

Elektrische und strukturelle Eigenschaften dünner Perowskitfilme für Anwendungen in der Mikroelektronik

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

vorgelegt von
Martin Schmid
aus Regensburg

Forschungszentrum Jülich
September 2004

Berichterstatter Prof. Dr. Ch. Buchal
Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Dezember 2004

Kurzfassung

Um die Verwendbarkeit von dünnen BaTiO₃-, BaSrTiO₃- und LaAlO₃-Schichten auf Silizium in der Mikroelektronik abschätzen zu können, wurden die elektrischen und strukturellen Eigenschaften der mittels gepulster Laserdeposition (engl.: pulsed laser deposition, PLD) bei unterschiedlichen Wachstumsbedingungen auf Silizium(100) und CoSi₂ (100) hergestellten Schichten ermittelt. Des Weiteren wurde zur Vorbereitung integrierter elektrooptischer Bauteile das Wachstum von polykristallinen BaTiO₃-Schichten auf MgO untersucht. Die stöchiometrischen und strukturellen Eigenschaften wurden mittels RBS, XRD und TEM charakterisiert. Für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften wurden Kontaktpads aus Cr/Au aufgedampft, um vertikale Plattenkondensatoren zu erzeugen. Diese Kondensatoren wurden mittels eines HP Impedance Analyzer in einem Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 10 MHz analysiert und konnten mit den strukturellen Daten korreliert werden. Aus den polykristallinen BaTiO₃-Schichten konnte im Rahmen einer anderen Promotion ein Mach-Zehnder-Modulator realisiert werden.

Abstract

To estimate the usability of thin BaTiO₃, BaSrTiO₃ and LaAlO₃ films on silicon for microelectronics, the electrical and structural properties of thin films grown on silicon(100) and CoSi₂(100) with pulsed laser deposition (PLD) at various growth conditions were determined. Additionally the growth of poly crystalline BaTiO₃ on MgO for the preparation of integrated electrooptical devices was examined. The stoichiometric and structural properties were characterized by RBS, XRD and TEM. For the investigation of the electrical properties contact pads of Cr/Au were vapour-deposited, in order to produce vertical plate capacitors. These capacitors were analyzed with a HP Impedance Analyzer in a frequency range between 10 Hz and 10 MHz and could be correlated with the structural data. With the polycrystallines BaTiO₃ layers a Mach-Zehnder modulator could be realized in the context of another graduation.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	5
1.1 Ferroelektrische und paraelektrische Perovskite	5
1.1.1 Bariumtitanat	6
1.1.2 Strontiumtitanat	8
1.1.3 Lanthanaluminat	9
1.2 Elektrisches Verhalten kapazitiver Strukturen	10
1.2.1 MIM-Struktur	10
1.2.2 MIS-Struktur	10
1.2.3 Impedanzspektroskopie	16
2 Experimentelle Methoden	21
2.1 Gepulste Laserdeposition	21
2.1.1 On-axis-Geometrie	23
2.1.2 Off-axis-Geometrie	24
2.2 Strukturelle Charakterisierung	26
2.2.1 RBS / Channeling	26
2.2.2 HR-TEM / Elektronenbeugung	28
2.3 Elektrische Charakterisierung	32
2.3.1 Strukturierung	32

2.3.2	Bias-Frequenz-Impedanz-Spektroskopie	33
2.3.3	Simulation der Impedanzspektren	36
3	Experimentelle Resultate	39
3.1	Schichtherstellung	39
3.2	Chemische und strukturelle Eigenschaften	40
3.2.1	Strukturelle Eigenschaften	40
3.2.2	Vermeidung von SiO ₂	46
3.3	Elektrische Eigenschaften	50
3.3.1	BaSrTiO ₃ und BaTiO ₃ auf CoSi ₂	50
3.3.2	BaSrTiO ₃ und BaTiO ₃ auf Silizium	55
3.3.3	LaAlO ₃ auf Silizium	62
3.4	Poly-BTO auf MgO	74
3.4.1	Strukturelle Eigenschaften	74
3.4.2	Optische Eigenschaften	76
	Zusammenfassung	81
	Literaturverzeichnis	85
	Danksagung	89

Einleitung

In der Halbleiterindustrie ist man seit Jahren bestrebt, dem Moor'schen Gesetz folgend die Dichte der logischen Elemente auf einem Chip zu erhöhen und damit die Leistung des Mikroprozessors zu steigern, aber auch die Herstellungskosten zu verringern. Bei der Verkleinerung der Kondensatoren mit gleichbleibender Kapazität stößt man bei einer SiO_2 -Dicke von 1 nm an eine Grenze. Der Tunnelstrom durch den Isolator wird zu groß, der Kondensator verliert zu schnell seine gespeicherte Ladung, so daß die Funktion der logischen Schaltungen nicht mehr gewährleistet ist. Neue Materialien werden benötigt, um die Miniaturisierung weiter vorantreiben zu können. Einige Materialien aus der Gruppe der Perovskite besitzen eine weit höhere Dielektrizitätskonstante als SiO_2 . Damit können Kondensatoren mit gleicher Kapazität aber größerer Isolatordicke hergestellt werden. Für diese Anwendung werden hauptsächlich amorphe Materialien benötigt. Des weiteren sind einige Perovskite ferroelektrisch, was die Entwicklung nicht flüchtiger ferroelektrischer Speicher erlaubt.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit eröffnet sich durch den großen elektrooptischen Effekt der Ferroelektrika. Dadurch lassen sich Bauteile für die optische Datenkommunikation realisieren, was zur Entwicklung integrierter elektrooptischer Bauelemente führen soll.

Um die Verwendbarkeit dieser Materialien in der Mikroelektronik abschätzen zu können, müssen die strukturellen und elektrischen Eigenschaften von dünnen Schichten dieser Materialien auf Silizium untersucht werden.

Als Herstellungsmethode für Perovskite bietet sich die gepulste Laserdeposition (pulsed

Einleitung

laser deposition, PLD) an, die schon seit den 80er Jahren erfolgreich für die Herstellung von Hochtemperatursupraleitern, wie z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ eingesetzt wird. Daß diese Methode erfolgversprechend sein könnte, zeigte sich durch die Herstellung von einkristallinen Schichten des Perovskits Bariumtitanat (BaTiO_3) auf Magnesiumoxid (MgO) mit hervorragender optischer Qualität.

Im ersten Kapitel dieser Arbeit werden einige relevante physikalische Eigenschaften der untersuchten Materialien Bariumtitanat, Bariumstrontiumtitanat (BaSrTiO_3) und Lanthanaluminat (LaAlO_3) dargestellt. Des weiteren wird das theoretische elektrische Verhalten von Metall-Isolator-Metall- (MIM) und Metall-Isolator-Halbleiter-Strukturen (MIS) dargestellt, so wie eine Methode zur Aufklärung komplexer Kondensator-Widerstand-Systeme, der Impedanzspektroskopie.

Das zweite Kapitel beschreibt die in dieser Arbeit eingesetzten experimentellen Methoden. Als erstes wird auf die PLD als schnelle Herstellungsmethode dünner Schichten eingegangen und die zwei verwendeten Geometrien dargestellt. Danach folgt die Erklärung der Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS) und der hoch aufgelösten Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) für die strukturelle Analyse. Die für die elektrische Charakterisierung erforderlichen Methoden wie das Aufbringen von Elektroden auf die Schicht, die Frequenz-Impedanz-Spektroskopie bei verschiedenen Vorspannungen und die Simulation dieser Spektren zur Auswertung werden im zweiten Teil dieses Kapitels behandelt.

Die Herstellung der Schichten und deren Eigenschaften wird im dritten Kapitel vorgestellt. Danach wird die strukturelle Analyse der Schichten mittels RBS und TEM erörtert. Dabei wird besonders auf die Diffusion von Silizium in die Schichten und das Vermeiden einer SiO_2 -Zwischenschicht zwischen Substrat und der gewünschten Schicht eingegangen. Anschließend werden die Ergebnisse aus den gemessenen Impedanzspektren der verschiedenen Strukturen in MIM- und MIS-Geometrie dargestellt. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels zeigt Experimente zur Herstellung von polykristallinem BaTiO_3 auf MgO . Diese Schichten dienen zur Voruntersuchung der optischen Eigenschaften von poly- BaTiO_3 für die Entwicklung integrierter elektrooptischer Bauelemente.

Das letzte Kapitel faßt nochmals kurz die Ergebnisse zusammen.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs 549 „Azentrische Kristalle“ der Universität zu Köln erstellt.

1 Grundlagen

1.1 Ferroelektrische und paraelektrische Perovskite

Perovskite stellen eine sehr vielseitige Materialklasse dar, in der viele verschiedene Eigenschaften wie z.B. Supraleitung, Magnetoresistivität, Piezo- und Ferroelektrizität beobachtet werden können. Ihren Namen verdanken diese Materialien dem „Perovskit“ genannten Mineral CaTiO_3 . Angenähert kann man die Kristallstruktur der Perovskite als einfache kubische Einheitszelle mit einem großen Kation (A) in den Ecken, einem kleinen Kation (B) in der Mitte und Sauerstoff (O) in den Flächenmitten beschreiben (z.B. BaTiO_3 in Abb. 1.1(a)). Dabei bildet der Sauerstoff ein Netzwerk aus Oktaedern, die mit dem kleinen Kation gefüllt sind [1]. Als Summenformel läßt sich ein Perovskit als ABO_3 darstellen.

Um vorhersagen zu können, welche Kombinationen aus Kat- und Anionen Perovskite bilden, kann man den aus geometrischen Überlegungen entwickelten Goldschmidt Toleranzfaktor t_G für die Ionenradien der beiden Kationen R_A und R_B und des Anions R_O verwenden. In diesem Modell werden die Ionen als harte Kugeln genähert.

$$t_G = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

$t_G = 1$ beschreibt dabei die ideale kubische Struktur. Sinkt der Wert von t_G ab, bilden sich unter $t_G = 0.95$ tetragonale, unter 0.9 orthorhombische und rhomboedrische Strukturen. Bei $t_G < 0.71$ existieren keine Perovskite mehr. Diese Überlegungen gelten nur für Perovskite ohne Fehlstellen.

Einige der Perovskite weisen unter einer bestimmten Übergangstemperatur, die Curie-

1 Grundlagen

Temperatur (T_C) genannt wird, eine spontane Polarisierung auf. Bei T_C verschieben sich die Ladungsschwerpunkte im Kristallgitter gegeneinander, so daß ein Dipolmoment entsteht. Diesen Effekt nennt man „Pyroelektrizität“. Kann man diese Polarisierung durch Anlegen eines elektrischen Feldes umpolen, so spricht man von einem „ferroelektrischen Kristall“.

1.1.1 Bariumtitanat

Ein bekannter Vertreter der Perovskite ist das Bariumtitanat (BaTiO_3), das schon seit 1945 eingehend untersucht wird. Technisch einsetzbar ist es vor allem wegen seiner hohen Dielektrizitätskonstante (~ 50 im polykristallinen Material bei Raumtemperatur), seiner Ferroelektrizität bei Raumtemperatur, der Doppelbrechung¹ und dem hohen elektrooptischen Effekt. BaTiO_3 wird heute vor allem als polykristallines Dielektrikum in Kondensatoren eingesetzt.

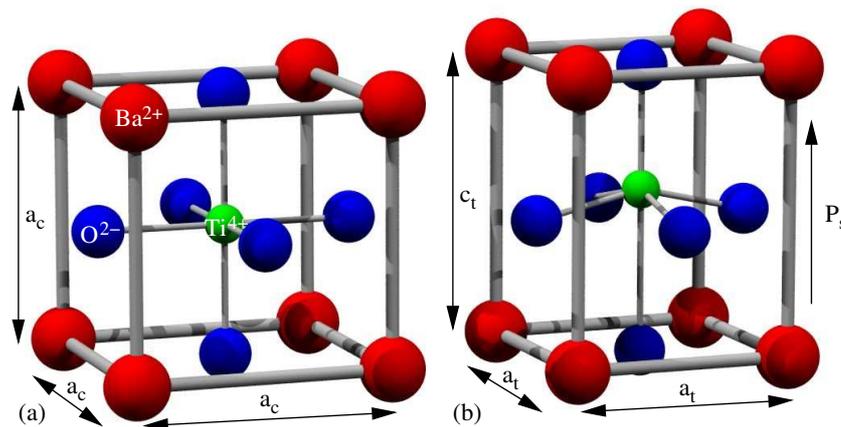


Abbildung 1.1: Schematische Einheitszelle von BaTiO_3 : (a) kubisch bei Temperaturen über der Curie-Temperatur von 130°C und (b) tetragonal in der ferroelektrischen Phase zwischen 5°C und 130°C

Beim BaTiO_3 sitzt das Barium auf dem Platz des großen Kations und das Titan wird als kleines Kation von einem Sauerstoffoktaeder umgeben (siehe Abb. 1.1(a)). Bariumtitanat

¹Der Brechungsindex beträgt bei 20°C und einer Wellenlänge von 633 nm $n_a=2.412$ in a- und $n_c = 2.360$ in c-Richtung.

1.1 Ferroelektrische und paraelektrische Perovskite

ist dabei hauptsächlich ein ionischer Kristall. Die Ba-O-Bindung ist zu 82% und die Ti-O-Bindung zu 63% ionisch [4]. Bei Temperaturen über der Curie-Temperatur von 130° C ist Bariumtitanat paraelektrisch und hat eine kubische bzw. hexagonale² Struktur. Die verschiedenen Phasen von BaTiO₃ und deren Übergangstemperaturen sind in Tabelle 1.1 angegeben. Der Schmelzpunkt von Bariumtitanat liegt bei 1618° C .

Struktur	rhombohedrisch	orthorhombisch	tetragonal	kubisch	hexagonal
	R3m	Amm2	P4mm	Pm3m	P63/mmc
Übergangs-Temperatur	-90 °C		5 °C	130°C	1460 °C
	ferroelektrisch			paraelektrisch	

Tabelle 1.1: *Tabellarische Auflistung der verschiedenen Phasen des Bariumtitanats.*

In der kubischen Phase besitzt das Titanion acht energetisch gleichwertige Positionen entlang der Raumdiagonalen, zwischen denen es durch die thermische Energie frei wechseln kann. Im zeitlichen Mittel kann man deshalb seine Position im Zentrum des Würfels annehmen.

Kühlt man BaTiO₃ unter die Curie-Temperatur, ändert sich seine Struktur nach tetragonal, wobei sich eine Achse verlängert und zwei Achsen verkürzen. Die c-Achse ist bei Raumtemperatur 1.05% länger als die a-Achsen. Dabei verschiebt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Titans und des Sauerstoffoktaeders gegenüber dem Mittelpunkt der Elementarzelle in entgegengesetzten Richtungen entlang der c-Achse, wie in Abb. 1.1(b) zu sehen. Die dadurch entstandene Ladungsverschiebung erzeugt ein Dipolmoment in c-Richtung, die spontane Polarisation P_s . Beim Phasenübergang gibt es sechs mögliche Ausrichtungen der ferroelektrischen Domänen, da sich die spontane Polarisation entlang aller Raumrichtungen parallel und antiparallel ausrichten kann.

Bei Temperaturen unter 5° C bildet sich erst eine orthorhombische und unter -90° C eine rhomboedrische Phase. In der orthorhombischen Phase liegt die Polarisationsrichtung entlang einer Flächendiagonalen, in der rhomboedrischen Phase entlang einer Raumdia-

²bei Temperaturen über 1460° C

1 Grundlagen

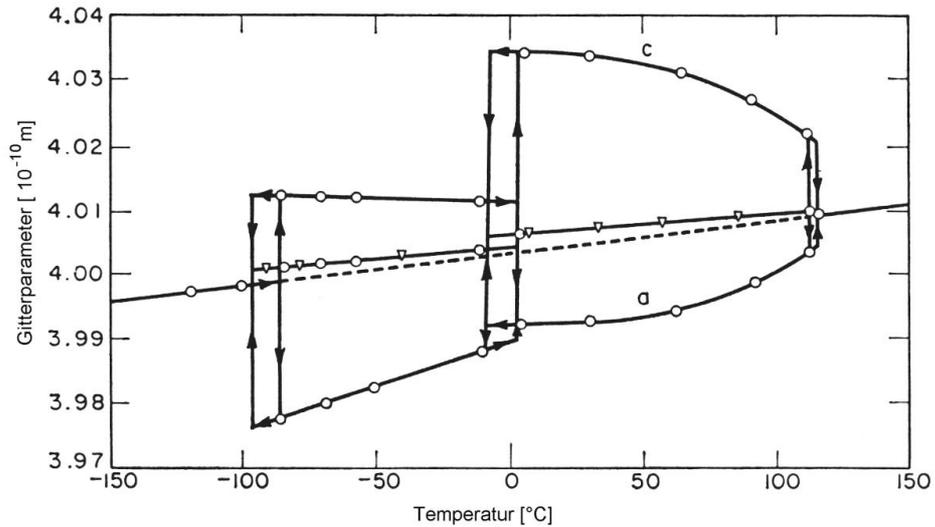


Abbildung 1.2: Veränderung der Gitterparameter von BaTiO_3 mit der Temperatur.

gonalen der Einheitszelle. Die Änderungen der Gitterparameter mit der Temperatur sind in Abb. 1.2 dargestellt. Bei Raumtemperatur betragen die Achsenlängen in a-Richtung 3.9920 \AA , in c-Richtung $4,0361 \text{ \AA}$. Die gestrichelte Linie unterhalb der Curie-Temperatur zeigt den Gitterparameter eines Würfels mit gleichem Volumen wie die BaTiO_3 -Einheitszelle.

1.1.2 Strontiumtitanat

Strontiumtitanat ist im Gegensatz zu Bariumtitanat bis zu sehr tiefen Temperaturen (nahe 0 K) paraelektrisch und weist eine kubische Kristallstruktur auf. Zu dem besitzt es eine hohe Dielektrizitätskonstante (~ 300 im Einkristall bei Raumtemperatur). Die Kantenlänge der Einheitszelle beträgt bei Raumtemperatur 3.905 \AA .

Ersetzt man nun einen Teil des Bariums im BaTiO_3 durch Strontium (Sr^{2+}) nach der Formel $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, erhält man ein Material mit einer höheren Dielektrizitätskonstante, aber auch mit niedrigerer Curie-Temperatur. Die Gitterkonstante ist gegenüber reinem BaTiO_3 geringer[1].

1.1.3 Lanthanaluminat

Um Kosten zu sparen und die Leistung von Mikroprozessoren zu steigern, ist man in der Halbleiterindustrie bestrebt, die Dimensionen der einzelnen Bauteile immer weiter zu verkleinern. Um die Funktion der Schaltungen zu garantieren, darf sich die Kapazität der Kondensatoren in den Prozessoren dadurch aber nicht verringern. Damit die Kapazität bei geringerer Größe gleich bleibt, verringert man die Dicke von SiO_2 , dem Dielektrikum, im Kondensator. Ab einer Dicke von 1 nm ist der Abstand der Elektroden so gering, daß der Tunnelstrom durch SiO_2 die Funktion der Bauteile behindert. Man sucht deshalb nach neuen Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante, um bei höheren Dicken des Dielektrikums die gleiche Kapazität, aber einen niedrigeren Tunnelstrom zu erhalten. Lanthanaluminat nimmt dabei einen hohen Stellenwert ein, da es eine relativ hohe DK von 20-25 bei Raumtemperatur besitzt und stabil gegenüber den Prozesstemperaturen der Chip-Fertigung ist.

Oberhalb einer Temperatur von 435°C besitzt LaAlO_3 eine kubische Struktur der Punktgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ mit einer Achsenlänge von 3.821 \AA . Bei Raumtemperatur hat es eine rhomboedrische Struktur der Gruppe $\text{R}\bar{3}\text{m}$ mit $a=5.357\text{ \AA}$, $c=13.22\text{ \AA}$ und $\alpha=60^\circ 6'$. Man kann die Einheitszelle aber auch als perovskitartige Struktur mit einer Achsenlänge von 3.863 \AA und einem Winkel von $90^\circ 5'$ betrachten, weshalb LaAlO_3 als Substratmaterial für viele Perovskite geeignet ist.

Silizium kann bei Temperaturen unter 700°C nicht in LaAlO_3 eindiffundieren. Deshalb kann Lanthanaluminat auch als Diffusionsbarriere mit hoher Dielektrizitätskonstante dienen, um z.B. Bleizirkontitanat auf Silizium abzuscheiden [5]

1.2 Elektrisches Verhalten kapazitiver Strukturen

Das elektrische Verhalten von kapazitiven Strukturen in der Halbleitertechnik hängt neben dem Verhalten des Halbleiters als Bulkmaterial vor allem von den elektrischen Eigenschaften des Dielektrikums und der leitenden bzw. halbleitenden Materialien an den Grenzflächen des Kondensators ab. Ein Kondensator, der aus zwei leitenden Materialien und einem Dielektrikum besteht ("Metall - Isolator - Metall" [MIM]), verhält sich bei einer angelegten Spannung ganz anders als ein Kondensator, bei dem man den metallischen Leiter auf einer Seite des Dielektrikums durch einen Halbleiter ersetzt ("Metall - Isolator - Halbleiter { = semiconductor}" [MIS]). Unterschiedliche Prozesse innerhalb der Strukturen laufen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ab, was man sich bei der Impedanzspektroskopie zu nutze macht.

1.2.1 MIM-Struktur

In einer MIM-Struktur läßt sich die Kapazität C nach der allgemeinen Kondensatorformel

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (1.2)$$

berechnen, wobei $\varepsilon_0 = 8.8542 * 10^{-12} \frac{As}{Vm}$ die Dielektrizitätskonstante im Vakuum, ε_r die relative Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums im Kondensator, A die Fläche und d die Dicke des Kondensators darstellt. In der Dünnschichttechnologie können auf Grund von Gitterverzerrungen und elektrostatischen Effekten am Interface Korrekturen nötig sein.

1.2.2 MIS-Struktur

Im Gegensatz zur MIM-Struktur muß man bei der Behandlung eines idealen MIS-Kondensators auf das Bändermodell zurückgreifen [6]. Man betrachtet den Aufbau als eine eindimensionale Struktur, in der alle Variablen nur von der x-Koordinate abhängen.

Bandschema im Gleichgewicht

Die Bandstruktur eines MIS-Kondensators im Gleichgewicht ergibt sich aus den Bandstrukturen der einzelnen Komponenten (s. Abb 1.3).

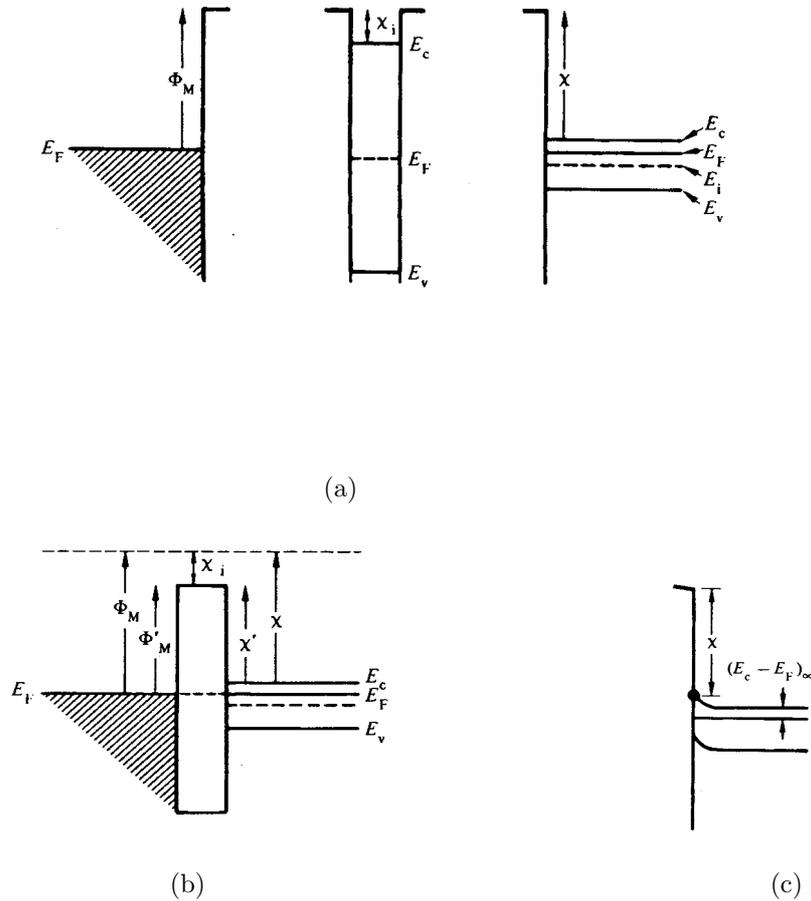


Abbildung 1.3: Bandstruktur eines MIS-Kondensators: (a) Bänder der einzelnen Komponenten Metall, Isolator und Halbleiter, (b) Band-Diagramm eines idealen MIS-Kondensators im Gleichgewicht. In (c) ist eine durch angelegte Spannung verbogene Bandstruktur eines Halbleiters zu sehen.

Dabei markieren die senkrechten Linien in Abb. 1.3(a) Grenzflächen zwischen den einzelnen Materialien, die Vorsprünge daran die Vakuumenergie E_{Vakuum} , d.h. die minimale Energie, die ein Elektron benötigt, um das Material verlassen zu können. Φ_M ist die Austrittsarbeit $E_{\text{Vakuum}} - E_F$ aus dem Metall (E_F : Fermienergie). Die Energiebarriere

1 Grundlagen

an der Oberfläche eines Halbleiters wird durch seine Elektronenaffinität χ , dem Abstand zwischen der Vakuumenergie und der Kante des Leitungsbandes E_C an der Oberfläche des Halbleiters, ausgedrückt, da sich der Abstand $E_C - E_F$ in Abhängigkeit von Dotierung und Bandverbiegungen an der Oberfläche verändern kann (s. Abb. 1.3(c)). Der Isolator wird als ein intrinsischer Halbleiter mit einer großen Bandlücke dargestellt. Um einen MIS-Kondensator im Gleichgewicht zu erhalten, fügt man nun diese drei Bandstrukturen in zwei Schritten zusammen: Zuerst werden Metall und Halbleiter auf einen Abstand x_0 gebracht, der anschließend mit dem Isolator gefüllt wird. Im Gleichgewicht haben alle drei Komponenten die gleiche Fermi- und Vakuumenergie (da idealer Weise $\Phi_M = \chi + (E_C - E_F)$) [7]. Ohne ein elektrisches Feld bedeutet das Einbringen des Isolators nur eine Erniedrigung der Barriere zwischen Metall und Halbleiter.

Verhalten bei angelegter Vorspannung

Legt man bei geerdetem Halbleiter eine Gleichspannung V_G an das Metall, beobachtet man, daß die Fermienergie im Halbleiter unabhängig von Spannung und Position konstant bleibt, da kein Stromfluß im Kondensator stattfindet. Das Fermienergielevel im Metall ändert sich mit

$$E_F(\text{Metall}) - E_F(\text{Halbleiter}) = -qV_G \quad (1.3)$$

Da die Höhe der Barrieren konstant ist, erzeugt die Verschiebung der Fermienergie eine Verbiegung der Bänder im Halbleiter und im Isolator (s. Abb. 1.3(c)).

Generell läßt sich die Ladungsverteilung im Kondensator, die sich aus der angelegten Spannung ergibt, in drei Zustände unterteilen. Die Zuordnung der einzelnen Zustände zur Polarität der Vorspannung hängt von der Dotierung des Halbleiters und damit von seinen Majoritäts- bzw. Minoritätsladungsträgern ab.

