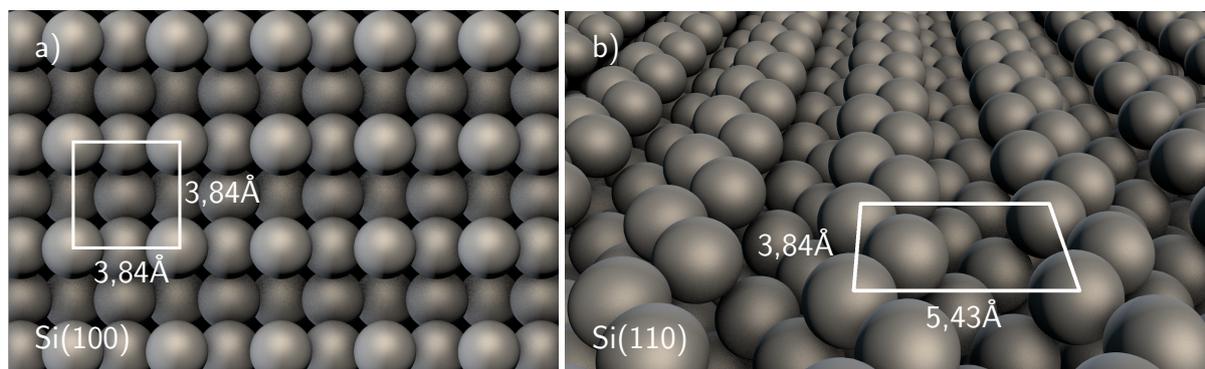


Abbildung 4.3: Oberflächenorientierung der verwendeten Silizium-Wafer. In Teil (a) ist die Oberfläche eines Si(100) orientierten Wafers dargestellt und in Teil (b) die Abbildung eine Oberfläche mit Si(110) Orientierung.

## 5 Experimentelle Untersuchungen

### 5.1 Präparation der Siliziumsubstrate

Bei den verwendeten Probensubstraten handelt es sich um kommerzielle Silizium-Wafer, wie sie in der Halbleiterindustrie eingesetzt werden. Für die Untersuchungen der  $\text{ZrO}_2$  Schicht sowie der  $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$  Mixschicht wurden Wafer mit einer Si(100) orientierten Oberfläche verwendet. Für die Untersuchung der  $\text{HfO}_2$  Filme dienten Wafer mit Si(110) orientierter Oberfläche als Probensubstrat. Die Silizium-Wafer lassen sich, ähnlich wie Glas, mit einem Diamantschneider ritzen und dann entlang des so verursachten Anschnittes über eine Kante brechen. Auf diese Weise wurden von den Wafern für den Probenhalter passende Stücke abgetrennt, wobei darauf geachtet wurde, dass die polierte Seite des Silizium-Wafers frei von Siliziumbruchstücken oder sonstigen Verunreinigungen blieb. Um Verschmutzungen der empfindlichen Oberfläche zu verhindern, wurden die Wafer nur mit gereinigten Pinzetten bzw. Handschuhen gehandhabt. Um eventuellen Staub von der

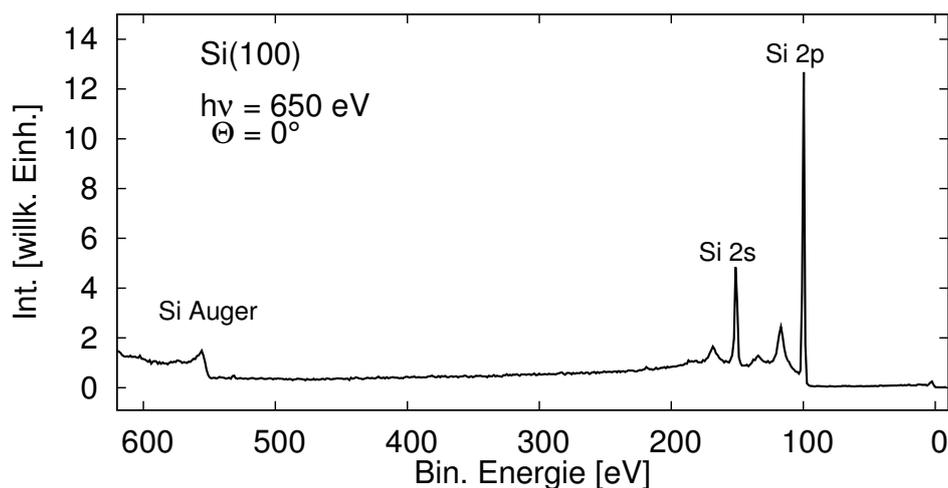


Abbildung 5.1: Übersichtsspektrum einer sauberen Si(100) Oberfläche direkt nach dem Reinigungsschritt. Die Probe ist frei von Verunreinigungen und das Spektrum zeigt lediglich Auger- und Photoelektronensignale des Siliziums.

Probenoberfläche zu entfernen, wurden die Proben vor dem Einschleusen in die UHV-Kammer mit Isopropanol abgespült. Die Reinigung der Pinzetten erfolgte ebenfalls mit Isopropanol und fusselfreien Papiertüchern. Diese Maßnahmen sind notwendig, da aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit der XPS-Messungen bereits geringe Kontaminationen die Messergebnisse verfälschen können. Nach dem Einschleusen in die UHV-Kammer wurde die durch die Lagerung an Luft entstandene Siliziumdioxidschicht von der Probenoberfläche entfernt. Die Oxidschicht ist für Sauerstoff undurchlässig und schützt die darunter liegende Probe vor weiterer Oxidation und sonstigen Verunreinigungen. Vor dem Aufdampfen der Metalloxide wird diese Schutzschicht entfernt, indem die Probe über die Direktstromheizung geheizt wird, bis sich der Sauerstoff von der Probe löst. Da während des Heizens der Druck in der UHV-Kammer durch die desorbierten Moleküle steigt, muss der Temperaturanstieg der Probe langsam erfolgen. Während des Reinigungsprozesses wird darauf geachtet, dass der Druck nicht über  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar steigt. Zunächst wird die Probe auf eine Temperatur von  $\approx 600^\circ\text{C}$  bis  $\approx 800^\circ\text{C}$  geheizt. Diese Temperatur wird für mehrere Stunden konstant gehalten, um die Probe sowie den Probenhalter zu degasen. Sobald der Druck wieder auf einen Wert von ca.  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar gesunken ist, wird die Probentemperatur wieder schrittweise erhöht. Oberhalb einer Temperatur von  $\approx 850^\circ\text{C}$  wird die Oxidschicht von der Siliziumoberfläche entfernt. Nach dem Heizen auf  $\approx 1050^\circ\text{C}$  ist dieser Vorgang abgeschlossen und die Probenoberfläche besteht aus reinem Silizium. Da die gesäuberte Probenoberfläche wieder reaktiv ist und somit durch Restgas verunreinigt werden kann, muss der Kammerdruck auch bei diesem Heizschritt unter  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar bleiben, um eine erneute Verunreinigung der Probenoberfläche zu vermeiden. Anschließend wird die Temperatur der Probe innerhalb von  $t \approx 10$  min auf  $\approx 500^\circ\text{C}$  reduziert. Durch das langsame Abkühlen entsteht auf der Si(100) Oberfläche eine Si(100)( $2 \times 1$ )-Überstruktur aus der vorher vorhandenen Si(100)( $1 \times 1$ ) Oberfläche.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Sauberkeit der Probenoberfläche mittels XPS und die Rekonstruktion der Oberfläche mit LEED überprüft. Das Vorhandensein der Oberflächenrekonstruktion ist ebenfalls ein Hinweis auf eine saubere Oberfläche, da die Rekonstruktion bereits durch eine geringe Kontamination zerstört wird. In Abbildung 5.1 ist ein typisches XPS-Übersichtsspektrum abgebildet, welches direkt nach dem Reinigungsprozess aufgezeichnet wurde. Das Spektrum wurde bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 650$  eV und unter einem Winkel von  $\Theta = 0^\circ$  aufgenommen. In dem Spektrum können lediglich die Signale der Si 2p und Si 2s Intensitäten, sowie die Auger-Elektronen des Siliziums beobachtet werden. Verunreinigungen, wie zum Beispiel nicht vollständig entfernter Sauerstoff bei einer Bindungsenergie von  $E_{bin} = 532,9$  eV oder Kohlenstoff bei einer Bindungsenergie von  $E_{bin} = 284,5$  eV sind im Spektrum nicht vorhanden [66, 67].

## 5.2 Aufdampfen der Metalloxidschichten

Auf die gereinigten Proben wurden direkt nach dem Überprüfen der Sauberkeit die verschiedenen Metalloxide unter UHV-Bedingungen aufgedampft. Da Hafnium- und Zirkonoxid wie in Kapitel 4.1 beschrieben sehr hohe Schmelz- und Siedetemperaturen haben, wurden sie mit Hilfe des Elektronenstrahlverdampfers auf die Probe aufgebracht. Aufgrund der Hitzebeständigkeit der Oxide werden relativ hohe Heizleistungen für den Elektronenstrahlverdampfer benötigt. Abhängig vom Material wurden ca. 100-120 Watt Heizleistung verwendet. Bei dieser Leistung dauert es ca. 60 min bis 120 min, um eine geschlossene Schicht Hafnium- bzw. Zirkonoxid mit einer Dicke von etwa 10 Å auf das Substrat aufzubringen. Eine vergleichbare Schicht aus reinem Eisen wurde mit dem gleichen Verdampfer bereits bei einer Heizleistung von  $\approx 13$  Watt in nur 10 min aufgedampft.

Abbildung 5.2 zeigt Photoelektronen-Spektren der Zr 3d Intensität beim schrittweisen Aufdampfen von  $\text{ZrO}_2$  auf die Probenoberfläche. Die Aufdampfzeit betrug für jeden Schritt 15 min und es wurde  $\text{ZrO}_2$  für eine Gesamtzeit von 75 min aufgedampft. Während des Aufdampfens von  $\text{ZrO}_2$  tritt eine chemische Verschiebung von  $\Delta E_{kin} \approx -0,2$  eV des Zr 3d Signals auf. Diese Verschiebung des Zr 3d Signals ist schichtdickenabhängig und wird

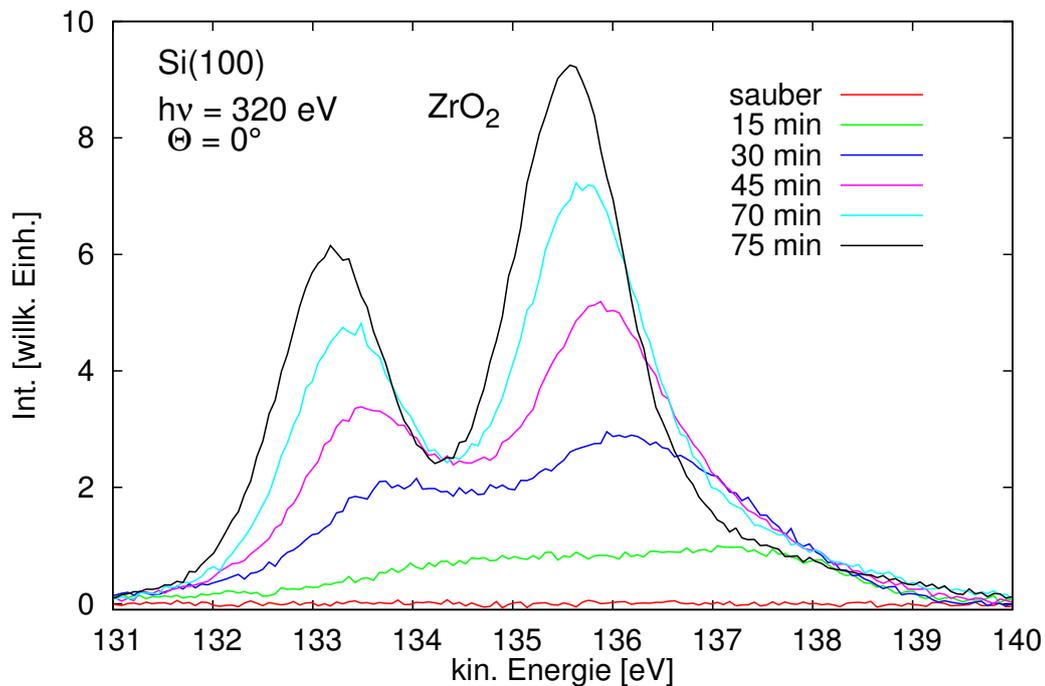


Abbildung 5.2: XPS-Spektren während des schrittweisen Aufdampfens von  $\text{ZrO}_2$  auf eine saubere Siliziumoberfläche bis hin zu einer Gesamtaufdampfzeit von 75 min.

durch Veränderungen in der Bandstruktur der  $(2 \times 1)$  rekonstruierten Siliziumoberfläche verursacht [68].

Für die Untersuchung einer Mischung aus Hafnium- und Zirkoniumdioxid wurde die Oxidschicht ebenfalls mit einem Elektronenstrahlverdampfer aufgebracht. Da die Oxide jedoch möglichst gleichmäßig verdampft werden sollten, wurden sie bereits im Verdampfer gemischt. Hierfür wurden jeweils 2 g des gesinterten Hafnium- und Zirkoniumdioxid in einem Achatmörser zerkleinert und das Pulver vermischt. Das feine Pulver wurde mit Isopropanol zu einer zähflüssigen Masse verrührt und auf ein Wolframkörnchen aufgetragen. Nach dem Trocknen ist die Pulvermischung fest, aber spröde mit dem Wolframkörnchen verbunden und übersteht den Einbau in den Verdampfer und den anschließenden Transfer ins Vakuum. Auf diese Weise können beide Materialien gleichzeitig und aus einem Verdampfer auf die Probenoberfläche aufgedampft werden. Für den Aufdampfvorgang selbst wird die Probe mit dem Probenmanipulator direkt vor dem Verdampfer positioniert. Konstruktionsbedingt ist die Verdampferposition sehr wichtig für den Aufdampfprozess. Der wassergekühlte Kupferzylinder des Verdampfers aus Abbildung 2.4 besitzt nur eine kleine Öffnung, um eine Kontamination der übrigen Kammer mit dem Verdampfermaterial zu verhindern. Eine Fehlpositionierung des Manipulators von einigen Millimetern senkt die Aufdampfrate bereits deutlich oder verhindert das Aufdampfen vollständig. Um eine gleichmäßige Schichtbedeckung auf der Oberfläche zu gewährleisten, wurde der Probenhalter während des Aufdampfens um die  $\Phi$ -Achse gedreht, dabei befanden sich alle Proben auf Raumtemperatur.

## 5.3 Untersuchung von $\text{ZrO}_2$ auf Si(100)

### 5.3.1 Die Probenpräparation

Als Substrat für die Untersuchung der  $\text{ZrO}_2$  Filme wurde ein Silizium-Wafer mit Si(100) orientierter Oberfläche verwendet. Die Probe wurde wie in Kapitel 5.1 beschrieben präpariert und unter UHV-Bedingungen von der schützenden  $\text{SiO}_2$  Schicht gereinigt. Auf die saubere Probenoberfläche wurde für eine Gesamtzeit von 75 min  $\text{ZrO}_2$  mit einem Elektronenstrahlverdampfer aufgedampft. In Abbildung 5.3 sind XPS-Übersichtsspektren der sauberen Siliziumoberfläche und direkt nach dem Aufdampfen der  $\text{ZrO}_2$  Schicht dargestellt. Für die Messungen wurde eine Photonenenergie von  $h\nu = 320$  eV gewählt, da bei dieser Energie eine hohe Oberflächensensitivität gegeben ist und das Zr 3d Signal nicht von dem Si(LVV)-Auger-Signal beeinflusst wird [24].

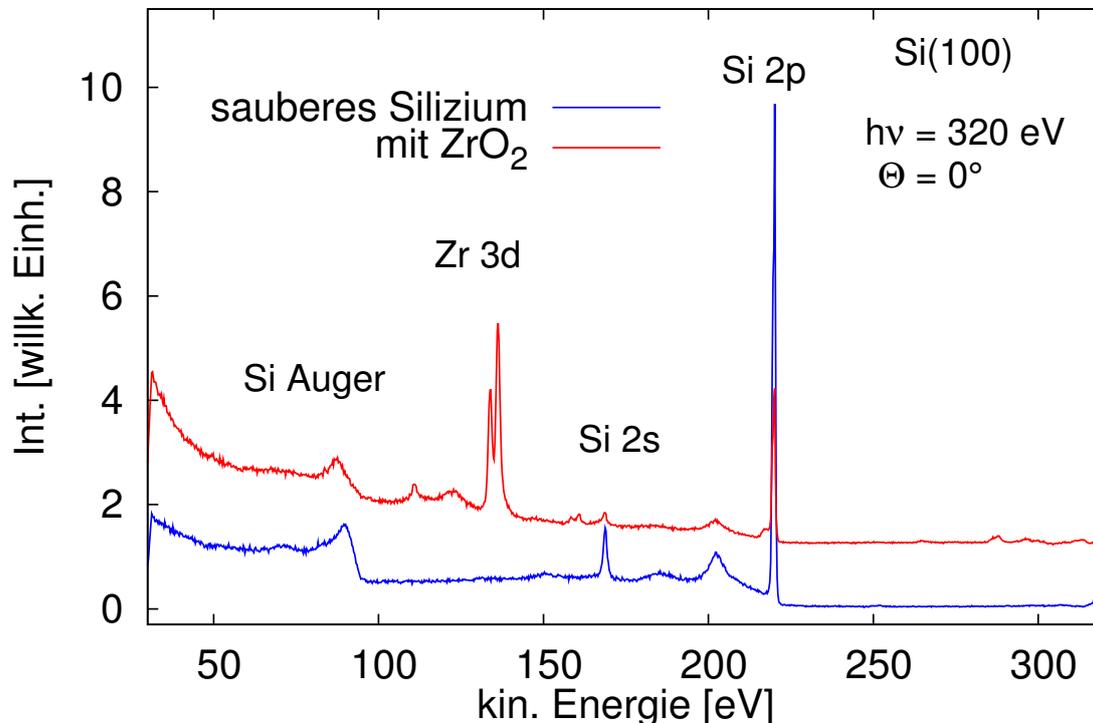


Abbildung 5.3: XPS-Spektren der sauberen Siliziumprobe direkt nach dem Reinigen (blau) und nach dem Aufdampfen der  $\text{ZrO}_2$  Schicht (rot).

### 5.3.2 Temperaturverhalten der $ZrO_2$ Schicht

Um die thermische Stabilität der  $ZrO_2$  Schicht zu untersuchen, wurden Heizzyklen im Bereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $750^\circ\text{C}$  durchgeführt. Ein Heizzyklus besteht jeweils aus einer zehnminütigen Heizphase auf die entsprechende Temperatur und einer anschließenden Abkühlphase von mindestens 60 min. Die Abkühlphase ist notwendig, da die Form der XPS-Signale durch die Proben temperatur beeinflusst werden kann [69]. Durch die Abkühlzeit ist sichergestellt, dass sich die Probe zum Zeitpunkt der Messung wieder nahe bei Raumtemperatur befindet. Anschließend wurden jeweils XPS-Spektren des Si 2p und des Zr 3d Niveaus bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 320\text{ eV}$  aufgezeichnet. Abbildung 5.4 zeigt die Entwicklung des Si 2p Signals in Abhängigkeit von der Heiztemperatur. Bis zu einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  bleiben die Maximalintensitäten und Halbwertsbreiten der Spektren unverändert, bei höheren Heiztemperaturen zeigen sich Veränderungen. Im rot markierten Bereich von Abbildung 5.4 kann ein unterschiedlicher Verlauf der Spektren nach dem Heizen auf  $600^\circ\text{C}$  und  $650^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Durch das Heizen auf  $650^\circ\text{C}$

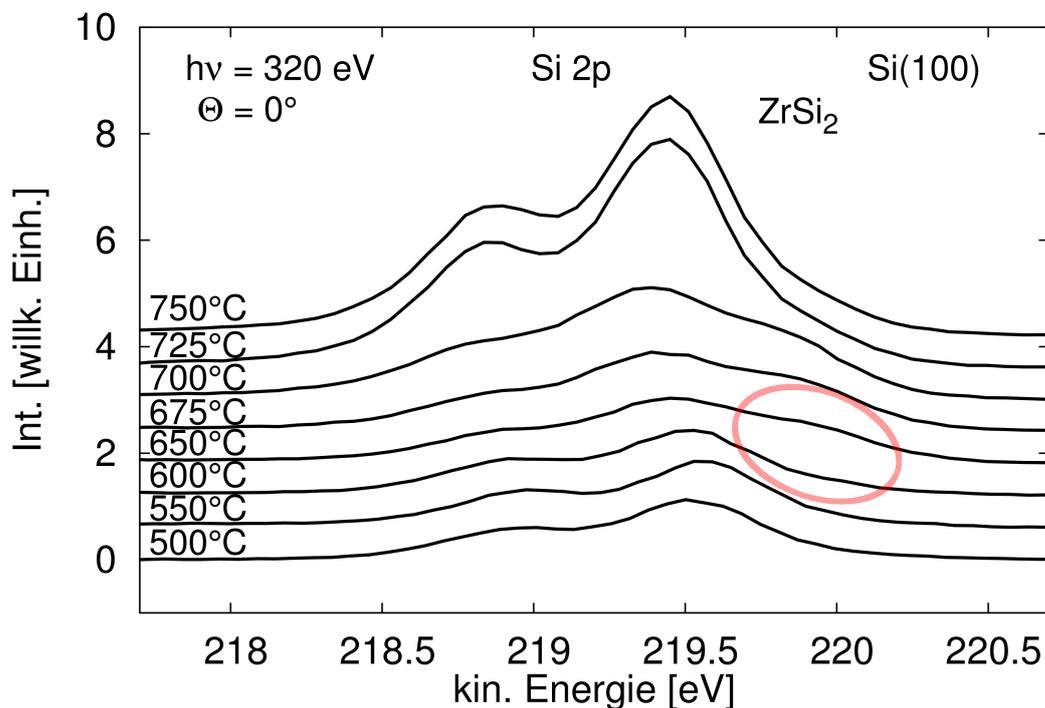


Abbildung 5.4: Temperaturverhalten der Si 2p Intensität im Bereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $750^\circ\text{C}$ . Die unterschiedlichen Verläufe der Spektren nach dem Heizen auf  $600^\circ\text{C}$  und auf  $650^\circ\text{C}$  in dem mit dem roten Oval gekennzeichneten Bereich werden durch die Bildung von  $ZrSi_2$  verursacht.