Legt man an einen MIS-Kondensator mit n-dotiertem Silizium eine positive Spannung $V_G > 0$ an das Metall, so verringert sich E_F im Metall gegenüber dem Halbleiter und erzeugt sowohl im Isolator als auch im Halbleiter eine positive Verbiegung der Bänder, wie in Abb. 1.4(a) links zu sehen. Dadurch erhöht sich im Halbleiter die Konzentration der Majoritätsladungsträger $n = n_i \exp[(E_F - E_i)/kT]$ (hier Elektronen) an der

1.2 Elektrisches Verhalten kapazitiver Strukturen

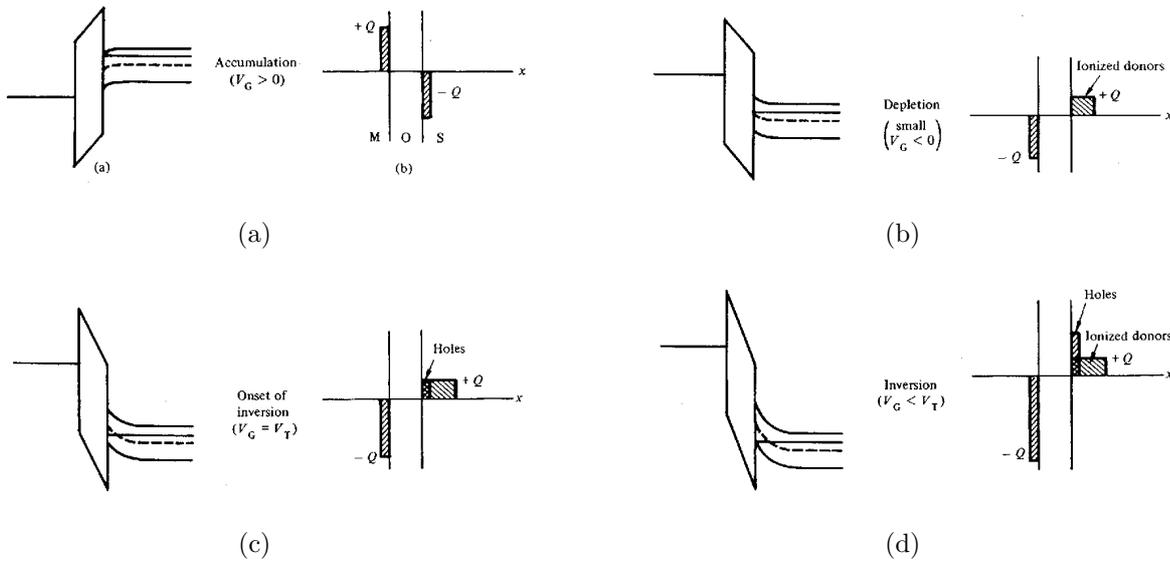


Abbildung 1.4: Beschreibung der verschiedenen statischen Zustände eines idealen n-MIS-Kondensators mit Hilfe von Bänderdiagrammen und ihren zugehörigen Blockladungsdia-grammen

Grenzfläche zum Isolator, die positive Ladung im Metall zieht also im Halbleiter Elek-
tronen zur Grenzfläche. Die Ladungsverteilung im Kondensator wird schematisch in
einem Blockladungsdia-gramm in Abb. 1.4(a) rechts dargestellt. Die Anreicherung der
Majoritätsladungsträger an der Grenzfläche nennt man *Akkumulation*.

Dreht man nun die Polarität der Vorspannung um ($V_G < 0$), verbiegen sich die Bänder
in Isolator und Halbleiter in negativer Richtung. Ist die angelegte negative Spannung
klein, so erhält man einen geringen Anstieg von E_F im Metall gegenüber E_F im Halbleiter
(Abb. 1.4(b)). Elektronen werden von der Grenzfläche Halbleiter/Isolator verdrängt und
es bleiben die positiv geladenen Donatoren übrig. Dieser Zustand wird als *Verarmung*
bezeichnet.

Wird die negative Spannung am Metall immer weiter erhöht, so steigt die intrinsische
Energie E_i und damit die Löcherkonzentration p_s an der Grenzfläche. Hat p_s die gleiche
Konzentration wie die Donatoren bei

$$E_i(\text{Grenzfläche}) - E_i(\text{bulk}) = 2[E_f - E_i(\text{bulk})] \quad (1.4)$$

1 Grundlagen

und damit

$$p_s = n_i e^{[(E_i(\text{Grenzfläche}) - E_F)/kT]} = n_i e^{[(E_F - E_i(\text{Bulk}))/kT]} = n_{\text{bulk}} \quad (1.5)$$

erreicht, spricht man von beginnender *Inversion* (s. Abb. 1.4(c)). Ab dieser Spannung $V_G \leq V_T$ verhält sich der Halbleiter an der Grenzfläche, als wäre er p-dotiert.

Frequenzabhängiges Verhalten

Das kapazitive Verhalten eines MIS-Kondensators ändert sich signifikant mit der angelegten Vorspannung und diese C-V-Charakteristik kann zum Aufspüren von Störungen sowohl im Halbleiter als auch im Isolator dienen.

C-V-Messungen werden meistens durch Überlagerung der konstanten Vorspannung mit einer kleinen Wechselspannung ($U \sim < 15 \text{ mV}$) durchgeführt (siehe auch Kap. 1.2.3 auf S.16). Die dabei erhaltenen Antworten sind frequenzabhängig.

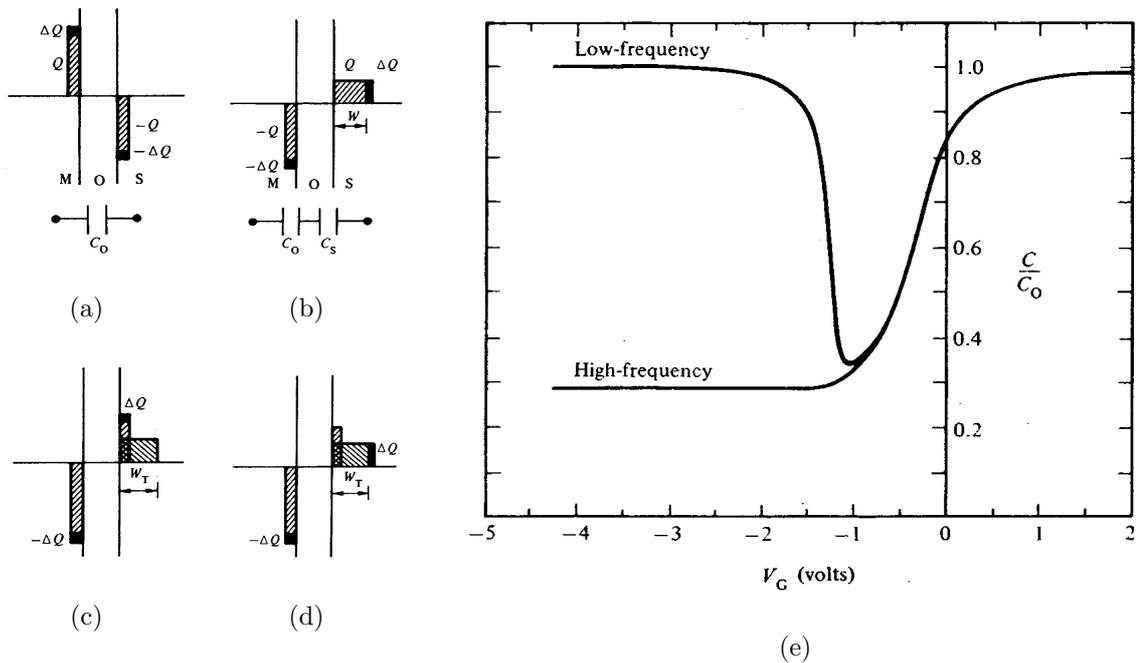


Abbildung 1.5: Frequenzabhängige Veränderungen der Ladungsverteilung bei verschiedenen Vorspannungen und das daraus resultierende C-V-Verhalten: (a) Akkumulation, (b) Verarmung, (c) Inversion bei niedrigen Frequenzen, (d) Inversion bei hohen Frequenzen.

Im Zustand der Akkumulation verhält sich der MIS-Kondensator idealerweise wie ein MIM-Kondensator, da viele Majoritätsladungsträger im Halbleiter vorhanden sind und sich auch bei hohen Frequenzen ($\sim 1\text{MHz}$) an der Grenzfläche zum Isolator ansammeln können (s. Abb 1.5(a) und 1.5(e)).

Bei umgekehrter Polarisierung verringert sich die Kapazität während der Verarmung, da sich die Majoritätsladungsträger immer weiter von der Grenzfläche entfernen und damit einen „zweiten“, in Serie geschalteten Kondensator bilden (wie in Abb. 1.5(b)), dessen Plattenabstand W mit zunehmender Spannung immer größer wird. Die Wechselspannung wirkt nur auf die beiden Enden dieses Doppelschicht-Isolators. Auch dieser Prozess ist unabhängig von der Messfrequenz.

Steigert man die Vorspannung bis bei $V_G = V_T$ die Inversion einsetzt, so beobachtet man in der C-V-Kurve in Abb. 1.5(e) ein Aufspalten in eine Hochfrequenz- und eine Niederfrequenzkurve. Bei einer niederfrequenten Wechselspannung ($\omega \rightarrow 0$) können als Antwort Minoritätsladungsträger an der Grenzfläche generiert werden bzw. wieder mit Majoritätsladungsträgern rekombinieren und die Änderung der Ladung ΔQ findet direkt an beiden Grenzflächen des MIS-Kondensators statt (Abb. 1.5(c)). Mit steigender Vorspannung wächst die gemessene Kapazität auf den Wert, den sie im Zustand der Akkumulation hatte.

Ist die Frequenz der Wechselspannung zu hoch ($\omega \rightarrow 1\text{MHz}$), reicht die Zeit nicht, um Minoritätsladungsträger zu erzeugen und die Ladungsänderung geschieht weiterhin an den Enden des Doppelschicht-Isolators, wie in Abb. 1.5(d) zu sehen. Die Kapazität bleibt konstant.

Bei mittleren Frequenzen können beide Effekte gleichzeitig auftreten, d.h. die ermittelte Kapazität liegt zwischen den beiden Extremen. Um diese Effekte genauer aufklären zu können, verwendet man die Impedanzspektroskopie.

1.2.3 Impedanzspektroskopie

Legt man an eine kapazitive Struktur Wechselspannung ($U(\omega)$) einer definierten Kreisfrequenz $\omega (= 2\pi f)$ an, so kann man aus der Stromantwort ($I(\omega)$) des Systems Rückschlüsse auf Vorgänge innerhalb der Struktur ziehen [8]. So lassen sich z.B. Adsorptions- und Reaktionsgeschwindigkeiten an Grenzflächen bestimmen und Doppelschichtkapazitäten aufklären. In Festkörpern können u.a. Ladungsträgerbeweglichkeiten und Korngrenzeffekte bei polykristallinem Material untersucht werden.

Theorie

Zur Bestimmung der komplexen Impedanz $Z(\omega)$ wird das System mit einer kleinen Wechselspannung $U(\omega)$ angeregt.

$$U(\omega) = U_0 \sin(\omega t) = U_0 e^{i\omega t} \quad (1.6)$$

Daraus resultiert ein im allgemeinen gegenüber der Spannung phasenverschobener Wechselstrom:

$$I(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \Phi) = I_0 e^{i\omega t + \Phi} \quad (1.7)$$

Aus $U(\omega)$ und $I(\omega)$ läßt sich die komplexe Impedanz Z nach dem ohmschen Gesetz berechnen:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z_0 e^{i\Phi} = Z_0 \cos \Phi + i Z_0 \sin \Phi \quad (1.8)$$

Dabei stellt der Realteil $Z_0 \cos \Phi (= Z')$ den ohmschen Anteil des Systems, der Imaginärteil $Z_0 \sin \Phi (= Z'')$ in den meisten Fällen den kapazitiven bzw. induktiven Anteil dar.

Die Gesamtimpedanz Z_g zweier Einzelimpedanzen Z_1 und Z_2 lassen sich für deren Reihenschaltung zu

$$Z_g = Z_1 + Z_2 \quad (1.9)$$

und für die Parallelschaltung zu

$$\frac{1}{Z_g} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (1.10)$$

berechnen.

Die frequenzabhängige Gesamtimpedanz eines realen Systems läßt sich oft durch eine geeignete Parallel- bzw. Seriellschaltung weniger Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten darstellen, wobei der ohmsche Widerstand $Z_R = R$ frequenzunabhängig ist. Die Impedanzen von Kondensatoren und Spulen sind dagegen frequenzabhängig:

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (1.11)$$

$$Z_L = i\omega L \quad (1.12)$$

Ein RC-Glied

Untersucht man ein reales System aus einem oder mehreren Kondensatoren, erhält man eine Kombination aus ohmschen Widerständen und Kapazitäten. Im Idealfall erhält man entweder eine Serien- oder Parallelschaltung aus einem Widerstand und einer Kapazität, deren Gesamtimpedanz wie folgt berechnet werden kann:

$$Z_{RC\text{-seriell}} = R + \frac{1}{i\omega C} \quad (1.13)$$

$$\frac{1}{Z_{RC\text{-parallel}}} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (1.14)$$

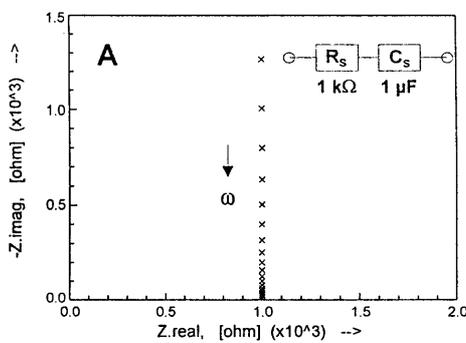
Für die Visualisierung der Daten müssen zwei Komponenten der Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt werden. Dafür gibt es zwei Diagrammarten: Im Ortsdiagramm (siehe Abb. 1.6(a) und 1.6(c)) wird der Realteil Z' gegen den Imaginärteil $-Z''$ aufgetragen, im Bode-Diagramm (Abb. 1.6(b) und 1.6(d)) trägt man den Betrag und den Phasenwinkel der Impedanz gegen den Logarithmus der Frequenz auf.

Im Ortsdiagramm lassen sich Serien- und Parallelschaltung sehr einfach unterscheiden. Die Serienschaltung ergibt in der Ortskurve, wie in Abb. 1.6(a) zu sehen, eine Parallele zur Imaginärachse: zu einem konstanten ohmschen Widerstand wird eine Variable imaginäre Impedanz des Kondensators addiert (s. Gl. 1.13). Im Bode-Diagramm in Abb.

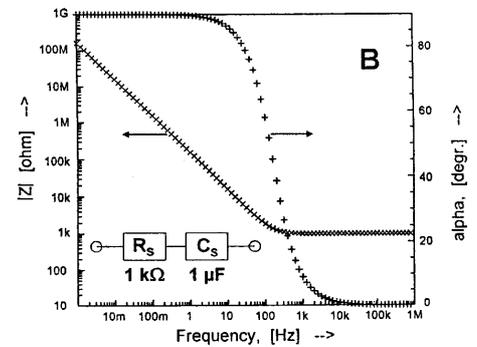
1 Grundlagen

1.6(b) kann man am Verlauf des Phasenwinkels erkennen, daß bei niedrigen Frequenzen der kapazitive, bei hohen Frequenzen der ohmsche Anteil überwiegt.

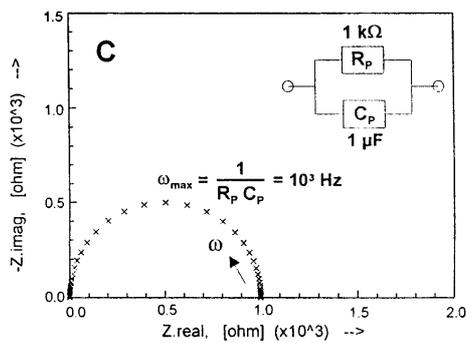
Betrachtet man nun die Ortskurve einer Parallelschaltung, so beobachtet man, daß der Kondensator bei sehr kleinen Frequenzen sperrt und der ganze Strom über den Widerstand fließt (Imaginärteil ist Null). Bei sehr hohen Frequenzen fließt der gesamte Strom über den nun kurzgeschlossenen Kondensator, wobei sowohl Real- als auch Imaginärteil der Impedanz null sind. Zwischen diesen beiden Extremfällen ergibt sich ein Halbkreis, dessen Maximum bei der Frequenz $\omega_{\max} = \frac{1}{RC}$ liegt (s. Abb. 1.6(c)). Der Kehrwert dieser Frequenz ist die charakteristische RC-Zeit $\frac{1}{\omega_{\max}}$ der ablaufenden elektrischen Prozesse.



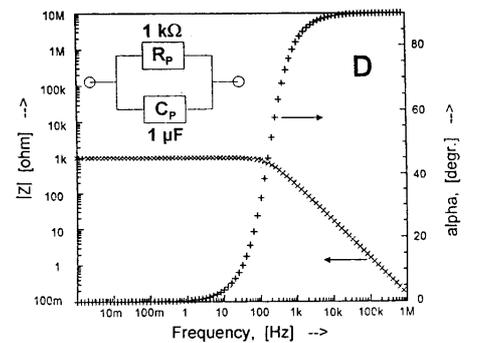
(a)



(b)



(c)

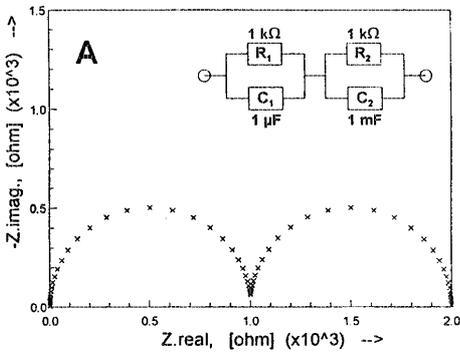


(d)

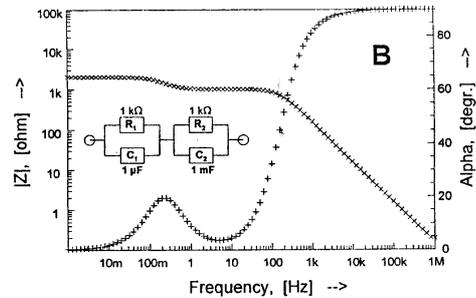
Abbildung 1.6: Auftragung der Impedanzen einer Seriell- [(a), (b)] und einer Parallelschaltung [(c), (d)] im Orts- [(a), (c)] und im Bode-Diagramm [(b), (d)]. [8]

Zwei oder mehrere RC-Glieder

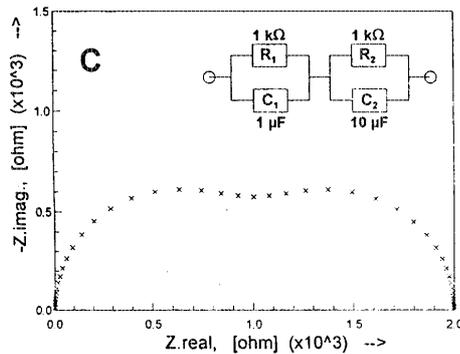
Hat man ein System, in dem mehrere Prozesse mit verschiedenen RC-Zeiten auftreten, so kann man sie im Ortsdiagramm nur unterscheiden, wenn die Differenz der Zeiten groß genug ist. Im Beispiel in Abb. 1.7(a) beträgt $R_1C_1 - R_2C_2 = 10^3$ Sekunden und man kann zwei deutliche Halbkreise sehen. Der erste Halbkreis resultiert aus dem schnelleren Prozeß, da sich bei hohen Frequenzen die langsameren Prozesse nicht auswirken. Man kann $\omega_{\max,1}$ direkt für die Bestimmung der charakteristischen RC-Zeit verwenden. Der zweite Halbkreis kommt vom langsameren Prozess und ist um R_1 entlang der Realachse verschoben. Ist die Zeitdifferenz zu gering, z.B. wie in Abb.1.7(c) 10 Sekunden, überlagern sich die beiden Halbkreise und machen eine Auswertung zunehmend schwierig.



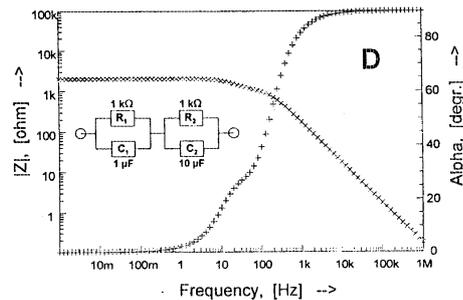
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 1.7: Auftragung der Impedanzen zweier in Serie geschalteten RC-Glieder mit unterschiedlichen Zeitkonstanten im Orts- und im Bode-Diagramm. [8]

2 Experimentelle Methoden

2.1 Gepulste Laserdeposition

Die Laserablation oder gepulste Laserdeposition (pulsed laser deposition [PLD]) ist ein äußerst vielseitiges Verfahren zur Herstellung dünner Schichten im Bereich von bis zu einigen μm [9]. Ein hochenergetischer, gepulster Laserstrahl wird dabei in einer Vakuumkammer auf das abzuscheidende Material fokussiert. Die Energiedichte auf der bestrahlten Oberfläche des Targets muß dabei so hoch sein, daß das Material nicht nur aufschmilzt, sondern daß dessen Bindungen sofort aufgebrochen werden und das Material in ein Plasma überführt wird [10]. Die Ionen können Energien bis zu 100 eV erreichen. Die Ausbreitungsrichtung des erzeugten Plasmas steht dabei senkrecht auf der Targetoberfläche. Im Plasma liegen die Elemente in der gleichen Stöchiometrie wie im Target vor. Wird ein Substrat in dieses Plasma eingebracht, so scheidet sich darauf eine Schicht ab, deren Stöchiometrie weitgehend der des Targets entspricht. Nur bei leicht flüchtigen Materialien (z.B. Lithium oder Kalium) und bei Gasen (z.B. Sauerstoff oder Stickstoff) kann es zu einem Defizit in der Schicht kommen [11]. Die PLD-Methode ist deshalb besonders geeignet für die Abscheidung von komplexen Materialien wie z.B. dem Hochtemperatur-Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, der eines der ersten Anwendungsgebiete der PLD war.

Als Laser werden heute meist Eximer-Laser wie z.B. KrF mit einer Wellenlänge von 248 nm oder ArF mit 193 nm verwendet. Die Photonenenergie liegt somit bei 5 eV bzw. 6.4 eV. Alle Materialien, deren Bandlücke kleiner ist, die also in diesem Wellenlängenbereich undurchsichtig sind, können mittels PLD abgeschieden werden.

2 Experimentelle Methoden

Die Targets sind zylinderförmig mit einer Länge von ca. 40 mm und einem Durchmesser von bis zu 25 mm. Die Materialien können als Einkristalle, gesinterte Keramiken oder Metalle vorliegen.

Um epitaktische Schichten herzustellen, muß neben der geeigneten Wahl der Depositionsparameter wie Kammerdruck, Energiedichte am Target, Pulsrate und dem Abstand zwischen Target und Substrat die Probe auf eine definierte Temperatur gebracht werden. Dazu wird in unserem Fall ein Widerstandsheizer aus gesintertem SiC verwendet, der Temperaturen bis 1200° C erlaubt. SiC hat einige Vorteile gegenüber herkömmlichen Heizmaterialien wie Wolfram oder Graphit, die z.B. beim MBE-Verfahren Verwendung finden:

1. SiC hat eine hohe Sublimationstemperatur von über 1800° C und erlaubt deshalb sehr hohe Arbeitstemperaturen.
2. Es hat eine hohe chemische Beständigkeit, was den Einsatz von reaktiven Prozessgasen (z.B. Sauerstoff) ermöglicht.
3. Gesintertes SiC ist zwar sehr spröde, hält aber den thermisch erzeugten Spannungen bei hohen Aufheiz- und Abkühlraten von ca. 200 °C/min stand.

Desweiteren läßt sich die Temperatur des Heizers durch den negativen differentiellen temperaturabhängigen Widerstand von SiC sehr gut kontrollieren. Prägt man dem Heizer einen konstanten Strom auf, so bedarf es dazu bei niedrigen Temperaturen einer hohen Spannung, was zu einer großen Heizleistung führt. Steigt die Temperatur an, sinkt die benötigte Spannung und damit die Heizleistung. Bei gegebenen Umgebungsbedingungen stellt sich zu jedem vorgegebenem Strom eine definierte, selbstregulierte Gleichgewichtstemperatur auf der Heizeroberfläche ein.

Es gibt verschiedene Ausrichtungen, die das Substrat zum Plasma einnehmen kann, welche sich auf die Eigenschaften der hergestellten Schichten auswirken. Zu den bei dieser Arbeit verwendeten On-Axis- und Off-Axis-Geometrien werden in der Literatur noch zwei weitere genannt:

Bei der sogenannten Laser-MBE zeigt das Substrat mit der durch eine Maske abgedeckten Rückseite zum Plasma. Die Schicht auf der Oberfläche wird nur von Ionen erzeugt, die mehrfach am Prozessgas gestreut wurden und dadurch auf thermische Energien abgebremst wurden.

Um großflächige Substrate in direkter Plasmaausbreitungsrichtung zu beschichten, wird bei der Off-axis-PLD das Plasma auf den Rand eines rotierenden Substrates gerichtet.

2.1.1 On-axis-Geometrie

In der On-Axis-Geometrie liegt das Substrat senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Plasmas. Der Abstand zwischen Target und Substrat beträgt in der verwendeten Anlage typischerweise 4 cm, kann aber über weite Bereiche mittels Schrittmotoren variiert werden. Wie in Abb. 2.1 gezeigt, wird der Strahl eines KrF Eximerlasers (Lambda Physik LPX 305i, Wellenlänge 248 nm) mit einer UV-transparenten einseitigen Zylinderlinse auf das zylindrische Walztarget gerichtet, das während des Ablationsprozesses rotiert. Die Pulsenergie beträgt bis zu 1 J, was bei einem Fokus von 40 mm Breite und 0.5 mm Höhe $\sim 5 \text{ J/cm}^2$ auf dem Target ergibt. Bei einer durchschnittlichen Pulslänge von 25 ns beträgt die Leistungsdichte 0.2 GW/cm^2 .

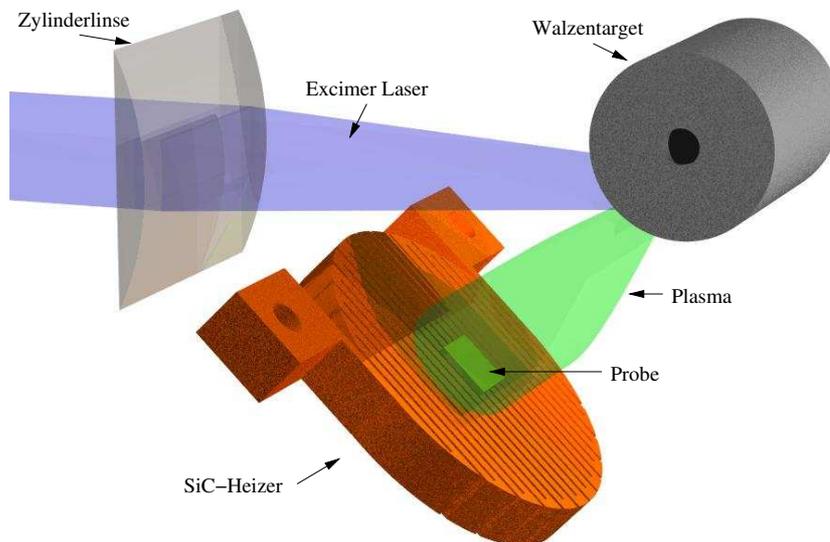


Abbildung 2.1: Schematische Abbildung der On-Axis-PLD-Geometrie

2 Experimentelle Methoden

Das Substrat liegt direkt auf dem SiC-Heizer auf, d.h. die Wärmeankopplung erfolgt hauptsächlich über Wärmeleitung durch die Probe zur Probenvorderseite. Die Temperatur auf der Substratoberfläche wird mittels eines Strahlungspyrometers KT 19.43 der Firma Heitronics kontrolliert. Dabei besteht das Problem, daß viele Substrate im infraroten Teil des Spektrums durchsichtig sind und man deshalb ein Signal sowohl von der Substratoberfläche als auch von der Heizeroberfläche bekommt. Eine eindeutige Messung der Probertemperatur ist darum nicht möglich.

Um in dieser Geometrie eine homogene Schicht zu bekommen, darf das Substrat nicht größer als $20 \times 10 \text{ cm}^2$ sein, da die Plasmakeule zu ihren Rändern hin sehr schnell an Dichte verliert. Der von der Probe nicht bedeckte Teil des Heizers wird mit einer Quarzglasmaske abgedeckt, um Kontamination und Überschläge zwischen den Mäandern zu minimieren.

Zur Evakuierung der Ablationskammer wird eine für die Sauerstoffatmosphäre geeignete Drehschieberpumpe und eine magnetgelagerte Turbomolekularpumpe verwendet. Damit lässt sich ein Basisdruck von $< 10^{-3} \text{ Pa}$ erzielen. Für die Herstellung von oxidischen Materialien kann über ein gesteuertes Dosierventil Sauerstoff mit 1-100 ml/min eingelassen werden, um einen O_2 -Partialdruck zwischen 5×10^{-3} bis einigen 100 Pa einzustellen.

Auf einer Stange zur Targethalterung können bis zu vier verschiedene Targets gleichzeitig montiert und über eine Mechanik in den Laserfokus gebracht werden. So lassen sich in einem Lauf Mehrschichtsysteme (z.B. als Kondensatoren) herstellen.

2.1.2 Off-axis-Geometrie

Zur homogenen Beschichtung von Substraten, die größer als $20 \times 10 \text{ cm}^2$ sind, benötigt man eine andere Geometrie. In der sogenannten off-axis-Geometrie rotiert das Substrat parallel zur Ausbreitungsrichtung des Plasmas (siehe Abb. 2.2). Der fokussierte Laserstrahl trifft dabei das rotierende Target so, daß die Plasmakeule parallel zum Strahl ausgerichtet ist. Der Laserstrahl wird auch hier von einem Eximerlaser mit den gleichen Eigenschaften wie in der On-axis-Anlage erzeugt. Das Substrat, das in der vorliegenden Anlage einen Durchmesser von bis zu 50 mm haben kann, rotiert in einer Halterung über

der Plasmakeule. Der Abstand zur Mitte der Keule beträgt ca. 1 cm. Beheizt wird das Substrat von zwei SiC-Heizern über und unter der Halterung durch Strahlungsheizung.

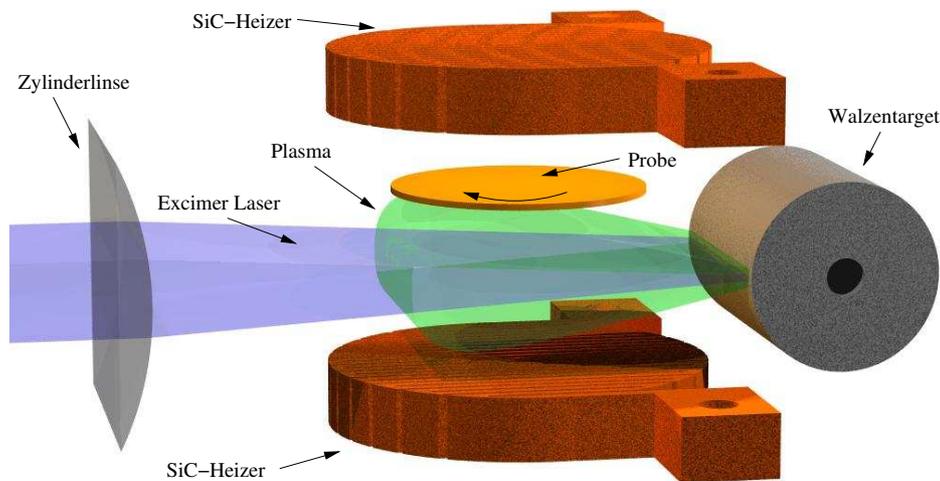


Abbildung 2.2: *Schematische Abbildung der Off-Axis-PLD-Geometrie*

Um den unteren Heizer vor Kontamination und Überschlügen zu schützen, wird er mit einer Quarzglasscheibe abgedeckt. Eine direkte Temperaturmessung ist in der Off-axis-Geometrie nicht möglich. Zur Abschätzung der Temperatur dienen Vergleichsexperimente in der on-axis-Anlage [13].

Durch das kleinere Kammervolumen kann bei ähnlichem Pumpenaufbau wie in der on-axis-Anlage ein Basisdruck von $< 10^{-4}$ Pa erzielt werden.

Da bei der off-axis-Geometrie nur Teilchen des Plasmas, die mindestens einen Streuprozeß erfahren haben, zur Beschichtung des Substrates beitragen, beträgt die Energie der auftreffenden Ionen nur ca. 10 % der Energie im on-axis-Prozeß. Auch die Beschichtungsrate pro Puls ist um der Faktor drei geringer, was mit einer höheren Pulsrate ausgeglichen werden kann.

Auch in dieser Anlage kann die Targetstange mehrere Targets zur Herstellung von Mehrschichtsystemen aufnehmen.

2.2 Strukturelle Charakterisierung

Für diese Arbeit wurden hauptsächlich zwei Verfahren zur strukturellen Charakterisierung der hergestellten Schichten verwandt:

2.2.1 RBS / Channeling

Die Methode der Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie (Rutherford-backscattering spectroscopy [RBS]) dient zur Analyse des Tiefenprofils der Stöchiometrie und der Dicke des untersuchten Schichtsystems (Random-Spektrum). Des weiteren läßt sich mit der Channeling-Methode die Kristallqualität der Schichten bestimmen. Bei beiden Methoden strahlt man leichte, hochbeschleunigte Ionen (z.B. He⁺) mit einer Energie von 1-5 MeV in die Probe und mißt das Energiespektrum der rückgestreuten Ionen.

Random-Messung

Für den Energieverlust der Ionen im Festkörper gibt es zwei Hauptmechanismen, die nukleonische und die elektronische Abbremsung.

Die nukleonische Abbremsung läßt sich als elastischen Stoß des eingestrahnten Ions mit einem Kern im Festkörper beschreiben. Dabei wird in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ , der Anfangsenergie E_0 und der Masse des Streupartners M_2 eine charakteristische Energie übertragen, so daß der Streupartner identifiziert werden kann (siehe Abb. 2.3). Das Verhältnis von E_0 und E_1 (Energie nach dem Stoß) nennt man k -Faktor:

$$k = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta} + M_1 \cos \Theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (2.1)$$

Eine tabellarische Zusammenstellung von k -Faktoren findet man unter anderem in [14].

Die elektronische Abbremsung ist dabei ein stetiger Energieverlust durch Streuung an den Elektronenhüllen der Atome im Festkörper und gibt somit Aufschluß über die Tiefe des Streuprozesses:

$$x(E) = \int_E^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (2.2)$$

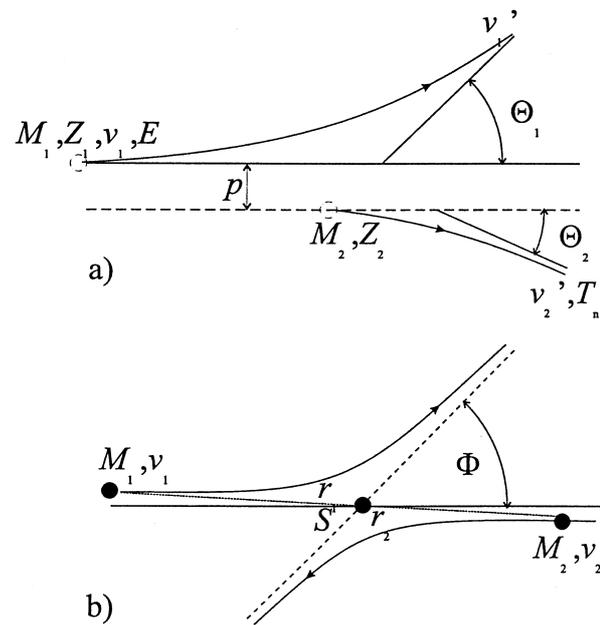


Abbildung 2.3: Schematisch dargestellter Streuprozess der Massen M_1 und M_2 , der Kernladungszahl Z , der Geschwindigkeit v und der Energie E im Laborsystem (a) und Schwerpunktsystem (b).

Nahe der Oberfläche kann man einen linearen Zusammenhang zwischen der Tiefe und der Energiedifferenz $\Delta E = E_0 - E = [S]x$ annehmen. Eine „Oberflächennäherung“ wird in [15] und [14] angegeben.

Um aus dem gemessenen Spektrum sinnvolle Stöchiometrie-Daten zu gewinnen, muß man bei der Messung darauf achten, daß der Strahl in einer zufälligen (random) Richtung auf die Probe trifft und kein Channeling auftritt. Deshalb wird die Probe während des Messvorgangs gedreht.

Channeling

Orientiert man die Schicht so, daß der einfallende Ionenstrahl parallel zu einer kristallographischen Richtung einfällt, werden die Ionen durch Kleinwinkelstreuung an den

2 Experimentelle Methoden

Atomreihen wie in einem Kanal geführt. Dabei treten praktisch keine Kernstöße im inneren des Festkörpers auf, was zu einer rein elektronischen Abbremsung führt. Dadurch wird eine viel geringere Zahl an Ionen aus der Probe gestreut, was man zur Bestimmung der Kristallqualität verwenden kann. Liegen nämlich Defekte oder amorphe Bereiche im Kristallgitter vor, so wird die Wahrscheinlichkeit einer Rückstreuung in diesen Gebieten erhöht. Aus einem Vergleich eines Channeling-Spektrums mit einem in Random-Richtung gemessenen Spektrum kann man Rückschlüsse auf die Defektdichte innerhalb einer Probe ziehen. Normiert man das Channeling-Spektrum auf das Random-Spektrum und sucht das Minimum des Channeling-Yields (χ_{min}), so erhält man ein gutes Maß für die Kristallqualität der Probe.

2.2.2 HR-TEM / Elektronenbeugung

Hochenergetische Elektronen besitzen eine sehr viel kleinere Wellenlänge als Licht (z.B. 0.0197 Å bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV). Durchstrahlt man damit einen dünnen Festkörper, (Dicke $\sim 10 - 100$ nm), so lassen sich damit kleinste Strukturen und strukturelle Defekte in der Probe untersuchen. Bei geeigneter Orientierung der Probe zum Elektronenstrahl und Blendenwahl kann man bei kristallinen Strukturen die einzelnen Atomreihen sichtbar machen (hochauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskopie [HR-TEM]).

Bei ihrer Wechselwirkung mit einem Festkörper können Elektronen elastisch (an den Atomkernen) oder inelastisch (an der Elektronenhülle) gestreut werden. Die elastische Streuung bedeutet für die Elektronenwelle eine Phasenänderung, aber keinen Energieverlust ($Masse(Kern) \gg Masse(Elektron)$). Bei der inelastischen Streuung, also einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung, kommt es zu einem deutlichen und charakteristischen Energieverlust, der auch zur Element-Analyse innerhalb eines Festkörpers eingesetzt werden kann.

HR-TEM

Der Kontrast bei der Bildentstehung eines Elektronenmikroskops ergibt sich entweder durch Streuung oder durch die oben genannte Phasenverschiebung. Dabei resultiert der Streukontrast aus unterschiedlichen Dicken oder Dichten innerhalb der Probe, der Phasenkontrast aus der Interferenz zwischen den primären und (elastisch) gestreuten Elektronenwellen in der Bildebene. Bei der Sichtbarmachung der Gitterlinien und -punkte in der Hochauflösung wird ausschließlich der Phasenkontrast genutzt, d.h. es müssen mehrere Strahlen interferieren. Man wählt deshalb eine größere Objektivblende. Ohne Blende ginge der Kontrast gegen Null, da die Kontrast-Transfer-Funktion, die von Geräteparametern (u.a. Linsenfehlern) und Fokussierungsbedingungen abhängt [16][17], bei höheren Ortsfrequenzen nur noch zur Verwischung der Abbildung beiträgt. Der Kontrast hängt hier stark von der definierten Abweichung vom Fokus, dem sogenannten Defokus ab. Im Fokus ist er am geringsten.

Elektronenbeugung

Wechselwirkt ein Elektronenstrahl mit einem Kristallgitter, so wird er an den Atomen elastisch gestreut. Wenn man den Strahl als kohärente Welle betrachtet, kann man die Beugung wie in der Wellenoptik behandeln, d.h. man kann die Bragg-Gleichung für die Berechnung der Lage der Beugungsmaxima des Elektronenstrahls verwenden[18]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3)$$

d ist der Netzebenenabstand im Kristall und deshalb proportional zu $\frac{1}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$, wobei h , k und l die Millerschen Indizes des reziproken Gitters darstellen. Nur wenige Elektronen verlassen die Probe unter anderen Winkeln als θ .

Bei der Elektronenbeugung wird nur die Beugungsordnung $n = 1$ berücksichtigt, da man höhere Ordnungen durch entsprechende Vielfache der Indizes darstellen kann. Der Winkel θ ist sehr klein, so daß man $\sin \theta = \theta$ nähern kann und sich Gl. 2.3 vereinfacht zu

$$\lambda = 2d\theta \quad (2.4)$$

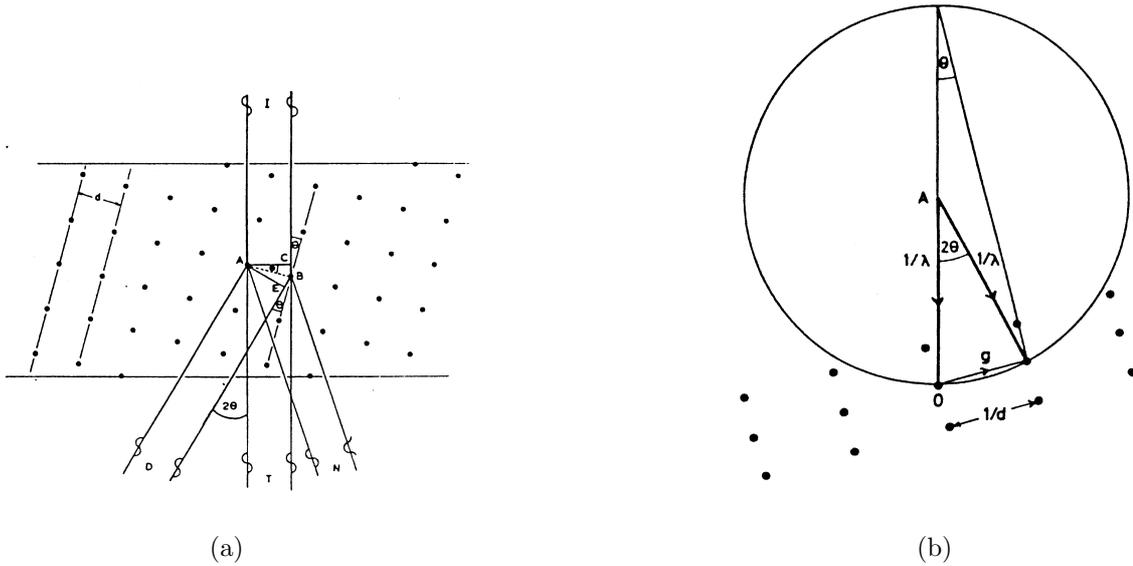


Abbildung 2.4: (a); Streuung des einfallenden Elektronenstrahls an einer kristallinen Probe. (b): Konstruktion einer Ewaldkugel, mit der man das Beugungsbild aus der Kenntnis eines reziproken Gitters bestimmen kann.

Mit der Kameralänge L , der virtuellen Weglänge von der Probe zum Leuchtschirm, kann man mit Gl.2.4 den Abstand r des gebeugten Strahls vom Zentralstrahl auf den Schirm angeben:

$$\frac{r}{L} = \frac{\lambda}{d} \text{ oder auch } rd = L\lambda \quad (2.5)$$

Da r indirekt proportional zu d ist, kann man das Beugungsbild als einen Schnitt durch ein reziprokes Gitter auffassen. Da das Kristallgitter dreidimensional ist, kann man auch ein dreidimensionales reziprokes Gitter konstruieren.

Mit Hilfe einer Ewald-Kugel (Abb. 2.4(b)) kann man aus dem reziproken Gitter das Beugungsbild ermitteln. Ein Vektor der Länge $1/\lambda$ parallel zur Strahlrichtung endet auf dem Ursprung des reziproken Gitters. Um den Anfangspunkt des Vektors wird eine Kugel mit Radius $1/\lambda$ gezogen. Für Punkte im reziproken Gitter, die von der Ewald-Kugel geschnitten werden, gilt

$$\sin \theta = \frac{1/d}{1/\lambda} = \frac{\lambda}{2d} \text{ oder } \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

An diesen Punkten beobachtet man Beugungsmaxima.

Da λ sehr klein ist, kann man die Ewald-Kugel bei kleinen Beugungswinkeln als Ebene nähern.

Weil reale Proben eine endliche Dicke haben, sind die Punkte des reziproken Gitters nicht scharf. Eine Probe mit unendlicher Ausdehnung in x- und y-Richtung und der Dicke D in z-Richtung erzeugt im reziproken Gitter Linien in z-Richtung mit einer Länge proportional zu $1/D$.

Die obigen kinematischen Überlegungen zur Elektronenbeugung berücksichtigen keine Mehrfachstreuung am Kristall, d.h. sie gelten nur für genügend dünne Proben.

Beugung an polykristallinen und amorphen Schichten

Führt man Elektronenbeugung nicht an Einkristallen, sondern an polykristallinem Material durch, so erhält man statt einer Abbildung des reziproken Gitters eine konzentrische ringförmige Anordnung von mehr oder weniger hellen Reflexen um den Zentralstrahl, weil nun mehrere Kristallite mit unterschiedlicher Orientierung zum Elektronenstrahl zum Beugungsbild beitragen. Die Intensität der Reflexe hängt von der Größe bzw. Häufigkeit der Kristallite in der entsprechenden Ausrichtung ab. Der Abstand der Ringe vom Zentralstrahl entspricht dabei wieder Gl. 2.5, da alle Kristallite das gleiche reziproke Gitter besitzen. Tragen sehr viele Kristallite zum Beugungsbild bei, kann man nur noch geschlossene Ringe erkennen. Werden die Kristallite immer kleiner (wenige Elementarzellen), geht das Material also vom polykristallinen in den amorphen Zustand über, so werden die Beugungsringe unscharf.

2.3 Elektrische Charakterisierung

Um die elektrischen Eigenschaften der hergestellten Schichtsysteme untersuchen zu können, werden auf die Oberfläche der Proben Kontaktpads unterschiedlicher Größe aufgebracht, die mit dem Silizium-Substrat als Gegenelektrode einen Kondensator bilden (siehe Abb. 2.5(b)). Diese werden dann mittels eines Impedanz-Analyzers vermessen.

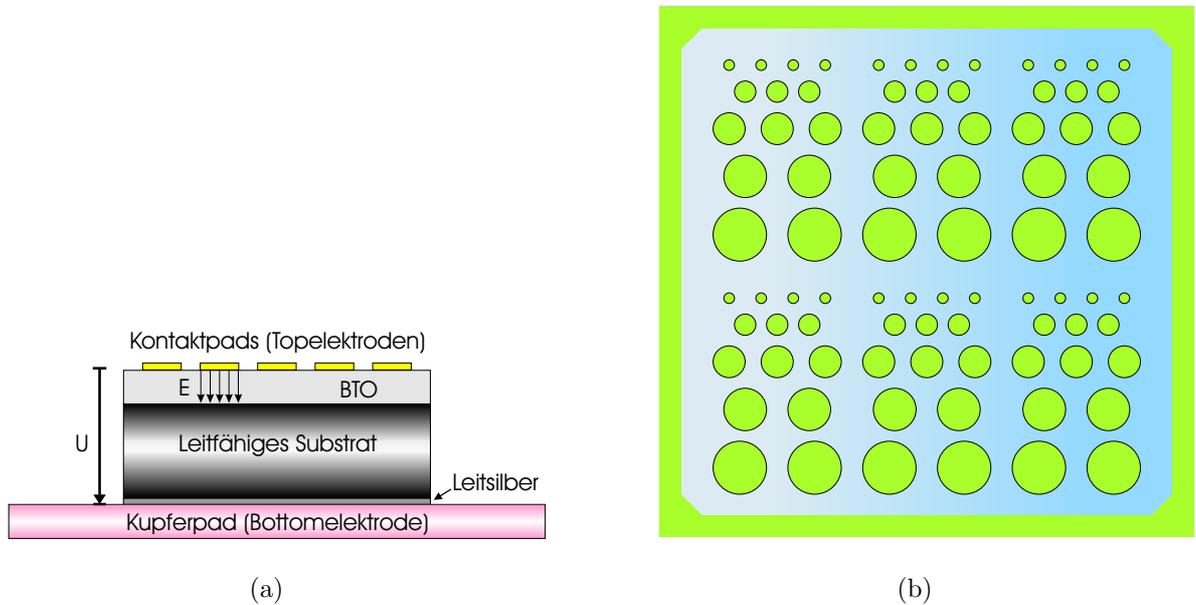


Abbildung 2.5: (a): Prinzipieller Aufbau einer zu untersuchenden BTO-Probe in Kondensatoranordnung. (b): Schematische Darstellung der Kontakt-Pads ($0.006 - 0.8 \text{ mm}^2$) auf der Oberfläche des Schichtsystems.

2.3.1 Strukturierung

Die Kontaktpads werden mittels eines Standardverfahrens, des „Lift-Off-Prozesses“ hergestellt. Dazu beschichtet man die gereinigte Oberfläche der Probe mit einem lichtempfindlichen Lack und belichtet diesen durch eine Maske mit der gewünschten Struktur (2.6(a)). Dabei werden nur die Bereiche belichtet, die später eine Metallisierung auf der Probenoberfläche erhalten sollen. Anschließend wird der Lack entwickelt, um die Bereiche auf der Probe freizugeben, die später als Kontaktpads dienen sollen, wie in Abb.

2.6(b) zu sehen ist. Auf die so strukturierte Oberfläche wird nun durch Aufdampfen zuerst eine 10 nm dicke Chrom- und danach eine 300 nm dicke Gold-Schicht aufgebracht (siehe Abb. 2.6(c)), wobei das Chrom zur Verbesserung der Haftung dient. Zum Schluß wird der noch auf der Probe befindliche Fotolack durch ein Lösungsmittel (meist Aceton) aufgelöst, wobei sich auch das Metall an den Stellen ablöst, an denen es keinen Kontakt mit der Probe hat. Zurück bleibt wie in Abb. 2.6(d) die gewünschte Struktur.

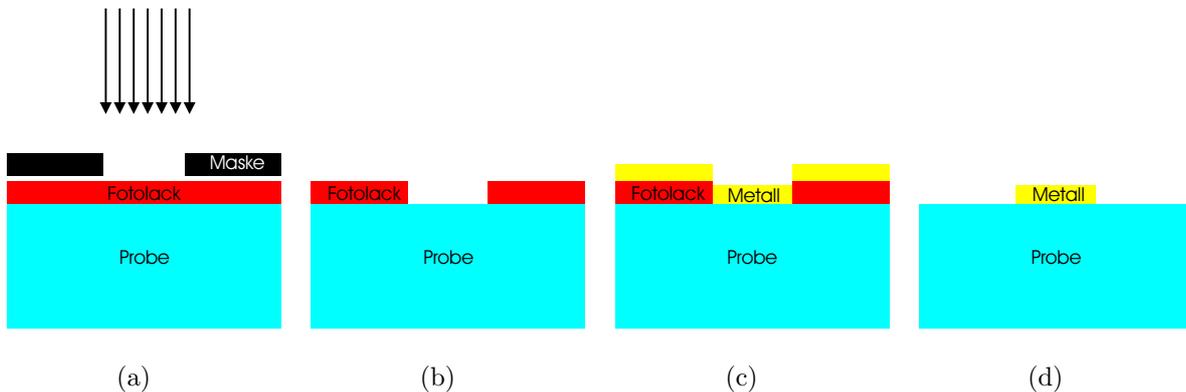


Abbildung 2.6: Schematischer Ablauf des Lift-off-Prozesses: (a): Der Fotolack wird durch eine Maske belichtet um die gewünschten Strukturen einzuschreiben. (b): Beim Entwickeln wird die Oberfläche an den belichteten Stellen freigelegt, um bei der Metallisierung in (c) mit dem Metall in Kontakt zu kommen. (d): Nach dem Ablösen des Fotolackes bleibt nur das Metall in den nicht vom Fotolack bedeckten Bereichen als Kontaktpad übrig.