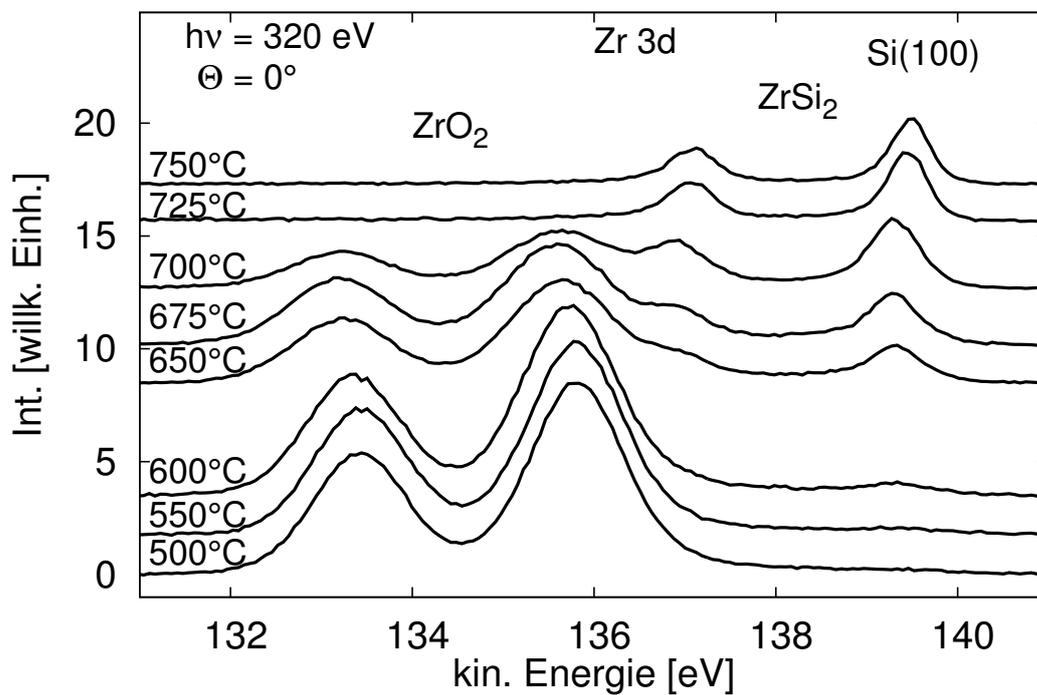


Abbildung 5.5: Temperaturverhalten der Zr 3d Intensität im Bereich von 500°C bis 750°C.

hat sich eine neue Komponente gebildet, die eine scheinbare Verbreiterung des Si 2p Signals verursacht. Bei der neuen Komponente handelt es sich um Zirkoniumsilizid, dessen Signal um  $\Delta E_{kin} = +0.5 \text{ eV}$  im Vergleich zum Si 2p Signal verschoben ist. Gleichzeitig mit der Ausbildung der ZrSi<sub>2</sub> Komponente auf der Oberfläche beginnt die Intensität des Si 2p Signals zu steigen. Für Temperaturen im Bereich von 650°C bis 725°C nimmt die Si 2p Intensität stetig zu, bleibt jedoch nach dem Heizschritt auf 750°C konstant. Die neu entstandene ZrSi<sub>2</sub> Komponente bleibt auch bei den höheren Heiztemperaturen im Spektrum erhalten, wird jedoch von der steigenden Siliziumsubstratkomponente überlagert und ist somit nicht mehr als Verbreiterung des Signals zu erkennen.

Die Zr 3d Intensität in Abbildung 5.5 zeigt ein ähnliches Verhalten für steigende Heiztemperaturen. Unterhalb von 650°C zeigen die Spektren keine Veränderungen der Maximalintensität oder der Halbwertsbreite der Signale. Für höhere Temperaturen bildet sich eine ZrSi<sub>2</sub> Komponente aus, die um  $\Delta E_{kin} = +3,7 \text{ eV}$  im Vergleich zur Position des ZrO<sub>2</sub> Signals verschoben ist. Da es sich um ZrSi<sub>2</sub> mit metallischen Eigenschaften handelt, besitzt die neue Komponente eine geringere Halbwertsbreite als die ZrO<sub>2</sub> Komponente [70]. Im Gegensatz zur Si 2p Intensität, bei der ein Anstieg beobachtet wurde, verringert sich die Intensität der ZrO<sub>2</sub> Komponente mit steigenden Temperaturen. Ab einer Temperatur

von  $725^\circ\text{C}$  ist diese Veränderung abgeschlossen und das  $\text{ZrO}_2$  wurde vollständig von der Oberfläche entfernt. Die XPS-Messungen in Abbildung 5.5 zeigen, dass nach dem Heizen auf  $725^\circ\text{C}$  und  $750^\circ\text{C}$  nur die neu entstandene  $\text{ZrSi}_2$  Komponente in den Spektren verbleibt.

Nach jedem Heizschritt wurden Übersichtsspektren über einen weiten Bereich der kinetischen Photoelektronenenergie aufgenommen. Für die Messung wurde die Röntgenröhre mit der Anregungsenergie von  $\text{Al-K}_\alpha = 1486,6 \text{ eV}$  als Lichtquelle verwendet. Mit der höheren Anregungsenergie konnte auch das bei einer Bindungsenergie von  $E_{bin} = 529,5 \text{ eV}$  [71] gebundene O 1s Signal untersucht werden. In Abbildung 5.6 sind exemplarisch Übersichtsspektren nach dem Heizen der Probe auf  $600^\circ\text{C}$  und  $750^\circ\text{C}$  dargestellt. Die O 1s Komponente, bei der kinetischen Energie von  $E_{kin} \approx 950 \text{ eV}$ , kann nach dem Heizen auf  $600^\circ\text{C}$  noch im Spektrum nachgewiesen werden. Nach dem Heizen auf  $750^\circ\text{C}$  zeigt das Spektrum keine O 1s Intensität mehr, es befindet sich somit kein Sauerstoff mehr auf der Probenoberfläche. Die Möglichkeit, dass durch den Heizprozess Zirkon mit der chemischen Formel  $\text{ZrSiO}_4$  auf der Oberfläche entsteht, kann ausgeschlossen werden. Die gemessene chemische Verschiebung zwischen dem Zirkoniumdioxid und der neu entstandenen Komponente ist hierfür zu groß. Die

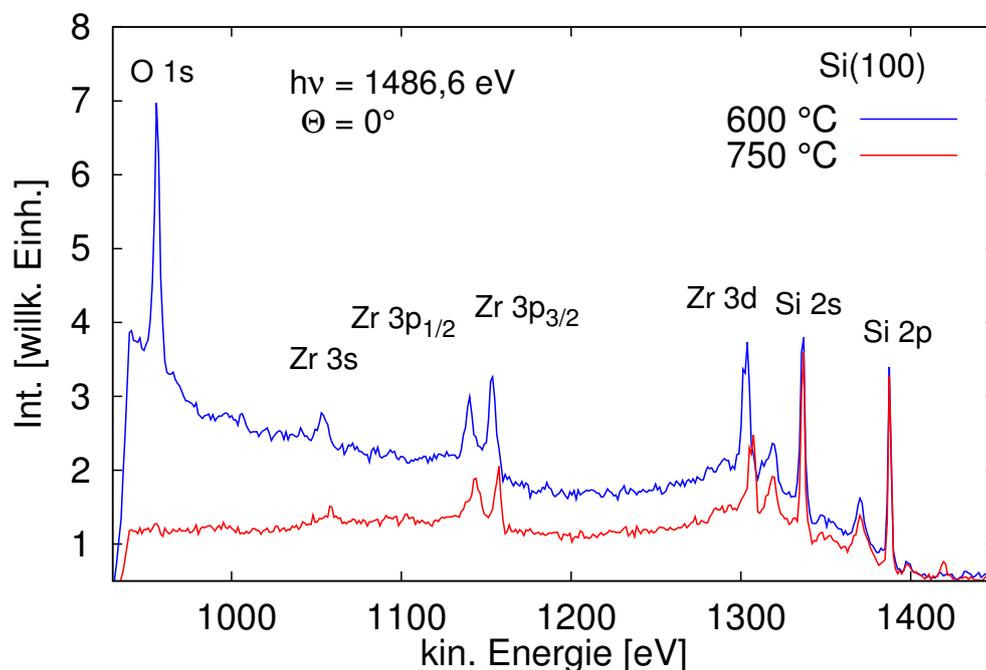


Abbildung 5.6: Übersichtsspektren der Probe nach dem Aufdampfen von  $\text{ZrO}_2$  und nach dem Heizen auf (blau)  $600^\circ\text{C}$  und (rot)  $750^\circ\text{C}$ . Nach dem Heizen auf  $750^\circ\text{C}$  befindet sich kein Sauerstoff mehr auf der Probenoberfläche.

chemische Verschiebung zwischen  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{ZrSiO}_4$  beträgt lediglich  $\Delta E_{bin} = 1,05 \text{ eV}$  [72] im Gegensatz zu der gemessenen chemischen Verschiebung von etwa  $\Delta E_{bin} = 3,7 \text{ eV}$ . Zudem wurde der für die Bildung von  $\text{ZrSiO}_4$  benötigte Sauerstoff durch die Heizprozesse von der Probenoberfläche entfernt. Da nur noch Zr und Si an der Oberfläche vorhanden sind, muss es sich bei der neu entstandenen Verbindung um  $\text{ZrSi}_2$  handeln.

Eine Zusammenfassung der Temperaturentwicklung der Si 2p und Zr 3d Spektren ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Graphen zeigen die integrierten Intensitäten der Spektren aus den Abbildungen 5.4 und 5.5 in Abhängigkeit von der jeweiligen Heiztemperatur. Durch die Verwendung der Flächen unter den Photoemissionslinien werden die Gesamtzählraten und somit auch die sich verändernden Halbwertsbreiten der Signale mitberücksichtigt. Die Messungen wurden unter den Winkeln  $\Theta = 0^\circ$  und  $\Theta = 60^\circ$  durchgeführt. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messreihen auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Die Graphen verdeutlichen, dass bis zu einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  die Intensitätsverläufe nahezu konstant bleiben. Für höhere Temperaturen beginnt das Zr 3d Signal zu sinken und die des Si 2p Signal zu steigen. Die Zunahme der Si 2p Intensität ist dabei so groß, dass nach dem Heizschritt auf  $750^\circ\text{C}$  wieder die Ausgangsintensität der sauberen Siliziumoberfläche vor dem Aufdampfen von  $\text{ZrO}_2$  erreicht wird.

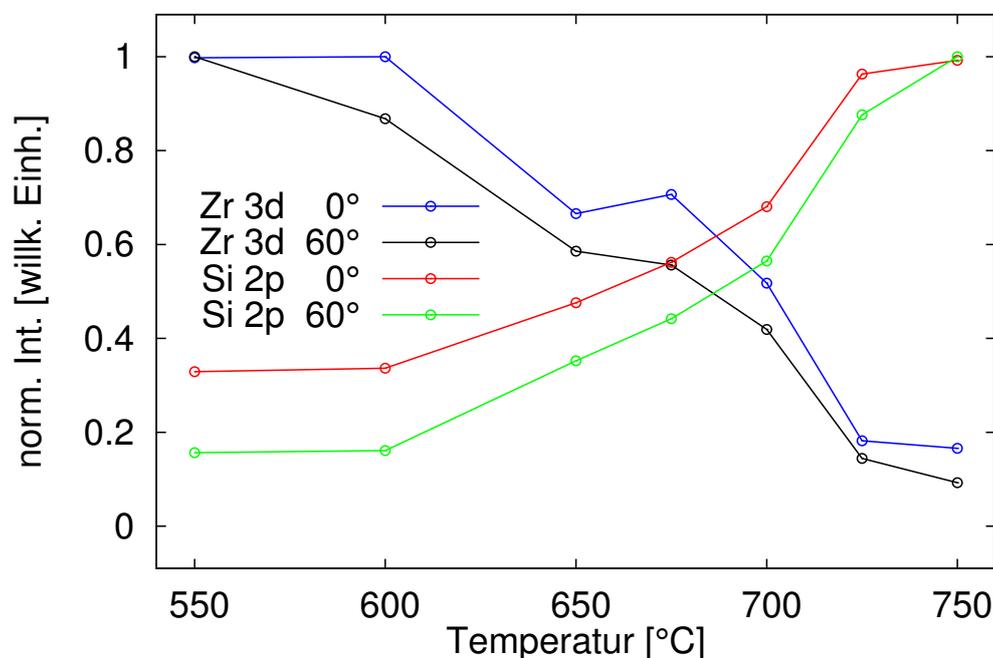


Abbildung 5.7: Zusammenfassung der Intensitätsentwicklung der Si 2p und Zr 3d Signale in Abhängigkeit von der Temperatur.

Mögliche Erklärungen für die steigende Intensität des Si 2p Signals sind entweder die Bildung von  $ZrSi_2$  Inseln auf der Probenoberfläche oder die Diffusion der Zr Atome in das Probensubstrat. Bei beiden Prozessen gelangt ein Teil des Siliziumsubstrats, welches vorher von einer geschlossenen  $ZrO_2$  Schicht bedeckt wurde, wieder an die Oberfläche. Diese Bereiche können wieder zum Si 2p Signal beitragen. Um zu klären, ob sich auf der Probenoberfläche Inseln aus  $ZrSi_2$  angelagert haben, wurden Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der Probenoberfläche angefertigt.

### 5.3.3 SEM Messungen nach dem Heizen

Um die Beschaffenheit der Oberfläche nach dem Heizen zu untersuchen, wurden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (engl.: Scanning Electron Microscope, SEM) von der Pro-

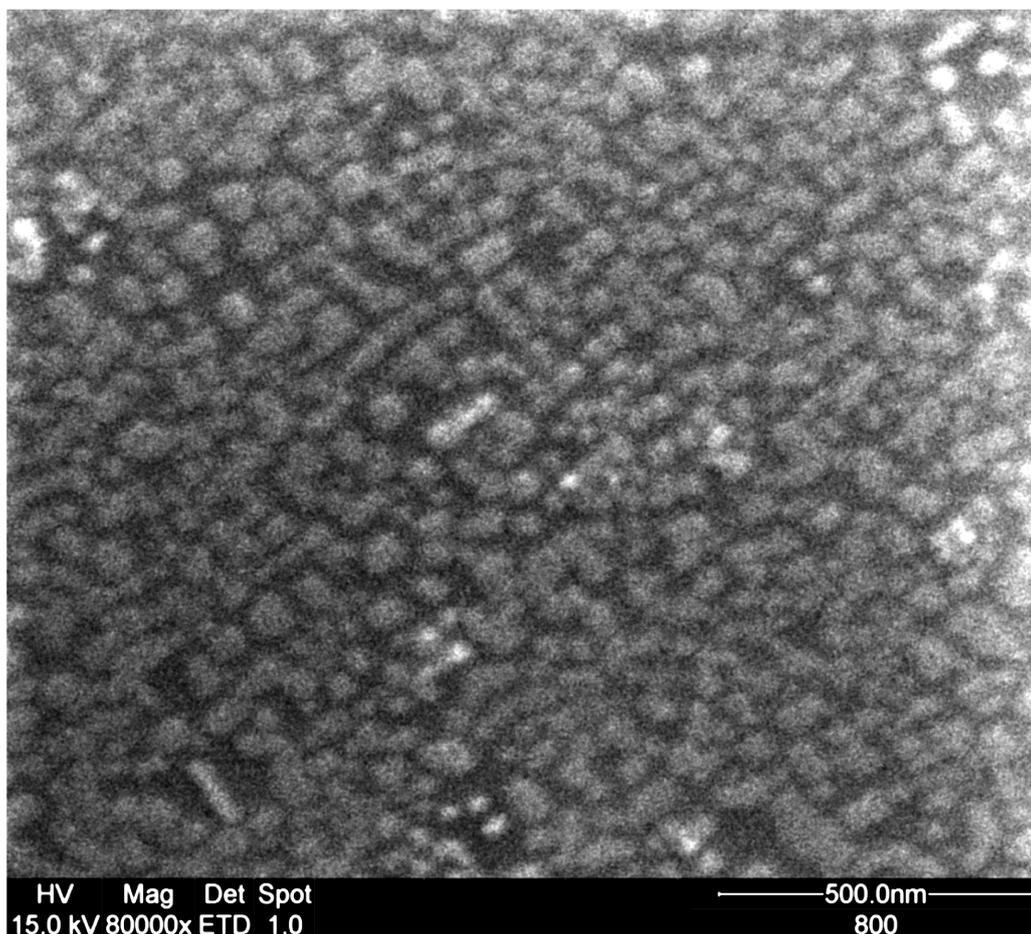


Abbildung 5.8: SEM Bild einer ex-situ Aufnahme nach dem Heizen der Probe auf  $800^\circ\text{C}$ . Die hellen Flächen sind die durch das  $ZrSi_2$  geformten Inseln an der Oberfläche. Bei den dunklen Bereichen zwischen den Inseln handelt es sich um das Silizium des Probensubstrats.

benoberfläche angefertigt. Die Messungen wurden am ISAS (engl.: Institute for Analytical Sciences, ISAS [73]) in Dortmund durchgeführt. Zu diesem wurden die Proben an Luft transportiert. Für die Messungen der Sekundärelektronen wurde ein Everhart-Thornley-Detektor [74] verwendet. Die Energie der Primärelektronen betrug 15 keV. Die Abbildung 5.8 zeigt eine SEM-Aufnahme vom ungefähren Mittelpunkt der Probe. Bei den hellen Bereichen in der Abbildung handelt es sich um  $\text{ZrSi}_2$  Inseln, die sich durch den Heizprozess auf der Probe gebildet haben. Bei den dunklen Bereichen handelt es sich um das Siliziumsubstrat, welches durch das Entfernen der geschlossenen  $\text{ZrO}_2$  Schicht nun teilweise wieder an der Oberfläche liegt. Die meisten  $\text{ZrSi}_2$  Inseln sind rund und haben einen Durchmesser von  $\approx 50\text{-}70$  nm. Vereinzelt treten auch längliche Inseln mit Längen von  $\approx 120$  nm auf. Durch das Fehlen der geschlossenen Schicht aus  $\text{ZrO}_2$  kann der in Kapitel 5.3.2 beobachtete Anstieg der Si 2p Intensität erklärt werden, da die Photoelektronen des Siliziumsubstrats nicht mehr von der  $\text{ZrO}_2$  Schicht gedämpft werden.

### 5.3.4 Strukturbestimmung der $\text{ZrSi}_2$ Inseln auf Si(100) mittels XPD

Um die Struktur der in Kapitel 5.3.3 beobachteten  $\text{ZrSi}_2$  Inseln zu untersuchen, wurden XPD-Muster nach dem Heizen der Probe auf  $760^\circ\text{C}$  angefertigt. Das Beugungsmuster wurde bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 320$  eV aufgezeichnet, woraus für die Photoelektronen des Zr 3d Niveaus eine kinetische Energie von  $E_{kin} = 138$  eV folgt. Die gemessenen Beugungsmuster wurden analog zu der Beschreibung in Kapitel 3 bearbeitet und zu einem Beugungsmuster zusammengefügt.

Für die Bestimmung der Kristallstruktur wurde eine R-Faktor Analyse mithilfe des in Kapitel 3.3 beschriebenen genetischen Algorithmus durchgeführt. Im Verlaufe der

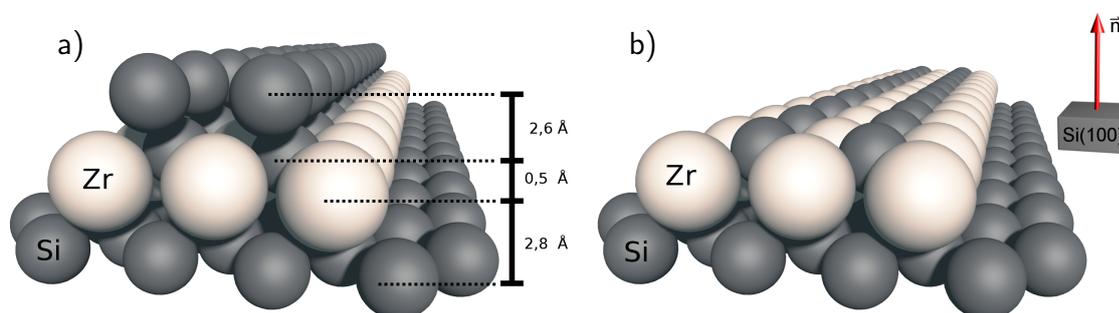


Abbildung 5.9: Strukturmodell einer Zirkoniumsilizid-Insel auf einer Si(100) Oberfläche (a). In Teil (b) der Abbildung wurde die oberste Lage Siliziumatome der Modellstruktur entfernt um ihren Einfluss auf den R-Faktor zu überprüfen.

Strukturanalyse wurden verschiedene Startstrukturen verwendet, um die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zu verbessern. Zunächst wurde versucht, mit der Atomanordnung aus Abbildung 5.9 (a) die Struktur der  $ZrSi_2$  Inseln aufzuklären. Diese Atomanordnung wurde bereits erfolgreich für die Strukturaufklärung von  $HfSi_2$  Inseln auf  $Si(100)$  Oberflächen verwendet [75]. Da Hafnium- und Zirkoniumsilizid ähnliche Kristallstrukturen aufweisen, wurde versuchsweise die Atomanordnung der  $HfSi_2$  Inseln als Startstruktur für die  $ZrSi_2$  Inseln verwendet. Hierfür wurden die mit Hafniumatomen besetzten Positionen durch Zirkoniumatome ersetzt, die Atompositionen wurden ansonsten nicht verändert. Mithilfe des genetischen Algorithmus wurden ausgehend von dieser Startstruktur die Atompositionen für die einzelnen Berechnungen der Beugungsmuster variiert. Als Parameter für die Veränderungen wurden dabei eine Variation des Winkels um alle drei Raumachsen, die Ausdehnung der Struktur in alle drei Raumrichtungen sowie der Abstand zwischen den einzelnen Atomlagen in z-Richtung gewählt. Ein weiterer Freiheitsgrad war eine vergleichsweise geringe Variation jeder einzelnen Atomlage um ihre ursprüngliche Position. Mit diesem Ansatz konnte der R-Faktor zwischen dem Experiment und dem simulierten Beugungsbild bis auf einen Wert von  $R = 0,064$  minimiert werden. Der aus der Simulation resultierende Cluster ist in Abbildung 5.9 (a) dargestellt. Er besteht aus 176 Atomen und hat eine Grundfläche von ca.  $45 \times 19 \text{ \AA}^2$ . Ein für die Qualität der Simulation wichtiges Detail ist die Siliziumdoppellage an der Oberseite der Struktur. Wird die obere Schicht der Doppellage entfernt, wie in Abbildung 5.9 (b) gezeigt, verringert sich die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation und der R-Faktor erhöht sich deutlich. Diese Struktur weist einen R-Faktor von  $R = 0,291$  auf, obwohl lediglich die oberste Siliziumlage entfernt und die Struktur ansonsten unverändert übernommen wurde. Auch eine neue R-Faktor-Minimierung, mit der in Abbildung 5.9 (b) dargestellten Atomanordnung als Startstruktur und den zuvor verwendeten Parametervariationen resultiert in einem R-Faktor von  $R = 0,135$  und ist somit ebenfalls deutlich schlechter als der vorher gefundene Wert von  $R = 0,064$  für die Struktur mit der abschließenden Siliziumdoppellage.

Um die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation weiter zu verbessern, wurden Veränderungen an der Startstruktur vorgenommen. Für die Simulationen der XPD-Messungen wurde die C49-Einheitszelle aus Abbildung 4.2 in Kapitel 4.2 zu einer simulationsfähigen Modellstruktur erweitert, da eine einzelne Einheitszelle nicht über genügend Atome für eine Simulation verfügt. Die Einheitszelle wurde in alle drei Raumrichtungen erweitert, so dass eine Struktur aus insgesamt 400 Atomen entstand. In den Abbildungen 5.10 (a) und (b) sind die Seitenansichten der neuen Startstruktur dargestellt. Bei der Struktur, die bisher für die Simulationen verwendet wurde, handelt es sich um eine

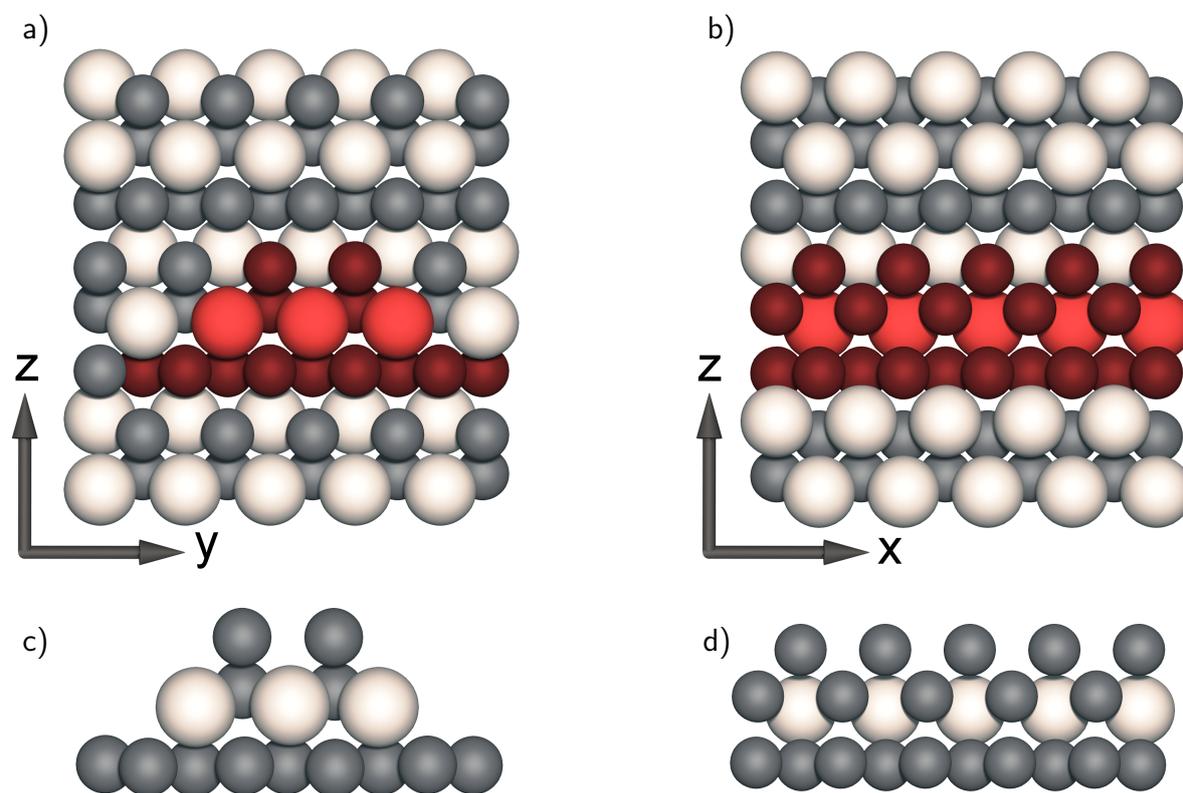


Abbildung 5.10: Seitenansichten der (a)(b) C49-Struktur und (c)(d) der zuvor verwendeten  $ZrSi_2$  Modellstruktur aus Abbildung 5.9 (a). Die in (c) und (d) dargestellte Modellstruktur ist somit eine Teilstruktur der C49-Struktur, die in (a) und (b) rot eingefärbt ist.

Teilstruktur dieser Atomanordnung. In den Abbildungen 5.10 (c) und (d) ist eine Front- und Seitenansicht der zuvor verwendeten Startstruktur aus Abbildung 5.9 (a) dargestellt. Ein Vergleich zeigt, dass die zuvor verwendete Struktur mit den rot markierten Atomen der neuen Atomanordnung in Abbildungen 5.10 (a) und (b) übereinstimmt. Für die Variationen während der R-Faktor Minimierung wurden als Parameter Drehungen um alle drei Raumachsen und die Ausdehnung der Struktur in alle drei Raumrichtungen gewählt. Zusätzlich wurde eine geringe Variation jeder einzelnen Atomlage um ihren Ursprungsort erlaubt. Mit diesem Ansatz konnte der R-Faktor zwischen dem Experiment und der Simulation auf einen Wert von  $R = 0,031$  reduziert werden. Das experimentelle Beugungsmuster sowie das beste Ergebnis der Simulation sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Das simulierte Muster zeigt eine perfekte Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Die generelle Struktur des gemessenen Beugungsmusters wird durch die Simulation wiedergegeben und auch die einzelnen Maxima und Minima der Beugungssignatur werden durch die Simulation reproduziert.

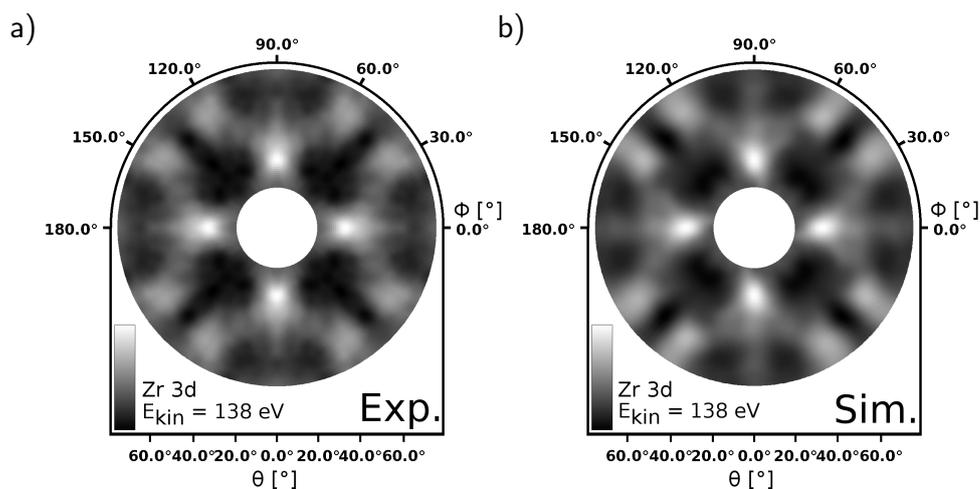


Abbildung 5.11: (a) Experimentelles und (b) simuliertes Beugungsmuster mit dem niedrigsten erreichten R-Faktor von  $R_{min} = 0,031$ .

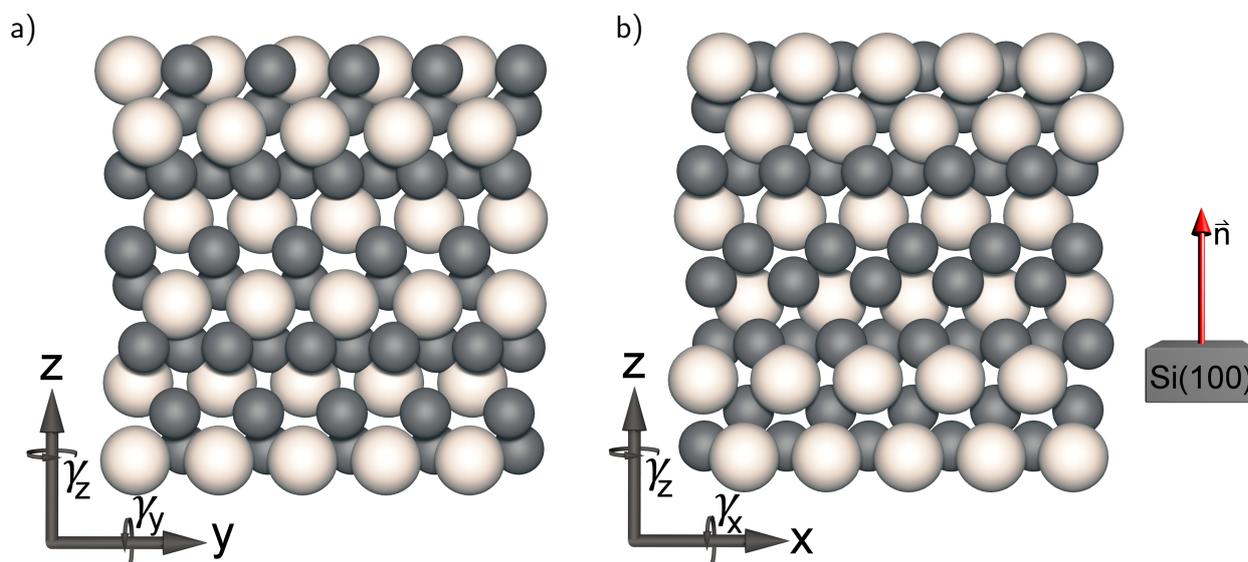


Abbildung 5.12: Variation der Zirkoniumsilizid C49-Struktur, die den besten R-Faktor von  $R = 0,031$  zwischen Experiment und Simulation liefert.

Richtung	Länge <sub>Sim</sub> [Å]	Länge <sub>Lit</sub> [Å]	Streckungsfaktor
x	3,68	3,69	1,00
y	3,73	3,66	1,02
z	13,62	14,70	0,93

Tabelle 5.1: Größe der C49-Struktur innerhalb des Modellclusters nach der Relaxation durch den genetischen Algorithmus mit den Literaturwerten sowie den Stauchungs- bzw. Streckungsfaktoren [60].

Für einen Vergleich der neu gefundenen Struktur mit den Literaturwerten der C49-Struktur wurden alle Atome, die nicht zur C49-Einheitszelle gehören, aus der Atomanordnung entfernt. Anhand der verbliebenen Atome wurde die Größe der Einheitszelle zu  $x_{Sim} = 3,68 \text{ \AA}$ ,  $y_{Sim} = 3,73 \text{ \AA}$  und  $z_{Sim} = 13,62 \text{ \AA}$  bestimmt. Die Literaturwerte für die Einheitszelle betragen  $x_{Lit} = 3,69 \text{ \AA}$ ,  $y_{Lit} = 3,66 \text{ \AA}$  und  $z_{Lit} = 14,7 \text{ \AA}$  [60]. Im Gegensatz zu den Literaturwerten wurde die berechnete Einheitszelle demnach in y-Richtung um 2% gestreckt, wohingegen sie in z-Richtung um 7% gestaucht wurde. Die Ergebnisse der Strukturanalyse der C49-Struktur sind mit den Literaturwerten in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Eine mögliche Erklärung für die abweichende Größe der Einheitszelle ist eventuell das Umfeld des untersuchten Zirkoniumsilizids. Die Literaturwerte geben die Größe der Einheitszelle im Volumen des Festkörpers an, wohingegen es sich bei den Ergebnissen der Simulation um  $ZrSi_2$  Inseln auf einer Siliziumoberfläche handelt. Durch die geringe Größe der Inseln kann es zu Oberflächeneffekten kommen, die die Gitterparameter der Einheitszellen beeinflussen. Auch die unterschiedlichen Gitterkonstanten zwischen  $ZrSi_2$  und der Si(100) Oberfläche können die Struktur der Inseln verspannen und so die Stauchung bzw. Streckung der Gitterkonstanten verursachen. Gleichzeitig mit der Relaxation der Atompositionen wurde die Modellstruktur gegenüber der Ausgangsposition verkippt. Die Drehachsen der Winkel  $\gamma_x$ ,  $\gamma_y$  und  $\gamma_z$  verlaufen jeweils durch den Mittelpunkt der Struktur parallel zu den Raumachsen. Die Drehungen betragen  $\gamma_x = -3,35^\circ$ ,  $\gamma_y = -3,28^\circ$  und  $\gamma_z = 0,14^\circ$  und sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die Drehungen um die in der Probenoberfläche liegenden x- und y-Achse addieren sich zu einem Gesamtdrehwinkel von  $\gamma_{x+y} = -4,68^\circ$ . Das verwendete Probensubstrat besitzt laut Hersteller eine Genauigkeit der Ausrichtung von  $0,5^\circ$ . Die gefundenen Verkippungen um die x- und y-Achse lassen sich mit der begrenzten Montagegenauigkeit der Probe im Probenhalter und mit einer eventuellen Verkippung des Detektors gegenüber der Probennormalen erklären. Die Drehung um die z-Achse ist mit  $\gamma_z = 0,14^\circ$  deutlich geringer als die Drehungen um die x- und y-Achse. Die Drehung um  $\gamma_z$  entspricht dem Winkel, mit der eine Verdrehung des experimentellen gegenüber dem simulierten Beugungsmuster ausgerichtet wird. Da die Ausrichtung des experimentellen Musters von Hand geschieht ist hierdurch eine geringe Abweichung möglich.

Rotationsachse	Winkel [°]	Unsicherheit
$\gamma_x$	-3,35	$\pm 2^\circ$
$\gamma_y$	-3,28	$\pm 2^\circ$
$\gamma_z$	0,14	$\pm 2^\circ$

Tabelle 5.2: Verkippungen der Atomstruktur im Bezug auf die Ausrichtung der Startstruktur, die während der R-Faktor Minimierung gefunden wurden.

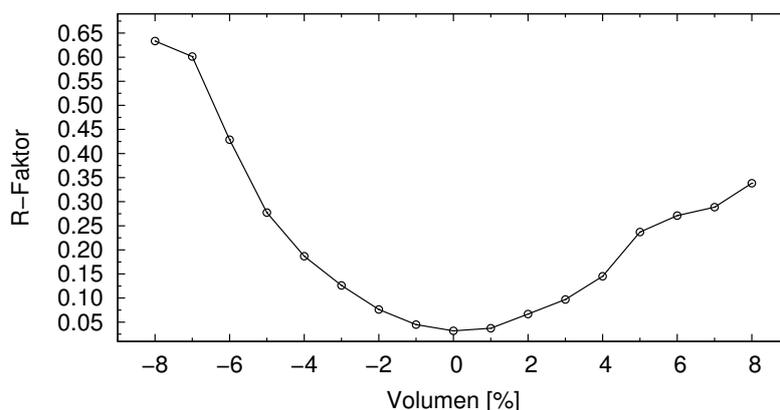


Abbildung 5.13: Änderung des R-Faktors in Abhängigkeit von der Ausdehnung der Atomstruktur in alle drei Raumrichtungen.

Um die möglichen Unsicherheiten der XPD-Analyse zu bewerten, wird das R-Faktor-Kriterium angewendet. Hierbei werden die einzelnen Parameter der gefundenen Atomstruktur verändert, bis eine Vergrößerung des R-Faktors von 10% vorliegt [76]. In Abbildung 5.13 ist die Abhängigkeit des R-Faktors vom Volumen der simulierten Struktur aus Abbildung 5.12 dargestellt. Eine gleichzeitige Streckung oder Stauchung in x-, y- und z-Richtung von 1-2% führt bereits zu einer Vergrößerung des R-Faktors von  $\approx 10\%$ . Die Genauigkeit für die ermittelten Gitterkonstanten der C49-Struktur liegt somit im Bereich von 1-2%. Da die gefundene Struktur gegenüber der Startstruktur verdreht ist, wurde das R-Faktor Kriterium ebenfalls auf die Drehungen um die Raumachsen angewendet. In Abbildung 5.14

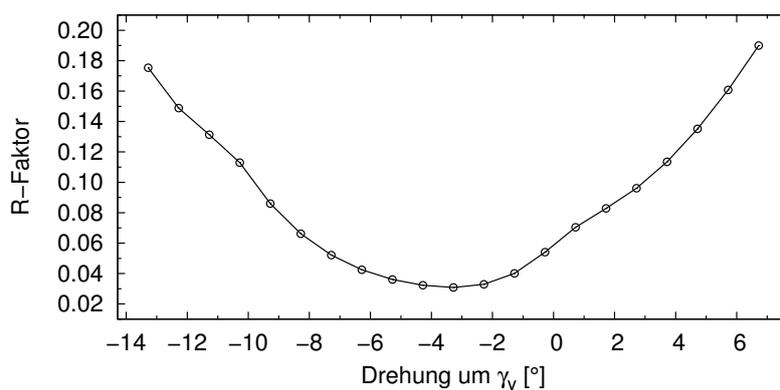


Abbildung 5.14: R-Faktor in Abhängigkeit von der Rotation um die y-Achse. Das Minimum der R-Faktors liegt bei dem Drehwinkel  $\gamma_y = -3,28^\circ$  im Bezug auf die Ausgangsposition der Startstruktur.

ist der R-Faktor in Abhängigkeit vom Drehwinkel  $\gamma_y$  um die y-Achse dargestellt. Bereits eine Drehung um  $\Delta_{\gamma_y} = 2^\circ$  in beide Richtungen lässt den R-Faktor um über 10% ansteigen. Die Drehung um die x-Achse zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Ausdehnungen sowie die Winkel, um die die Struktur im Vergleich zur Startstruktur gedreht wurde, sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 zusammengefasst.

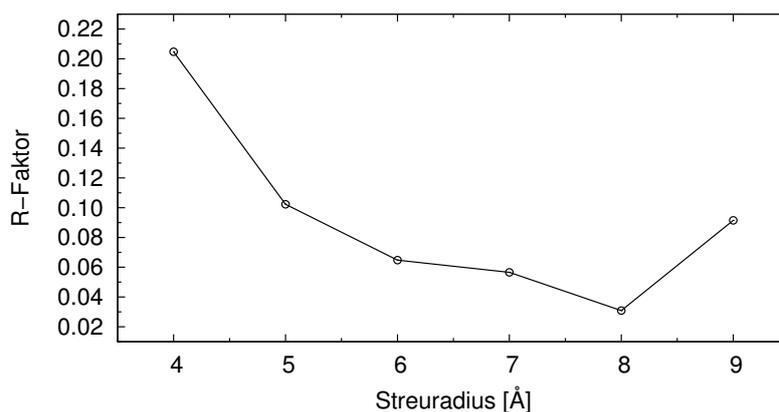


Abbildung 5.15: R-Faktor in Abhängigkeit vom Simulationsradius  $r$ .

Mit dem R-Faktor-Kriterium kann auch der für die Simulation des Beugungsmusters verwendete Streuradius überprüft werden. In Abbildung 5.15 ist die Abhängigkeit des R-Faktors von dem in der Simulation verwendeten Streuradius dargestellt. Simulationen mit einem Streuradius unter  $r = 4 \text{ \AA}$  wurden nicht berücksichtigt, da in diesem Falle nur noch sehr wenige Atome einen Beitrag zum Beugungsmuster liefern. Bis zu einem Radius von  $r = 8 \text{ \AA}$  sinkt der R-Faktor und steigt für den Radius  $r = 9 \text{ \AA}$  stark an. Da das Minimum bei einem Streuradius von  $r = 8 \text{ \AA}$  liegt, wurden sämtliche Simulationen mit diesem Streuradius durchgeführt.

### 5.3.5 Diskussion der Ergebnisse von $ZrO_2$ auf $Si(100)$

Für die Untersuchungen wurde gesintertes  $ZrO_2$  mit einem Elektronenstrahlverdampfer auf einen  $Si(100)$  orientierten Wafer aufgedampft. Anschließend wurde das Temperaturverhalten dieser Schicht im Bereich von  $550^\circ C$  bis  $750^\circ C$  schrittweise mittels XPS untersucht. Bis zu einer Temperatur von  $600^\circ C$  zeigten sich keine Veränderungen in den XPS-Spektren. Für höhere Temperaturen begann die Intensität des Zr 3d Zirkoniumdioxid-Signals zu sinken und es bildete sich Zirkoniumsilizid. Die Intensität der Si 2p Siliziumsubstratkomponente beginnt gleichzeitig mit der Reduzierung der Zr 3d Komponente zu steigen. Nach dem Heizen auf  $725^\circ C$  war dieser Vorgang abgeschlossen und das Si 2p Signal erreichte die Intensität einer sauberen Probe. Der Sauerstoff wurde durch die Heizschritte vollständig von der Probe entfernt und konnte mittels XPS nicht mehr nachgewiesen werden. Dünne Schichten aus Zirkoniumdioxid sind somit bis zu einer Temperatur von  $600^\circ C$  stabil und werden für höhere Heiztemperaturen in  $ZrSi_2$  umgewandelt.

SEM Aufnahmen der geheizten Probe zeigen, dass sich das neu gebildete  $ZrSi_2$  in Inseln an der Oberfläche anlagert. Hiermit konnte das Ansteigen des Si 2p Signals erklärt werden, da zwischen den Inseln wieder Silizium die Oberfläche bildete und die aus dem Substrat stammenden Photoelektronen nicht mehr von einer geschlossenen Schicht aus  $ZrO_2$  gedämpft wurden. Anschließend wurde die Oberfläche mittels XPD untersucht, um die atomare Struktur der  $ZrSi_2$  Inseln aufzuklären. Für die Strukturaufklärung wurde eine Startstruktur verwendet, die bereits für Inseln des chemisch sehr ähnlichen  $HfSi_2$  auf  $Si(100)$  gute Ergebnisse lieferte. Mit diesem Ansatz konnte ein R-Faktor von  $R = 0,064$  erreicht werden. Durch Erweiterung auf eine vollständige C49-Struktur konnte der R-Faktor bis zu einem Wert von  $R = 0,031$  reduziert werden. Die gefundenen Werte für die Größe der Einheitszelle weichen leicht von den Literaturwerten im Volumen ab. Die C49-Struktur ist gegenüber den Literaturwerten entlang ihrer y-Achse um 2% gestreckt und entlang ihrer z-Achse um 7% gestaucht. Dieser Umstand kann aber eventuell dadurch erklärt werden, dass in diesem Fall kleine  $ZrSi_2$  Inseln auf der Oberfläche eines Siliziumsubstrates untersucht wurden.

## 5.4 Untersuchung von HfO<sub>2</sub> auf Si(110)

### 5.4.1 Die Probenpräparation

Für die Untersuchungen der HfO<sub>2</sub> Schicht auf Silizium dienten Silizium-Wafer mit Si(110) orientierten Oberflächen als Probensubstrat. Die Präparation der Proben außerhalb des Vakuums und die Reinigung unter UHV-Bedingungen verliefen analog zu der in Kapitel 5.1 beschriebenen Probenpräparation des Si(100) Wafers. Die Erzeugung der dünnen HfO<sub>2</sub> Schicht auf der sauberen Oberfläche erfolgte mit dem Elektronenstrahlverdampfer und mit einer Gesamtaufdampfzeit von  $\approx 255$  min. In Abbildung 5.16 ist ein XPS-Spektrum direkt nach dem Aufdampfen der HfO<sub>2</sub> Schicht dargestellt. Die Bindungsenergie des Hf 4f Signals beträgt  $E_{bin} = 18,13$  eV [77] und wird bei einer Messung mit  $h\nu = 180$  eV nicht von Auger-Signalen überlagert. Das XPS-Spektrum zeigt wie erwartet nur die Signale der Hf 4f und der Si 2p Intensitäten, die Probenoberfläche ist somit frei von Verunreinigungen. Durch das Aufdampfen der Hafniumdioxidschicht entsteht eine geringe Menge Siliziumdioxid auf der Probenoberfläche. Im Übersichtsspektrum in Abbildung 5.16 ist das Siliziumdioxid an einer Verbreiterung des Si 2p Signals zu niedrigeren kinetischen Energien zu erkennen.