2.3.2 Bias-Frequenz-Impedanz-Spektroskopie

Wie schon in Kapitel 1.2.3 gezeigt, kann man mit der Impedanzspektroskopie die elektrischen Eigenschaften von Dielektrika in Kondensatoren sehr gut aufklären. Da ein Teil der Proben in dieser Arbeit aber auf p-dotiertem Silizium hergestellt wurde, muß der in Kapitel 1.2.2 dargestellten MIS-Charakteristik Rechnung getragen werden. Deshalb wurden bei den Messungen an den Proben gleichzeitig das Frequenz- und das Vorspannungs-Verhalten gemessen. Dazu wurden die strukturierten Proben mit Mikromanipulatoren kontaktiert und in eine lichtdichte, elektrisch abgeschirmte Messbox verbracht. Bei der

2 Experimentelle Methoden

Messung wurden die Kondensatoren mit einer Vorspannung von maximal +3.5 V beaufschlagt und diese dann in äquidistanten Schritten bis maximal -3.5 V verändert. Bei jedem Schritt der Vorspannung wurde ein komplettes Frequenz-Impedanz-Spektrum von 10 Hz bis 10 MHz aufgenommen wobei die Frequenz in quasi-logarithmischen Schritten erhöht wurde (10,20,30,...,90,100,200,300,...). Das Ergebnis kann wie in Abb. 2.7 als dreidimensionaler Plot eines Ortsdiagramms mit der Vorspannung als dritte Achse dargestellt werden

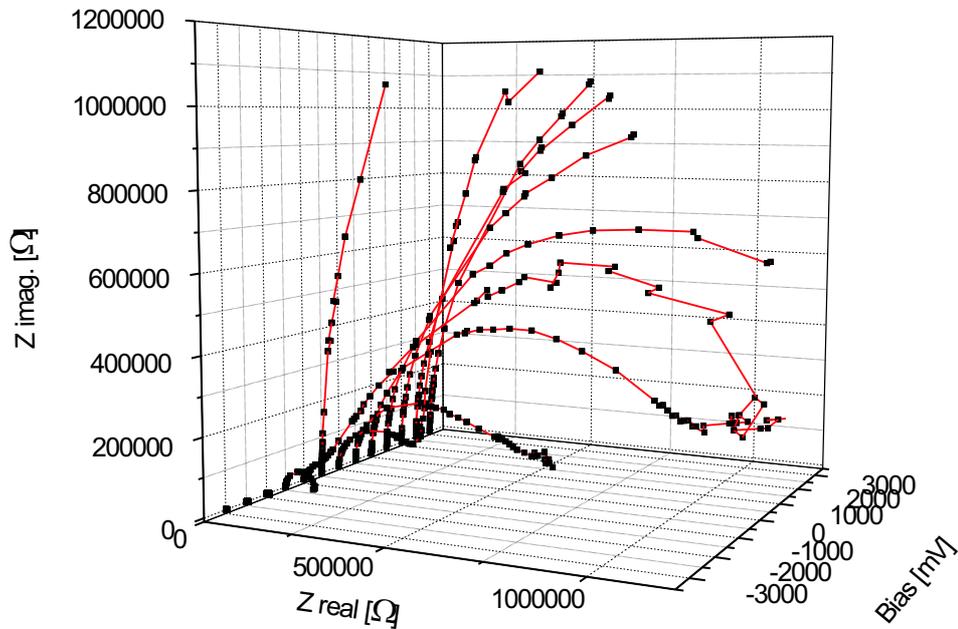


Abbildung 2.7: Meßkurven einer Bias-Frequenz-Impedanz-Messung an BaSrTiO_3 auf Silizium. Die roten Linien entsprechen jeweils einem Frequenzspektrum bei festgehaltener Vorspannung in der Ortsdarstellung. Auf den ersten Blick läßt sich sagen, daß der ohmsche Widerstand (Z_{real}) von negativen zu positiven Spannungen an der Topelektrode stark zunimmt. Der extreme Anstieg der Impedanz bei -500 mV ist auf das Einsetzen der Verarmungsphase zurückzuführen, in der sich keine freien Ladungsträger am Interface befinden. Um weitere Aussagen über das elektrische Verhalten der Schicht treffen zu können, müssen die Spektren einzeln ausgewertet werden.

2.3.3 Simulation der Impedanzspektren

Um aus den gemessenen Spektren die Werte für Widerstand, Kapazität und gegebenenfalls Induktivität zu erhalten, trägt man die Daten am besten im Ortsdiagramm auf. Dort kann man sofort erkennen, wie viele Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten in der Probe ablaufen, bzw. aus wie vielen RLC-Gliedern die Probe zusammengesetzt ist. Besteht die Probe nur aus einem RC-Glied, gibt der größte Realwert im Diagramm den ohmschen Widerstand R an und aus der Frequenz im Maximum der Kurve läßt sich durch $2\pi f_{\max} = \frac{1}{RC}$ die Kapazität bestimmen.

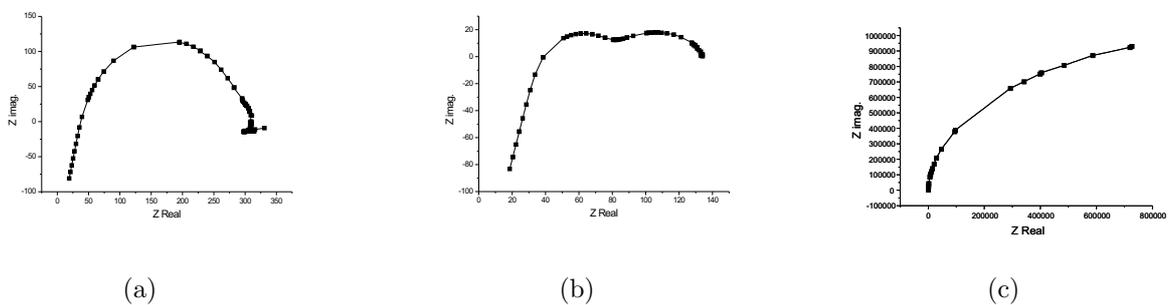


Abbildung 2.8: (a): Gemessenes Ortsdiagramm von einem RC-Glied. (b): Ortsdiagramm von zwei eng beieinander liegenden RC-Gliedern. (c): Unvollständiges Ortsdiagramm eines RC-Gliedes auf Grund des nicht ausreichenden Meßbereichs.

Unter realen Meßbedingungen lassen sich diese Werte nicht ohne weiteres ablesen. Selbst bei nur einem RC-Glied in Abb. 2.8(a) findet man einen Offset beim ohmschen Widerstand, der von den Zuleitungen und dem Substrat herrührt. Des weiteren zeigt sich ein induktiver Anteil von der Meßanordnung. Sind die Impedanzen zu hoch oder die charakteristische RC-Zeit zu klein, überschreiten die Werte den Meßbereich des Impedanz-Analyzers (Abb. 2.8(c)), was ebenfalls ein einfaches Ablesen der Werte verhindert. Unterscheiden sich die charakteristischen RC-Zeiten zweier Prozesse in der Probe nicht genug, überlappen sich die aus den einzelnen RC-Gliedern resultierenden Spektren, wie in Abb. 2.8(b), und ein genaues Ablesen ist auch hier nicht mehr möglich.

Um die Daten dennoch auswerten zu können, wurde für diese Arbeit ein Simulationsprogramm entwickelt, mit dem man Kurven aus vorgegebenen RC-Werten mit dem

gemessenen Spektrum vergleicht.

Dazu nimmt man einen elektrischen Aufbau der Probe aus mehreren in Reihe geschalteten RLC-Gliedern mit unterschiedlichen Werten für R, L und C an. Aus den induktiven und kapazitiven Anteilen der einzelnen Glieder werden für jede zu simulierende Frequenz und jedes Glied einzeln zuerst die frequenzabhängigen Blindleitwerte BL und BC berechnet.

$$BL = \frac{1}{\omega L} \quad (2.7)$$

$$BC = C\omega \quad (2.8)$$

mit $\omega = 2\pi f$.

Aus diesen Werten läßt sich der Impedanzbetrag und der Phasenwinkel dieses Gliedes errechnen und der Real- und Imaginärteil der Impedanz im Ortsdiagramm für ein RLC-Glied i bei einer Frequenz bestimmen.:

$$|Z| = \frac{1}{\sqrt{(BL - BC)^2 + \left(\frac{1}{R}\right)^2}} \quad (2.9)$$

$$\Phi = \arctan(-(BL - BC)R) \quad (2.10)$$

$$\text{Re}_i = \cos(\Phi_i)|Z_i| \quad (2.11)$$

$$\text{Im}_i = \sin(\Phi_i)|Z_i| \quad (2.12)$$

Den gesamten Real- und Imaginärteil für alle RLC-Glieder einer Reihenschaltung bei einer gegebenen Frequenz erhält man durch:

$$\text{Re} = \sum \text{Re}_i \quad (2.13)$$

$$\text{Im} = \sum \text{Im}_i \quad (2.14)$$

Führt man diese Berechnungen für alle in der Messung verwendeten Frequenzen durch, so kann man das simulierte und das gemessene Spektrum übereinander legen und versuchen, durch Anpassen der Werte für R, L und C beide Kurven einander anzunähern. Damit lassen sich auch noch Näherungswerte für Spektren wie in Abb. 2.8(c) gewinnen.

3 Experimentelle Resultate

Um die elektrischen Eigenschaften der Perovskite sowohl in der MIS- als auch der MIM-Struktur untersuchen zu können, wurden die Schichten zum einen auf reinem Silizium und zum anderen auf einer CoSi_2 -Schicht auf dem Siliziumsubstrat aufgebracht. Dazu wurde mittels Allotaxie (Koverdampfen von Cobalt und Silizium in der MBE) eine 70 nm dicke CoSi_2 -Schicht auf die Siliziumsubstrate aufgewachsen. Diese dient als kristalliner metallischer Leiter.

3.1 Schichtherstellung

Ehe man die elektrischen Eigenschaften der Schichten aus BaTiO_3 , BaSrTiO_3 und LaAlO_3 auf Silizium bzw CoSi_2 interpretieren kann, muß man die strukturellen und chemischen Eigenschaften dieser Schichtsysteme untersuchen. Dafür wurden mittels PLD Wachstumsserien der verschiedenen Materialien auf $10 \times 10 \text{ mm}^2$ Substraten hergestellt, wobei die Wachstumstemperatur zwischen 400° C und 800° C variiert.

Da sich sowohl auf reinen Siliziumsubstraten als auch auf den CoSi_2 -Schichten natürliches SiO_2 bildet, wurden die Substrate vor der Beschichtung im Reinraum mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend für 30 sec in AF91, einer gepufferten 5prozentigen Flussäure getaucht, um die ca. 5 nm dicke SiO_2 -Schicht zu entfernen. Dabei bildet sich auf der Probenoberfläche eine Wasserstoffpassivierung, die bei Raumtemperatur für etwa 25 min stabil bleibt, aber bei 350° C abgeheizt werden kann. Das AF91 wird zum Schluß in Reinstwasser abgespült und die Probe mit Stickstoff trocken geblasen.

3 Experimentelle Resultate

Die BaTiO₃-Schichten wurden in der On-Axis-Anlage gewachsen bei einem konstanten O₂-Fluß von 10 ml/min und einem Kammerdruck von 0.2 Pa bei zugeschalteter Turbomolekularpumpe. Die unfokussierte Laserleistung betrug ~ 0.9 J, die Pulsrate 10 Hz. Das Substrat war ca. 4 cm vom Target entfernt. Aus diesen Parametern ergab sich eine Wachstumsrate von 4 nm/sec. Die BaSrTiO₃- und LaAlO₃-Schichten wurden in der off-Axis-Anlage hergestellt, wobei der O₂-Fluß 40 ml/min betrug, was in dieser Kammergeometrie ebenfalls einen Kammerdruck von 0.2 Pa erzeugte. Um auch hier eine Wachstumsrate von 4 nm/sec zu erhalten, wurde der Laser mit 25 Hz gepulst.

3.2 Chemische und strukturelle Eigenschaften

3.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Alle Schichten wurden mit RBS auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Mittels der Channeling-Methode sollte die Kristallinität der Schichten festgestellt werden. Bei Wachstumstemperaturen unter 300° C ist die Stöchiometrie bei allen drei aufgewachsenen Materialien in der gesamten Schicht gleich der Stöchiometrie in den vorliegenden Targets. Beim Channeling konnte bei keiner der Proben auf Silizium oder auf CoSi₂ ein Kanal in der Schicht nachgewiesen werden. Dabei zeigten die Substrate unter den Schichten weiterhin eine gute Kristallinität. Bei gleichen Wachstumsbedingungen hergestellte Proben auf SrTiO₃ und MgO mit Wachstumstemperaturen $\geq 650^\circ$ C weisen die Schichten breite Kanäle auf, wobei das geringste χ_{min} bei 750° C liegt.

Um aufzuklären, ob die Schichten amorph oder kristallin mit vielen Störungen sind, wurde an ausgewählten Proben TEM-Untersuchungen durchgeführt.

Bei hoch aufgelösten Querschnittsaufnahmen (wie in Abb. 3.1) der Schichten zeigte sich, daß sich zwischen dem kristallinen Substrat und der aufgewachsenen Schicht eine ca. 5-10 nm dicke weitere Schicht befindet, die später mittels RBS als SiO₂ erkannt wurde (siehe Abb. 3.2).

Das Substrat ist bis an die Grenzfläche ungestört und die Grenzfläche ist atomar glatt. Das obere Beugungsbild in Abb. 3.1 stammt ausschließlich aus der oxidischen Schicht der

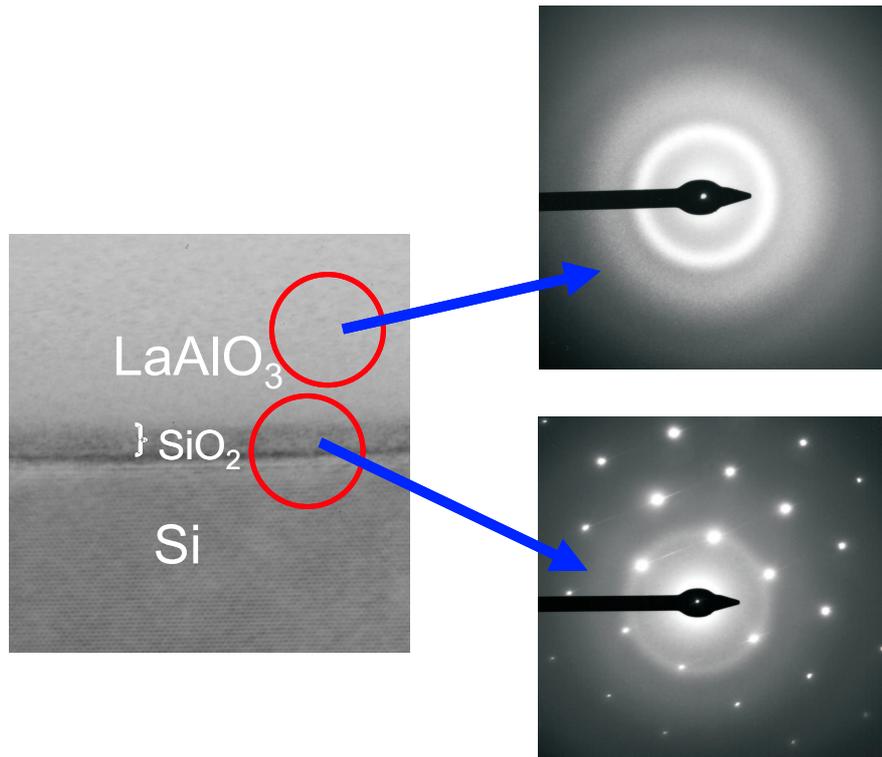


Abbildung 3.1: Hoch aufgelöste Transmissions-Elektronenmikroskop Aufnahme und Elektronenbeugungsbilder einer bei 750°C gewachsenen Lanthanaluminat-Schicht auf Silizium, wobei das obere Beugungsbild nur aus der oxidischen Schicht stammt, das untere auch das Substrat mit einbezieht.

Probe. An den breit verschmierten Ringen kann man erkennen, daß die Schicht amorph ist und nur eine sehr kurzreichweitige Ordnung in der Größenordnung von wenigen Elementarzellen besteht. Die gute Kristallqualität des Substrates läßt sich aus den scharfen Reflexen ableiten, die sich in dem unteren Beugungsbild zeigt. In diesem Bild wurde die Elektronenbeugung von Substrat und Schicht gleichzeitig aufgezeichnet.

Da die Schichten in einer reinen Sauerstoffatmosphäre mit einem Druck von 0.2 Pa und Temperaturen über 200°C hergestellt wurden, weisen alle so hergestellten Proben diese ca 5-10 nm dicke SiO_2 -Schicht auf, die das Wachstum einer kristallinen Schicht verhindert. Die SiO_2 -Bildung tritt sowohl bei reinen Silizium- als auch bei CoSi_2 /Si-Substraten auf.

An dem in den Abbildungen 3.1 und 3.2 gezeigten Beispiel von Lanthanaluminat läßt

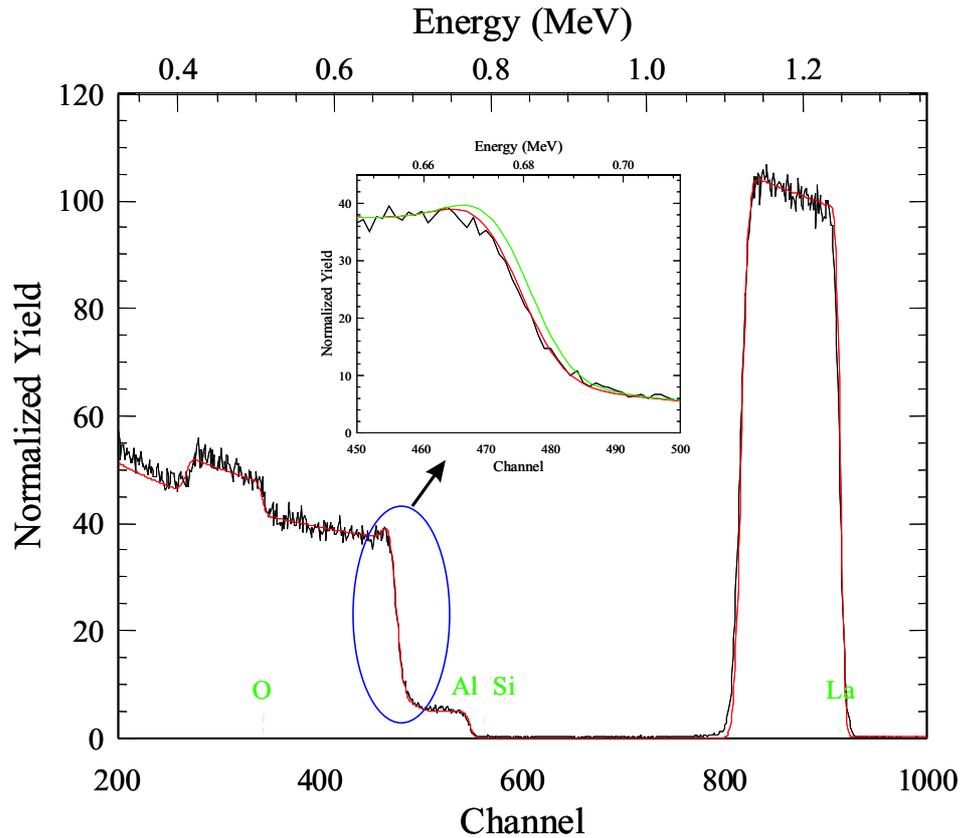
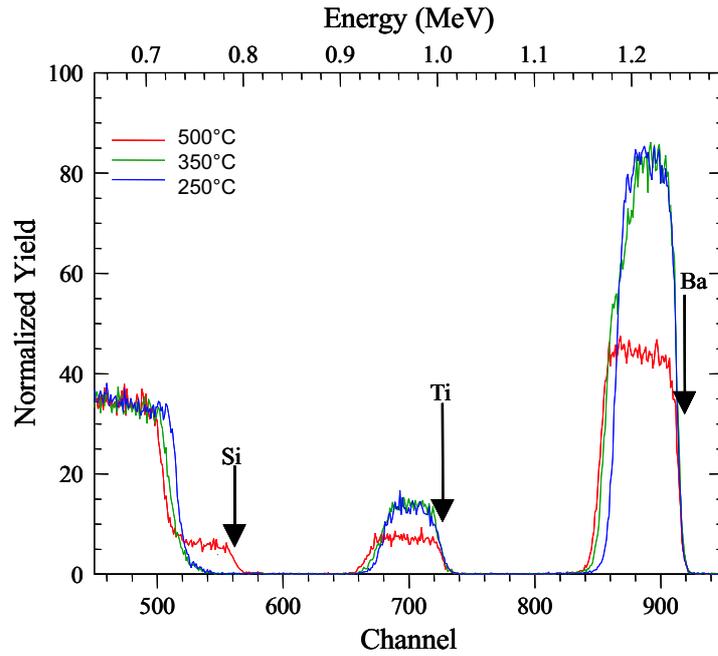


Abbildung 3.2: RBS-Spektrum und Simulationen einer LaAlO_3 -Schicht, die bei 750°C auf Silizium gewachsen wurde. In der Vergrößerung zeigt die rote Linie eine Simulation mit 6 nm SiO_2 , die grüne Linie wurde ohne SiO_2 simuliert.

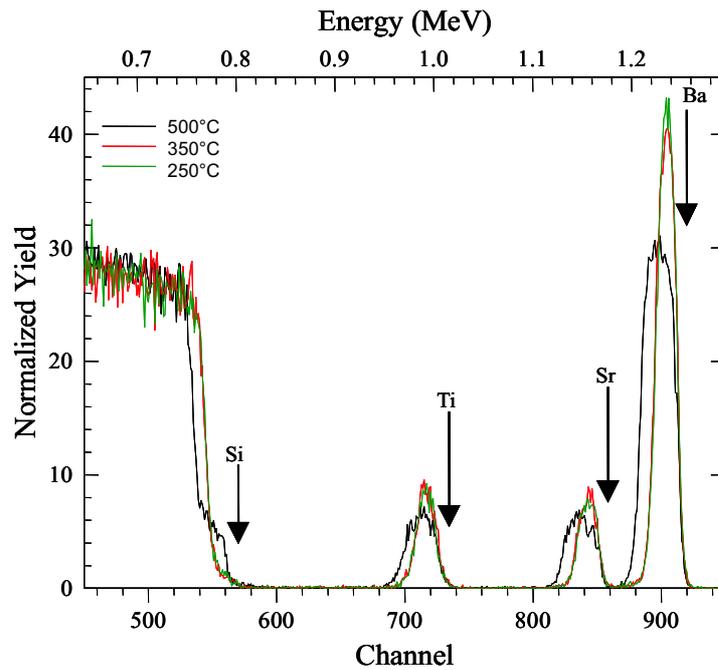
sich dieser Sachverhalt besonders gut darstellen, da auch bei höheren Temperaturen kein Silizium in die Schicht eindiffundiert.

Siliziumdiffusion

Wertet man die RBS-Spektren von BaTiO_3 - und BaSrTiO_3 -Schichten aus, die bei Temperaturen über 300°C gewachsen wurden (Abb 3.3), so zeigt sich, daß Silizium in die Schicht mit eingebaut wird [19].



(a)



(b)

Abbildung 3.3: RBS-Spektren von $BaTiO_3$ ((a)) und $BaSrTiO_3$ ((b)) auf Silizium. Die Schichten wurden bei verschiedenen Temperaturen hergestellt und weisen unterschiedliche Stadien von Siliziumdiffusion in die Schicht auf.

3 Experimentelle Resultate

Bei Temperaturen unter 300°C wachsen die Schichten mit der gleichen Stöchiometrie auf, die auch in den Targets vorliegt. Erhöht man die Wachstumstemperatur, so beginnt Silizium in die aufwachsende Schicht zu diffundieren. Das kann man in den beiden RBS-Spektren von BaTiO_3 und BaSrTiO_3 bei 350°C daran erkennen, daß an der hinteren Flanke besonders des Bariumsignals ein deutlicher Einbruch im Yield auftritt. Bei Temperaturen über 500°C kann man das Siliziumsignal bis zur Probenoberfläche nachweisen, das Barium- und Titansignal und ggf. das Strontiumsignal sind hier deutlich schwächer. Analysiert man die Spektren auf die Stöchiometrie der Schicht, zeigt sich, daß in den Bereichen, in denen Silizium in die Schicht eindiffundiert ist, der Sauerstoff deutlich höher ist, als zur Bildung von BaTiO_3 bzw. BaSrTiO_3 nötig ist. Der „überschüssige“ Sauerstoff oxidiert das eindiffundierte Silizium zu SiO_x . Es liegt also ein Gemisch von BaTiO_3 bzw. BaSrTiO_3 und SiO_x vor, was sich auch später in den Messungen der Dielektrizitätskonstante der Schichten zeigen wird.

Als Diffusionsbarriere mit hoher Dielektrizitätskonstante könnte sich Lanthanaluminat eignen, da auch bei hohen Wachstumstemperaturen über 600°C kein Silizium in die Schicht eindiffundiert, wie man in Abb. 3.4 erkennen kann. Die Lanthanflanke an der Grenzfläche zum Substrat weist keinerlei Einbrüche auf und verläuft steil nach oben, was auf ein scharfes Interface hin weist.

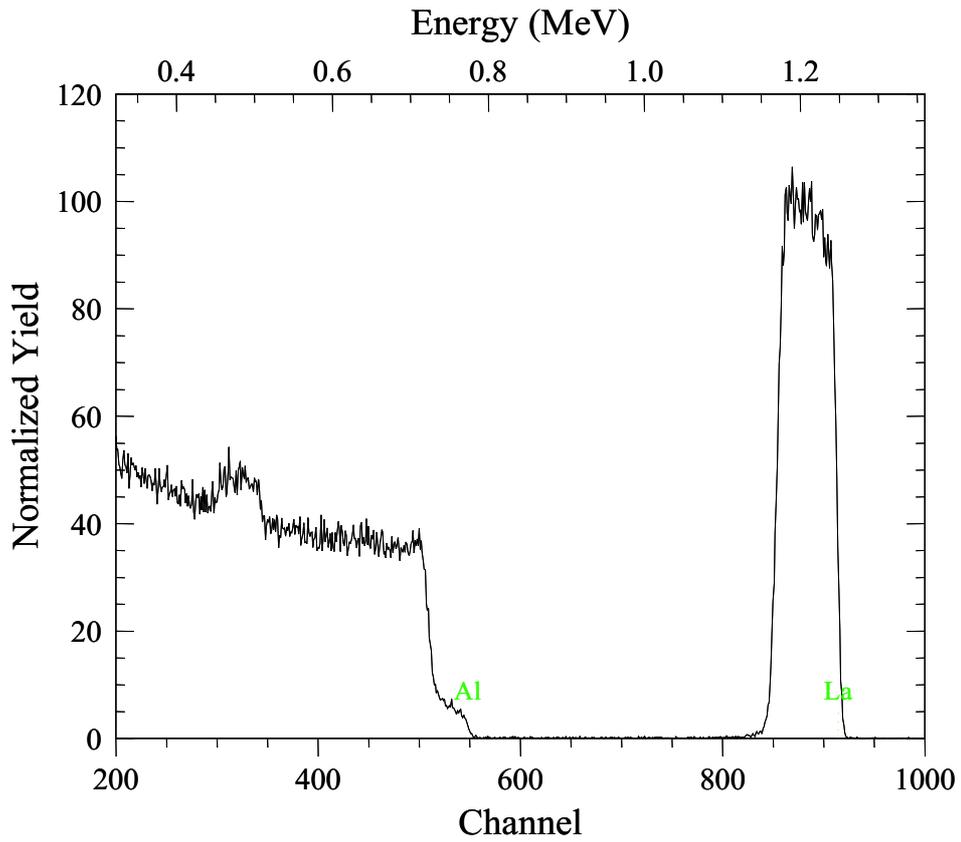


Abbildung 3.4: RBS-Spektrum von LaAlO_3 auf Silizium bei 600°C gewachsen.

3.2.2 Vermeidung von SiO₂

Da SiO₂ nicht nur das Wachstum von kristallinen Schichten behindert, sondern auch die Kapazität der aus dem Schichtpaket gewonnene Kondensatoren stark verringert, wurden verschiedene Methoden getestet, um das Wachstum von SiO₂ zu verringern oder ganz zu verhindern.

In vielen Abscheidemethoden, z.B. in der Molekularstrahlepitaxie wird die „Shiraki-Oxid“-Methode angewandt. Bei der Substratpräparation wird naßchemisch eine definierte, wenige Nanometer dicke Silizium-Suboxyd-Schicht (SiO_x) auf die Siliziumoberfläche aufgebracht, die so strukturiert ist, daß sie sich leichter Abheizen läßt, als natürlich gewachsenes SiO₂. Diese Schicht verdampft bei 450° C unter Ultrahochvakuum ($\sim 10^{-5}$ Pa) und hinterläßt eine atomar glatte Siliziumoberfläche. Da in den hier verwendeten PLD-Anlagen der Basisdruck in der Größenordnung von 10^{-2} Pa liegt, läßt sich die SiO₂-Schicht auch bei Temperaturen von 1000° C nicht entfernen.

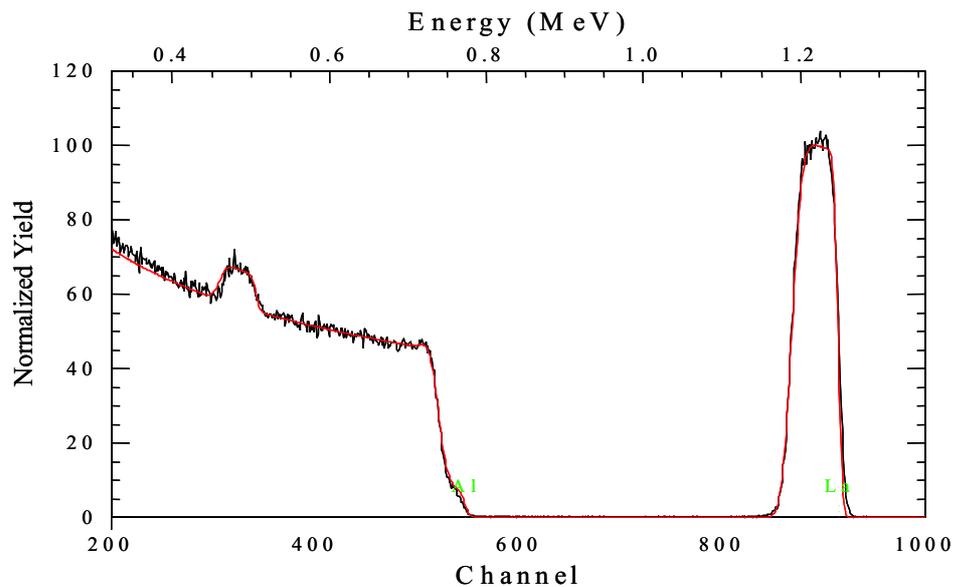


Abbildung 3.5: *Unter streifendem Einfall von 60° gemessenes RBS-Spektrum einer bei 650° C gewachsenen 25 nm dicken LaAlO₃-Schicht auf Silizium. Durch den modifizierten Shiraki-Prozess ist das SiO₂ signifikant unter 5 nm dick.*

Harris [20] verwendet für die Herstellung von HfO₂ auf Si(100) einen modifizierten

Shiraki-Prozess, um eine stärkere Wasserstoffpassivierung der Siliziumoberfläche zu erhalten. Dabei wird die SiO_2 -Schicht mit 10 - 20 % Flußsäure in Ethanol abgeätzt. Die normalerweise folgende Neutralisation in Reinstwasser entfällt, das Substrat wird nur mit Stickstoff trocken geblasen.

Dieser Prozeß wurde bei der Herstellung von LaAlO_3 auf Silizium angewandt, um zu erproben, ob bei gleichen Wachstumsbedingungen die Schichtdicke von SiO_2 geringer wird. Die so hergestellten Proben wurden mit RBS vermessen. Um die Tiefenauflösung bei diesen dünnen Schichten zu verbessern, wurde die Probe um 60° gegen den Strahl verkippt, so daß die Ionen streifend auftreffen und einen längeren Weg durch das Schichtsystem zurücklegen. Da die Auflösungsgrenze bei dieser Methode bei ca. 3-4 nm liegt, konnte zwar nachgewiesen werden, daß eine SiO_2 -Schicht unter dem LaAlO_3 existiert, deren Dicke aber signifikant unter den 5-10 nm der ohne diese Passivierung hergestellten Proben liegt (vgl. Abb. 3.5).

Um die Bildung von SiO_2 an der Grenzfläche ganz zu unterbinden, wurde in einer weiteren Versuchsreihe in der off-axis-Kammer ein inertes Gas (in diesem Fall Argon) an Stelle des Sauerstoffs als Prozessgas verwendet. Die Siliziumsubstrate wurden ca. 10 Minuten vor Ablationsbeginn mit dem oben genannten modifizierten Shiraki-Prozess passiviert. Diese Passivierung diente zur Verhinderung der Oxidbildung während des Transports von der chemischen Naßbank bis zum Einbringen in die Argon-Atmosphäre. Der Argonfluß wurde auf 8 ml pro Minute begrenzt, um möglichst niedrige Drücke in der Kammer zu gewährleisten.

Bei den anschließenden RBS-Analysen konnte weder bei der Methode mit senkrecht noch der mit streifend einfallendem Strahl SiO_2 nachgewiesen werden. Das LaAlO_3 wies die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung wie bei der Herstellung in Sauerstoffatmosphäre auf. Daß kein nachweisbarer Sauerstoffmangel in der Schicht auftritt, läßt sich über den hohen Streuquerschnitt von Sauerstoff an Argon erklären. Da in der off-axis-Geometrie hauptsächlich Ionen, die schon mindestens einen Streuprozess durchlaufen haben, zur Schichtbildung beitragen, wird ausreichend Sauerstoff in Richtung Substrat gestreut und in die Schicht eingebaut.

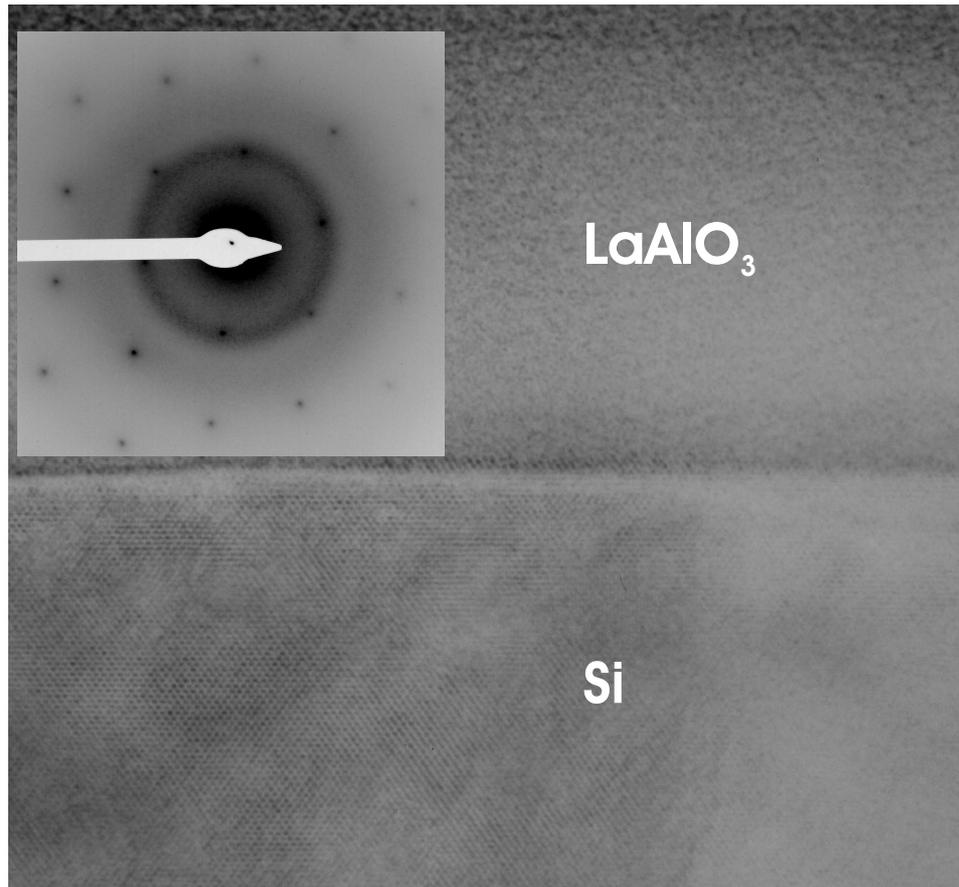


Abbildung 3.6: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme von Lanthanaluminat auf Silizium, hergestellt in Argonathmosphäre. Es läßt sich kein SiO₂ am Interface nachweisen. Der leichte Schatten oberhalb der Grenzfläche ergibt sich durch Delokalisation der Elektronen.

Für weitere Informationen über die Grenzfläche zwischen LaAlO₃ und Silizium wurden hochaufgelöste Querschnitts-TEM-Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde kein SiO₂ am Interface gefunden. Die LaAlO₃-Schicht ist allerdings weiterhin amorph, wie das eingeblendete Beugungsbild in Abb. 3.6 dokumentiert.

Kristallines BaTiO₃ auf Silizium

Um in den verwendeten Anlagen kristalline Perovskite auf Silizium abzuscheiden, bietet sich an, Substrate mit aufgewachsenen dünnen (3-5 nm) kristallinen Schichten von SrTiO₃ zu verwenden. Solche Schichten wurden von Jürgen Schubert und Darell Schlom

mittels MBE hergestellt.

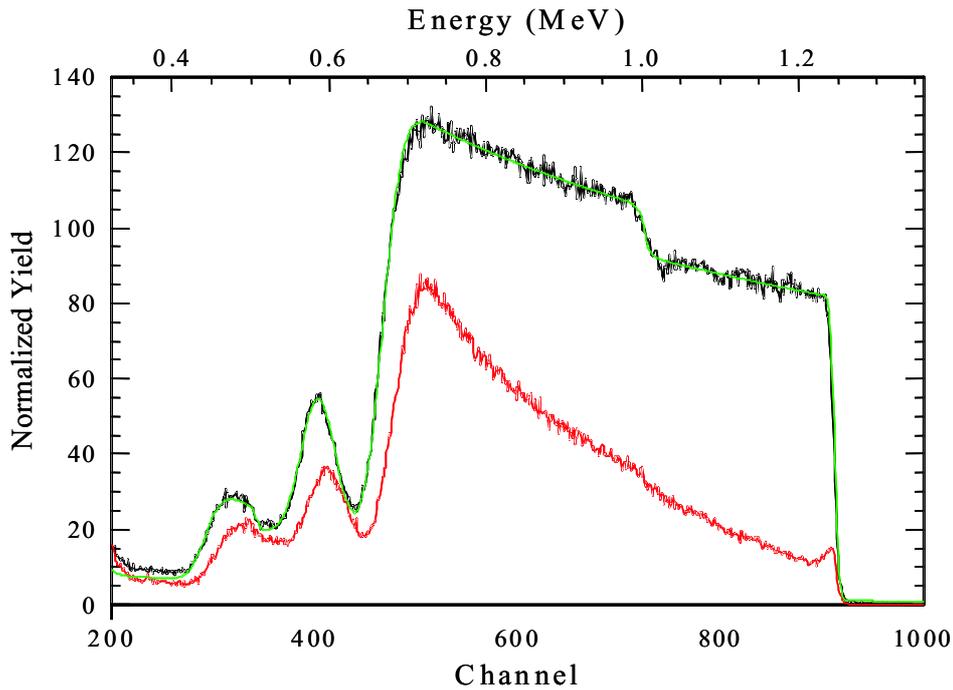


Abbildung 3.7: RBS- und Channeling-Spektrum von $BaTiO_3$ auf $SrTiO_3$ auf Silizium

Auf diese $SrTiO_3$ -Schicht wurde in der on-axis-Anlage 500 nm $BaTiO_3$ abgeschieden. Das RBS-Spektrum in Abb. 3.7 zeigt, daß die Stöchiometrie von $BaTiO_3$ mit der Stöchiometrie des Targets, also 1:1:3 übereinstimmt. Aus dem Channeling-Spektrum kann man ablesen, daß die $BaTiO_3$ -Schicht einkristallin mit vielen Defekten ist. Der Minimum Yield χ_{min} beträgt 13%. Eine bessere Kristallqualität könnte nur bei höheren Wachstumstemperaturen erzielt werden, was aber die oben erwähnte Siliziumdiffusion in die Schicht zur Folge hätte.

3.3 Elektrische Eigenschaften

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der BaTiO_3 , BaSrTiO_3 und LaAlO_3 -Schichten auf Silizium und CoSi_2 wurden mittels des in Kap. 2.3.1 auf Seite 32 beschriebenen Lift-Off-Verfahrens Kontaktflächen auf die Oberseite der Proben aufgebracht. Diese Flächen bestehen aus einer 10 nm dicken Chromschicht als Haftvermittler zwischen dem Perovskit und einer 300 nm dicken Goldschicht als oberer Kontakt.

Als Gegenelektrode dient das p-dotierte Siliziumsubstrat. Zur Kontaktierung wurde die Rückseite des Substrates aufgeraut und mit Leitsilber auf eine Kupferstruktur einer Leiterplatine aufgeklebt. In einer lichtdichten Box aus Aluminium wurde die Probe mit Mikromanipulatoren auf der Rückseite und verschiedenen Pads auf der Oberfläche kontaktiert und mit einem Impedanz-Analyzer mehrere Frequenz-Bias-Impedanz-Spektren aufgenommen

3.3.1 BaSrTiO_3 und BaTiO_3 auf CoSi_2

Betrachtet man die Impedanzspektren von Bariumtitanat- und Bariumstrontiumtitanatschichten auf einer CoSi_2 -Schicht (vgl. Abb. 3.8), kann man das MIM-Verhalten dieser Kondensatoren sehr leicht verifizieren. Sowohl bei positiven als auch bei negativen Biasspannungen sieht man in der Ortsdarstellung der Daten einen einzigen Halbkreis (Abb. 3.8 und 3.10(a)). Das bedeutet, daß in diesem Schichtpaket lediglich ein RC-Glied gemessen wird. Da der verwendete Impedanz-Analyzer nur einen Meßbereich für Impedanzen bis $2 \text{ M}\Omega$ besitzt, wird der Halbkreis bei großen Impedanzen nur noch unvollständig abgebildet, wie in Abb. 3.11(a) zu sehen. Durch die Erstellung einer Simulation mittels des in Kapitel 2.3.3 auf Seite 36 beschriebenen Programms, die an die Meßdaten angefitet wird, läßt sich oft auch aus diesen Daten noch eine Abschätzung der zugrunde liegenden Kapazitäten und Widerstände erhalten.

Trägt man, wie in Abb. 3.9, die aus den Simulationen gewonnenen Kapazitäten und Widerstände gegen die zugehörigen Biasspannungen auf, erkennt man, daß die Kapazität über den gesamten Biasbereich gleich bleibt, der Widerstand dagegen zu hohen

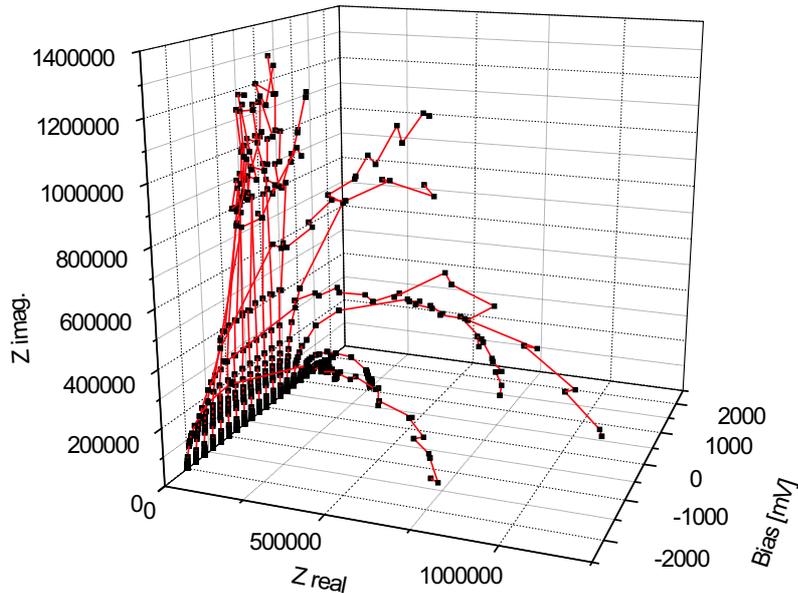


Abbildung 3.8: Meßwerte einer Bias-Frequenz-Impedanz-Messung an BaSrTiO_3 auf CoSi_2 (Hergestellt bei 450°C , Schichtdicke 24 nm). Man kann erkennen, daß der Ohmsche Widerstand des Schichtsystems bei positiven und negativen Vorspannungen signifikant geringer ist, als bei 0 Volt.

Spannungen exponentiell abfällt. Das läßt sich dadurch erklären, daß man BaSrTiO_3 als Halbleiter mit einer großen Bandlücke ansieht. Dadurch bekommt man in einer MIM-Anordnung auf beiden Seiten des Isolators einen Schottky-Übergang, der den Widerstand bei Spannungen nahe Null Volt exponentiell erhöht. Vergleicht man die Impedanzspektren von BaTiO_3 - und BaSrTiO_3 -Schichten, läßt sich eine qualitative Übereinstimmung feststellen. Das läßt sich dadurch erklären, daß sowohl BaSrTiO_3 als auch BaTiO_3 in den hier untersuchten Proben amorph sind und die Ferroelektrizität von BaTiO_3 nur in kristallinen oder polykristallinen Materialien messbar ist.

Aus der Dicke der BaSrTiO_3 - bzw. BaTiO_3 -Schicht und der Fläche des Kontaktpads auf der Oberfläche läßt sich mit der gemessenen Kapazität die Dielektrizitätskonstante der Schicht ermitteln. Bei Proben, deren Schicht unter 300°C aufgewachsen wurde, ergibt

3 Experimentelle Resultate

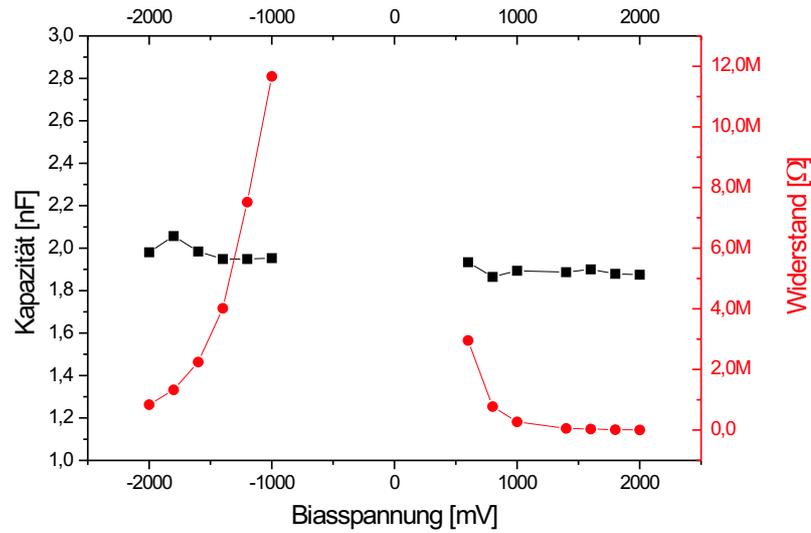
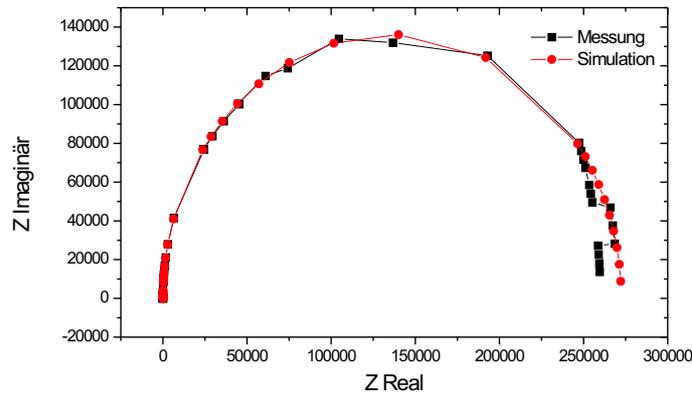


Abbildung 3.9: Auftragung der aus den Simulationen ermittelten Kapazitäten und Widerstände einer BaSrTiO_3 -Schicht auf CoSi_2 /Silizium gegen die Biasspannungen. Die Kapazität (schwarze Quadrate) bleibt bei allen Vorspannungen nahezu gleich, der Widerstand fällt zu hohen positiven und negativen Spannungen exponentiell ab. Im Bereich von -1000 mV bis $+500 \text{ mV}$ ist die Gesamtimpedanz des Schichtsystems so hoch, daß das gemessene Kreissegment nicht mehr für eine verlässliche Simulation ausreicht.

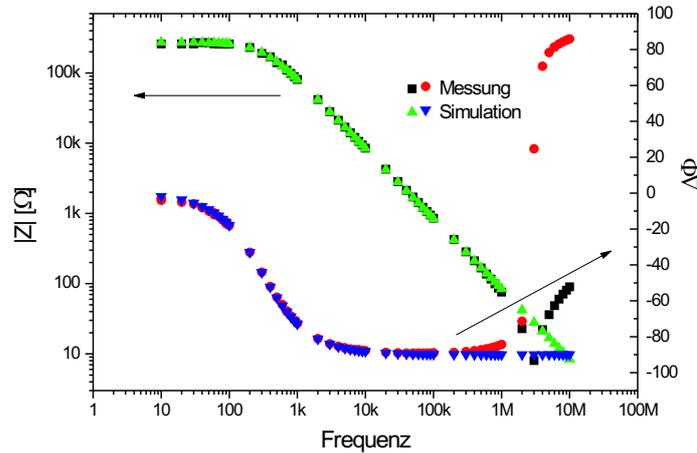
sich für BaSrTiO_3 ein ϵ_r von 26, für BaTiO_3 ein ϵ_r von 38. In der Literatur vorgestellte Werte für gesinterte [21] oder mittels Sol-Gel-Verfahren [22] hergestellte polykristalline Proben geben bei BaTiO_3 einen Wert für ϵ_r von 140-150 an.

Da bei höheren Temperaturen Silizium in die Schicht eindiffundiert, erhält man eine Schicht mit einer Mischung von BaSrTiO_3 und SiO_2 ¹, was ein Absinken von der Dielektrizitätskonstante zur Folge hat. Qualitativ ändert sich an den Ergebnissen jedoch nichts.

¹ SiO_2 hat ein ϵ_r von 3.9



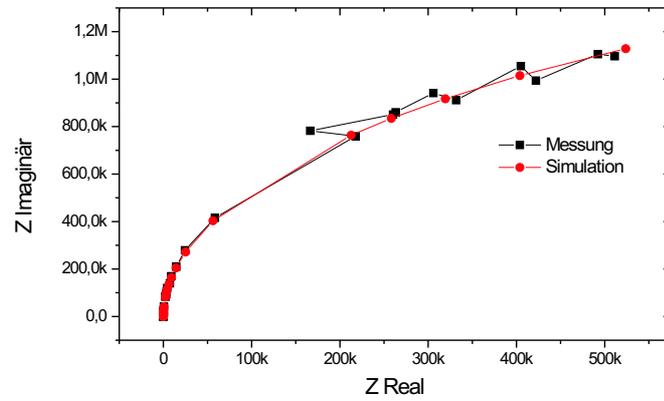
(a)



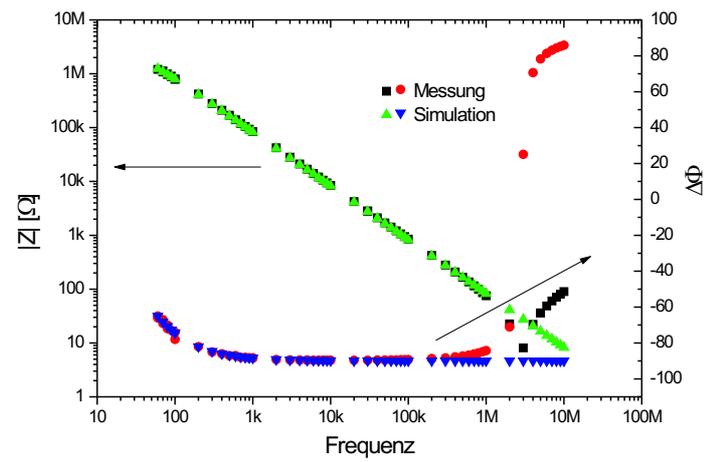
(b)

Abbildung 3.10: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von BaSrTiO_3 auf CoSi_2 bei 1000 Millivolt Vorspannung ((a) im Orts- und (b) Bodediagramm). Im Ortsdiagramm zeigt sich sowohl in der Messung als auch in der Simulation ein nahezu perfekter Halbkreis, was auf die Existenz eines einzelnen RC-Gliedes hindeutet. Das Abweichen der simulierten Werte von $\Delta\Phi$ (blaue Dreiecke) von den gemessenen Werten (rote Kreise) bei hohen Frequenzen (>1 MHz) liegt an einem induktiven Anteil, der durch die Leitungen des Meßaufbaus bedingt ist.

3 Experimentelle Resultate



(a)



(b)

Abbildung 3.11: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von BaSrTiO_3 auf CoSi_2 bei 600 Millivolt Vorspannung (a) und (b). Im Ortsdiagramm kann nur noch ein Segment eines Halbkreises beobachtet werden, durch die Simulation lassen sich die zugrunde liegenden Werte für C und R jedoch sehr gut abschätzen.

3.3.2 BaSrTiO₃ und BaTiO₃ auf Silizium

Bringt man BaTiO₃ oder BaSrTiO₃ direkt auf p-dotiertes Silizium auf, so entstehen Kondensatoren mit einer MIS-Charakteristik (wie in Kap. 1.2.2 dargestellt).

Bei negativer Vorspannung an den metallenen Kontaktpads befindet man sich im Akkumulationsbereich, in dem sich der Kondensator wie ein MIM-System verhält. In den Impedanzspektren tritt in der Ortsdarstellung nur ein einziger Halbkreis auf wie z.B. in Abb 3.12(a) an einer bei 300° C hergestellten BaSrTiO₃-Probe dargestellt. Die aus den Kapazitäten in dieser Region gewonnen ϵ_r entsprechen denen der bei gleicher Temperatur hergestellten Proben mit einer CoSi₂-Zwischenschicht im vorangegangenen Kapitel. Nähert sich die Vorspannung von der negativen Seite her 0 Volt, verändern sich die Spektren und es erscheinen im Ortsdiagramm weitere Halbkreise (Abb. 3.13(a) und 3.14(a)), die sich zum Teil sehr stark überlappen. Durch eine Simulation lassen sich 3 RC-Glieder mit unterschiedlichen RC-Zeiten bestimmen. In dem in Kapitel 1.2.2 beschriebenen Verhalten der Kondensatoren wird diese Aufspaltung erst bei Bias-Werten ≥ 0 Volt erwartet². Die Verschiebung zu negativen Vorspannungen wird durch gebundene Ladungen hervorgerufen, die an Störstellen am Interface zwischen BaTiO₃ bzw. BaSrTiO₃ und dem Siliziumsubstrat angelagert sind.