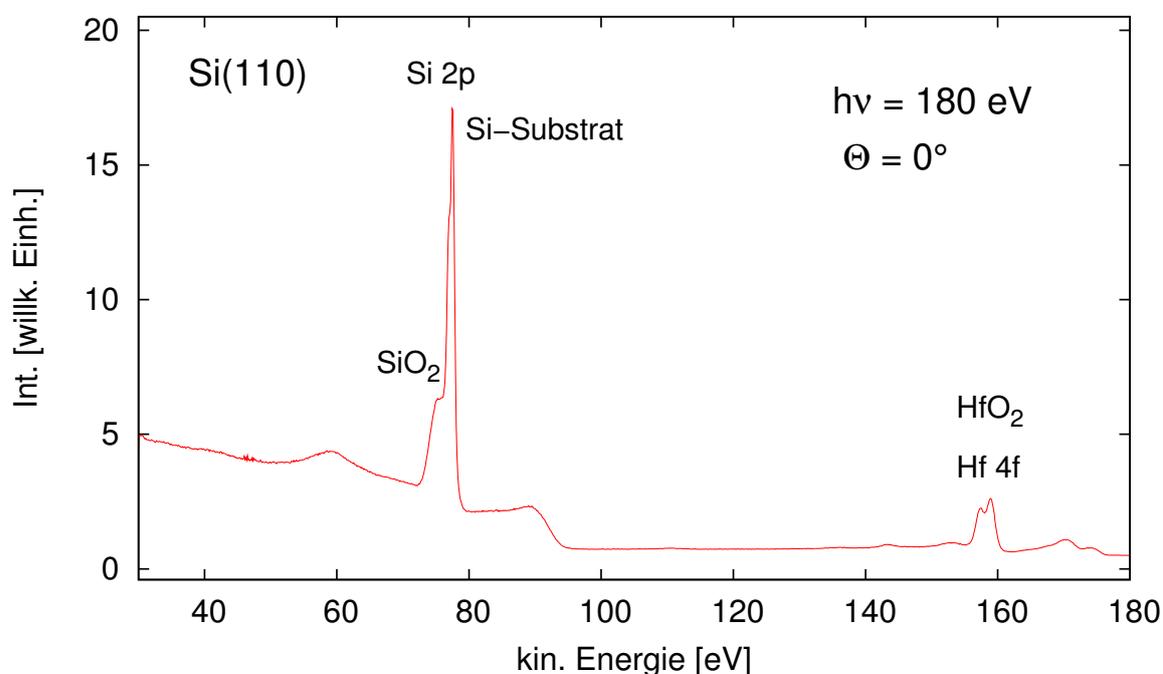


Abbildung 5.16: XPS-Übersichtsspektrum direkt nach dem Aufdampfen von HfO<sub>2</sub>.

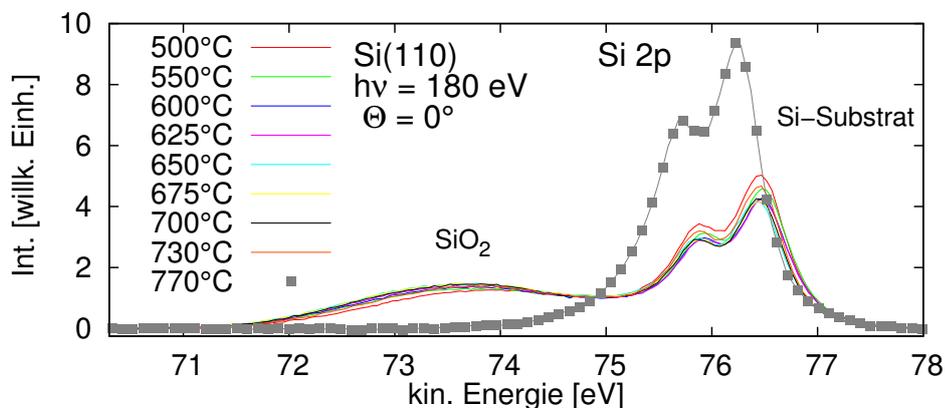
### 5.4.2 Temperaturverhalten der $\text{HfO}_2$ Schicht

Um die thermische Stabilität der dünnen  $\text{HfO}_2$  Schicht auf der Probenoberfläche zu bestimmen, wurden die Proben nach dem Aufdampfen des  $\text{HfO}_2$  Films schrittweise im Temperaturbereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $770^\circ\text{C}$  geheizt. Die Heizdauer betrug 10 min auf der jeweiligen Temperatur, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung über die Probenoberfläche zu erreichen. Nach jedem Heizschritt wurden XPS-Spektren der Probenoberfläche aufgezeichnet. Die XPS-Messungen erfolgten, während sich die Probe auf Raumtemperatur befand.

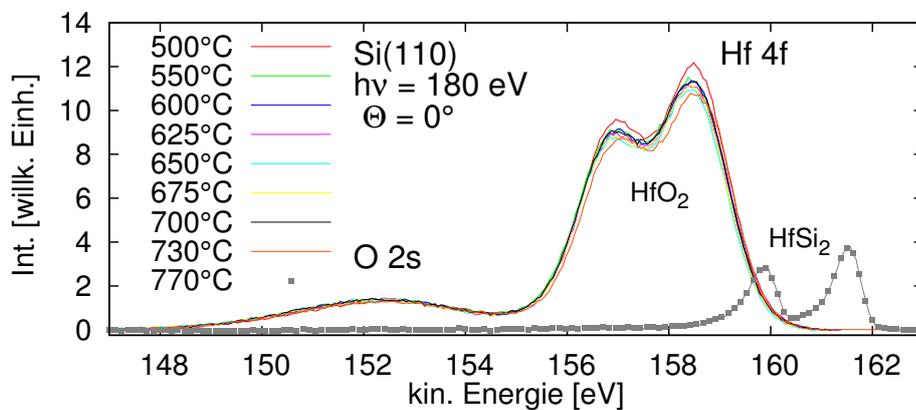
In Abbildung 5.17 (a), (b) und (c) sind die gemessenen XPS-Spektren der Si 2p, Hf 4f und der O 1s Intensitäten nach den einzelnen Heizschritten dargestellt. Das Si 2p Signal in Abbildung 5.17 (a) bleibt bis zu einer Heiztemperatur von annähernd  $730^\circ\text{C}$  konstant. Die Spektren zeigen nur leichte Veränderungen der Maximalintensitäten. Durch das Heizen auf  $770^\circ\text{C}$  werden alle Siliziumoxidkomponenten aus dem Spektrum entfernt. Die Intensität des Si 2p Substratsignals steigt durch den letzten Heizschritt an. In Abbildung 5.17 (b) sind die Spektren des Hf 4f und des O 2s Signals in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Sauerstoff O 2s Komponente musste bei dieser Messung mitberücksichtigt werden, da sich die beiden Signale aufgrund des geringen energetischen Abstands teilweise überlagern. Die Signale zeigen bis zur Temperatur von  $730^\circ\text{C}$  ebenfalls nur eine geringe Veränderung der Maximalintensität. Erst durch das Heizen auf  $770^\circ\text{C}$  verändert sich die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche und die Hafniumdioxid- und die Sauerstoffkomponente werden vollständig aus dem Spektrum entfernt. Das verbleibende Hafnium verbindet sich mit dem Silizium an der Oberfläche und es bildet sich Hafniumsilizid. Das Signal der neu gebildeten  $\text{HfSi}_2$  Komponente zeigt eine schmalere Halbwertsbreite als das  $\text{HfO}_2$  Signal und eine asymmetrische Signalform. Diese asymmetrische Form des Signals wird, ebenso wie beim  $\text{ZrSi}_2$  in Kapitel 5.3.2, durch den metallischen Charakter des  $\text{HfSi}_2$  verursacht. In Abbildung 5.17 (c) ist deutlich zu erkennen, dass nach dem Heizen auf  $770^\circ\text{C}$  die Intensität des O 1s Signals stark reduziert und somit der Sauerstoff von der Oberfläche entfernt wird.

Für eine genauere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurden die Spektren in ihre Komponenten zerlegt und die jeweiligen Flächen unter den Signalen als Maß für die Intensitäten bestimmt. Hierfür wurde von den Spektren ein Untergrund nach Shirley [35] abgezogen und die erhaltenen Intensitätsverläufe mit dem Programm *fityk* [33] angepasst. In Abbildung 5.18 (a) und (b) sind exemplarisch die Anpassungen des Si 2p und des Hf 4f Signals nach dem Heizen der Probe auf  $730^\circ\text{C}$  dargestellt. Abbildung 5.18 (a) zeigt das Si 2p Signal des Substrates sowie die vier chemisch verschobenen Oxidationsstufen  $\text{Si}^{1+}$  bis  $\text{Si}^{4+}$ , die während des Aufdampfprozesses von  $\text{HfO}_2$  entstanden sind. Die chemischen

a)



b)



c)

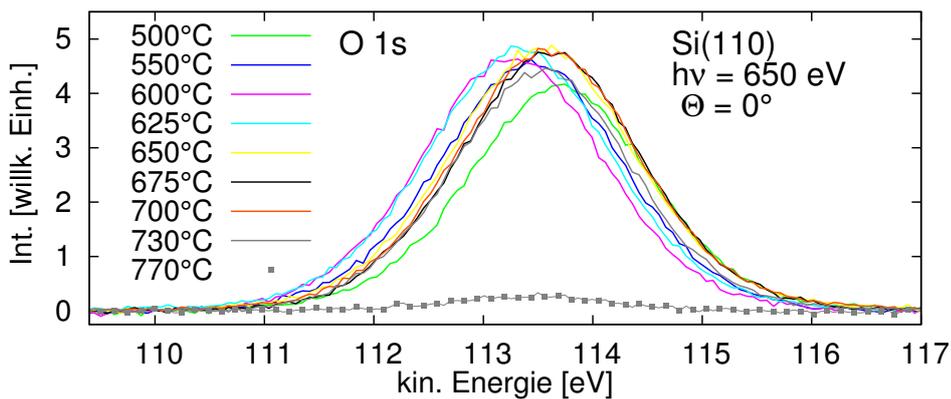


Abbildung 5.17: Entwicklung der XPS-Spektren der (a) Si 2p, (b) Hf 4f, und (c) O 1s Intensitäten in Abhängigkeit von der Heiztemperatur im Bereich von 500°C bis 770°C. Zur besseren Übersicht sind die nach dem Heizen auf 770°C gemessenen Spektren mit Quadraten gekennzeichnet.

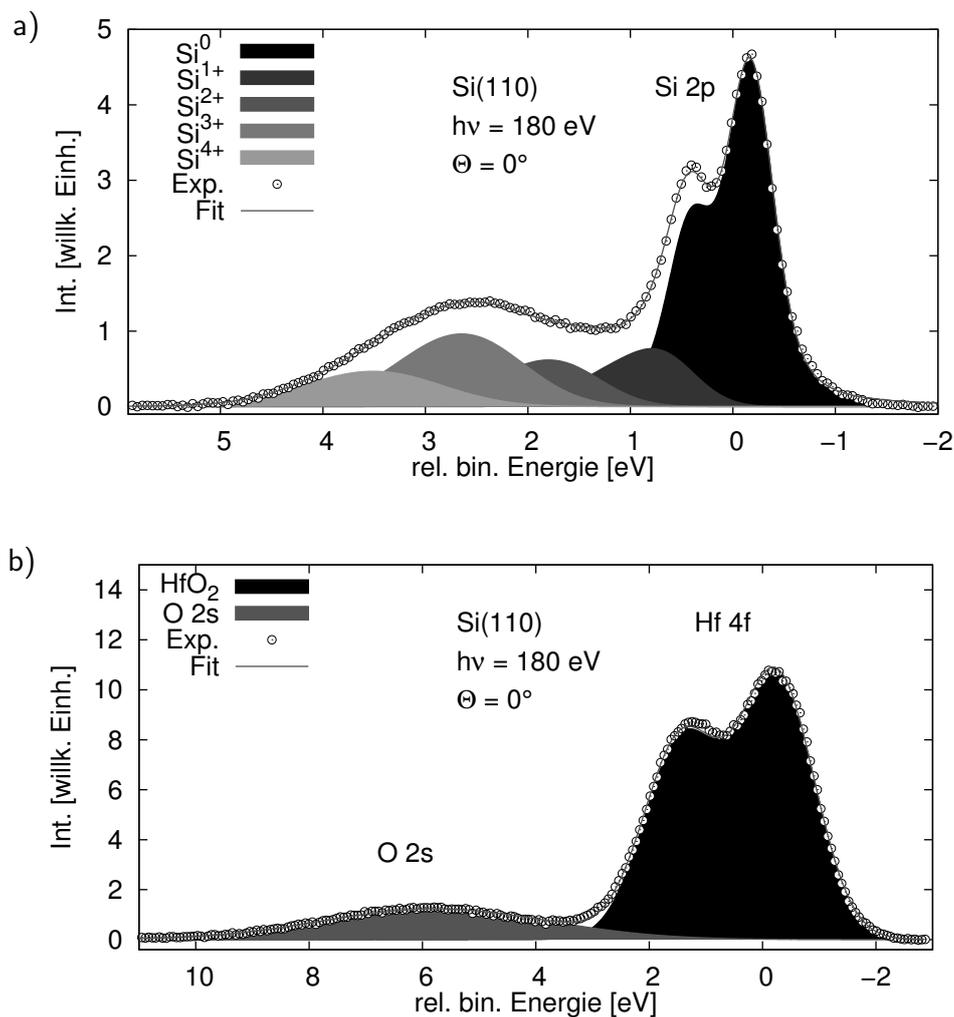


Abbildung 5.18: Zerlegung der (a) Si 2p und der (b) Hf 4f Intensität in die jeweiligen Komponenten nach dem Aufdampfen von  $\text{HfO}_2$  und dem Heizschritt auf  $730^\circ\text{C}$ .

Komponente	$\Delta E$ [eV]	Breite $w_g$ [eV]	rel. Breite $\frac{w_g}{w_{g\text{Si}^0}}$
Si <sup>0</sup>	0,00	0,24	1,00
Si <sup>1+</sup>	0,88	0,48	2,00
Si <sup>2+</sup>	1,84	0,59	2,45
Si <sup>3+</sup>	2,66	0,74	3,10
Si <sup>4+</sup>	3,51	0,86	3,57

Tabelle 5.3: Parameter für die Anpassung des Si 2p Signals in Abbildung 5.18 (a). Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit Literaturwerten überein [78, 69, 79].

Verschiebungen der Oxidkomponenten in Bezug auf das Siliziumsubstrat-Signal wurden mit einer Kurvenzerlegung ermittelt und sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Für die Kurvenzerlegung wurde das Intensitätsverhältnis zwischen den Si  $2p_{\frac{3}{2}}$  und Si  $2p_{\frac{1}{2}}$  Komponenten der Spin-Bahn Aufspaltung auf  $I_{\frac{3}{2}:\frac{1}{2}} = 2:1$  [26] gesetzt und der Spin-Bahn Aufspaltung ein Wert von  $\Delta E_{SpinBahn} = 0,59$  eV zugewiesen.

Von den Spektren der Hafniumoxidkomponente wurden ebenfalls Kurvenzerlegungen angefertigt. Die Abbildung 5.18 (b) zeigt das Spektrum des Hf 4f Signals nach dem Heizen auf  $730^{\circ}\text{C}$ . Für die Anpassung des Spektrums wurden zwei Komponenten benötigt. Bei der größten Komponente mit einer relativen Bindungsenergie von  $E_{rel\ Bin} = 0,0$  eV handelt es sich um das Hf  $4f_{\frac{5}{2}}$  Niveau der  $\text{HfO}_2$  Komponente. Das Signal bei einer relativen Bindungsenergie von  $E_{rel\ Bin} = 6,13$  eV wird durch das O 2s Signal verursacht, welches aufgrund der teilweisen Überlagerung mit dem Hf 4f Signal mitberücksichtigt werden musste. Bei der Anpassung des Hf 4f Signals wurde das Intensitätsverhältnis zwischen Hf  $4f_{\frac{7}{2}}$  und Hf  $4f_{\frac{5}{2}}$  auf 4:3 und die Spin-Bahn Aufspaltung auf  $\Delta E_{SpinBahn} = 1,68$  eV [26, 31] gesetzt. Die Anpassungen der Spektren in Abbildung 5.18 bestätigen, dass sich bis zu einer Heiztemperatur von  $730^{\circ}\text{C}$  noch kein  $\text{HfSi}_2$  an der Probenoberfläche gebildet hat.

Für die Untersuchung des Temperaturverhaltens wurden die Spektren der Si 2p, Hf 4f und O 1s Signale nach den einzelnen Heizschritten analog zu den in Abbildung 5.18 gezeigten in ihre Komponenten zerlegt. In Abbildung 5.19 sind die Intensitätsentwicklungen in Abhängigkeit von der Heiztemperatur dargestellt. Für eine bessere Übersicht sind die Intensitätsverläufe auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Die Abbildung 5.19 zeigt, dass die Hf 4f Intensität für Temperaturen bis  $730^{\circ}\text{C}$  konstant bleibt. Nach dem Heizen auf  $770^{\circ}\text{C}$  fällt die Intensität des Signals stark ab. Die O 1s Intensität zeigt einen leichten Anstieg für Temperaturen bis  $625^{\circ}\text{C}$  und fällt beim gleichen Heizschritt wie die Hf 4f Intensität stark ab. Das Si 2p Signal bleibt bis zur Temperatur von  $730^{\circ}\text{C}$  konstant und steigt als einziges der Signale für höhere Temperaturen an. Um zu überprüfen, ob der Anstieg wie bei den Untersuchungen von  $\text{ZrSi}_2$  durch die Bildung von Inseln verursacht wird, wurden SEM Aufnahmen der Oberfläche angefertigt.

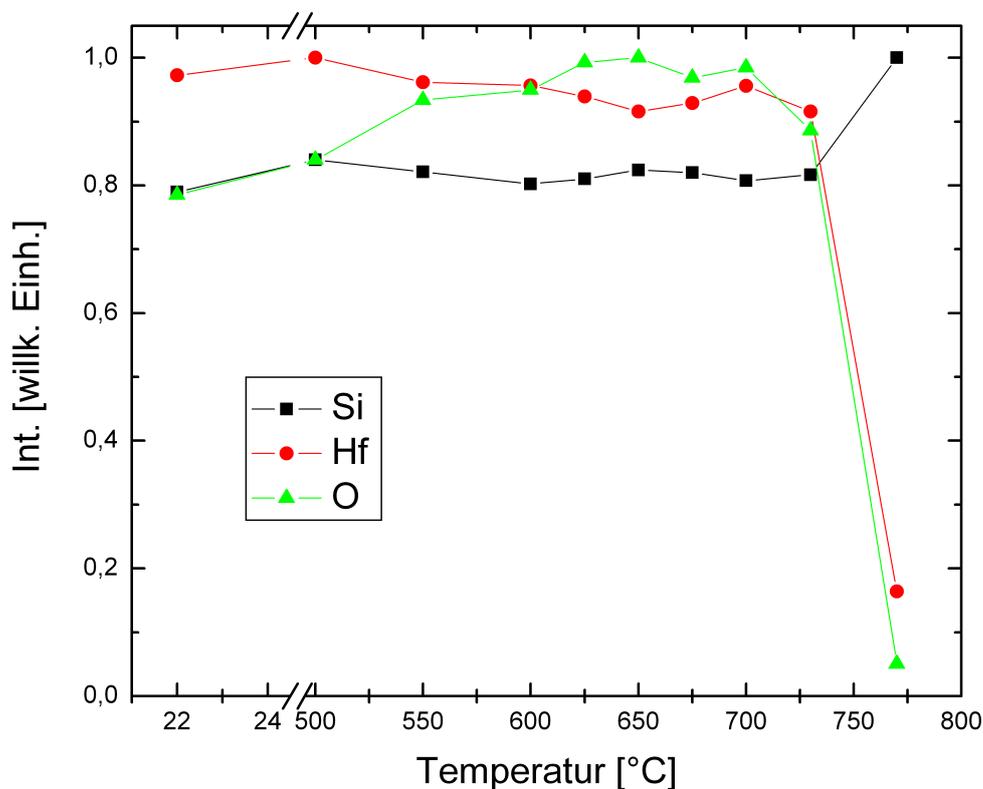


Abbildung 5.19: Zusammenfassung des Temperaturverhaltens des Si 2p, Hf 4f und O 1s Niveaus. Aufgetragen sind die integrierten Intensitäten der Spektren aus Abbildung 5.17 (a), (b) und (c) gegen die Heiztemperatur.

### 5.4.3 SEM Messungen nach dem Heizen

Nach dem Heizschritt auf  $770^\circ\text{C}$  wurden SEM Bilder der Probenoberfläche angefertigt. Für diese Untersuchungen musste die Probe an Luft transportiert werden, da die Messungen am Dortmunder ISAS durchgeführt wurden [73]. Die Abbildung 5.20 zeigt eine ex-situ Aufnahme des ungefähren Mittelpunkts der Probe mit einem Vergrößerungsfaktor von  $\text{Mag} = 80000$ . Die  $\text{Si}(110)$  Oberfläche ist mit  $\text{HfSi}_2$  Inseln bedeckt, die als dreieckige, helle Stellen in dem Bild zu erkennen sind. Die dreieckige Form spiegelt jedoch nicht die tatsächliche Geometrie der Inseln wieder. Aufgrund des Winkels zwischen Elektronendetektor und der Probe erscheinen die dreidimensionalen  $\text{HfSi}_2$  Inseln bei der Transformation in ein zweidimensionales Bild als Dreiecke. Für eine genauere Untersuchung der  $\text{HfSi}_2$  Inseln war die Auflösung des verwendeten SEMs zu gering, zumal diese im Vergleich mit den  $\text{ZrSi}_2$  Inseln aus Abbildung 5.8 deutlich kleiner sind. Dennoch kann die Bildung von

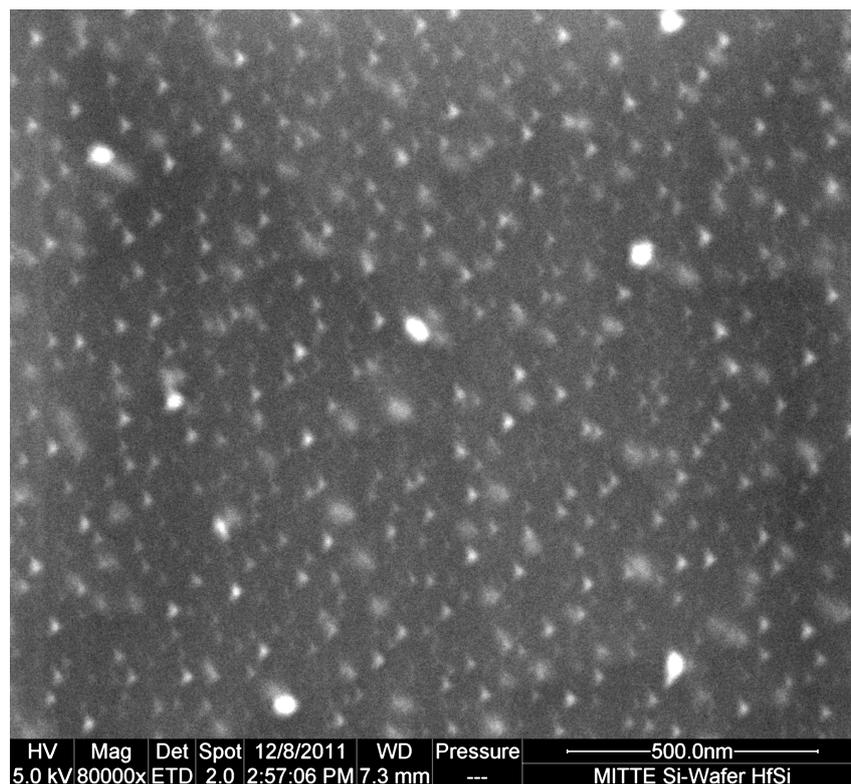


Abbildung 5.20: SEM Bild der Probenoberfläche nach dem Heizen auf 770°C. Bei den hellen Flecken handelt es sich um die HfSi<sub>2</sub> Inseln.