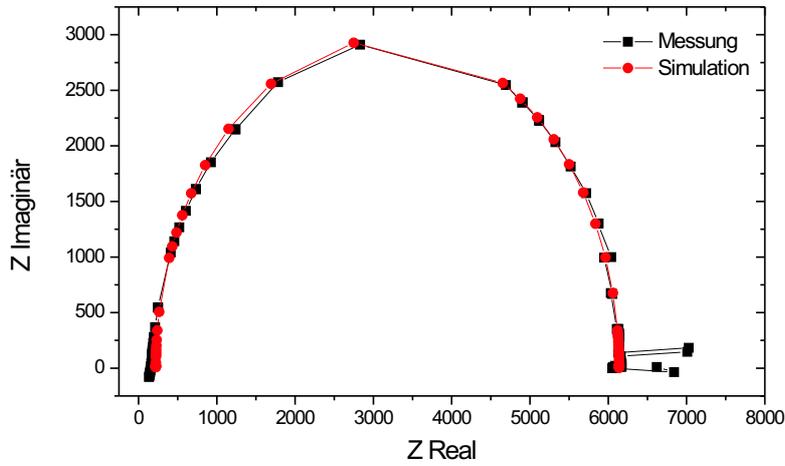
In den Abb. 3.15(a) und (b) sind die ermittelten Werte der verschiedenen RC-Komponenten gegen die Vorspannung aufgetragen. Bei negativen Bias-Werten < -1000 Millivolt kann man wie schon bei den Proben auf CoSi₂ feststellen, daß die Kapazität der Schichten nahezu konstant bleibt, während der Widerstand bei der Annäherung an 0 Volt exponentiell ansteigt. Bei -1000 Millivolt lassen sich noch zwei zusätzliche RC-Glieder nachweisen. Das RC-Glied, das von der sich nun im Silizium bildenden Verarmungszone her rührt (vgl. Abb.1.4(b) und 3.16 Mitte), hat die niedrigste Kapazität der drei Komponenten. Zu positiven Vorspannungen fällt diese Kapazität weiterhin ab, was mit der Ausbreitung der Verarmungszone erklärt werden kann. Der Widerstand dieses RC-Gliedes steigt beim Erhöhen der Biasspannung an, da immer weniger Ladungsträger zur Verfügung stehen.

²Die hier untersuchten Kondensatoren wurden auf p-dotiertem Silizium hergestellt.

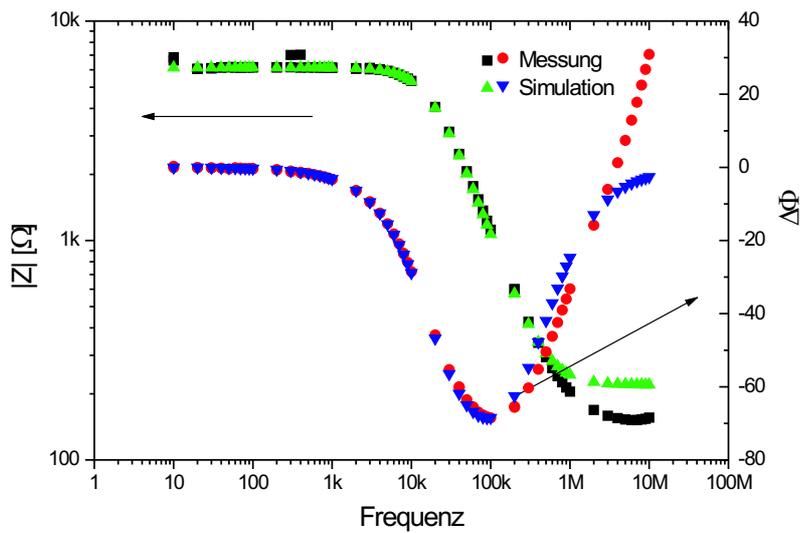
3 Experimentelle Resultate

Bei Vorspannungen ≥ 0 Volt beobachtet man eine RC-Komponente, deren Kapazität in der Größenordnung der Kapazität in der Akkumulationsphase entspricht. Das Verhalten der Kapazität und des Widerstandes bei steigenden Spannungen entspricht der eines MIM-Kondensators. Dieses RC-Glied kann durch eine Inversion der Ladungsträger am Interface erklärt werden (vgl. Abb.1.4(d) und 3.16 unten).

Das dritte auftretende RC-Glied läßt sich durch die an die Störstellen des Interfaces gebundenen Ladungen erklären. Diese können um die Störstelle schwingen und erzeugen dabei eine dielektrische Verschiebung, die als eigenständige Kapazität gemessen werden kann.



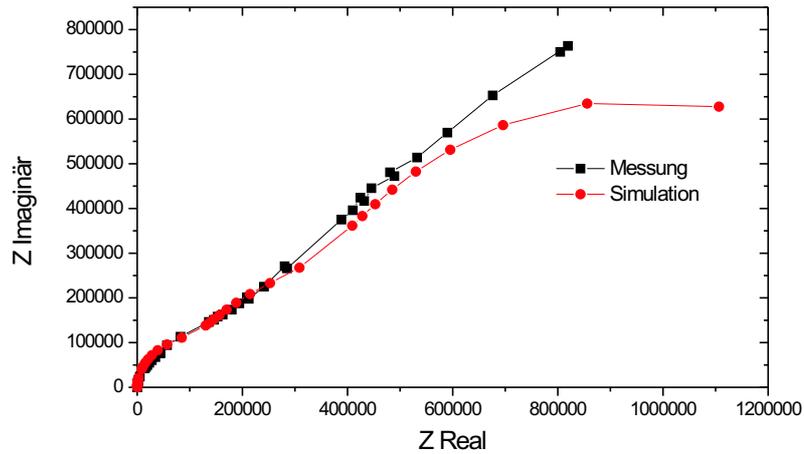
(a)



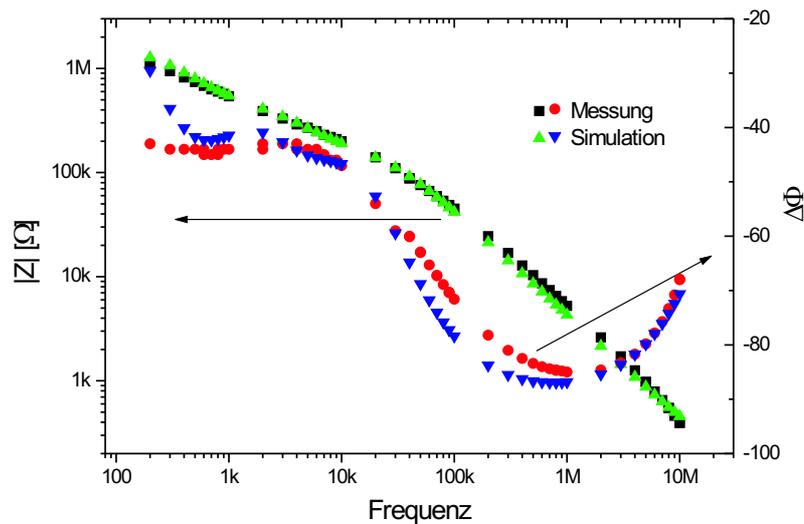
(b)

Abbildung 3.12: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von $BaSrTiO_3$ auf Silizium bei -2500 Millivolt Vorspannung (a) im Orts- und (b) Bodediagramm. Der Halbkreis im Ortsdiagramm zeigt die Existenz eines einzelnen RC-Gliedes.

3 Experimentelle Resultate

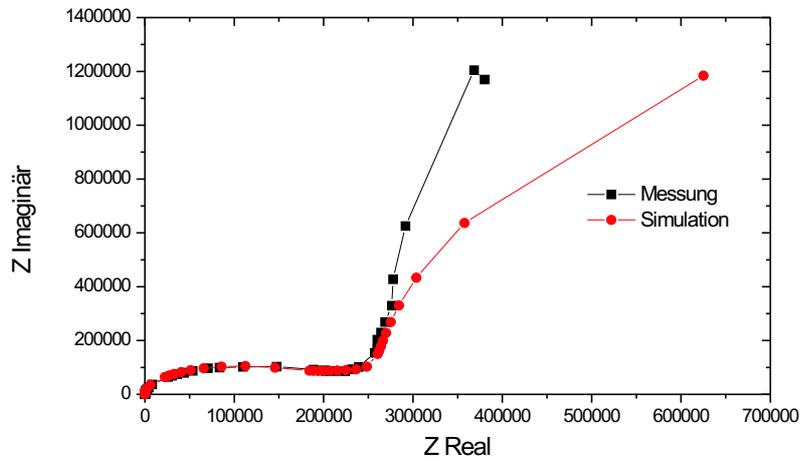


(a)

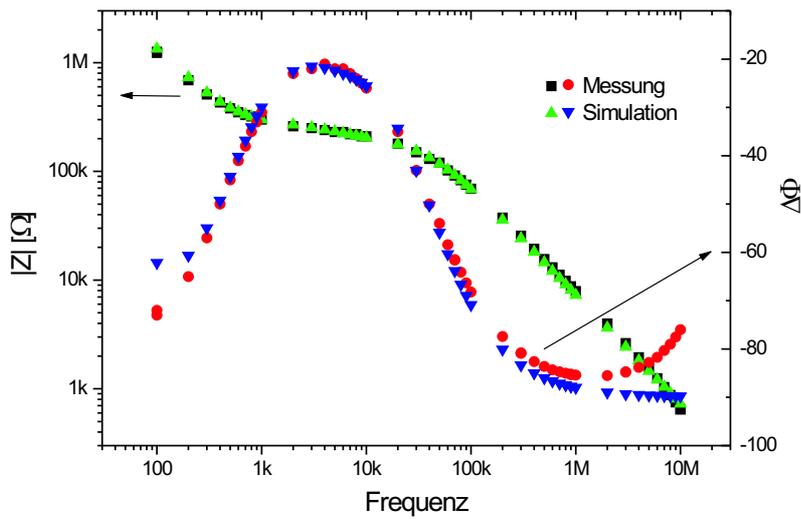


(b)

Abbildung 3.13: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von BaSrTiO_3 auf Silizium bei -1000 Millivolt Vorspannung (a) im Orts- und (b) Bodediagramm. Im Ortsdiagramm kann man erkennen, daß in dem Schichtsystem bei dieser Vorspannung mehrere RC-Glieder auftreten, deren Halbkreise sich stark überlappen. Des weiteren ist die Impedanz des hochfrequenten Anteils sehr groß. Dadurch gestaltet sich die Simulation sehr schwierig, es lassen sich aber drei RC-Glieder unterscheiden.



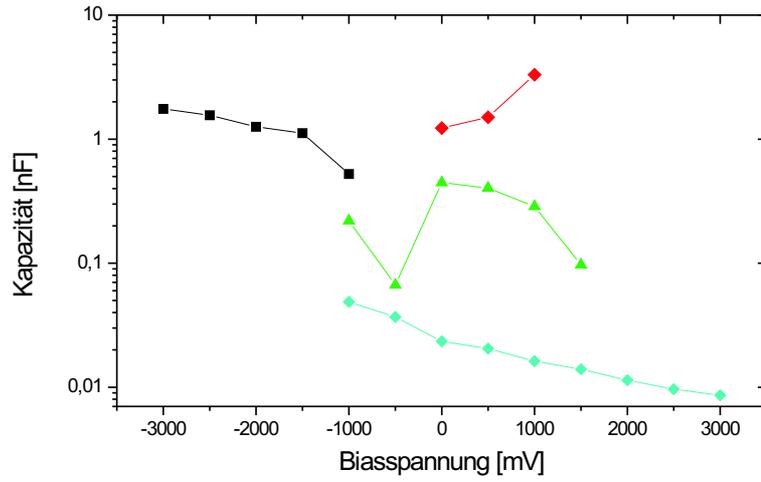
(a)



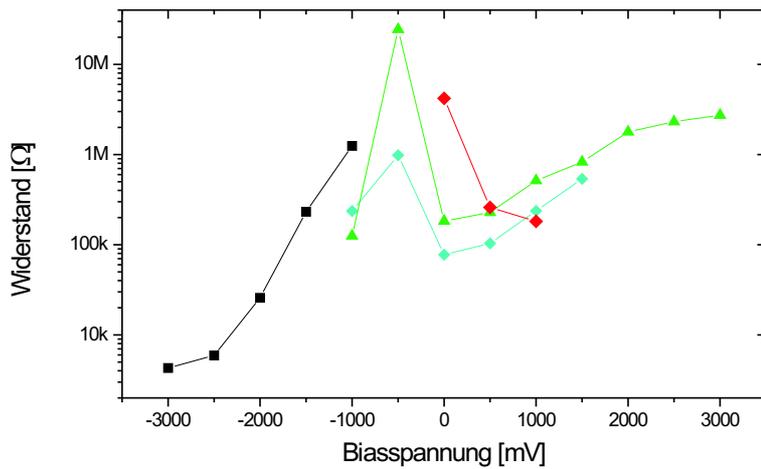
(b)

Abbildung 3.14: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von $BaSrTiO_3$ auf Silizium bei 0 Millivolt Vorspannung (a) im Orts- und (b) Bodediagramm. Durch die Simulation lassen sich hier drei RC-Glieder unterscheiden.

3 Experimentelle Resultate



(a)



(b)

Abbildung 3.15: Aus den Simulationen gewonnene Kapazitäten (a) und Widerstandswerte (b). Die schwarzen Punkte zeigen das Verhalten der Probe in der Akkumulation, die blauen Werte beschreiben das Verhalten der Verarmungszone und die roten das der Inversionsschicht. Die grünen Kurven können den gebundenen Ladungen am Interface zugeordnet werden.

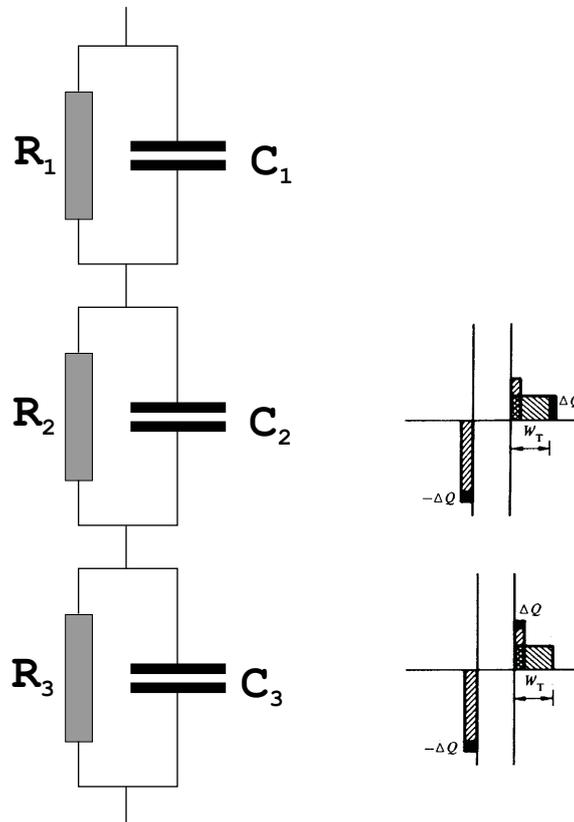


Abbildung 3.16: Ersatzschaltbild einer $BaTiO_3$ - oder $BaSrTiO_3$ -Schicht in einer MIS-Anordnung auf p -Silizium mit positiver Vorspannung an der Topelektrode. Die RC-Glieder 2 und 3 entsprechen dabei dem Hoch- bzw. Niederfrequenzverhalten eines MIS-Kondensators in der Inversion. RC-Glied 1 entsteht durch gebundene Ladungen am Interface.

3.3.3 LaAlO₃ auf Silizium

In Kapitel 3.2.1 wurde vorgeschlagen, daß LaAlO₃ als Diffusionsbarriere zwischen Silizium und BaTiO₃ bzw. BaSrTiO₃ dienen könnte. Des weiteren laufen Untersuchungen, ob LaAlO₃ als alternatives Gate-Oxid in der Mikroelektronik das derzeit gebräuchliche SiO₂ ablösen kann. Für beide Funktionen müssen die elektrischen Eigenschaften von LaAlO₃-Schichten auf Silizium erforscht werden.

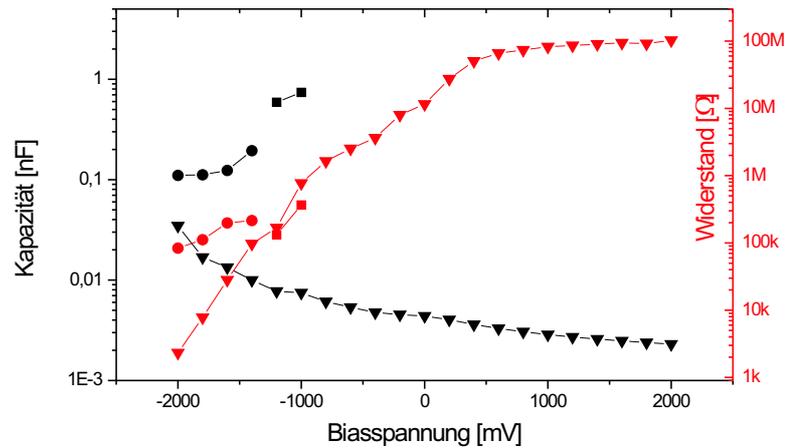


Abbildung 3.17: Auftragung der aus den Simulationen ermittelten Kapazitäten und Widerstände der MIS-Struktur einer LaAlO₃-Schicht auf Silizium mit Cr/Au als Topielektrode gegen die Biasspannungen. Die Dreiecke beschreiben dabei das Verhalten der Verarmungszone, die Quadrate das der Inversionsschicht. Die Kreise lassen sich gebundenen Ladungen an Störstellen zuordnen.

Um erste Abschätzungen für diese Eigenschaften zu erhalten, wurden an mehreren mittels PLD hergestellten LaAlO₃-Schichten Impedanzspektren bei Vorspannungen zwischen minus zwei und zwei Volt aufgenommen. Höhere Spannungen führten zur Zerstörung der untersuchten Kondensatoren, so daß der Widerstand irreversibel auf wenige Ohm fiel.

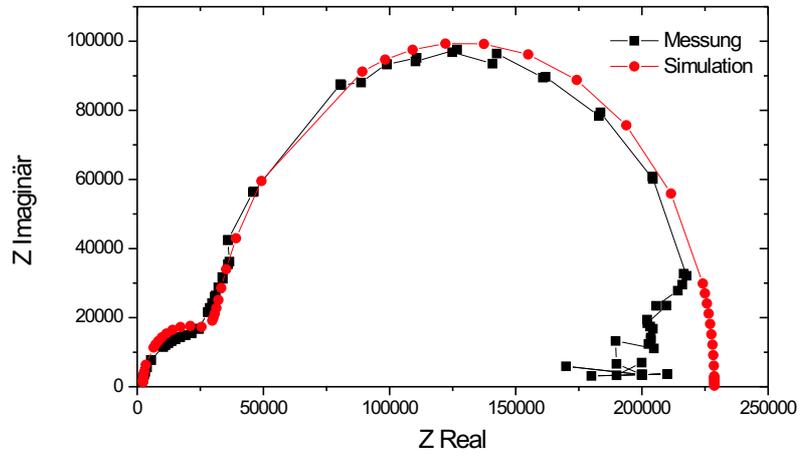
Bei Vorspannungen zwischen -2000 und -1000 mV erkennt man im Ortsdiagramm zwei

Halbkreise, was auf zwei RC-Glieder schließen läßt. Dabei wächst der Widerstand des hochfrequenten Gliedes zu kleineren negativen Spannungen deutlich schneller an, als der des niederfrequenten. In Abb. 3.18(a) ist bei -1600 mV der hochfrequente (linke) Halbkreis deutlich kleiner als der niederfrequente (rechte) Halbkreis. Bei -1000 mV in Abb. 3.19(a) hat sich das Verhältnis umgekehrt. Bei noch positiveren Spannungen kann man nur noch Teile eines einzigen Halbkreises erkennen (vgl. Abb. 3.20(a) und 3.21(a)), da der Betrag der Impedanz des hochfrequenten RC-Gliedes bei niedrigen Frequenzen den Meßbereich des Impedanz-Analyzers übersteigt. Niederfrequente RC-Glieder, wenn vorhanden, lassen sich somit nicht mehr nachweisen.

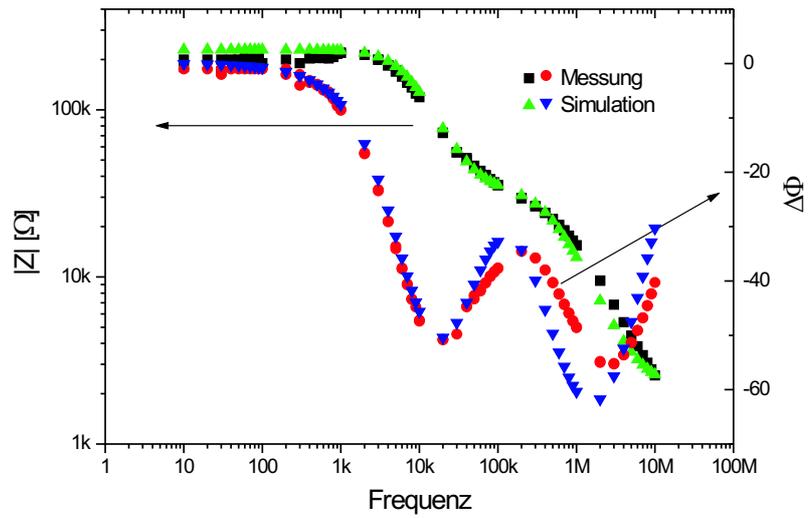
Untersucht man die so gewonnenen Daten und trägt die ermittelten Kapazitäten und Widerstände gegen die Vorspannung auf, so ergibt sich das in Abbildung 3.17 dargestellte Bild. Man erkennt, daß die Kapazität des hochfrequenten RC-Gliedes (Dreiecke) zu positiven Spannungen abfällt, während der Widerstand exponentiell zunimmt, bis er eine Sättigung erreicht. Die niederfrequente Kapazität (Kreise bzw. Quadrate) bleibt bei stark negativen Spannungen nahezu konstant und steigt bei Spannungen ≥ -1400 mV sprungartig an. Auch in den Widerstandswerten findet sich dieser Sprung wieder.

Nimmt man an, daß an der Grenzfläche zwischen LaAlO_3 und Silizium eine hohe Konzentration von Störstellen vorliegt, so kann man erwarten, daß der Übergang des MIS-Kondensators von der Akkumulations-Phase in die Verarmungs- und Inversions-Phase weit verschoben ist. Somit läßt sich das hochfrequente RC-Glied mit der kleinsten Kapazität der Verarmungszone zuordnen, wofür auch der exponentiell wachsende Widerstand spricht. Der niederfrequente Anteil entspricht dann entweder der Inversion (Quadrate) oder wird von den in den Störstellen gebundenen Ladungen hervorgerufen (Kreise). Der beobachtete Sprung ließe sich dann als Einsetzen der Inversion interpretieren. Da keine Messung in der Anreicherungs-Phase durchgeführt werden konnte, läßt sich auch kein verlässlicher Wert für die Dielektrizitätskonstante angeben.

3 Experimentelle Resultate

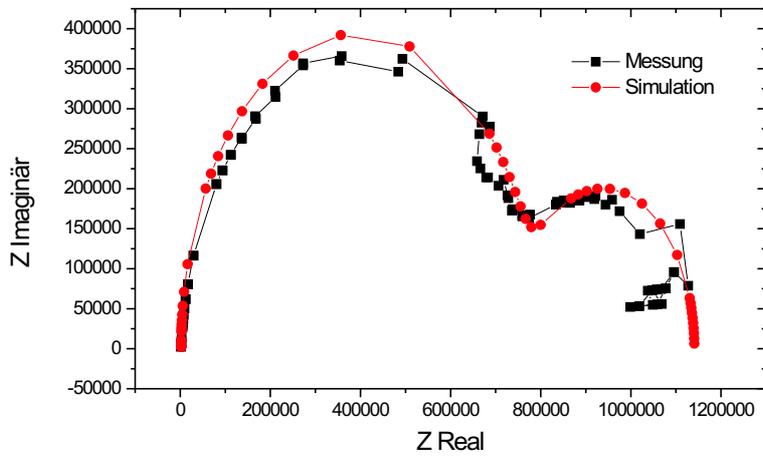


(a)

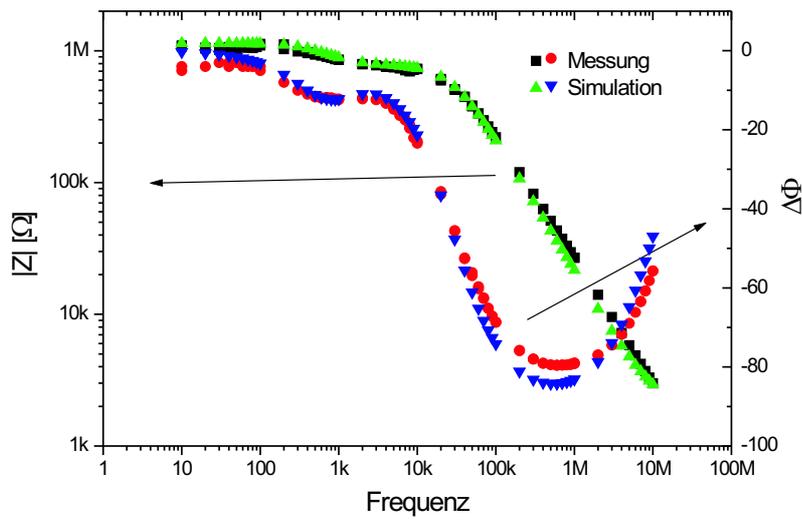


(b)

Abbildung 3.18: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von LaAlO_3 auf Silizium bei -1600 Millivolt Vorspannung (a) im Orts- und (b) Bodediagramm.



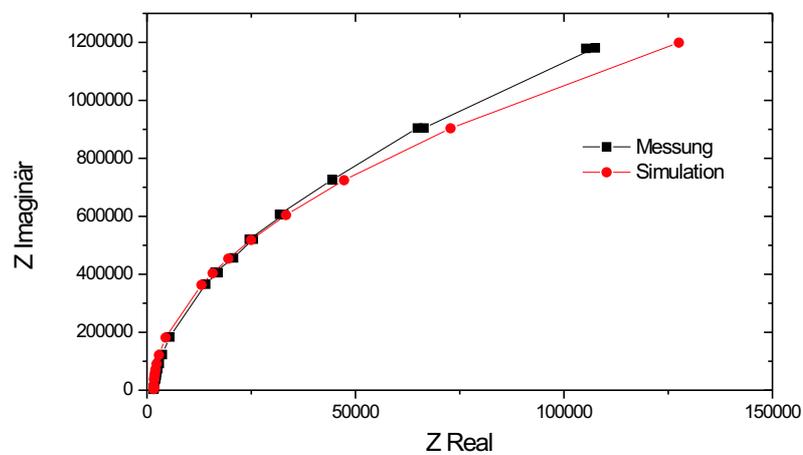
(a)



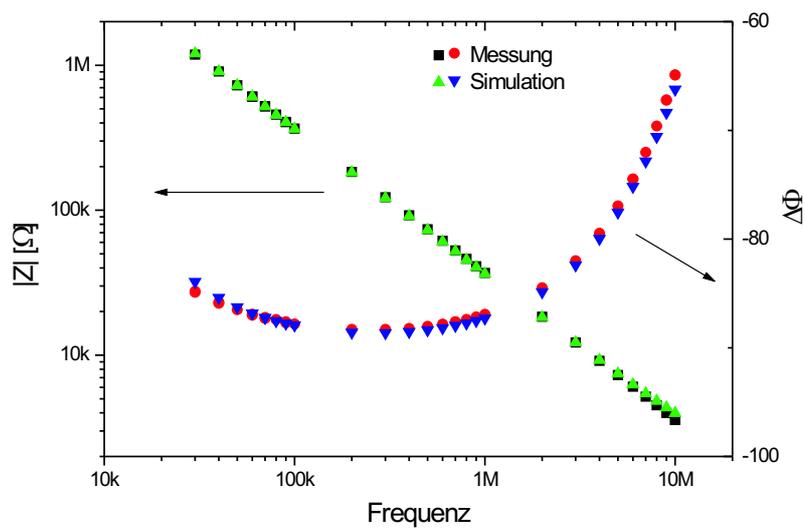
(b)

Abbildung 3.19: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von LaAlO_3 auf Silizium bei -1000 Millivolt Vorspannung (a) im Orts- und (b) Bodediagramm.