HfSi<sub>2</sub> Inseln beobachtet werden. Auch die freiliegende Siliziumsubstratfläche zwischen den Inseln, die den Anstieg des Si 2p Signals verursacht, ist deutlich in der Aufnahme zu erkennen.

#### 5.4.4 Strukturbestimmung der HfSi<sub>2</sub> Inseln auf Si(110) mittels XPD

Um die atomare Struktur der in Kapitel 5.4.3 beschriebenen HfSi<sub>2</sub> Inseln auf der Oberfläche zu untersuchen, wurden XPD-Aufnahmen der Probe nach dem Heizen auf 770°C angefertigt. Für das Beugungsmuster wurde das Hf 4f Niveau untersucht. Das Beugungsmuster wurde bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 180$  eV gemessen und die Photoelektronen des Hf 4f Signals besitzen dabei eine kinetische Energie von  $E_{kin} = 161,5$  eV. Die gemessenen XPD-Rohdaten wurden analog zu der Beschreibung in Kapitel 3 bearbeitet und zu einem Beugungsmuster zusammengefügt. Im Gegensatz zur Si(100) Oberfläche besitzt die Si(110) Probe und somit auch das Beugungsmuster eine zweizählige Symmetrie.

Um von dem gemessenen Beugungsmuster auf die atomare Anordnung der Probe schließen zu können, wurde eine R-Faktor Analyse mithilfe des im Kapitel 3.3 beschriebenen genetischen Algorithmus durchgeführt. Hierfür wurden im Verlauf der Simulationen verschiedene

Startstrukturen angewendet. Zunächst wurde die Startstruktur aus Abbildung 5.9 verwendet, die bei der R-Faktor Minimierung der  $\text{ZrSi}_2$  Inseln die besten Ergebnisse lieferte. Für die Simulation wurden die mit Zr besetzten Positionen des Gitters mit Hf besetzt. Dies ist möglich, da sowohl Hafnium als auch Zirkonium sich chemisch sehr ähnlich sind und ihre Silizide ähnliche Kristallstrukturen aufweisen. Die Startstruktur wurde aus ihrer Ausgangslage gedreht, um die  $\text{Si}(110)$  orientierte Oberfläche des Probensubstrats zu berücksichtigen. Der Winkel zwischen der  $\text{Si}(100)$  und der  $\text{Si}(110)$  Orientierung der Siliziumoberfläche beträgt  $45^\circ$ .

Als Parameter für die Veränderungen der Startstruktur wurden eine Variation des Winkels um alle drei Raumachsen, die Ausdehnung der Struktur in alle drei Raumrichtungen sowie der Abstand zwischen den einzelnen Atomlagen gewählt. Mit diesem Ansatz konnte der R-Faktor bis auf einen Wert von  $R = 0,071$  reduziert werden.

Die mit Hilfe des genetischen Algorithmus gefundene  $\text{HfSi}_2$  Struktur ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Für einen einfacheren Vergleich mit der in Kapitel 5.3.4 beschriebenen Struktur der  $\text{ZrSi}_2$  Inseln wurde die gefundene Struktur der  $\text{HfSi}_2$  Inseln in ihre Ausgangslage

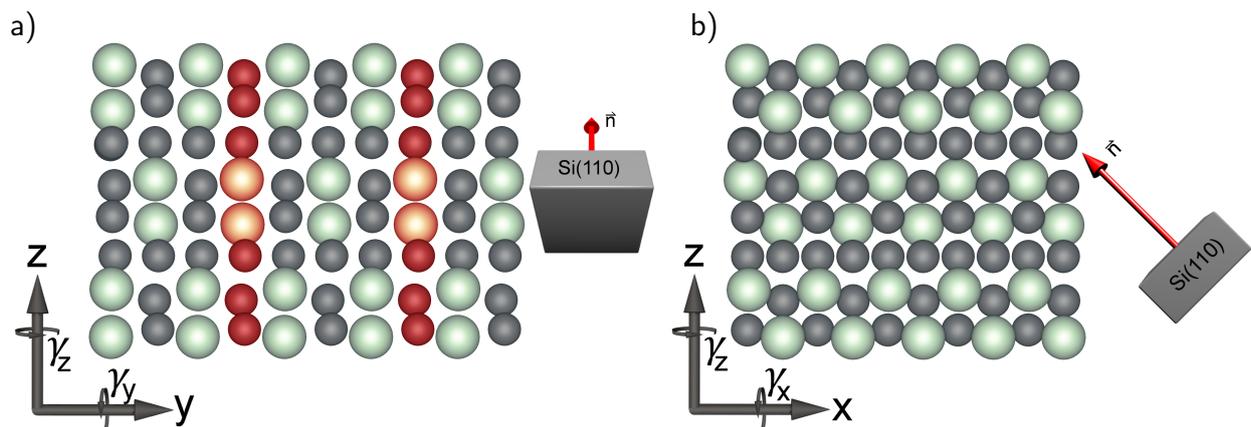


Abbildung 5.21: (a) und (b) Seitenansichten der Struktur, die einen R-Faktor von  $R = 0,071$  liefert. Für eine spätere Simulation wurden die in rot eingefärbten Ebenen in Teil (a) der Abbildung entfernt.

Richtung	Länge <sub>Sim</sub> [Å]	Länge <sub>Lit</sub> [Å]	Streckungsfaktor
x	4,86	3,69	1,32
y	6,00	3,64	1,65
z	13,84	14,46	0,96

Tabelle 5.4: Größe der C49-Einheitszelle innerhalb der Modellstruktur aus Abbildung 5.21 im Vergleich zu den Literaturwerten [61] sowie den Stauchungs- bzw. Streckungsfaktoren.

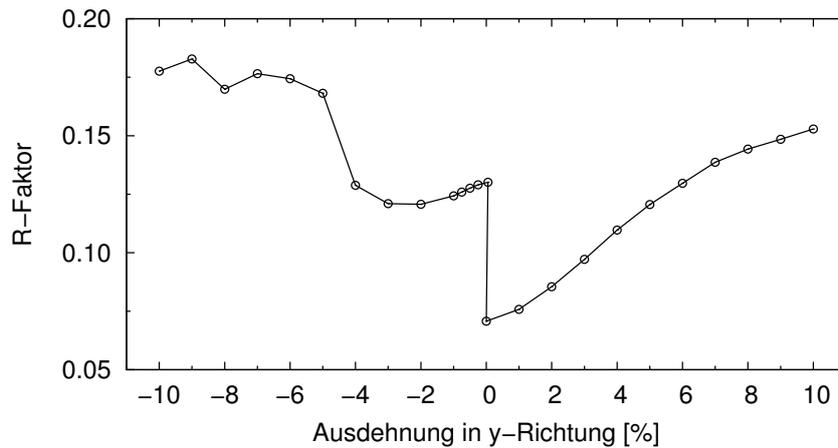


Abbildung 5.22: R-Faktor in Abhängigkeit von der Ausdehnung entlang der y-Achse der Startstruktur.

zurückdreht. Bei dem Vergleich der Ausdehnung der neu gefundenen Struktur mit den Literaturwerten von  $\text{HfSi}_2$  in Tabelle 5.4 fällt besonders die hohe Streckung der Ergebnisstruktur in Richtung der y-Achse auf. Die Gitterparameter der Literaturwerte in x- und y-Richtung zeigt ein Verhältniss von  $R_{x:yLit} = 1,01$ . Bei der simulierten Einheitszelle mit der um 65% gestreckten y-Achse sinkt dieser Wert auf  $R_{x:yHf1} = 0,81$ . Um die Ursache für dieses Verhalten zu erforschen, wurde die gefundene Struktur entlang ihrer y-Achse der unverkippten Struktur gestreckt und gestaucht, und dabei die jeweiligen R-Faktoren bestimmt. Die R-Faktoren in Abhängigkeit von der Ausdehnung entlang der y-Achse sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Der Verlauf des R-Faktors weist in dem Bereich um 0% Stauchung in y-Richtung eine Sprungstelle auf. Wird die Ausdehnung der Struktur entlang der y-Achse um lediglich 0,05% verringert, so führt dies zu einem starken Anstieg des R-Faktors von  $R = 0,071$  auf  $R \approx 0,130$ . Um dieses Verhalten aufzuklären, wurde die lokale Umgebung der einzelnen Emitter in der Modellstruktur betrachtet.

In Abbildung 5.23 (a) ist die lokale Struktur um eines der Emitteratome dargestellt. Durch die Variation der Größe entlang der y-Achse sind die in rot gekennzeichneten Hf Atome entweder gerade im Streuradius oder knapp außerhalb. Wenn diese innerhalb des Streuradius liegen, verschlechtert sich die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation deutlich und der R-Faktor springt auf einen Wert von  $R \geq 0,130$ . Liegen die Atome außerhalb des Streuradius und werden somit bei der Simulation nicht berücksichtigt, so weisen die Ergebnisse einen geringen R-Faktor mit einem Minimum bei  $R = 0,071$  auf. Ein einfaches Entfernen der störenden Atome aus der lokalen Umgebung der Emitteratome führte jedoch nicht zu einer Verbesserung des R-Faktors.

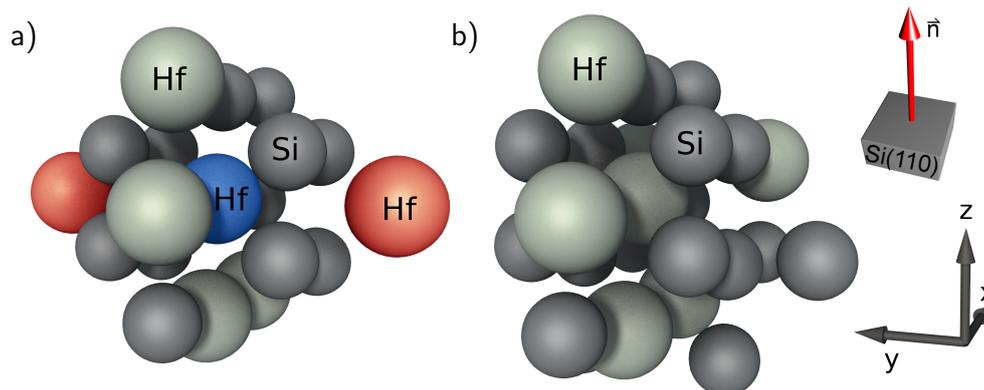


Abbildung 5.23: Vergleich der lokalen Struktur um den Emitter der beiden Simulationen. (a) Lokale Struktur um das in blau dargestellte Emittieratom. Die rot markierten Atome verschlechtern den R-Faktor erheblich, sobald sie bei der Berechnung des Beugungsmusters mitberücksichtigt werden. (b) Lokale Struktur um den Emitter nach dem Ersetzen der störenden Ebenen durch die jeweils nächsten Ebenen.

Aus diesem Grund wurde die Startstruktur verändert, indem die Ebenen mit den bei der Simulation störenden Atomen entfernt wurden. Diese Ebenen wurden durch die jeweils nächsten in der Kristallstruktur ersetzt und dann über einen weiten Bereich entlang der x- und z-Achse variiert. In Abbildung 5.21 (a) sind die bei der Simulation entfernten Ebenen rot eingefärbt. Durch diese Veränderungen konnte der R-Faktor bis auf einen Wert von  $R = 0,067$  reduziert werden. Das Beugungsmuster dieser Simulation ist in Abbildung 5.24 (b) dargestellt.

Durch die vorgenommenen Anpassungen wurde die lokale Struktur um den Emitter verändert. In Abbildung 5.23 (a) und (b) sind Atomanordnungen um den Emitter vor und nach dem Entfernen der störenden Ebenen dargestellt. Der Streckungsfaktor in y-Richtung konnte verringert werden, so dass sich nun mehr Atome im Streuradius befinden.

Um die neuen Simulationsergebnisse mit den vorherigen Ergebnissen zu vergleichen, wurde die gefundene Struktur wieder auf die C49-Einheitszelle reduziert und die Gitterparameter

Richtung	Länge <sub>Sim</sub> [Å]	Länge <sub>Korr</sub> [Å]	Länge <sub>Lit</sub> [Å]	Streckungsfaktor
x	4,86	4,90	3,69	1,33
y	6,00	5,33	3,64	1,46
z	13,84	14,37	14,46	0,96

Tabelle 5.5: Vergleich der Größe der Einheitszellen der zuvor gefundenen Struktur mit einem geringsten R-Faktor von  $R_{Sim} = 0,071$  mit dem nach der Korrektur der Startstruktur gefundene Struktur mit einem R-Faktor von  $R_{Korr} = 0,067$ .

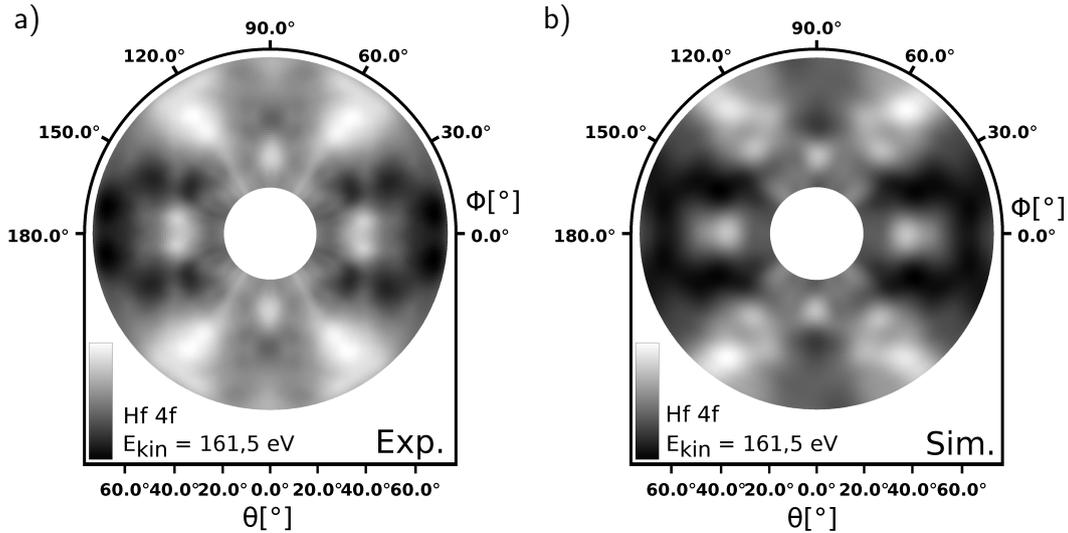


Abbildung 5.24: (a) Experimentelles Beugungsmuster der HfSi<sub>2</sub> Inseln auf einer Si(110) Oberfläche nach dem Heizen auf 770°C. (b) Simuliertes Beugungsmuster mit dem geringsten R-Faktor von R = 0,067. Als Startstruktur wurde die Struktur verwendet, bei der die in Abbildung 5.23 (a) rot markierten Atome aus der Struktur entfernt und durch die jeweils nächsten Ebenen ersetzt wurden.

bestimmt. Tabelle 5.5 zeigt die Gitterparameter der C49-Einheitszelle vor und nach der Korrektur durch Entfernen der störenden Ebenen. Eine Betrachtung des Verhältnisses zwischen der Ausdehnung in x- und y-Richtung der Einheitszelle zeigt, dass das Verhältnis nun mit einem Wert von  $R_{x:yHfKorr} = 0,92$  näher an den Literaturwerten der C49-Einheitszelle von  $R_{x:yLit} = 1,01$  liegt. Dennoch ist das Verhältnis noch zu einer höheren Streckung in y-Richtung verschoben und insgesamt besitzt die Struktur eine größere Ausdehnung in x- und y-Richtung.

Die korrigierte Struktur der HfSi<sub>2</sub> Inseln ist gegenüber der Ausgangslage verdreht. Die Drehwinkel sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Die Verdrehung, mit der das experimentelle gegenüber dem simulierten Beugungsmuster ausgerichtet wurde, liegt in der z-Achse. Die Ausrichtung des experimentellen Beugungsmusters erfolgte manuell mit begrenzter Genauigkeit, so dass hier eine Verdrehung von  $\gamma_z = -1,27^\circ$  vorhanden ist. Die

Rotationsachse	Winkel [°]	Unsicherheit
$\gamma_x$	-1,03	$\pm 2^\circ$
$\gamma_y$	-51,13	$\pm 2^\circ$
$\gamma_z$	-1,27	$\pm 2^\circ$

Tabelle 5.6: Verkippungen der korrigierten Struktur im Bezug auf die Startstruktur.

Verdrehung um die y-Achse von  $\gamma_y = -51,13^\circ$  wird größtenteils durch die Verwendung des  $\text{Si}(110)$  orientierten Substrats verursacht, da der Winkel zwischen den beiden Kristallorientierungen  $\gamma_{\text{Si}(110)} = 45^\circ$  beträgt. Unter der Berücksichtigung der Verkippung durch die unterschiedliche Oberflächenorientierung der Probe ergibt sich die Gesamtverdrehung um die x- und y-Achse zu  $\gamma_{x+y} = -6,22^\circ$ . Die Verdrehung der Probe stimmt ungefähr mit der Verkippung überein, die bereits bei der Untersuchung der  $\text{ZrSi}_2$  Inseln gefunden wurde. Der Grund hierfür ist ebenfalls die begrenzte Montagegenauigkeit der Probe, sowie eine eventuelle Verkippung des Detektors gegenüber der Probennormalen.

Ein Maß für die Unsicherheit der XPD-Analyse liefert das R-Faktor Kriterium, bei dem einzelne Parameter der Atomstruktur verändert werden, bis eine Änderung des R-Faktors von 10% erreicht wird [76]. In Abbildung 5.25 ist die Abhängigkeit des R-Faktors der neuen Struktur von der gleichzeitigen Streckung bzw. Stauchung in x-, y-, und z-Richtung dargestellt. Bereits eine Streckung bzw. Stauchung der Struktur von 1% führt zu einer Vergrößerung des R-Faktors von über 10%.

In Abbildung 5.26 ist der Einfluss der Streckung bzw. Stauchung in der y-Richtung des unverdrehten Clusters auf den R-Faktor dargestellt. Der Graph zeigt ebenfalls eine Sprungstelle auf, diese ist jedoch geringer als die in Abbildung 5.22 dargestellte. Dennoch führen auch hier selbst geringe Veränderungen in der Ausdehnung entlang der y-Achse der Modellstruktur zu einer deutlichen Erhöhung des R-Faktors.

Da das Ergebnis der Simulation gegenüber der Startstruktur verdreht ist, wurde das R-Faktor Kriterium ebenfalls auf die Drehungen um die Raumachsen angewendet. In Abbildung 5.27 ist der R-Faktor in Abhängigkeit vom Drehwinkel  $\gamma_y$  um die y-Achse dargestellt. Bereits eine Drehung um  $\Delta\gamma_y = 2^\circ$  in beide Richtungen lässt den R-Faktor um über 10%

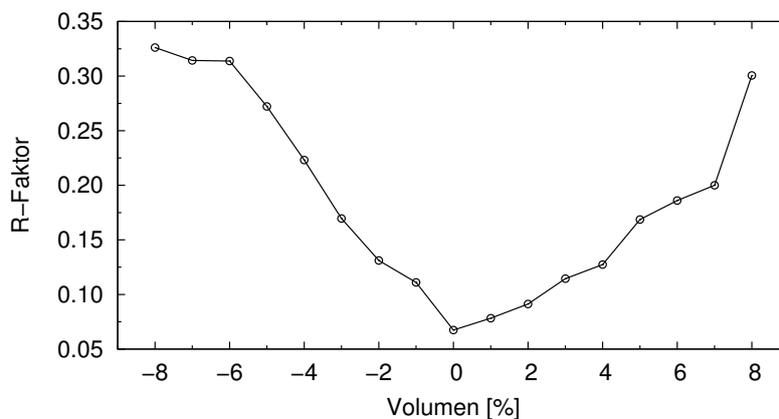


Abbildung 5.25: R-Faktor in Abhängigkeit von der gleichzeitigen Stauchung und Streckung entlang der x, y- und z-Achse.

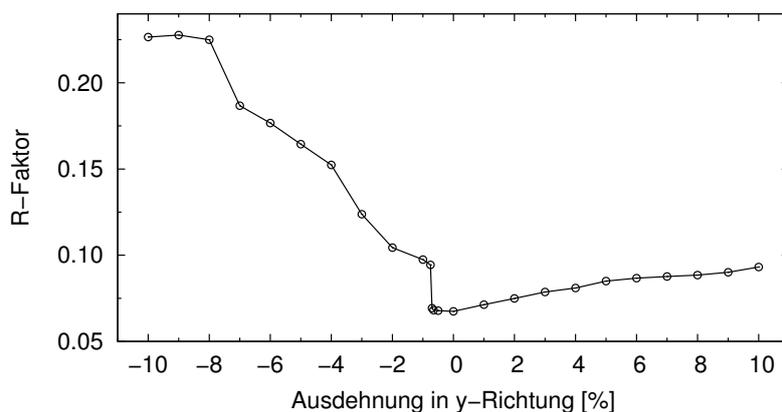


Abbildung 5.26: R-Faktor der korrigierten Struktur in Abhängigkeit von der Ausdehnung in y-Richtung der unverdrehten Struktur.

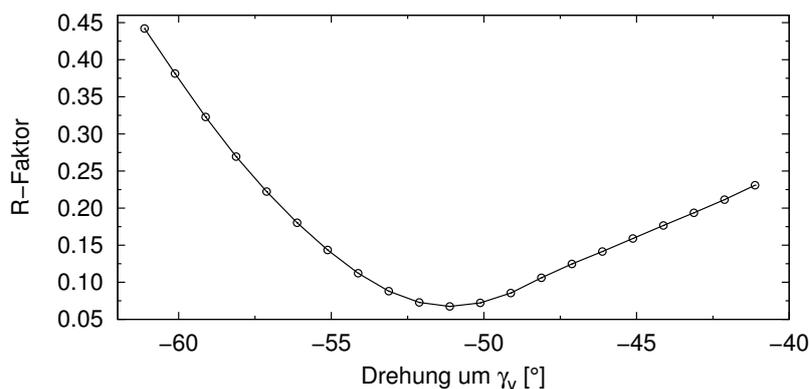


Abbildung 5.27: R-Faktor in Abhängigkeit von der Drehung um die y-Achse.

ansteigen. Die Drehung um die x- sowie y-Achse zeigt ein ähnliches Verhalten und auch hier steigt der R-Faktor bei einer Drehung  $\Delta\gamma = 2^\circ$  um mehr als 10% an.

Einen weiteren Einfluss auf die Qualität der R-Faktor Analyse hat der für die Simulation des Beugungsmusters verwendete Streuradius  $r$ . Dieser gibt an, in welchem Umkreis um den Emitter noch Streuung an den Atomen berücksichtigt wird. In Abbildung 5.28 ist die Abhängigkeit des R-Faktors vom Simulationsradius dargestellt. Simulationen mit einem Streuradius unter  $r = 4 \text{ \AA}$  wurden nicht berücksichtigt, da in diesem Falle nur noch sehr wenige Atome einen Beitrag zum Beugungsmuster liefern. Bis zu einem Radius von  $r = 6 \text{ \AA}$  sinkt der R-Faktor und steigt für größere Streuradien stark an. Da das Minimum bei dem Streuradius  $r = 6 \text{ \AA}$  liegt, wurden sämtliche Simulationen mit diesem Streuradius durchgeführt. Der Streuradius ist kleiner als bei der Untersuchung der  $\text{ZrSi}_2$  Inseln auf

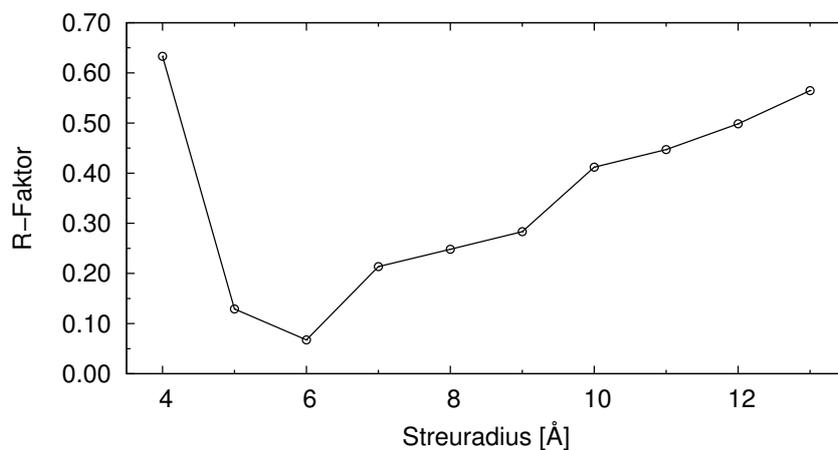


Abbildung 5.28: R-Faktor in Abhängigkeit von Simulationsradius.

$\text{Si}(100)$ . Eine mögliche Erklärung hierfür ist das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung in den  $\text{HfSi}_2$  Inseln, da die Inseln viel kleiner sind als die des  $\text{ZrSi}_2$ .

### 5.4.5 Diskussion der Ergebnisse von $\text{HfO}_2$ auf $\text{Si}(110)$

Für die Untersuchung von  $\text{HfO}_2$  auf Silizium wurde Hafniumdioxid mit einem Elektronenstrahlverdampfer auf einen Wafer mit  $\text{Si}(110)$  orientierter Oberfläche aufgedampft. Zunächst wurde das Temperaturverhalten der Hafniumdioxidschicht bei steigenden Heiztemperaturen untersucht. Die Probe wurde im Bereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $770^\circ\text{C}$  schrittweise geheizt und jeweils mit XPS untersucht. Bis zu einer Temperatur von  $730^\circ\text{C}$  zeigten die XPS-Spektren keine Veränderungen, sowohl die Signalform als auch die Intensitäten blieben nahezu konstant. Mit dem Heizschritt auf  $770^\circ\text{C}$  wurde der Sauerstoff von der Probe entfernt und das Hafnium hatte sich mit dem Probensubstrat zu  $\text{HfSi}_2$  verbunden. Gleichzeitig mit diesem Heizschritt stieg die Intensität des Silizium Substratsignals, da die geschlossene Schicht aus dämpfenden  $\text{HfO}_2$  nicht mehr vorhanden war. Hafniumdioxid ist demnach auf einer  $\text{Si}(110)$  Oberfläche bis zu einer Temperatur von  $730^\circ\text{C}$  stabil. Es weist somit eine höhere Temperaturstabilität als Zirkoniumdioxid auf einer  $\text{Si}(100)$  Oberfläche auf, welches bereits ab einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  in  $\text{ZrSi}_2$  umgewandelt wurde. SEM Aufnahmen der Oberfläche nach dem Heizen zeigten, dass sich das  $\text{HfSi}_2$  in Inseln an der Oberfläche angelagert hat. Die Inseln sind deutlich kleiner als die  $\text{ZrSi}_2$  Inseln, die auf der  $\text{Si}(100)$  Oberfläche beobachtet wurden.

Für die XPD-Untersuchungen der  $\text{HfSi}_2$  Inseln wurde eine Startstruktur verwendet, die gegenüber der  $\text{ZrSi}_2$  Startstruktur verändert wurde. Durch diese Veränderungen konnte eine gute Übereinstimmung mit einem R-Faktor von  $R = 0,067$  zwischen Messung und Simulation erzielt werden. Die gefundenen Werte für die Gitterparameter weichen von den Literaturwerten der  $\text{HfSi}_2$  Einheitszelle ab. Insbesondere die Ausdehnungen entlang der x- und y-Achse der Struktur sind vergrößert. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist eine fehlende Fernordnung in der Struktur der  $\text{HfSi}_2$  Inseln. Durch die geringe Größe der Inseln wächst der Einfluss von Oberflächeneffekten, die die Struktur der Einheitszelle innerhalb der  $\text{HfSi}_2$  Inseln beeinflussen können.

## 5.5 Untersuchung einer Mixschicht aus Hafnium- und Zirkoniumdioxid auf Si(100)

Neben den Oxiden von Hafnium und Zirkonium wurden auch die Mischungen der beiden Metalloxide als möglicher Ersatz für das Gatedielektrikum aus Siliziumdioxid untersucht [80, 81, 82]. In einer Mixschicht ist die Korngröße des Materials geringer als bei den reinen Oxiden [80] und die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  erhöht sich im Vergleich zu den reinen Oxiden [82]. Auch bei der Mischung aus den Metalloxiden ist die Temperaturstabilität weitgehend ungeklärt. Die vorherigen Untersuchungen in Kapitel 5.3.2 und 5.4.2 haben gezeigt, dass die Übergangstemperaturen dünner Schichten aus  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  zwischen  $650^\circ\text{C}$  und  $725^\circ\text{C}$  beziehungsweise  $730^\circ\text{C}$  und  $770^\circ\text{C}$  liegen. Aus diesem Grunde soll nun die Temperaturstabilität einer dünnen Mixschicht aus  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  auf einem Siliziumsubstrat mit Si(100) orientierter Oberfläche untersucht werden.

### 5.5.1 Die Probenpräparation

Als Probensubstrat für die Experimente wurde ein unter UHV-Bedingungen gereinigter Silizium-Wafer mit Si(100) orientierter Probenoberfläche verwendet. Die Probe wurde wie bei den vorangegangenen Untersuchungen mit einem Heizschritt auf  $\approx 1050^\circ\text{C}$  ge-

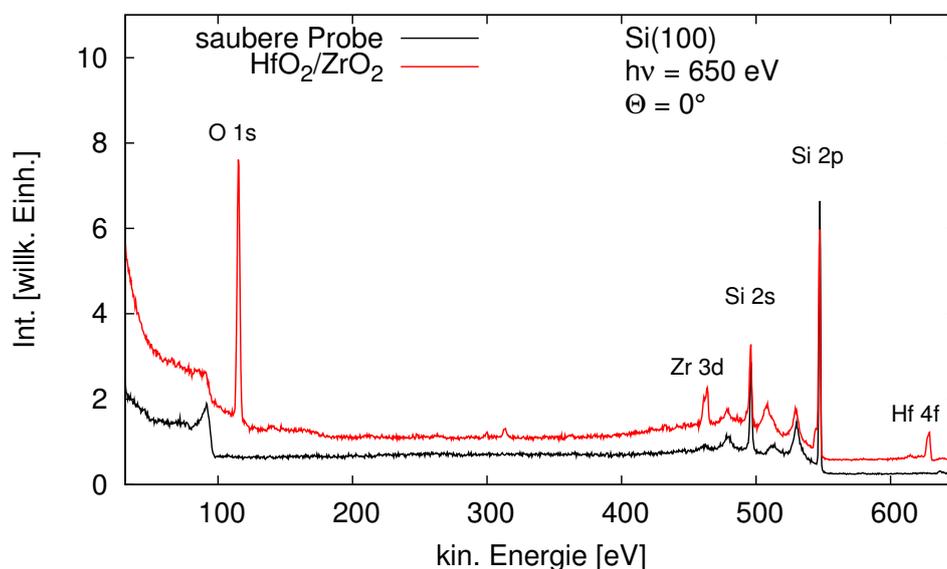


Abbildung 5.29: Übersichtsspektrum der sauberen Si(100) Oberfläche direkt nach dem Reinigen unter UHV-Bedingungen (schwarz) und nach dem Aufdampfen der  $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$  Mixschicht (rot).

reinigt. Auf die saubere Siliziumoberfläche wurde, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, eine Mischung aus  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  mit dem Elektronenstrahlverdampfer aufgebracht. In Abbildung 5.29 sind Übersichtsspektren der sauberen Probe direkt nach dem Entfernen der schützenden Siliziumdioxidschicht und nach dem Aufdampfen der  $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$  Mixschicht dargestellt. Vor dem Aufdampfen können nur die Signale von Silizium im Spektrum nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu sind im Spektrum nach dem Aufdampfen zusätzlich die O 1s, Hf 4f und Zr 3d Signale vorhanden, die von der aufgedampften Metalloxid-Mixschicht hervorgerufen werden. Für die Oxidmischung des Verdampfermaterials wurden jeweils 2 g Hafnium- und Zirkoniumdioxid verwendet. Mit den relativen Atommassen aus Tabelle 4.1 wurde das Verhältnis zwischen Hafnium- und Zirkoniumatomen im Verdampfermaterial zu  $R_{\text{Hf}/\text{Zr}} \approx 0,59$  bestimmt. Das Verhältnis von  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  auf

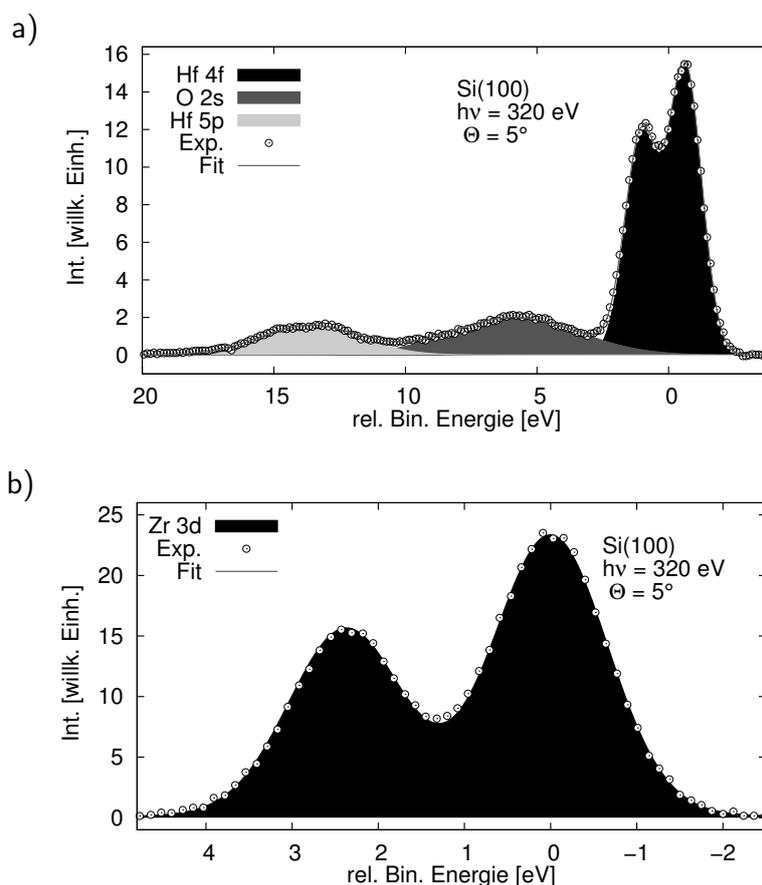


Abbildung 5.30: Intensitätsbestimmung der (a) Hf 4f und der (b) Zr 3d Komponente für eine quantitative Analyse des Mischungsverhältnisses der beiden Elemente auf der Probenoberfläche. Aufgrund des geringen energetischen Abstandes und der teilweisen Überlagerung wurden bei der Kurvenzerlegung der Hf 4f Komponente in Teil (b) die O 2s und Hf 5p Signale mitberücksichtigt.

der Probenoberfläche wurde mit einer quantitativen XPS Analyse der gemessenen Intensitäten aus Abbildung 5.30 (a) und (b) bestimmt. Die Spektren wurden unter einem Winkel von  $\Theta = 5^\circ$  und mit einer Photonenenergie von  $h\nu = 320$  eV aufgenommen. Bei dieser Energie weisen Hafnium und Zirkonium, wie in Abbildung 1.4 dargestellt, leicht unterschiedliche Photoemissionswirkungsquerschnitte auf [20]. Diese wurden bei der Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung mitberücksichtigt. Die Analyse der Intensitäten aus Abbildung 5.30 (a) und (b) zeigt, dass Hafnium und Zirkonium in einem Verhältnis von  $R_{Hf/Zr} \approx 0,63$  auf die Probenoberfläche aufgedampft wurden. Das Stoffmengenverhältnis entspricht demnach ungefähr dem Mischungsverhältnis im Verdampfermaterial, ist jedoch leicht in Richtung eines höheren Hafniumanteils verschoben. In dieser Verdampferkonfiguration zeigen Hafnium- und Zirkoniumdioxid demnach vergleichbare Aufdampfzeiten und es ist möglich, eine Mischung aus beiden Oxiden aus einem Verdampfer auf die Siliziumoberfläche aufzudampfen.

### 5.5.2 Untersuchung der ungeheizten $HfO_2/ZrO_2$ Mixschicht

Für die Charakterisierung der aufgedampften Metalloxidschicht wurden XPS-Spektren der Si 2p, Hf 4f und Zr 3d Signale aufgenommen, bei denen der Polarwinkel  $\Theta$  zwischen den einzelnen Messungen variiert wurde. Diese Polarscans wurden im Bereich von  $\Theta = 5^\circ$  bis  $\Theta = 70^\circ$  mit einer Schrittweite von  $\Delta\Theta = 5^\circ$  durchgeführt. Da die Elektronenintensität auf Grund von Beugungseffekten eine Richtungsabhängigkeit besitzt, wurden für die einzelnen Polarwinkel  $\Theta$  jeweils fünf Spektren mit einer Azimutwinkelschrittweite von  $\Delta\Phi = 72^\circ$  aufgezeichnet. Durch eine Mittelung über die fünf Spektren wurde für jeden Winkel  $\Theta$  ein Spektrum bestimmt, bei dem die durch Beugungseffekte verursachten Intensitätsmodulationen verringert wurden. Die Aufnahmen der XPS-Spektren wurde im Falle der Si 2p Intensität mit einer Photonenenergie von  $h\nu = 180$  eV und bei den Messungen der Hf 4f und Zr 3d Intensitäten mit einer Photonenenergie von  $h\nu = 320$  eV durchgeführt. Für die Auswertung der Messungen wurden die Spektren in ihre jeweiligen Komponenten zerlegt und die Flächen unter den Signalen als Maß für die jeweiligen Intensitäten bestimmt. In Abbildung 5.31 (a) und (b) sind exemplarisch die gemittelten Spektren der Si 2p Intensität für die Winkel  $\Theta = 10^\circ$  und  $\Theta = 60^\circ$ , in ihre jeweiligen Komponenten zerlegt, dargestellt. Die Spektren zeigen neben dem Siliziumsubstrat-Signal auch die Intensitäten der  $Si^{1+}$  bis  $Si^{4+}$  Komponenten [78, 79, 83]. Die Oxidkomponenten im Silizium-Spektrum entstehen während des Aufdampfens durch eine leichte Oxidierung des Siliziumsubstrats.

Die Parameter, die für die Zerlegung des Spektrums verwendet wurden, sind in Tabelle 5.7

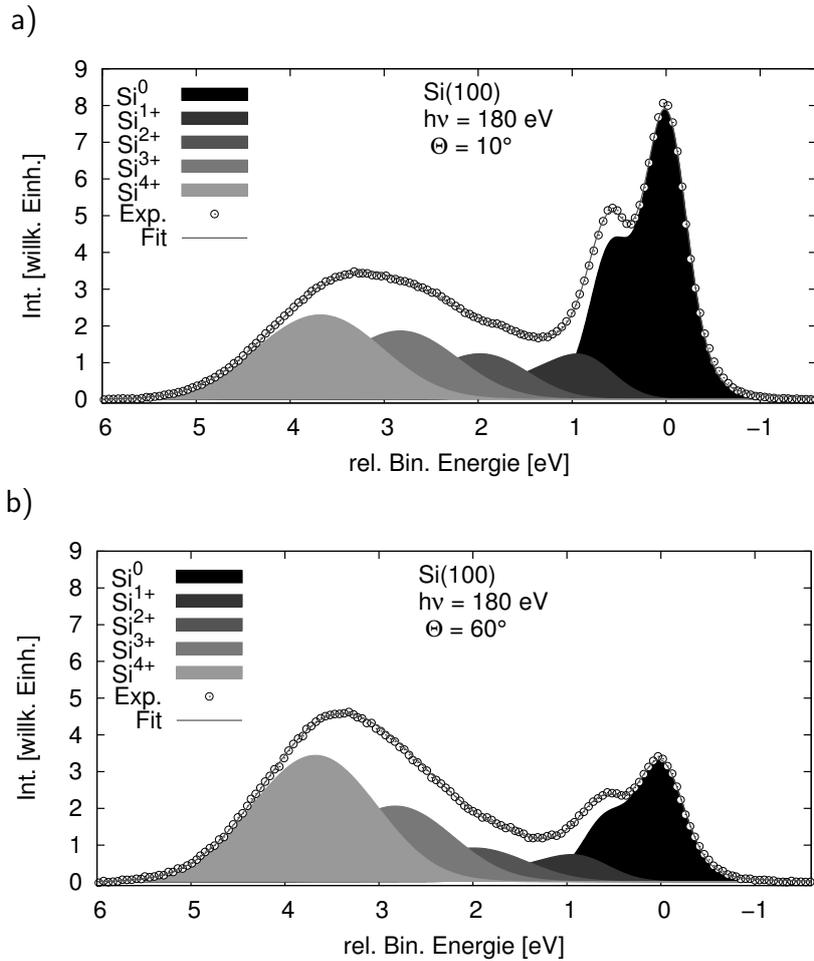


Abbildung 5.31: XPS-Spektrum der Si 2p Intensität direkt nach dem Aufdampfen eines dünnen  $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$  Mixfilms. Die Spektren wurden mit einer Photonenenergie von  $h\nu = 180 \text{ eV}$  und unter einem Winkel von (a)  $\Theta = 10^\circ$  bzw. (b)  $\Theta = 60^\circ$  aufgenommen, um die Oberflächensensitivität zu erhöhen. Bei der mit  $\text{Si}^0$  gekennzeichneten Komponente handelt es sich um das Si 2p Signal des Siliziumsubstrats.

Komponente	$\Delta E$ [eV]	Breite $w_g$ [eV]	rel. Breite $\frac{w_g}{w_{g\text{Si}^0}}$
$\text{Si}^0$	0,00	0,27	1,00
$\text{Si}^{1+}$	0,88	0,46	1,72
$\text{Si}^{2+}$	1,84	0,66	2,44
$\text{Si}^{3+}$	2,66	0,77	2,87
$\text{Si}^{4+}$	3,51	0,84	3,12

Tabelle 5.7: Parameter für die Anpassung des Si 2p Signals in Abbildung 5.31. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit Literaturwerten überein [69, 78, 79].

zusammengefasst. Die unterschiedlichen relativen Intensitäten in den Abbildungen 5.31 (a) und (b) werden durch die in Kapitel 1.2.2 beschriebene Polarwinkelabhängigkeit der Oberflächensensitivität verursacht. Eine genauere Betrachtung der Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit vom Aufnahmewinkel  $\Theta$  lässt Rückschlüsse auf die Schichtabfolge an der Probenoberfläche zu. In Abbildung 5.32 sind die Polarwinkelabhängigkeiten der verschiedenen Si 2p Intensitäten für den Winkelbereich von  $\Theta = 5^\circ$  bis  $\Theta = 70^\circ$  dargestellt. Für die Abbildung wurde zu jedem Winkel  $\Theta$  eine Zerlegung der gemessenen Spektren in ihre jeweiligen Komponenten angefertigt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Intensitätsvariationen in Abhängigkeit vom Aufnahmewinkel sind die dargestellten Intensitäten auf das Si<sup>0</sup>-Substratsignal normiert. Die Intensitäten der Si<sup>1+</sup> und Si<sup>2+</sup> Komponenten weisen einen ähnlichen Verlauf mit relativ geringer Steigung auf. Dies deutet darauf hin, dass die Emitteratome dieser Komponenten in einer tiefer liegenden Schicht direkt über dem Probensubstrat angeordnet sind. Da sich die einzelnen Intensitätsverläufe jedoch kaum unterscheiden und annähernd parallel verlaufen, kann keine Aussage über eine eventuelle

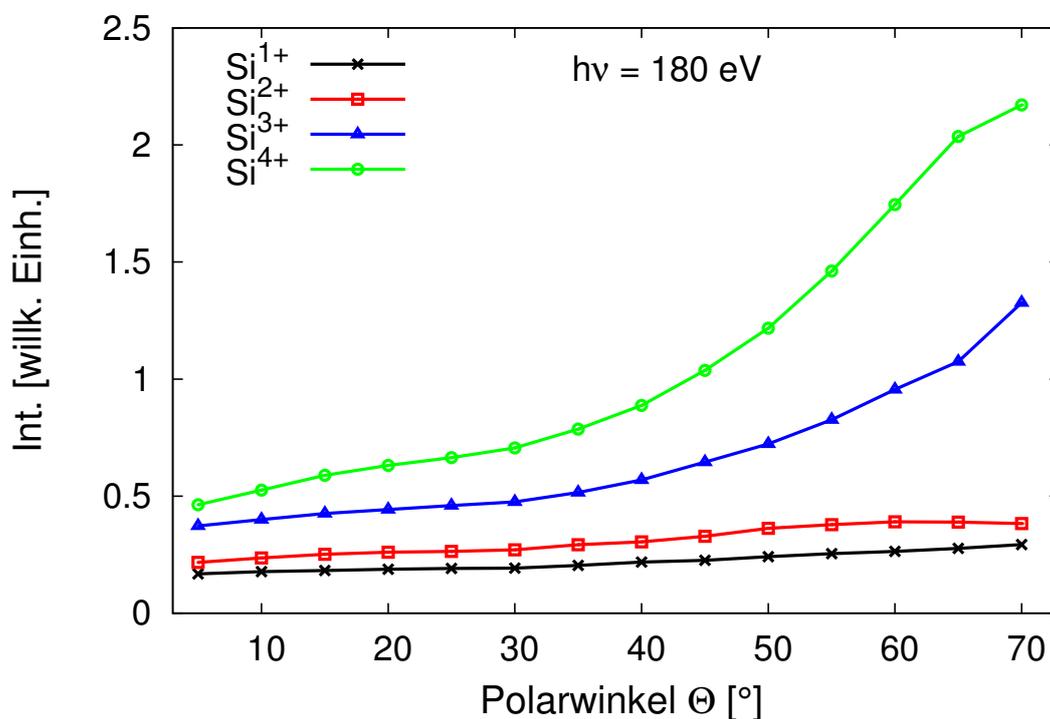


Abbildung 5.32: Intensitäten der Si 2p Subkomponenten nach dem Aufdampfen des HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Films in Abhängigkeit vom Polarwinkel  $\Theta$ . Um die Winkelabhängigkeit der Intensitäten zu verdeutlichen, sind alle Signale auf das Si 2p Substratsignal normiert.

Vermischung oder Schichtreihenfolge dieser Komponenten getroffen werden. Im Gegensatz dazu steigen die Intensitäten der  $\text{Si}^{3+}$  und  $\text{Si}^{4+}$  Komponenten mit zunehmendem Polarwinkel  $\Theta$  stark an und sind zudem deutlich voneinander getrennt. Den stärksten Anstieg zeigt die  $\text{Si}^{4+}$  Komponente, bei der es sich folglich um die oberste der Schichten handelt. Der Intensitätsanstieg der  $\text{Si}^{3+}$  Komponente liegt zwischen dem der  $\text{Si}^{4+}$  und den übrigen Komponenten. Die Polarwinkelabhängigkeit der Intensitäten zeigt, dass das  $\text{Si}^{3+}$  Signal wie in der Schichtabfolge in Abbildung 5.32 dargestellt aus einer räumlich getrennten Schicht zwischen den zuvor erwähnten stammt.