3 Experimentelle Resultate

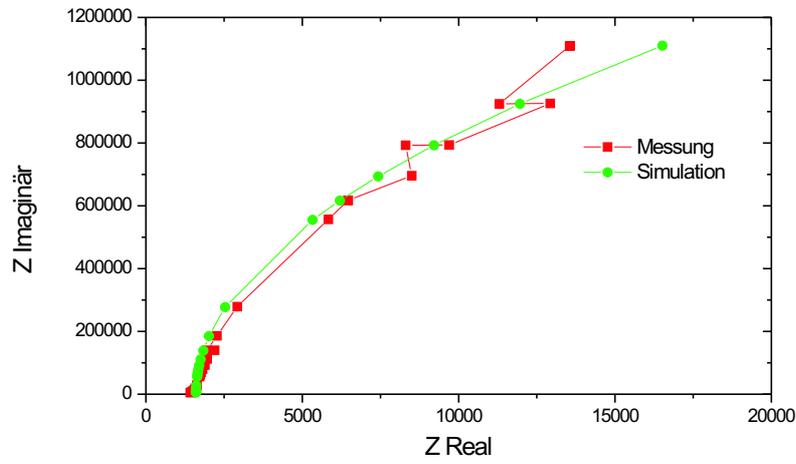


(a)

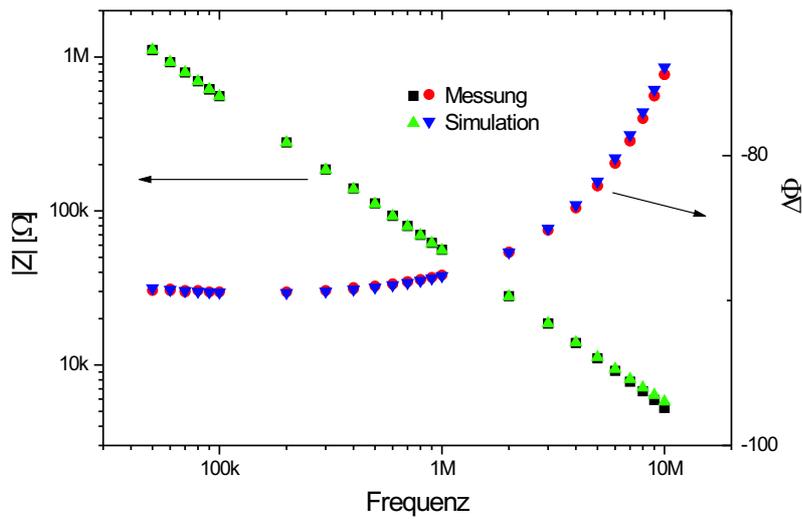


(b)

Abbildung 3.20: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von LaAlO_3 auf Silizium bei 0 Millivolt Vorspannung (a) im Orts- und (b) Bodediagramm.



(a)



(b)

Abbildung 3.21: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von LaAlO_3 auf Silizium bei 1000 Millivolt Vorspannung (a) im Orts- und (b) Bodediagramm.

Messungen an unter Argon hergestelltem LaAlO_3

Verwendet man bei der Herstellung von LaAlO_3 auf Silizium in der PLD an Stelle von Sauerstoff Argon als Prozessgas, unterdrückt man die Bildung von SiO_2 an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat (vgl. Kap. 3.2.2). Daraus ergeben sich atomare Bindungen zwischen Silizium und Metall bzw. Silizium-Sauerstoff-Metall. Bei einer SiO_2 -Schicht dagegen ist die häufigste Verbindung Silizium-Sauerstoff-Silizium[25][26]. Dadurch entstehen sogenannte „dangling bonds“ (nicht gesättigte Bindungsorbitale) und Verspannungen im Siliziumkristall, wodurch eine sehr hohe Zustandsdichte am Interface entsteht. Durch diese hohe Zustandsdichte wird die Fermienergie in der Nähe der Grenzfläche verbogen, was als „Fermi pinning“ bezeichnet wird. Ist die Zustandsdichte hoch genug, entsteht auch ohne angelegte Spannung eine Inversion. Die Grenzfläche verhält sich quasimetallisch und in Richtung Substrat entsteht eine isolierende Verarmungszone. Bei den hier vorgestellten Proben war die Fläche der Metallelektroden (0.2 mm^2) auf der Oberfläche der Schicht viel kleiner als die Fläche des Interfaces (100 mm^2). Da durch Inversion entlang der gesamten Grenzfläche Minoritätsladungsträger zur Verfügung stehen, müssen sie bei kleinen Spannungsänderungen nicht generiert oder rekombiniert werden, sondern fließen aus anderen Bereichen der Grenzfläche zu oder ab[27]. Der Widerstand in der Inversionsschicht wird durch die Biasspannung bestimmt, da der Strom zuerst durch die Inversionsschicht unter der Elektrode fließen muß, bevor er sich über die übrige Inversionsschicht ausbreiten kann.

Es entsteht ein System aus zwei RC-Gliedern. Eines zwischen der Metallelektrode auf der Oberfläche und der Inversionsschicht mit LaAlO_3 als Dielektrikum, ein zweites zwischen der Inversionsschicht und dem Substrat, wobei die Dicke dieses Kondensators von der Dicke der Verarmungszone bestimmt wird.

In Abb. 3.22 kann man die beiden RC-Glieder deutlich erkennen. Die Kreise markieren dabei den Kondensator zwischen Elektrode und Inversionsschicht. Die Kapazität bleibt über den gesamten positiven Bereich der Vorspannung konstant. Nähert sich die Spannung dem Wert, an dem die Inversion unter der Elektrode unterdrückt wird, so steigt der Widerstand innerhalb der Inversionsschicht parallel zum Interface exponentiell an,

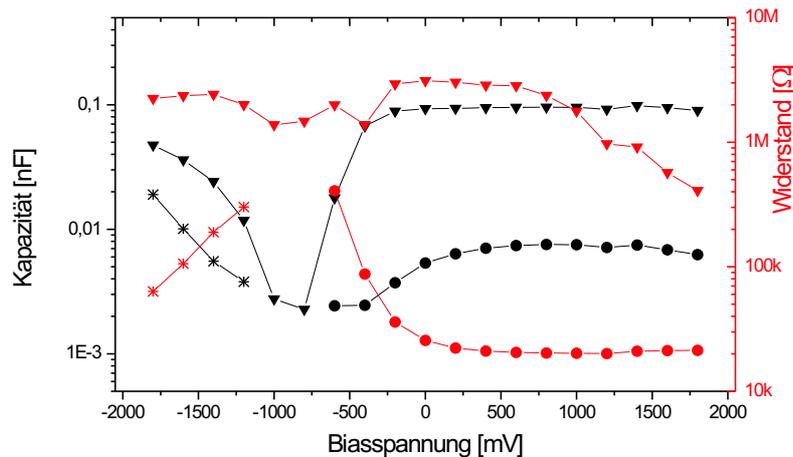


Abbildung 3.22: Auftragung der aus den Simulationen ermittelten Kapazitäten und Widerstände der MIS-Struktur einer LaAlO_3 -Schicht auf Silizium mit Cr/Au als Topelektrode gegen die Biasspannungen. Bei der Herstellung dieser Schicht wurde durch die Verwendung von Argon als Prozessgas die Bildung einer SiO_2 -Schicht am Interface vermieden. Die Dreiecke zeigen das Verhalten der Verarmungszone. Die Kreise beschreiben den Kondensator aus Inversionsschicht, LaAlO_3 und Topelektrode. Die Sterne geben das Verhalten der Probe in der Akkumulationsphase an.

da die Dicke der Inversionsschicht unter der Elektrode abnimmt. Bei -600 mV läßt sich in der dargestellten Probe keine Inversion unter der Elektrode mehr nachweisen.

Die Dreiecke in Abb. 3.22 entsprechen dem RC-Glied der Verarmungszone. Die dargestellten Kapazitäten und Widerstände sind eine Mittelung über die gesamte Fläche der Grenzschicht. In den Orts-Diagrammen der gemessenen Spektren erkennt man ein „Verschmieren“ der Halbkreise, da mit zunehmender Entfernung von der Elektrode der Widerstand in der Inversionsschicht zunimmt, was eine genaue Simulation unmöglich macht. Man müsste eine unendliche Anzahl von RC-Gliedern mit gleicher Kapazität aber zunehmendem Widerstand annehmen. Bei Spannungen >0 Volt nimmt der Gesamtwiderstand des RC-Gliedes ab, da nun unter der Elektrode durch die angelegte Spannung Minoritätsladungsträger generiert werden und somit die Ladungsträgerdichte

3 Experimentelle Resultate

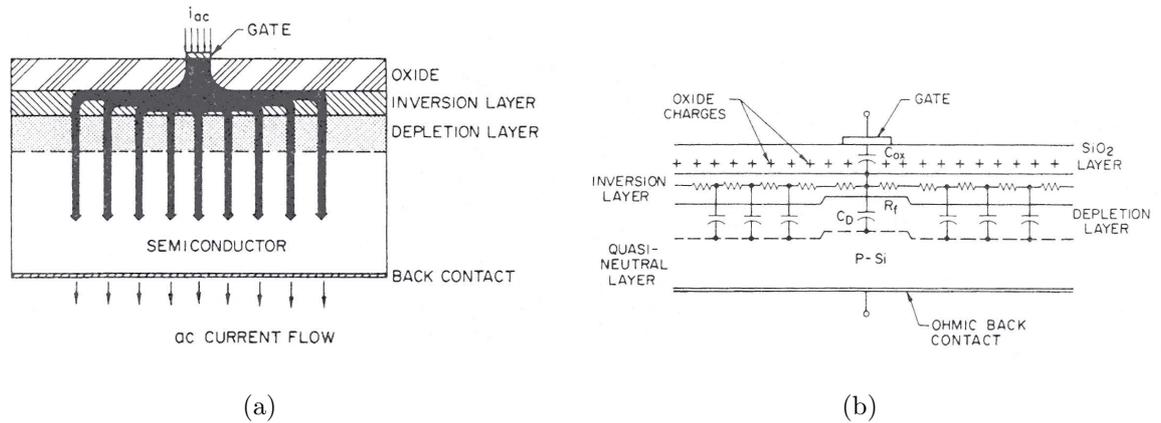


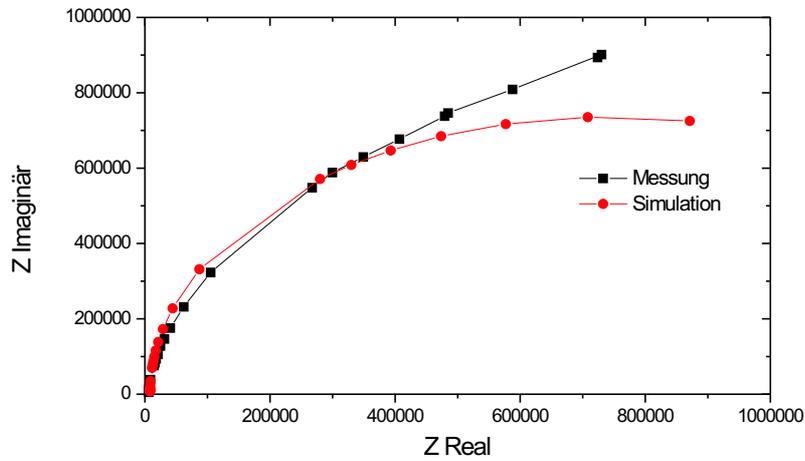
Abbildung 3.23: (a): Querschnitt durch einen MOS-Kondensator mit hoher Zustandsdichte an der Grenzfläche. Es hat sich eine Inversionsschicht über die gesamte Fläche des Interfaces gebildet. Die schwarzen Pfeile zeigen den Fluß von Wechselstrom ohne Vorspannung.[Copyright(1965) IEEE] (b): Ersatzschaltbild für den in (a) dargestellten Schichtaufbau. Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Strukturen wurde das SiO_2 durch $LaAlO_3$ ersetzt.

in der Inversionsschicht unter der Elektrode zunimmt. Da die Zeit bis zur Rekombination der Ladungsträger signifikant länger ist, als die RC-Zeit der Verarmungszone, können sich die Minoritätsladungsträger in dieser Zeit in der Inversionsschicht frei bewegen und senken damit den Gesamtwiderstand des RC-Gliedes aus Substrat, Verarmungszone und Inversionsschicht. Im negativen Bereich bleibt der Widerstand nahezu konstant.

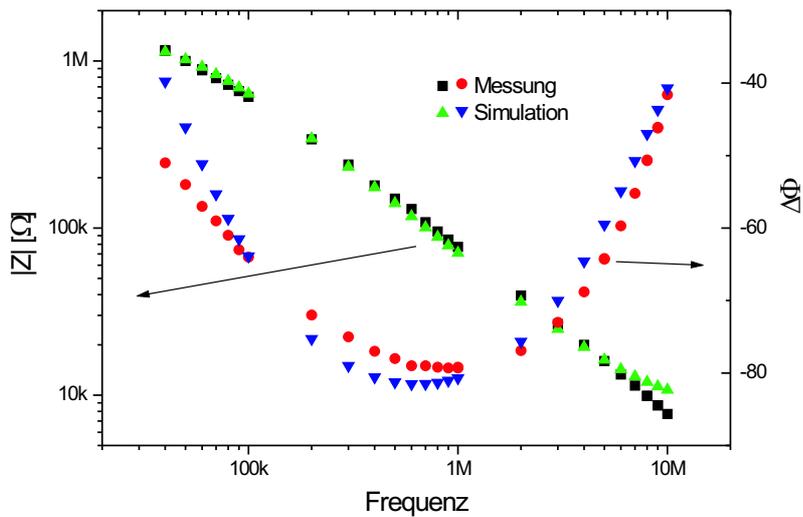
Bei der Spannung, bei der die Inversion zusammenbricht, nimmt die Kapazität des RC-Gliedes schlagartig ab, da nun nicht mehr die gesamte Fläche der Probe genutzt wird, sondern die Fläche der Metallelektrode als Fläche für den Kondensator angenommen werden muß.

Geht man weiter in Richtung negativer Spannungen, steigt die Kapazität wieder an, da man sich der Akkumulationsphase nähert. Dabei wechselwirken die Majoritätsladungsträger unter der Elektrode mit den Minoritätsladungsträgern in der Inversionsschicht am übrigen Interface.

Die Sterne bei Spannungen ≤ -1200 mV geben das Verhalten der Probe bei beginnender Akkumulation wieder. Die Kapazität steigt und der Widerstand fällt.



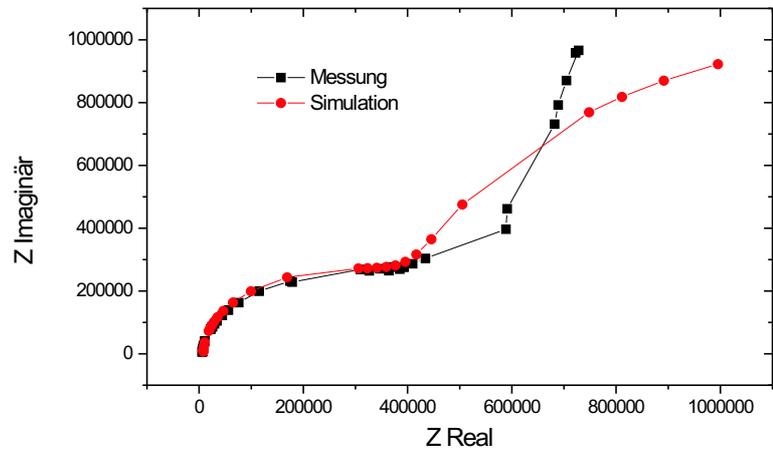
(a)



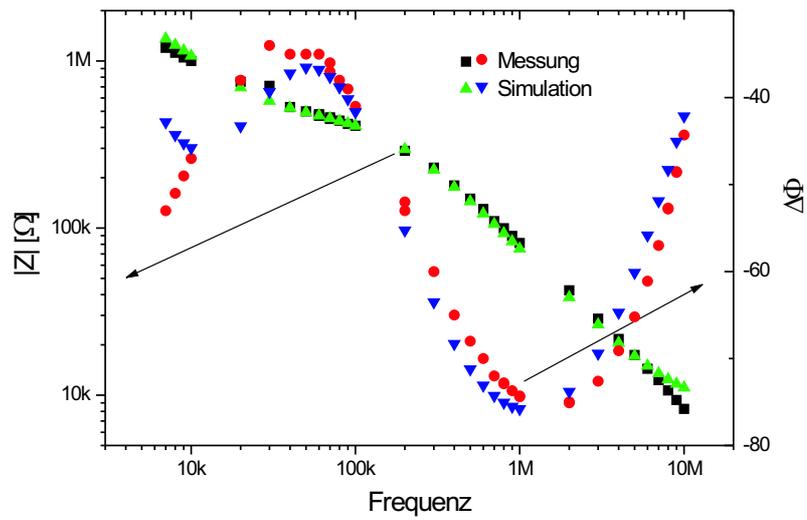
(b)

Abbildung 3.24: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von LaAlO_3 auf Silizium ohne SiO_2 bei -800 Millivolt Vorspannung (a) im Orts- und (b) Bodediagramm.

3 Experimentelle Resultate

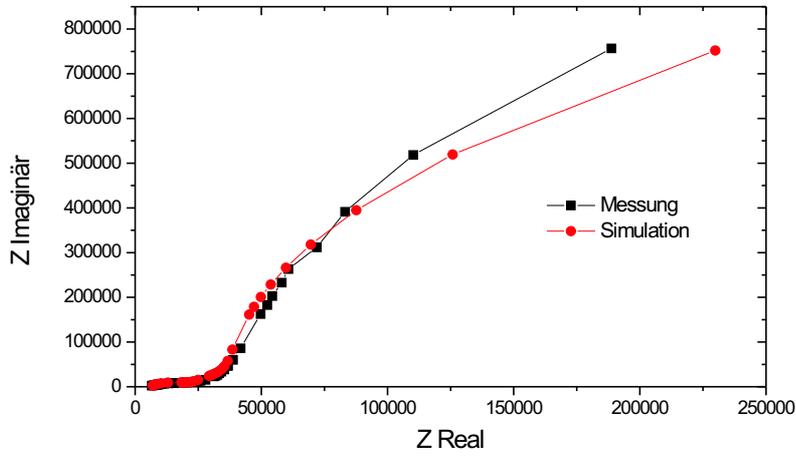


(a)

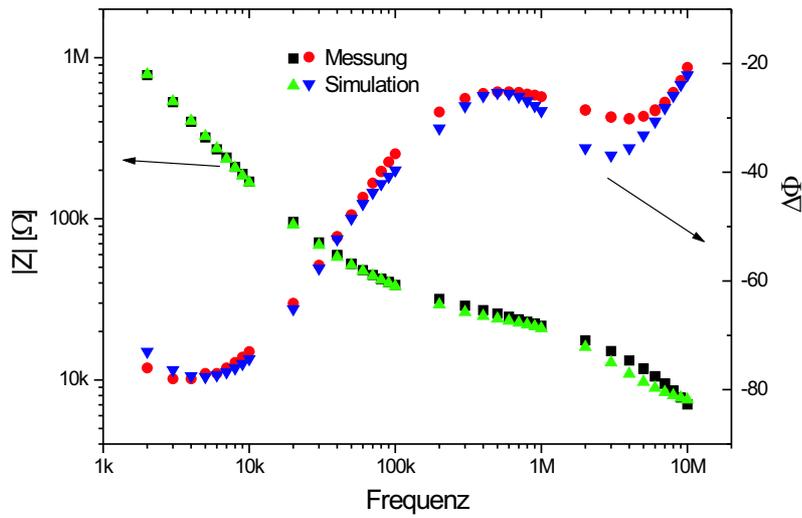


(b)

Abbildung 3.25: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von LaAlO_3 auf Silizium ohne SiO_2 bei -600 Millivolt Vorspannung (a) im Orts- und (b) Bodediagramm.



(a)



(b)

Abbildung 3.26: Messwerte und Simulation der Impedanzspektren von LaAlO_3 auf Silizium ohne SiO_2 bei 800 Millivolt Vorspannung (a) im Orts- und (b) Bodediagramm.

3.4 Poly-BTO auf MgO

Da BaTiO₃ einen hohen elektrooptischen Effekt aufweist, eignet es sich auch als Material zur Herstellung von elektrooptischen Bauelementen in Dünnschichttechnik [28] [29]. Um Bariumtitanat auch für integrierte elektrooptische Bauelemente auf Silizium nutzen zu können, sollte die Wachstumstemperatur möglichst niedrig sein, um die Temperaturbilanz bei der Chip-Herstellung nicht zu stören. Deshalb ist es notwendig, die strukturellen und elektrooptischen Eigenschaften von BaTiO₃ bei niedrigen Wachstumstemperaturen zu untersuchen.

Dazu wurde eine Probenreihe von BaTiO₃ auf MgO hergestellt, da dieses System schon sehr gut bekannt ist [13][29] und Magnesiumoxyd auch als ein mögliches Puffermaterial zwischen Silizium und BaTiO₃ dienen kann. Für optische Messungen bei einer Wellenlänge von 633 nm benötigt man eine Schichtdicke von ca. 1 μm , was bei der Herstellung der Proben berücksichtigt wurde. Die Temperatur wurde dabei von der idealen Wachstumstemperatur für einkristallines Bariumtitanat bei 780° C bis zu 250° C variiert.

3.4.1 Strukturelle Eigenschaften

Die Stöchiometrie der BaTiO₃-Schichten bleibt bei den verschiedenen Wachstumstemperaturen weitgehend unverändert, wie die RBS-Messungen in Abb. 3.27(a) zeigen. Betrachtet man dagegen die Channeling-Werte der Proben (Abb. 3.27(b)), so zeigt sich, daß χ_{min} bei abnehmender Temperatur stetig zunimmt, was auf eine größere Defektdichte in den Schichten hinweist. In den Schichten, die bei Temperaturen unter 650° C gewachsen worden sind, konnte kein Channeling mehr beobachtet werden.

Im Röntgendiffraktogramm (XRD) in Abb. 3.28(a) zeigt sich, daß die BaTiO₃-Schichten bei Wachstumstemperaturen über 600° C einkristallin sind. Es können nur Reflexe in (001)-Richtung und deren Vielfachen beobachtet werden. Bei den Rockingkurven zeigt sich dagegen mit abnehmender Wachstumstemperatur eine Verbreiterung von 0.37 auf 0.82, was auf eine schlechter werdende Kristallqualität hinweist. Die Gitterkonstante

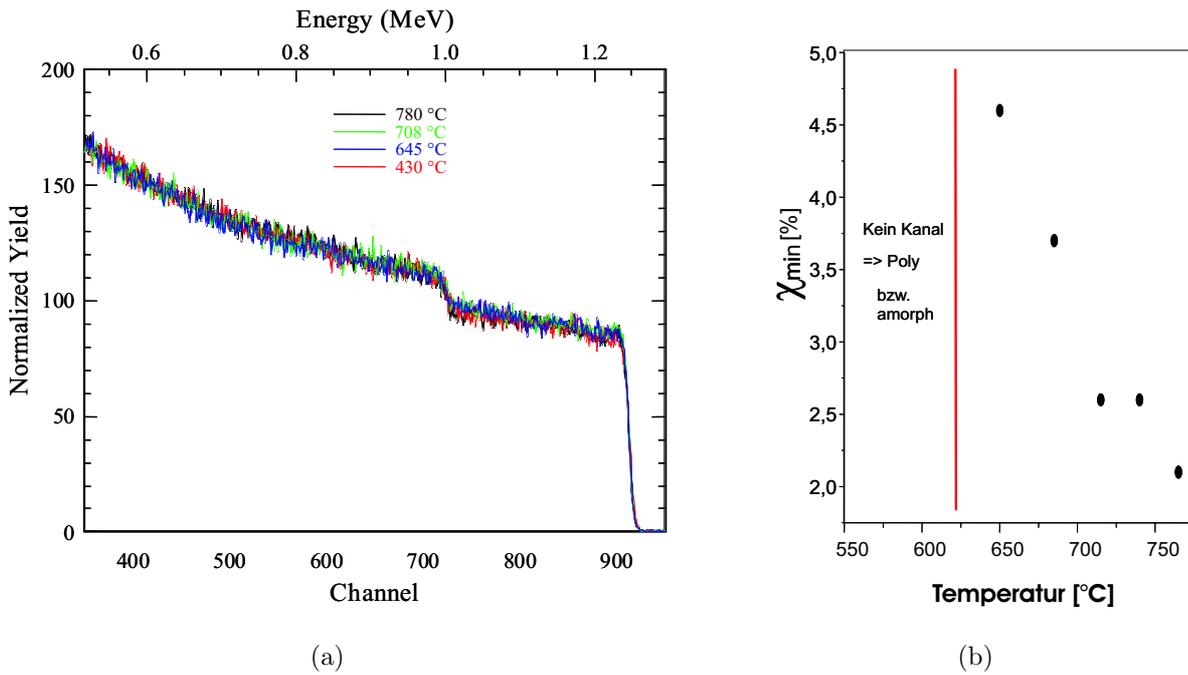


Abbildung 3.27: (a):RBS-Analyse von $1 \mu\text{m}$ BaTiO_3 auf MgO bei verschiedenen Wachstumstemperaturen, (b):Minimum-Yields χ_{\min} der Channeling-Spektren

steigt zu geringeren Temperaturen von 4.051 \AA auf 4.087 \AA (siehe Abb. 3.29).

Betrachtet man diese im XRD-Spektrum als einkristallin klassifizierten Schichten unter dem Rasterelektronenmikroskop (SEM), so beobachtet man bei Proben, die nahe der optimalen Wachstumstemperatur hergestellt wurden, eine einkristalline Schicht mit einer glatten Bruchkante, wie in Abb. 3.30(a) zu sehen. Bei Proben, die bei Temperaturen am unteren Ende der noch als einkristallin gemessenen Schichten hergestellt wurden, kann man deutlich ein kolumnares Wachstum erkennen (Abb. 3.30(b)), wobei die Säulen alle eine (001)-Richtung gegenüber dem Substrat einhalten.

Senkt man die Wachstumstemperatur unter 600°C ab, so erscheinen bei 570°C im XRD-Spektrum neben den (001)-, (002)- und (003)-Reflexen auch Reflexe von anderen Kristallrichtungen, wie z.B der (110)- und (220)-Reflex. Hier treten erste kleine Kristallite auf, die nicht mehr in (001)-Richtung orientiert sind. Im SEM in Abb. 3.31(a) läßt sich erkennen, daß weiterhin ein kolumnares Wachstum in (001)-Richtung stattfindet. Zwischen den Säulen beobachtet man nun aber auch kleine Kristallite, die nicht mehr

3 Experimentelle Resultate

perfekt zu den Säulen ausgerichtet sind.

Bei noch tieferen Temperaturen kann man in Abb. 3.28(b) erkennen, daß sich die Reflexe immer mehr verbreitern. Daraus läßt sich ableiten, daß das kolumnare Wachstum zurück geht und auch die Orientierung der Säulen divergiert immer mehr. Dafür bilden sich immer mehr fehlorientierte Kristallite, die nicht oder nur wenig zu den Reflexen in (001)-Richtung beitragen. In Abb. 3.31(b) kann man sehen, daß sich das kolumnare Wachstum hauptsächlich auf die Grenzfläche zwischen MgO und BaTiO₃ und auf die Oberfläche der Schicht beschränkt.