Analog zu der Intensitätsanalyse des Si 2p Signals wurden Kurvenzerlegungen des Hf 4f und Zr 3d Signals angefertigt. Die resultierenden Intensitäten der Hf 4f und Zr 3d Intensitäten in Abhängigkeit vom Polarwinkel  $\Theta$  sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Beide zeigen eine Polarwinkelabhängigkeit, deren Verlauf vergleichbar mit dem des  $\text{Si}^{4+}$  Signals ist. Der starke Anstieg deutet darauf hin, dass die Metalloxidkomponenten ebenfalls in einer der oberen Schichten angeordnet sind.

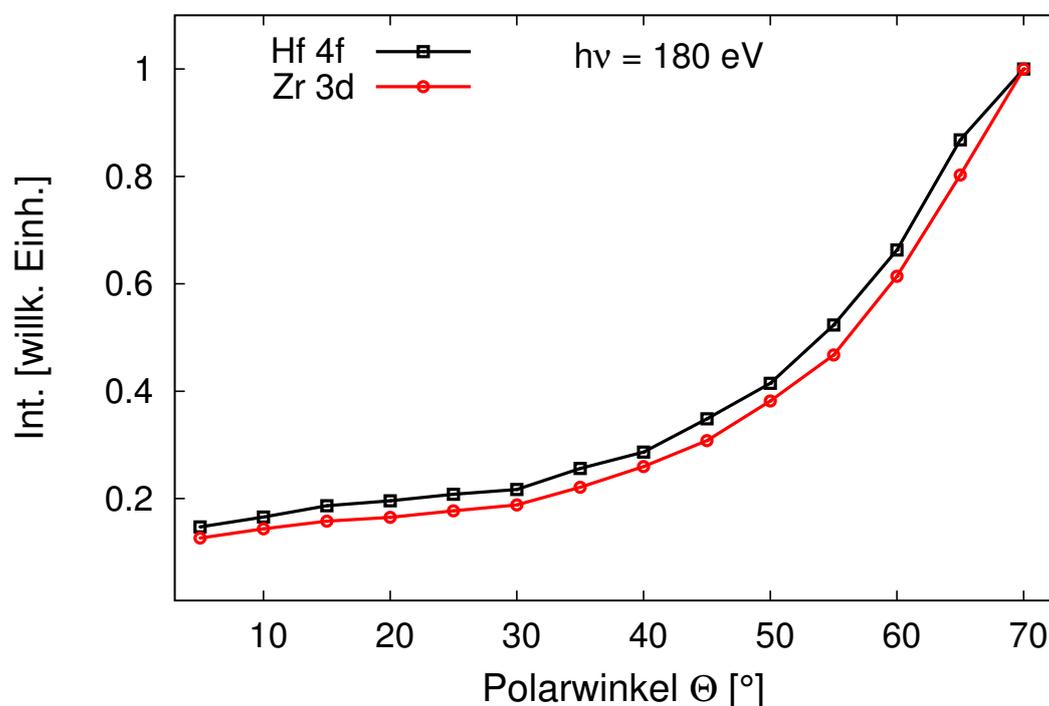


Abbildung 5.33: Intensitäten der Hf 4f und Zr 3d Signale in Abhängigkeit vom Polarwinkel  $\Theta$ . Für eine bessere Vergleichbarkeit der Verläufe sind die Intensitäten der Polarwinkel-Aufnahmen auf ihr jeweiliges Maximum normiert.

### 5.5.3 Temperaturverhalten der $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ Mixschicht

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der  $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$  Mixschicht wurde die Probe schrittweise im Temperaturbereich von  $550^\circ\text{C}$  bis  $775^\circ\text{C}$  geheizt. Die Temperaturschrittweite betrug dabei jeweils  $25^\circ\text{C}$  bzw.  $50^\circ\text{C}$ . Die Probe wurde jeweils für 10 min auf den entsprechenden Temperaturen gehalten, um eine gleichmäßige Erwärmung der Probeno-

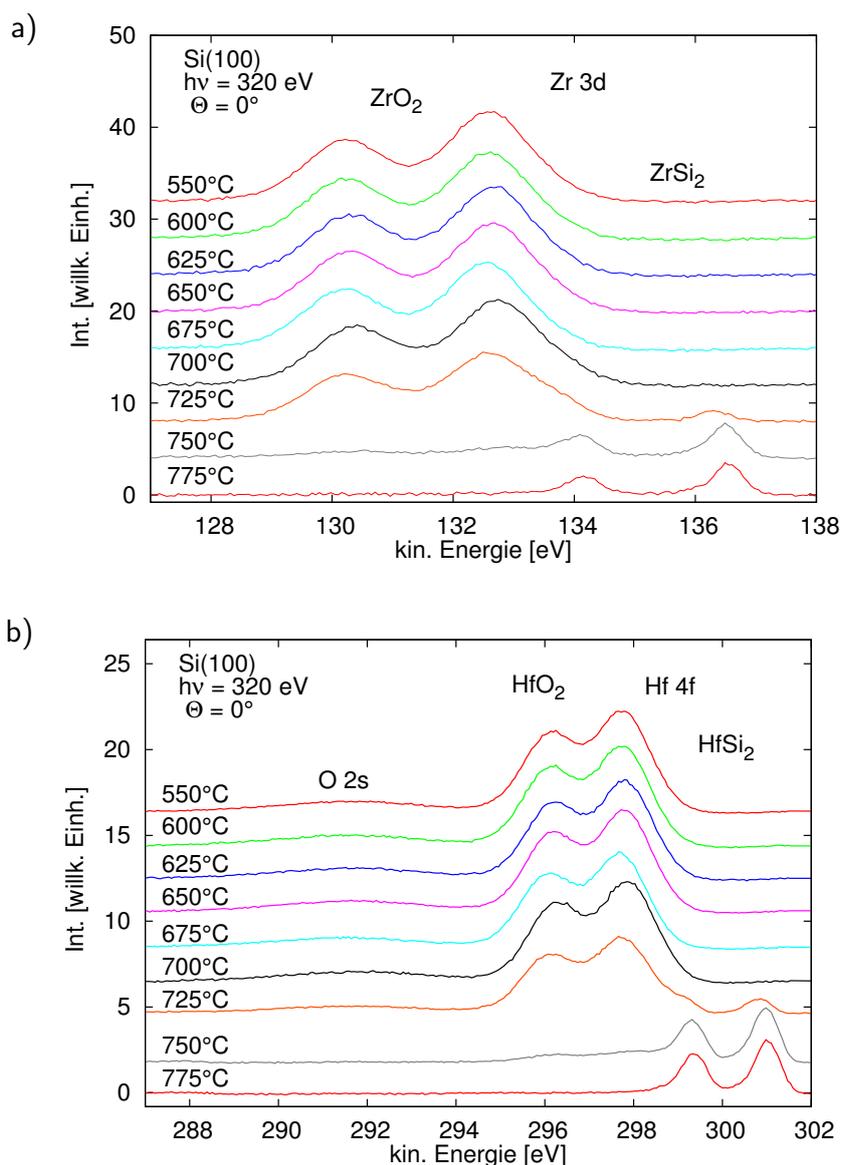


Abbildung 5.34: XPS-Signale der (a) Zr 3d und (b) Hf 4f Intensitäten in Abhängigkeit von der Heiztemperatur. Aufgrund des geringen Abstands zwischen dem Hf 4f und dem O 2s Signal wurden für die Auswertung der Spektren beide Signale berücksichtigt.

berfläche zu gewährleisten. Nach jedem Heizschritt wurde wieder für mindestens 60 min mit weiteren Messungen gewartet. Die Messungen der Hf 4f und der Zr 3d Intensitäten in Abhängigkeit von der Heiztemperatur sind in Abbildung 5.34 (a) und (b) dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 700°C bleiben die XPS-Spektren konstant und es kann keine Intensitätsveränderung beobachtet werden. Nach dem Heizen auf 725°C beginnen die Signale der Hf 4f und Zr 3d-Oxid Komponenten an Intensität zu verlieren. Gleichzeitig formt sich eine zu höheren kinetischen Energien verschobene Komponente in den Spektren. Auch das O 2s Signal bei einer kinetischen Energie von  $E_{kin} = 292$  eV im Spektrum des Hf 4f Signals verliert an Intensität. Nach dem Heizen auf Temperaturen über 725°C kann die O 2s Komponente nicht mehr im Spektrum nachgewiesen werden und das verbleibende Hf und Zr hat sich mit dem Substrat zu Hafnium- und Zirkoniumsilizid verbunden.

Für die Bestimmung der chemischen Verschiebung der Silizidkomponenten im Bezug auf die Oxidkomponenten wurden die Spektren der Hf 4f und der Zr 3d Intensität nach dem Heizen auf 725°C in ihre Komponenten zerlegt. Die Spektren wurden gewählt, da nach dieser

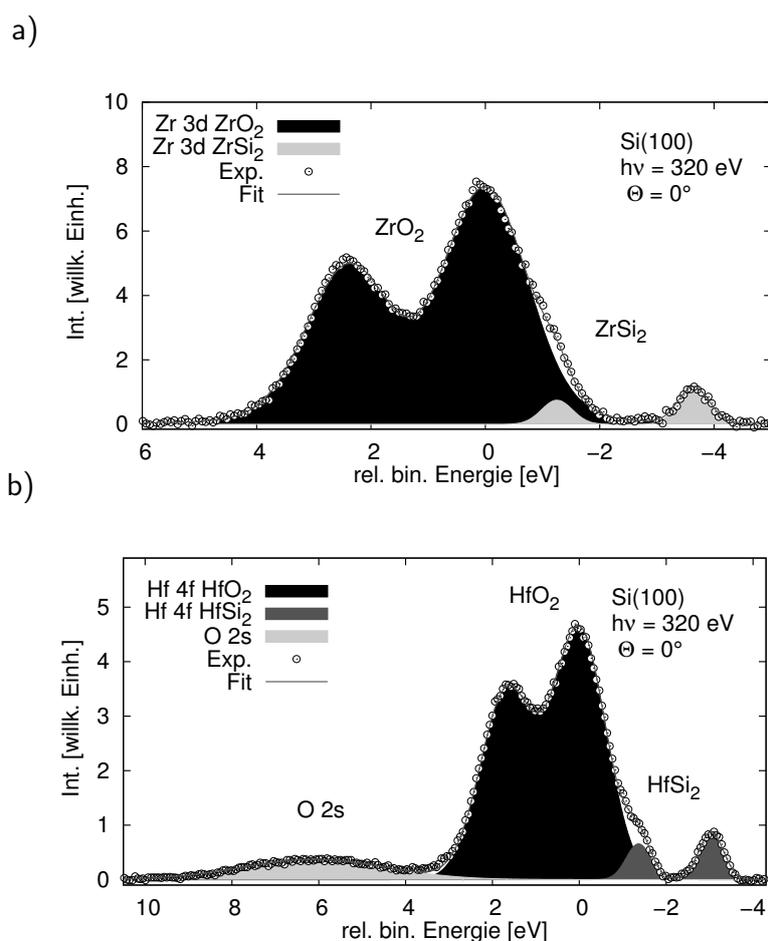


Abbildung 5.35: XPS-Spektren der (a) Zr 3d und (b) Hf 4f Signale, aufgenommen nach dem Heizschritt auf 725°C und bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 320$  eV.

Heiztemperatur beide Komponenten im Spektrum vorhanden sind und somit die chemische Verschiebung zwischen ihnen bestimmt werden kann. Die Zerlegung des Zr 3d Signals in Abbildung 5.35 (a) kann mit zwei Komponenten durchgeführt werden, da im Spektrum nur die Oxidkomponente sowie die neu entstandene Silizidkomponente vorhanden ist. Bei dem Hf 4f Signal in Teil (b) der Abbildung muss neben den HfO<sub>2</sub> und HfSi<sub>2</sub> Komponenten auch das O 2s Signal berücksichtigt werden, da dieses sich teilweise mit dem HfO<sub>2</sub> Signal überlagert und somit die Messung beeinflusst. Die chemischen Verschiebungen der Hf 4f- und Zr 3d-Silizidkomponenten in Bezug auf die Oxidkomponente beträgt  $\Delta E_{Hf} = 3,03 \text{ eV}$  bzw.  $\Delta E_{Zr} = 3,64 \text{ eV}$ .

In Abbildung 5.36 sind die Intensitäten der Zr 3d, Hf 4f, Si 2p und O 2s Signale als Funktion der Heiztemperatur dargestellt. Für die Bestimmung der Intensitäten wurde für jedes der gemessenen Spektren aus Abbildung 5.35 eine Zerlegung in die einzelnen Komponenten durchgeführt. Die Abbildung 5.36 zeigt, dass die Intensitäten aller Signale bis zu einer Temperatur von 700°C ein nahezu konstantes Temperaturverhalten aufwei-

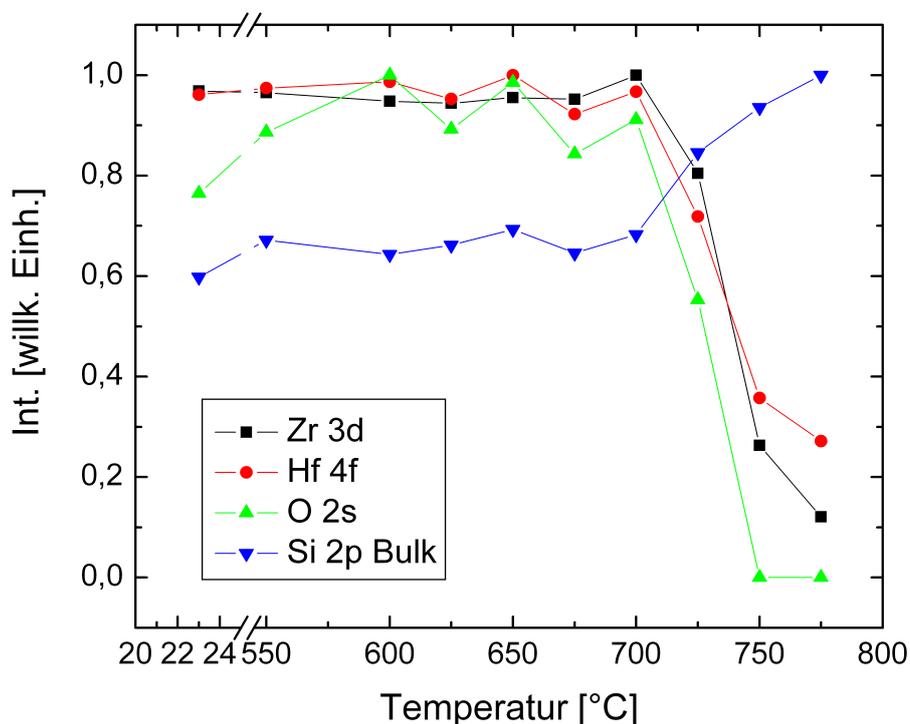


Abbildung 5.36: Intensität der Zr 3d, Hf 4f, O 2s und Si 2p XPS-Signale in Abhängigkeit von der Heiztemperatur. Für eine bessere Vergleichbarkeit untereinander sind alle Intensitäten auf ihr jeweiliges Maximum normiert.

sen. Für höhere Heiztemperaturen beginnen die Intensitäten der Metalloxidkomponenten und des Sauerstoffsignals zu sinken. Gleichzeitig steigt die Intensität des Siliziumsubstrats. Die Spektren, die nach dem Heizen auf 750°C aufgenommen wurden, enthalten keine O 2s Sauerstoffkomponente mehr. Übersichtsspektren, die bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 650$  eV aufgenommen wurden zeigen, dass gleichzeitig mit der O 2s Komponente auch die O 1s Komponente vollständig aus dem Spektrum entfernt wurde. Somit ist nach dem Heizen kein Sauerstoff mehr auf der Probe vorhanden und die Oberfläche setzt sich nur noch aus Silizium und den Siliziden von Hafnium und Zirkonium zusammen. Die Bildung der Silizidkomponenten, die durch das Entfernen des Sauerstoffs von der Probenoberfläche entstehen, können auch in den Übersichtsspektren beobachtet werden. Das in rot dargestellte Spektrum in Abbildung 5.37 zeigt die Probe nach dem Heizen auf 775°C. Ein Vergleich mit dem in grün dargestellten Spektrum, welches direkt nach dem Aufdampfen gemessen wurde, zeigt deutlich die chemische Verschiebung der Hf 4f und Zr 3d Komponenten bei den kinetischen Energien  $E_{kin} \approx 298$  eV und  $E_{kin} \approx 133$  eV. Die als Schulter der Si 2p Intensität erkennbare Oxidkomponente, die sich während des Aufdampfens gebildet hat, wird durch den Heizschritt ebenfalls von der Oberfläche entfernt. Das verbleibende Signal bei einer kinetischen Energie von  $E_{kin} \approx 133$  eV zeigt jedoch keine erkennbare Verschiebung durch die Bildung von Silizid. Da sich nur an der Oberfläche eine geringe Menge Silizid befindet, wird dessen Signal von dem viel stärkeren Substratsignal überlagert.

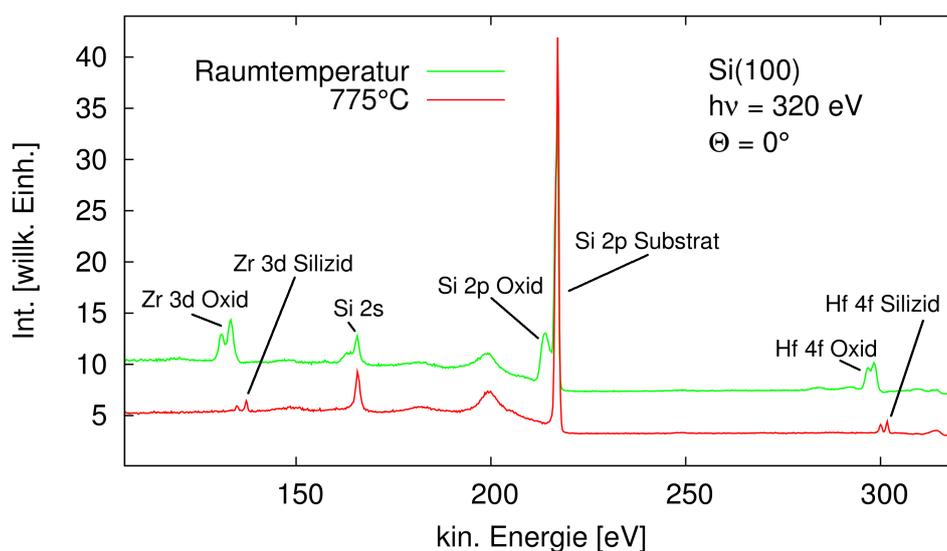


Abbildung 5.37: XPS-Übersichtsspektren der Probe direkt nach dem Aufdampfen von  $ZrO_2/HfO_2$  (grün) und nach dem Heizschritt auf 775°C (rot). Die Spektren wurden im Energiebereich von  $E_{kin} = 100 - 325$  eV aufgenommen.

#### 5.5.4 Diskussion der Ergebnisse der HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Mixschicht auf Si(100)

Es wurde das Temperaturverhalten einer Mixschicht aus HfO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> auf der Probe untersucht. Hierfür wurde pulverförmiges Hafnium- und Zirkoniumdioxid miteinander vermischt und gemeinsam in einen Elektronenstrahlverdampfer eingebracht. Somit war es möglich, beide Materialien gleichzeitig aus einer Quelle auf die Probe aufzudampfen. Die Verhältnisse zwischen Hafnium- und Zirkoniumatomen in der Verdampfermischung und auf der Probenoberfläche stimmten annähernd überein. Für das Mengenverhältnis im Verdampfer konnte ein Wert von  $R_{Hf/Zr} \approx 0,59$  bestimmt werden und mittels einer quantitativen XPS Analyse wurde das Mengenverhältnis auf der Probenoberfläche zu  $R_{Hf/Zr} \approx 0,63$  bestimmt. Die Analyse der Probenoberfläche zeigt die Bildung einer dünnen Oxidgrenzschicht zwischen dem Siliziumsubstrat und den Metalloxiden.

Anschließend wurde das Temperaturverhalten im Bereich von 550°C bis 770°C untersucht. Bis zu einer Temperatur von 700°C zeigten die XPS Untersuchungen keine Veränderungen der Hf 4f und Zr 3d Signale. Nach dem Heizen der Probe auf 725°C konnten erste Veränderungen in den Spektren beobachtet werden. Durch das Heizen auf 750°C wurde der Sauerstoff von der Probe entfernt und das verbleibende Hafnium und Zirkonium bildete Silizide mit dem Substrat.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Temperaturverhalten von dünnen Metalloxidschichten auf Siliziumsubstraten mittels XPS und XPD untersucht. Die untersuchten Probensysteme waren  $\text{ZrO}_2$  auf Si(100),  $\text{HfO}_2$  auf Si(110) und eine Mixschicht aus  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  auf Si(100). Nach den Untersuchungen der thermischen Stabilität der Metalloxidschichten wurden die Proben mittels XPD untersucht. Als Lichtquelle für die Untersuchungen wurden sowohl eine Röntgenröhre mit einer Anregungsenergie von  $\text{Al-K}_\alpha = 1486,6 \text{ eV}$  als auch Synchrotronstrahlung des Dortmunder Synchrotrons DELTA verwendet. Die Untersuchungen wurden im weichen Röntgenbereich durchgeführt, wobei hauptsächlich Photonenenergien von  $h\nu = 180 \text{ eV}$ ,  $h\nu = 320 \text{ eV}$  und  $h\nu = 650 \text{ eV}$  verwendet wurden. Die Erzeugung der Oxidschichten auf gereinigten Silizium-Wafern erfolgte mittels Elektronenstrahlverdampfung.

Das Temperaturverhalten von  $\text{ZrO}_2$  Schichten auf Si(100) orientierten Oberflächen wurde schrittweise im Temperaturbereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $750^\circ\text{C}$  mittels XPS untersucht. Bis zu einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  zeigten sich keine Veränderungen in den XPS-Spektren des untersuchten Zr 3d Signals. Ab einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  verloren die  $\text{ZrO}_2$  Schichten ihre Stabilität und die Spektren zeigten Veränderungen in der Intensität des Zr 3d Signals. Bei diesem Vorgang wurde der Sauerstoff vollständig von der Probenoberfläche entfernt und es bildete sich  $\text{ZrSi}_2$  an der Oberfläche. Die Umwandlungstemperatur der dünnen Schichten aus isolierendem Zirkoniumdioxid zu elektrisch leitendem  $\text{ZrSi}_2$  konnte auf den Bereich von  $650^\circ\text{C}$  bis  $725^\circ\text{C}$  eingegrenzt werden. Der gleichzeitig mit der Umwandlung von  $\text{ZrO}_2$  zu  $\text{ZrSi}_2$  auftretende Anstieg der Si 2p Intensität wurde durch die Anlagerung des neu geformten Zirkoniumsilizids in Inseln verursacht. Die Inseln konnten mit SEM Aufnahmen bestätigt werden und es wurden XPD-Beugungsmuster des  $\text{ZrSi}_2$  Zr 3d Signals aufgezeichnet. Das experimentelle Beugungsmuster wurde mit simulierten Mustern verschiedener Modellstrukturen verglichen. Mittels einer R-Faktor Analyse konnte ein Strukturmodell der  $\text{ZrSi}_2$  Inseln aufgestellt werden. Der R-Faktor konnte bis zu einem Wert von  $R = 0,031$  reduziert werden, was für eine exzellente Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Simulation spricht. Die gefundene Struktur gleicht einer C49-Struktur, ist jedoch

gegenüber den Literaturwerten entlang ihrer y-Achse um 2% gestreckt und entlang ihrer z-Achse um 7% gestaucht. Dieser Umstand wird eventuell durch die geringe Größe der  $\text{ZrSi}_2$  Inseln erklärt, die aufgrund von Wechselwirkungen zwischen dem Probensubstrat und den Inseln sowie der großen Oberfläche der Zirkoniumsilizid-Inseln zu Deformationen der C49-Struktur führen können.

Das Temperaturverhalten von  $\text{HfO}_2$  auf einer Si(110) Oberfläche wurde im Bereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $770^\circ\text{C}$  mit XPS untersucht. Bis zu einer Temperatur von  $730^\circ\text{C}$  zeigten die XPS-Spektren keine Veränderungen. Durch den Heizschritt auf  $770^\circ\text{C}$  wurde der Sauerstoff von der Probe entfernt. Gleichzeitig wurde die  $\text{HfO}_2$  Komponente aus dem Spektrum entfernt und das verbleibende Hafnium bildete  $\text{HfSi}_2$  mit dem Silizium des Substrats. Im Gegensatz zum  $\text{ZrO}_2$  erfolgte der Übergang von  $\text{HfO}_2$  zum Silizid bei höheren Heiztemperaturen und in einem kleineren Temperaturbereich. Beim  $\text{ZrO}_2$  wurde in dem Temperaturbereich des Übergangs die Menge an Sauerstoff auf der Probe stetig und über mehrere Heizschritte reduziert, wohingegen sich die Umwandlung von  $\text{HfO}_2$  zu  $\text{HfSi}_2$  innerhalb eines Heizschrittes vollzog. Das Hafniumdioxid ist demnach bis zu einer Temperatur von  $730^\circ\text{C}$  stabil auf einer Si(110) Oberfläche und weist somit eine höhere Temperaturstabilität auf als Zirkoniumdioxid. Die Anlagerung von  $\text{HfSi}_2$  Inseln an der Oberfläche konnte mit SEM Aufnahmen bestätigt werden.

Für die Strukturaufklärung der Inseln wurden XPD-Untersuchungen des Hf 4d Signals durchgeführt. Mit Hilfe einer R-Faktor Analyse, bei der verschiedene Strukturmodelle untersucht wurden, konnte die Struktur der  $\text{HfSi}_2$  Inseln aufgeklärt werden. Im Gegensatz zur Untersuchung von  $\text{ZrSi}_2$  wurden Veränderungen an der C49-Startstruktur vorgenommen, um die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zu verbessern. Mit diesen Anpassungen konnte der R-Faktor auf einen Wert von  $R = 0,067$  reduziert werden. Der geringe R-Faktor spricht ebenfalls für eine hervorragende Übereinstimmung zwischen dem Experiment und den Simulationen. Die gefundenen Werte für die Gitterparameter weichen jedoch von den Literaturwerten der  $\text{HfSi}_2$  Einheitszelle ab. Insbesondere die Ausdehnung entlang der x- und y-Achse der Struktur sind vergrößert. Die gefundene Struktur gleicht einer C49-Struktur, ist jedoch gegenüber den Literaturwerten entlang ihrer x- und y-Achse um 33% bzw. 46% gestreckt und entlang ihrer z-Achse um 4% gestaucht. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist eventuelle eine fehlende Fernordnung in der Struktur der  $\text{HfSi}_2$  Inseln. Durch die deutlich geringere Größe der  $\text{HfSi}_2$  Inseln im Vergleich mit den  $\text{ZrSi}_2$  Inseln wächst der Einfluss von Oberflächeneffekten und auch die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den  $\text{HfSi}_2$  Inseln nimmt zu.

Die Untersuchung des Temperaturverhaltens einer Mixschicht aus  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  auf einer Si(100) Oberfläche wurde ebenfalls durchgeführt. Hierfür wurde der Aufdampfvorgang angepasst und es war möglich, eine Mischung der beiden Metalloxide gleichzeitig und aus einer Verdampferquelle auf das Probensubstrat aufzudampfen. Das Mischungsverhältnis der beiden Oxide auf der Probenoberfläche entsprach ungefähr dem Verhältnis im Ausgangsmaterial. Die XPS Analyse der ungeheizten Probenoberfläche zeigt die Bildung einer dünnen Oxidgrenzschicht zwischen dem Siliziumsubstrat und den Metalloxiden. Das Temperaturverhalten der Mixschicht wurde im Temperaturbereich von  $550^\circ\text{C}$  bis  $770^\circ\text{C}$  untersucht. Nach dem Heizen auf  $725^\circ\text{C}$  zeigten sich Veränderungen in den Spektren und die Intensitäten der Hf 4f und Zr 3d Signale aus der Mixschicht nahmen ab. Die Mischung aus Hafnium- und Zirkoniumdioxid auf einer Si(100) Oberfläche ist somit bis zu einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  stabil. Der Temperaturbereich, in dem der Übergang von Hafnium- und Zirkoniumdioxid zu Hafnium- und Zirkoniumsilizid erfolgt, liegt im Temperaturbereich von  $700^\circ\text{C}$  bis  $750^\circ\text{C}$ .

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist, die thermische Stabilität dünner Metalloxidschichten auf Siliziumsubstraten mittels XPS zu untersuchen und die für die Halbleiterindustrie wichtigen Übergangstemperaturen zu den Siliziden zu bestimmen. Mithilfe von XPD Untersuchungen war es möglich, die atomare Struktur der neu entstandenen Silizid-Inseln aufzuklären.

Das Modell für die  $\text{HfSi}_2$  Inseln wirft weitere Fragen auf. Als nächster Schritt wäre die Untersuchung von größeren  $\text{HfSi}_2$  Inseln interessant, um zu klären, ob sich die Deformationen der C49-Struktur hierdurch verringern lassen, und ob sich dadurch eine Nahordnung der Atomstruktur in einem größeren Bereich ergibt. Auch die Untersuchung der Mixschichten bietet weitere Möglichkeiten der Untersuchung. So wäre z.B. eine Strukturuntersuchung mittels XPD von Interesse und auch der Einfluss verschiedener Mischungsverhältnisse von Hafniumdioxid und Zirkoniumdioxid bietet die Möglichkeit weitergehender Untersuchungen.



# Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, *Electronics* **38** (1965).
- [2] M. Dubash, Moore's Law is dead, says Gordon Moore, <http://news.techworld.com/-operating-systems/3477/moores-law-is-dead-says-gordon-moore>, Abgerufen am: 22.08.2013.
- [3] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- [4] S.-H. Lo, D. A. Buchanan, Y. Taur, and W. Wang, *IEEE Electr. Device L.* **18**, 209 (1997).
- [5] W.-C. Lee and C. Hu, *IEEE Trans. Electron* **48**, 1366 (2001).
- [6] G. Alers et al., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1517 (1998).
- [7] S. Campbell et al., *IEEE Trans. Electron* **44**, 104 (1997).
- [8] J. Robertson, *Eur. Phys. J. Appl Phys.* **28**, 265 (2004).
- [9] W.-J. Qi et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1704 (2000).
- [10] A. I. Kingon, J.-P. Maria, and S. K. Streiffer, *Nature* **406**, 1032 (2000).
- [11] H. Hertz, *Annalen der Physik* **31**, 983 (1887).
- [12] W. Hallwachs, *Annalen der Physik* **33**, 301 (1888).
- [13] J. Thomson, *Philosophical Magazine* **44**, 293 (1897).
- [14] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17**, 132 (1905).
- [15] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface* **1**, 2 (1979).
- [16] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **43**, 689 (2011).
- [17] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, 1991.

- 
- [18] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**, 181 (1993).
- [19] D. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation, Principles and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [20] J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [21] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer, Berlin, 1996.
- [22] C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, and S. A. L. Bergström, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **4**, 93 (1974).
- [23] L. Meitner, *Zeitschrift für Physik* **11**, 35 (1922).
- [24] P. Auger, *J. Phys. Radium* **6**, 205 (1925).
- [25] M. Krause, *J. Phys. and Chem. Ref. Data* **8**, 307 (1979).
- [26] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder, and G. Mullenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1978.
- [27] U. Gelius et al., *Physica Scripta* **2**, 70 (1970).
- [28] C. Morant, J. Sanz, L. Galán, L. Soriano, and F. Rueda, *Surf. Sci.* **218**, 331 (1989).
- [29] A. Barrie, I. Drummond, and Q. Herd, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 217 (1974).
- [30] A. Cricenti et al., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **76**, 613 (1995).
- [31] R. Nyholm, A. Berndtsson, and N. Martensson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, L1091 (1980).
- [32] *Origin 8.0*, OriginLab Corporation, 2009.
- [33] M. Wojdyr, *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 1126 (2010).
- [34] M. Repoux, *Surf. Interface Anal.* **18**, 567 (1992).
- [35] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [36] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, and E. Olsen, *Physica Scripta* **1**, 272 (1970).

- [37] A. Liebsch, Phys Rev. Lett. **32**, 1203 (1974).
- [38] C. Westphal, Surf. Sci. Rep. **50**, 1 (2003).
- [39] C. S. Fadley, Surf. Sci. Rep. **19**, 231 (1993).
- [40] D. Woodruff, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **126**, 55 (2002).
- [41] D. Woodruff and A. Bradshaw, Reports on Progress in Physics **57**, 1029 (1994).
- [42] R. Gunnella, F. Solal, D. Sébilleau, and C. Natoli, Computer Physics Communications **132**, 251 (2000).
- [43] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [44] J. Zabloudil, R. Hammerling, L. Szunyogh, and P. Weinberger, *Electron Scattering in Solid Matter: A Theoretical and Computational Treatise*, Springer, Berlin, 2004.
- [45] K. Skaja, *Präparation und Charakterisierung von Hafniumoxidfilmen auf nitrierten Halbleiteroberflächen*, Diplomarbeit, 2011.
- [46] VG Microtech, *CLAM 4 MCD Analyser System Operating Manual*, VG Microtech Instruments for Surface Analysis, 1995.
- [47] C. Westphal et al., J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 1117 (2005).
- [48] Y. Chen et al., Phys. Rev. B **58**, 13121 (1998).
- [49] T. Lühr, *Messung und Simulation von XPD-Mustern der Si(110)/SiO<sub>2</sub>-Grenzschicht*, Diplomarbeit, 2009.
- [50] H. Borucki, W. Fischer, P. Ressaygues, D. Reuß, and W. Stadelmann, *Schüler Duden: Die Chemie*, Dudenverlag, Mannheim, 1988.
- [51] R. H. Nielsen, *Zirconium and Zirconium Compounds*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [52] R. H. Nielsen and G. Wilfing, *Hafnium and Hafnium Compounds*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [53] E. Larsen, W. C. Fernelius, and L. Quill, Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition **15**, 512 (1943).

- [54] A. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [55] Material-Technologie und Kristalle GmbH, *Feinchemikalien und Forschungsbedarf*, Chempur, Karlsruhe, 2003.
- [56] M. C. Cheynet, S. Pokrant, F. D. Tichelaar, and J.-L. Rouvière, *J. Appl. Phys.* **101**, 054101 (2007).
- [57] J. C. Garcia et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 104103 (2006).
- [58] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **87**, 484 (2000).
- [59] H. Inui et al., *Acta Materialia* **49**, 83 (2001).
- [60] A. Bourret, F. d'Heurle, F. Le Goues, and A. Charai, *J. Appl. Phys.* **67**, 241 (1990).
- [61] P. G. Cotter, J. A. Kohn, and R. A. Potter, *J. Am. Ceram. Soc.* **39**, 11 (1956).
- [62] A. Teramoto et al., *IEEE Trans. Electron* **54**, 1438 (2007).
- [63] T. Mizuno et al., *IEEE Trans. Electron* **52**, 367 (2005).
- [64] W. Bond and W. Kaiser, *J. Phys. Chem. Solids* **16**, 44 (1960).
- [65] Z.-Y. Zhang, Y.-T. Lu, and H. Metiu, *Sur. Sci. Lett.* **248**, L250 (1991).
- [66] E. Paparazzo, *Surf. Interface Anal.* **12**, 115 (1988).
- [67] K. L. Smith and K. M. Black, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **2**, 744 (1984).
- [68] A. Sandell et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 132905 (2006).
- [69] C. R. Flüchter et al., *Surf. Sci.* **602**, 2623 (2008).
- [70] J. Okabayashi et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5959 (2004).
- [71] C. Sleight, A. Pijpers, A. Jaspers, B. Coussens, and R. J. Meier, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **77**, 41 (1996).
- [72] M. Guittet, J. Crocombette, and M. Gautier-Soyer, *Phys. Rev. B* **63**, 125117 (2001).
- [73] ISAS: Institute for Analytical Sciences, Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, 44139 Dortmund, Germany.

- 
- [74] T. E. Everhart and R. F. M. Thornley, *J. Sci. Instrum.* **37**, 246 (1960).
- [75] C. R. Flüchter et al., *Surf. Sci.* **602**, 3647 (2008).
- [76] R. Gunnella, M. Shimomura, F. D'Amico, T. Abukawa, and S. Kono, *Phys. Rev. B* **73**, 235435 (2006).
- [77] C. Morant, L. Galán, and J. M. Sanz, *Surf. and Interface Anal.* **16**, 304 (1990).
- [78] J. H. Oh et al., *Phys. Rev. B* **63**, 205310 (2001).
- [79] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, and G. Hollinger, *Phys. Rev. B* **38**, 6084 (1988).
- [80] D. H. Triyoso et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 222901 (2006).
- [81] D. Tahir, H. J. Kang, and S. Tougaard, *ITB J. Sci.* **43 A**, 199 (2011).
- [82] R. I. Hegde, D. H. Triyoso, S. B. Samavedam, and J. B. E. White, *J. Appl. Phys.* **101**, 074113 (2007).
- [83] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 93 (1984).



## 7 Veröffentlichungen

### Artikel

F. Schönbohm, C. R. Flüchter, D. Weier, T. Lühr, U. Berges, S. Döring, and C. Westphal, *Thermal stability of ultrathin  $ZrO_2$  films and structure determination of  $ZrSi_2$  islands on  $Si(100)$* , Physical Review B **80**, 165323 (2009)

S. Döring, F. Schönbohm, D. Weier, F. Lehmkuhler, U. Berges, M. Tolan, C. S. Fadley, and Carsten Westphal *Standing-wave excited photoemission experiments on  $Si/MoSi_2$  multilayer mirrors in the soft x-ray regime: An analytical modeling approach*, Journal of Applied Physics **106**, 124906 (2009)

D. Weier, T. Lühr, A. Beimborn, F. Schönbohm, S. Döring, U. Berges, and C. Westphal, *Photoelectron spectroscopy (PES) and photoelectron diffraction (XPD) studies on the local adsorption of cyclopentene on  $Si(100)$* , Surface Science **604**, 19-20, 1608-1613 (2010)

D. Weier, T. Lühr, A. Beimborn, F. Schönbohm, S. Döring, U. Berges, and C. Westphal, *The local adsorption of pyridine on  $Si(100)$  a combined PES and XPD study*, Surface Science **605**, 1784-1790 (2011)

S. Döring, F. Schönbohm, U. Berges, R. Schreiber, D. E. Bürgler, C. M. Schneider, M. Gorgoi, F. Schäfers, C. Papp, B. Balke, C.S. Fadley, and C. Westphal, *Hard x-ray photoemission using standing-wave excitation applied to the  $MgO/Fe$  interface*, Physical Review B **83**, 165444 (2011)

K. Skaja, F. Schönbohm, D. Weier, T. Lühr, C. Keutner, U. Berges, C. Westphal, *Thermal stability of an ultrathin hafnium oxide film on plasma nitrated  $Si(100)$* , Surface Science **616**, 104-109 (2013)

D. Handschak, T. Lühr, F. Schönbohm, S. Döring, C. Keutner, U. Berges, and C. Westphal, *Structural investigation of the three-layer system MgO/Fe/GaAs(001) by means of photoelectron spectroscopy and diffraction*, Physical Review B **88**, 045313 (2013)

S. Döring, F. Schönbohm, U. Berges, D. E. Bürgler, C. M. Schneider, M. Gorgoi, F. Schäfers, and C. Westphal, *Hard x-ray photoemission spectroscopy on the trilayer system MgO/Au/Fe using standing-wave excitation*, Journal of Physics D: Applied Physics **46**, 375001 (2013)

F. Schönbohm, T. Lühr, D. Handschak, K. Skaja, D. Weier, U. Berges, S. Döring, C. Keutner, and C. Westphal, *Thermal stability of ultra thin HfO<sub>2</sub> films and structure determination of HfSi<sub>2</sub> islands on Si(110)*, In Vorbereitung

F. Schönbohm, T. Lühr, D. Handschak, K. Skaja, D. Weier, U. Berges, S. Döring, C. Keutner, and C. Westphal, *Thermal stability of a ZrO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> mixed layer on Si(100) investigated by XPS*, In Vorbereitung

### **Konferenzbeiträge**

C. R. Flüchter, D. Weier, A. de Siervo, M. Schürmann, A. Beimborn, F. Schönbohm, S. Dreiner, M.F.Carazzolle, R. Landers, G.G. Kleiman, and C. Westphal, *Investigation of hafnium silicide nano structures on a Si(100) surface by means of photoelectron diffraction*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 2007

F. Schönbohm, C. Flüchter, D. Weier, S. Döring, P. Mehring, U. Berges und C. Westphal, *Photoelectron spectroscopy (XPS) studies on the system zirconium oxide on Si(100)*, DPG-Frühjahrstagung, Berlin 2008

D. Weier, A. Beimborn, C.R. Flüchter, F. Schönbohm, U. Berges, S Döring, T. Lühr, and C. Westphal, *Investigation of the interface between aromatic thiolate SAMs and the Au(111) surface*, DPG-Frühjahrstagung, Berlin 2008

P. Mehring, A. Beimborn, D. Weier, F. Schönbohm, T. Lühr und C. Westphal, *STM study of growth, structure, and stability of DMDS on Au(111)*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden 2009

F. Schönbohm, S. Döring, D. Weier, U. Berges, F. Lehmkuhler, C. S. Fadley, and C. Westphal, *Soft x-ray standing wave excited photoemission experiments on Si/MoSi<sub>2</sub> multilayer mirrors*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden 2009

S. Döring, F. Schönbohm, U. Berges, S.-H. Yang, C. Papp, B. Balke, R. Schreiber, D. E. Bürgler, C. M. Schneider, C. S. Fadley, and C. Westphal, *Depth-resolved photoemission studies on the system MgO/Fe*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden 2009

T. Lühr, D. Weier, F. Schönbohm, S. Döring, U. Berges, and C. Westphal, *XPD-Measurement of the Si/SiO<sub>2</sub>-interface on Si(110)*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden 2009

F. Schönbohm, S. Döring, D. Weier, U. Berges, F. Lehmkuhler, C.S. Fadley, and C. Westphal, *Soft x-ray standing wave excited photoemission experiments on thin Fe/Ag/MgO layers*, ICESS-11, 2009 Nara, Japan

F. Schönbohm, C. R. Flüchter, D. Weier, T. Lühr, U. Berges, S. Döring, and C. Westphal, *Thermal stability of ultra-thin ZrO<sub>2</sub> films and structure determination of ZrSi<sub>2</sub> islands on Si(100)*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 2010

S. Döring, F. Schönbohm, U. Berges, C. S. Fadley, D. E. Bürgler, M. Gorgoi, W. Braun, C. M. Schneider, and C. Westphal, *Hard x-ray standing-wave excited photoemission experiments on the MgO/Fe interface*. DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 2010

T. Lühr, D. Weier, F. Schönbohm, and C. Westphal *Analysis of XPD-patterns by means of Genetic Algorithms*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 2010

S. Döring, C. Keutner, F. Schönbohm, U. Berges, D. E. Bürgler, M. Gorgoi, F. Schäfers, C. M. Schneider, and C. Westphal *Standing-wave excited hard x-ray phototemission studies on a Au-sandwiched Fe/MgO interface*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden 2011

K. Skaja, F. Schönbohm, D. Weier, U. Berges, and C. Westphal, *Thermal stability of thin HfO<sub>2</sub> films on plasma nitrated Si(100)*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden 2011

D. Handschak, T. Lühr, F. Schönbohm, S. Döring, C. Keutner, U. Berges, and C. Westphal, *Investigation of the three layer system MgO/Fe/GaAs(001)*, DPG-Frühjahrstagung, Berlin 2012

T. Lühr, D. Handschak, F. Schönbohm, and C. Westphal, *XPD-pattern analysis of MgO/Fe/GaAs(001) by means of Genetic Algorithms*, DPG-Frühjahrstagung, Berlin 2012

D. Handschak, T. Lühr, F. Schönbohm, C. Keutner, U. Berges, and C. Westphal, *Investigation of the MgO absorbate and the MgO/Fe on GaAs(001) surface by means of XPS and XPD*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 2013

F. Schönbohm, T. Lühr, D. Handshak, L. Brosda, U. Berges, and C. Westphal, *Thermal stability of thin HfO<sub>2</sub> films and structure determination of HfSi<sub>2</sub> islands on Si(110) surfaces*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 2013

## 8 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Carsten Westphal für die Möglichkeit bedanken, die vorliegende Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Herr Prof. Westphal war immer zur Stelle, wenn es Probleme gab und unterstützte mich mit seinem Wissen im experimentellen und im theoretischen Bereich.

Außerdem geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. Dr. Rhode, der sich die Zeit genommen hat, das Zweitgutachten für diese Arbeit anzufertigen.

Für die nette Zusammenarbeit und die angenehme Büroatmosphäre während meiner Zeit am Lehrstuhl E1b möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern bedanken. Mein besonderer Dank geht an Christian Flüchter und Daniel Weier, die mir zu Beginn meiner Zeit in der Arbeitsgruppe die Photoelektronenspektroskopie im Experiment und in der Theorie näher gebracht haben. Desweiteren möchte ich mich bei Tobias Lühr für die Unterstützung bei der Auswertung der gemessenen Daten sowie bei der Präsentation der Ergebnisse in 3D und mit glow bedanken.

Bei Dominique Handschak, Katharina Skaja, Sven Döring, Christoph Keutner, Axel Beimborn und Patrick Mehring möchte ich mich für die Unterstützung während der Messzeiten am Synchrotron sowie für die anregenden Gespräche und Diskussionen bedanken.

Bei Herrn Dr. Ulf Berges und dem gesamten DELTA Personal möchte ich mich für die Versorgung mit Licht bedanken. Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Dr. Berges für die Hilfe bei den angefallenden Vakuumarbeiten und dafür, daß er stets das uns fehlende Bauteil in einem seiner Schränke hatte.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Alex von Bohlen vom Dortmunder ISAS für die Erstellung der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen.

Zuletzt möchte ich noch Menschen außerhalb der Universität meinen Dank aussprechen, die mir immer zur Seite gestanden haben. Ich danke meinen Eltern Hartmut und Anneliese, die mir das Studium der Physik erst ermöglicht haben, sowie meiner Schwester Stefanie. Meinen Eltern danke ich besonders für die Rechtschreibkorrektur dieser Arbeit.

Abschließend gilt mein Dank Kathrin, allen meinen Freunden und den Wittener Pfadfindern für die großartige Zeit und dafür, dass sie immer für mich da waren.