Bei Wachstumstemperaturen unter 300° C sind fast alle Reflexe bis auf den stark verbreiterten (001)-Reflex verschwunden, was auf eine amorphe Schicht mit eingestreuten Kristalliten hinweist.

3.4.2 Optische Eigenschaften

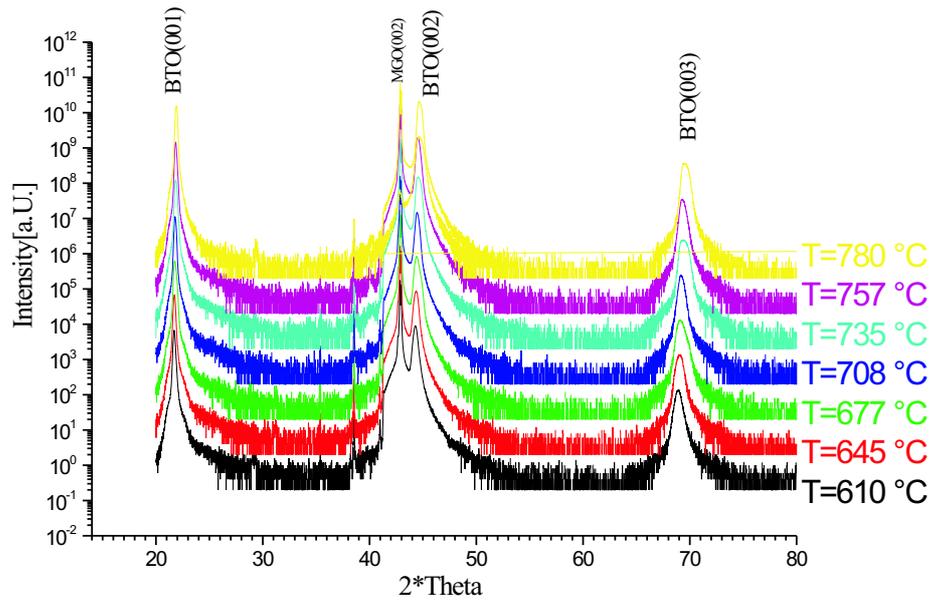
Um festzustellen, ob die hergestellten polykristallinen Schichten für optische Bauelemente geeignet sind, wurde mittels einer Prismenkopplungsmessung die Brechungsindizes für verschiedene Polarisierungen in den aus der BaTiO₃-Schicht und dem MgO Substrat gebildeten planaren Wellenleiter gemessen. Wie erwartet, zeigt sich bei Wachstumstemperaturen über 600° C ein hoher Brechungsindex, der gemäß der doppelbrechenden Eigenschaft von BaTiO₃ zwischen den Polarisierungen parallel und senkrecht zur Schicht variiert, wie in Abb. 3.32(a) ersichtlich. Dabei nimmt er zu tieferen Temperaturen stetig ab.

Die Schichten, die stark kolumnares Wachstum mit eingetreuten Kristalliten aufweisen, zeigen einen deutlich verminderten Brechungsindex, sind aber weiterhin doppelbrechend. Bei Schichten, die unter 520° C gewachsen wurden, weisen keine Doppelbrechung mehr auf.

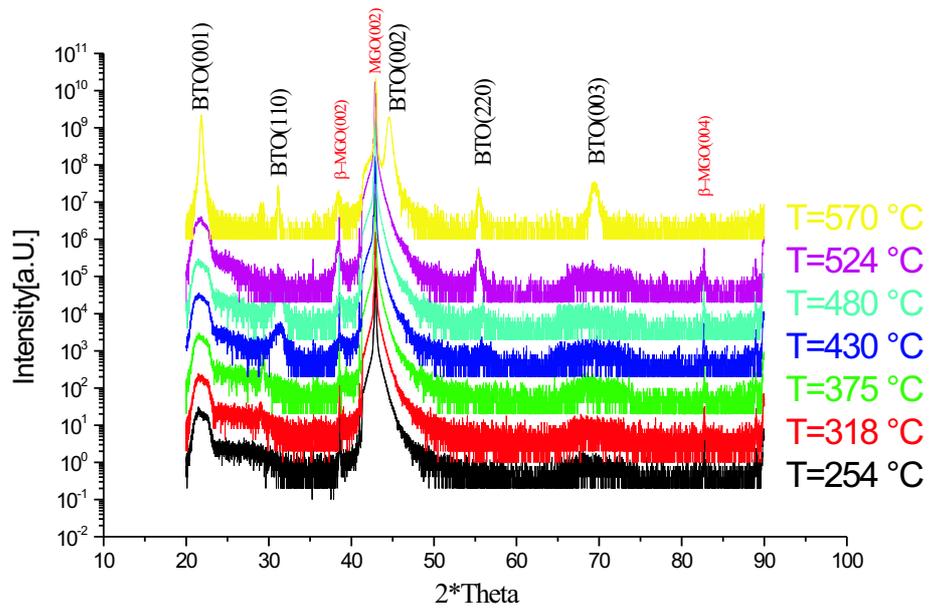
Die Dämpfung des Lichts in einem Wellenleiter kann man an Hand des aus dem Wellenleiter gestreuten Lichts abschätzen, unter der Annahme, daß die Streuung proportional zur geführten Intensität ist. In den vorliegenden Messungen in Abb. 3.32(b) zeigt sich, daß sich die Dämpfung bei abnehmender Wachstumstemperatur zuerst deutlich verbes-

sert, unter 500° C aber wieder sprunghaft ansteigt.

3 Experimentelle Resultate



(a)



(b)

Abbildung 3.28: Röntgendiffraktogramme der $BaTiO_3$ -Schichten (a): einkristalline Schichten bei Wachstumstemperaturen über $600^\circ C$, (b): unter $600^\circ C$ polykristalline und amorphe Schichten.

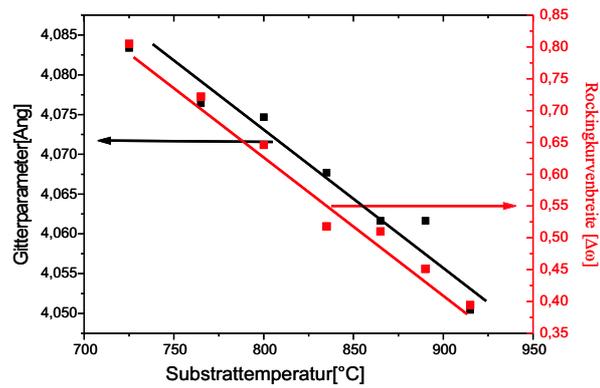
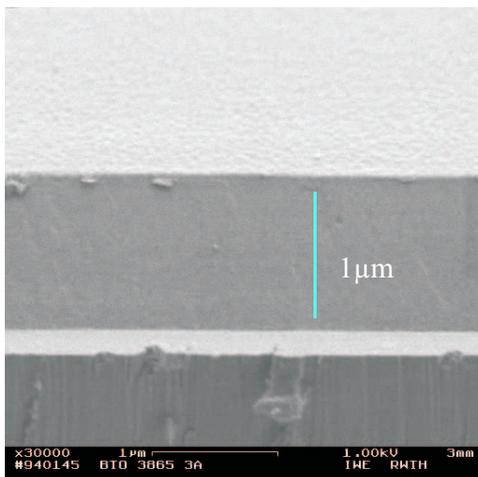
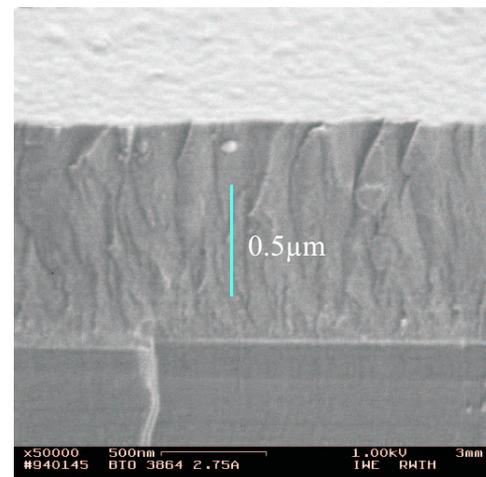


Abbildung 3.29: Verbreiterung der Rockingkurven und Anwachsen der Gitterkonstanten mit abnehmender Temperatur.



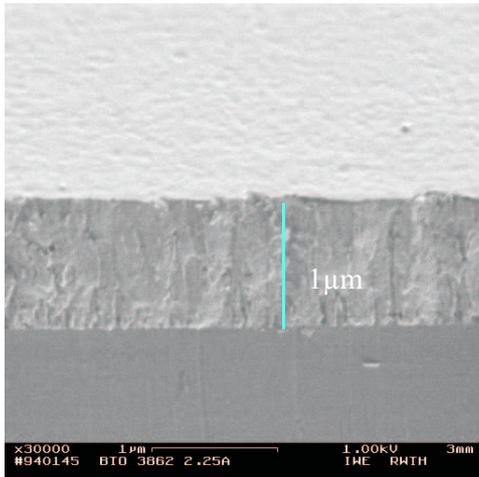
(a)



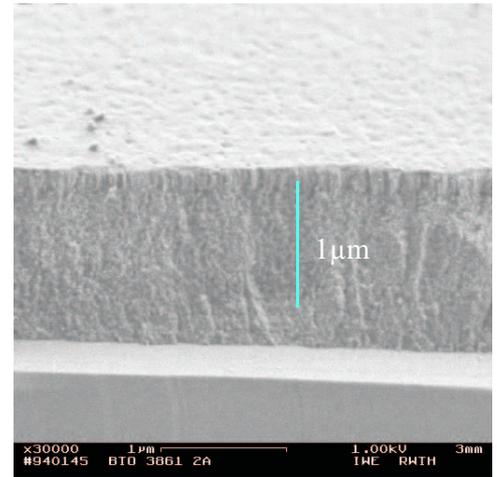
(b)

Abbildung 3.30: SEM-Aufnahmen von $BaTiO_3$ auf MgO bei Temperaturen über $600^\circ C$: (a) zeigt eine bei $645^\circ C$ gewachsene einkristalline Schicht mit glatter Bruchkante, in (b) zeigt sich in der bei $610^\circ C$ gewachsenen Schicht bereits kolumnares Wachstum.

3 Experimentelle Resultate

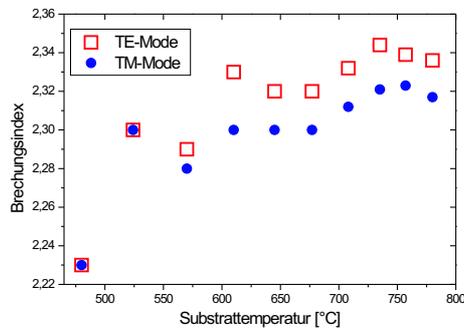


(a)

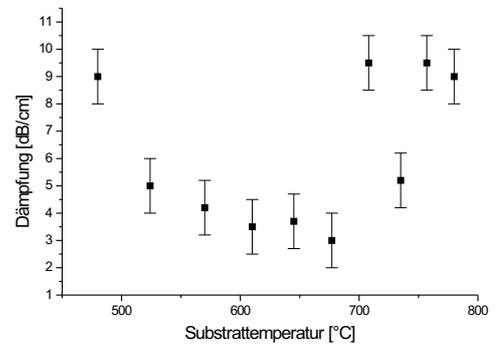


(b)

Abbildung 3.31: SEM-Aufnahmen von $BaTiO_3$ auf MgO bei Temperaturen unter $600^\circ C$: in (a) beobachtet man bei einer bei $524^\circ C$ gewachsenen Schicht kolumnares Wachstum mit eingestreuten kleinen Kristalliten, (b) zeigt eine polykristalline Schicht, die bei $478^\circ C$ gewachsen wurde.



(a)



(b)

Abbildung 3.32: (a): Veränderung der Brechungsindizes der TE- und TM-Moden in planaren Wellenleitern aus $BaTiO_3$ auf MgO , hergestellt bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen. (b): Dämpfung des geführten Lichtes in den Wellenleitern.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die elektrischen Eigenschaften von dünnen BaTiO₃-, BaSrTiO₃- und LaAlO₃-Schichten (~ 30 nm) auf Silizium untersucht, die mittels gepulster Laserdeposition hergestellt wurden. Für die Messung wurden auf die Oberfläche der Schichten runde Elektroden aus Chrom und Gold mit verschiedenen Durchmessern aufgebracht.

Um neben den so gewonnenen Kondensatoren in MIS-Struktur auch Kondensatoren in der einfacheren MIM-Konfiguration zu gewinnen, wurden parallel zu den Schichten auf Silizium mit den gleichen Wachstumsparametern auch Schichten auf einer CoSi₂-Silizium-Multilag-Struktur abgeschieden.

Bei den strukturellen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß bei Wachstumstemperaturen $\geq 650^\circ\text{C}$, bei denen BaTiO₃ und BaSrTiO₃ epitaktisch auf MgO und SrTiO₃ aufwachsen, Silizium aus dem Substrat in die Schichten eindiffundiert und mit dem während des Wachstumsprozesses vorhandenen Sauerstoff zu SiO_x oxidiert. Es entsteht ein amorphes Gemisch aus BaTiO₃ bzw. BaSrTiO₃ und SiO_x über die gesamte Schichtdicke. Verringert man die Wachstumstemperaturen, diffundiert Silizium nur noch in die ersten Nanometer der Schicht ein, zur Oberfläche hin läßt sich reines BaTiO₃ bzw. BaSrTiO₃ nachweisen. Wächst man die Schichten bei Temperaturen $\leq 300^\circ\text{C}$ auf, unterbleibt die Diffusion von Silizium. Die Stöchiometrie der Schichten entspricht der Zusammensetzung des Targets. Als Diffusionsbarriere bietet sich LaAlO₃ an, da auch bei Wachstumstemperaturen von 800°C kein Silizium in der Schicht nachgewiesen wurde.

Da die Schichten in einer Sauerstoffatmosphäre mit einem Druck von 0.2 Pa gewachsen wurden, weisen sowohl die Proben auf Silizium als auch auf CoSi₂ eine 5-10 nm dicke SiO₂-Schicht zwischen dem Perovskit und dem Substrat auf. Dies ließ sich mittels RBS

Zusammenfassung

und TEM nachweisen. Die auf dieser SiO₂-Zwischenschicht gewachsenen Schichten weisen beim RBS/Channeling keinen Kanal auf und zeigen in der Elektronenbeugung breit verschmierte Ringe. Damit läßt sich erkennen, daß die Schichten vollständig amorph sind.

Um die Bildung von SiO₂ zu verringern oder ganz zu verhindern, wurden bei der Herstellung von LaAlO₃-Schichten verschiedene Methoden erprobt. Es zeigte sich, daß die „Shiraki-Oxid“-Methode, die z.B. in der Molekularstrahlepitaxie Anwendung findet, in den für diese Arbeit verwendeten PLD-Anlagen nicht geeignet ist, da der Basisdruck sowohl in der on-axis- als auch der off-axis-Kammer zu hoch ist. Ein modifizierter Shiraki-Prozess, bei dem eine starke Wasserstoff-Passivierung auf der gereinigten Substratoberfläche erreicht wird, führte zu einer signifikanten Verringerung der SiO₂-Dicke. Für die vollständige Vermeidung von SiO₂ wurde in der off-axis-Kammer Sauerstoff als Prozessgas durch Argon ersetzt. Durch Analysen mit RBS unter streifendem Einfall und hoch aufgelöstem TEM konnte gezeigt werden, daß sich kein SiO₂ zwischen LaAlO₃ und Silizium befindet. Die Stöchiometrie der LaAlO₃-Schichten entspricht der Zusammensetzung des Targets. Das Ausbleiben des erwarteten Sauerstoffdefizits in der Schicht kann durch einen hohen Streuquerschnitt von Sauerstoff an Argon erklärt werden. Auch die unter Argon hergestellten Schichten sind amorph.

Für das Wachstum von kristallinem BaTiO₃ auf Silizium mittels PLD benötigt man eine dünne kristalline Anfangsschicht, z.B. aus SrTiO₃, die durch MBE hergestellt werden kann. Es konnte gezeigt werden, daß auf dieser Schicht BaTiO₃ bei Temperaturen $\leq 450^\circ \text{C}$ in der on-axis-Geometrie kristallin aufwächst. Die Schichten haben eine hohe Defektdichte, da die Wachstumstemperaturen nicht ideal sind. Bei höheren Wachstumstemperaturen wird die Kristallinität jedoch durch die Eindiffusion von Silizium zerstört. Mit einem Impedanz-Analyzer wurden Frequenz-Impedanz-Spektren der Schichtsysteme bei verschiedenen Vorspannungen gemessen. Dabei zeigten die Proben, die auf einem CoSi₂-Silizium-Substrat hergestellt wurden, ein typisches MIM-Verhalten. Als ϵ_r konnte für BaTiO₃ ein Wert von 38 und für BaSrTiO₃ ein Wert von 26 ermittelt werden.

Bei der Untersuchung der Schichten auf reinem p-Silizium wurde bei Anlegen einer ne-

gativen Spannung an die Topelektrode ein einzelnes RC-Glied beobachtet, während bei positiven Spannungen drei RC-Glieder unterschieden werden konnten. Unter der Voraussetzung, daß es sich bei der Struktur um eine MIS-Geometrie handelt, konnte das RC-Glied bei negativen Vorspannungen dem Verhalten eines Kondensators in der Akkumulationsphase zugeordnet werden. Der aus diesem Bereich gewonnene Wert für ε_r stimmt mit dem Wert der Schichten in der MIM-Geometrie überein. Zwei der drei RC-Glieder bei der positiven Vorspannung lassen sich dem Hoch- und Niederfrequenzverhalten eines MIS-Kondensators in der Inversionsphase zuordnen. Das dritte RC-Glied läßt sich durch an Störstellen gebundene Ladungen am Interface erklären. Diese Ladungen sind auch für die Verschiebung des Übergangs von der Akkumulations- in die Depletion-Phase zu negativen Spannungen verantwortlich.

Hier zeigt sich der Vorteil der Frequenz-Impedanzspektroskopie, bei der das Hoch- und Niederfrequenzverhalten in einer Messung bestimmt werden kann. Dabei können die einzelnen Komponenten separat dargestellt und quantifiziert werden. Des weiteren konnten zusätzliche Einflüsse auf das kapazitive Verhalten als ein eigenständiges RC-Glied dargestellt werden.

Die Untersuchungen von LaAlO_3 auf Silizium ergaben, daß der Übergang von der Akkumulations- in die Depletion-Phase sehr weit in Richtung negativer Vorspannungen verschoben ist. Die Akkumulations-Phase liegt außerhalb des messbaren Bereichs. Die Zustandsdichte am Interface ist also sehr hoch. Ein verlässlicher Wert für ε_r von den LaAlO_3 -Schichten läßt sich daher nicht angeben.

Bei Messungen an LaAlO_3 -Schichten, die zur Vermeidung von SiO_2 unter Argonfluß hergestellt wurden, konnte ohne Vorspannung eine Inversionsschicht beobachtet werden, die sich über den gesamten Bereich des Interfaces erstreckt. Diese Inversionsschicht entsteht, da bei direktem Kontakt von LaAlO_3 mit dem Siliziumsubstrat ohne SiO_2 -Pufferschicht die Zustandsdichte am Interface so hoch ist, daß durch Fermi-Pinning Inversion entstehen kann.

BaTiO_3 konnte in letzter Zeit erfolgreich zur Herstellung eines elektrooptischen Modulators eingesetzt werden. Um auch für die Anwendung in integrierten optischen Bau-

Zusammenfassung

elementen auf Silizium verwendbar zu sein, muß die Wachstumstemperatur möglichst niedrig sein, um die Temperaturbilanz der herzustellenden Chips nicht zu stören. In hier durchgeführten Versuchen zur Abscheidung von BaTiO_3 auf MgO bei niedrigen Temperaturen zeigte sich, daß die Defektdichte im Kristall schon bei geringfügig niedrigeren Temperaturen als der idealen Wachstumstemperatur von 780°C extrem ansteigt. Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie und Röntgendiffraktometrie ergaben, daß die Schichten bei Temperature unter 600°C nicht mehr einkristallin waren, sondern daß ein kolumnares Wachstum einer polykristallinen Schicht vorliegt. Sinkt die Wachstumstemperatur weiter, erhält man bei 300°C amorphe Schichten. Polykristalline Schichten, die zwischen 550°C und 600°C gewachsen wurden, weisen weiterhin Doppelbrechung auf, was für den Einsatz als elektrooptisches Material nötig ist. Die Dämpfung des geführten Lichts liegt in diesem Bereich bei ca. 4 dB/cm. Einige dieser Schichten wurden für die Realisierung von Mach-Zehnder-Modulatoren erfolgreich eingesetzt [30][31].

Literaturverzeichnis

- [1] B. JAFFE, W.R. COOK JR. UND H. JAFFE: *Piezoelectric ceramics*, Band 3. Academic Press, London and New York, 1971.
- [2] KURIHARA, KAZUAKI, TAKESHI SHIOGA und JOHN D. BANIECKI: *Electrical properties of low-inductance barium strontium titanate thin film decoupling capacitors*. Journal of the European Ceramic Society, 24:1873, 2004.
- [3] WANG, JING, HUI WAN und QIUHUA LIN: *Properties of a nanocrystalline barium titanate on silicon humidity sensor*. Measurement Science and Technology, 14(2):172–175, 2003.
- [4] DROFENIK, M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76:123, 1993.
- [5] Y.P. WANG, L. ZHOU, X.B. LU und Z.G. LIU. *Applied Surface Science*, 205:176, 2003.
- [6] PIERRET, ROBERT F.: *FIELD EFFECT DEVICES*, Band IV der Reihe *MODULAR SERIES ON SOLID STATE DEVICES*. Addison-Wesley, 2rd Auflage, 1990.
- [7] PIERRET, ROBERT F.: *SEMICONDUCTOR FUNDAMENTALS*, Band I der Reihe *MODULAR SERIES ON SOLID STATE DEVICES*. Addison-Wesley, 2rd Auflage, 1988.
- [8] HAART, L.G.J. DE: *Impedanzspektroskopische Untersuchungen, von elektrokeramischen Materialien*, Seite B1. 26. IFF-Ferienkurs. Forschungszentrum Jülich, 1995.

- [9] CHSEY, DOUGLAS B. und GRAHAM K. HUBLER: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
- [10] CHEUNG, J. und J. HOROWITZ. *MRS Bulletin*, 17(2):30, 1992.
- [11] BECKERS, L.: *Herstellung und Charakterisierung epitaktische ferroelektrischer Schichten für optische Anwendungen*. Doktorarbeit, Universität zu Köln, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 1998.
- [12] SRIVASTAVA ANURANJAN, CRACIUN VALENTIN, HOWARD JOSHUA M. SINGH RAJIV K.: *Enhanced electrical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films grown by ultraviolet-assisted pulsed-laser deposition*. Applied Physics Letters, 75:3002, 1999.
- [13] SIEGERT, M.: *Wachstumsuntersuchungen an Bariumtitanat-Dünnschichten, hergestellt mit gepulster Laserdeposition*. Doktorarbeit, Universität zu Köln, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 2001.
- [14] TESMER, JOSEPH R. und MICHAEL NASTASI (Herausgeber): *Handbook of modern ion beam material analysis*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1978.
- [15] I. RUGE, H. RYSSEL UND: *Ionenimplantation*. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1995.
- [16] REIMER, LUDWIG: *Transmission Elektron Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 3rd Auflage, 1993.
- [17] RÜHLE, M.: *Hochauflösende Elektronenmikroskopie in der Festkörperforschung*. Dünne Schichten und Schichtsysteme. Forschungszentrum Jülich, 1986.
- [18] GOODHEW, P.J. und F.J. HUMPHREYS: *Elektronenmikroskopie - Grundlagen und Anwendungen*. McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, London, 2nd Auflage, 1991.

- [19] CRACIUN V., CRACIUN D., BASSIM N.D. HOWARD J.M. SINGH R.K: *Ultraviolet-assisted pulsed laser deposition of barium strontium titanate on Si: characterization of the interfacial layer*, Band 718, Seite 257.
- [20] HARRIS H., CHOI K., MEHTA N. CHANDOLU A. BISWAS N. KIPSHIDZE G. NIKISHIN S. GANGOPADHYAY S. TEMKIN H. *Applied Physics Letters*, 81:1065, 2002.
- [21] KAWASAKI T., KANAZAWA S., OHKUBO T. MIZERACZYK J. NOMOTO Y. *Thin Solid Films*, 386:177, 2001.
- [22] SU-JAE LEE, KWANG-YONG KANG, SEOK-KIL HAN. *Applied Physics Letters*, 75:1784, 1999.
- [23] LEE, MING-KWEI, HSIN-CHIH LIAO, KUAN-WEN TUNG, CHUNG-MIN SHIH und TSUNG-HSIANG SHIH: *Liquid-phase-deposited barium titanate thin films on silicon*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(1):614, 2002.
- [24] MUELLER A.H., SUVOROVA N.A., IRENE E.A. AUCIELLO O. SCHULTZ J.A.: *Real-time observations of interface formation for barium strontium titanate films on silicon*. *Applied Physics Letters*, 80:3796, 2002.
- [25] AL., HOBBS C. ET. *IEEE Transactions on electron devices*, 5:971, 2004.
- [26] TERSOFF, J. *Physical Review Letters*, 52:465, 1984.
- [27] NICOLLIAN, E.H. und J.R. BREWS: *Metal Oxide Semiconductor Physics and Technology*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1982.
- [28] PETRARU A., SIEGERT, M. SCHMID M. SCHUBERT J. BUCHAL C. *MRS*, 688:279, 2001.
- [29] PETRARU A., SCHMID M., SCHUBERT J. BUCHAL C. *Applied Physics Letters*, 81:1375, 2002.

Literaturverzeichnis

- [30] PETRARU A., SCHUBERT J., SCHMID M. TRITHAVEESAK O. BUCHAL CH. *Optics Letters*, 28:2527, 2003.
- [31] PETRARU A., SCHUBERT J., SCHMID M. TRITHAVEESAK O. BUCHAL CH. *MRS*, 748, 2002.

Danksagung

Abschließend möchte ich all jenen einen herzlichen Dank aussprechen, ohne deren Hilfe und Engagement die erfolgreiche Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Besonders möchte ich mich bedanken bei:

Herrn Prof. Dr. Ch. Buchal für die Vergabe und wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Seine unermüdliche Unterstützung und sein Langmut machte den erfolgreichen Abschluß dieser Arbeit erst möglich.

Herrn Prof. Dr. L. Bohatý und dem Graduiertenkolleg „Azentrische Kristalle“ für die Förderung dieser Arbeit und die fruchtbaren Diskussionen im Kolleg.

Herrn Prof. Dr. S. Mantl für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Schichten und Grenzflächen durchzuführen.

Herrn Dr. Jürgen Schubert für die Einladung nach Jülich und die fruchtbare Zusammenarbeit im PLD-Labor.

Herrn Dr. Markus Siegert für die hilfreichen Diskussionen über die PLD-Anlagen und Computerprobleme.

Herrn Dr. Joachim Knoch für die fruchtbaren Diskussionen über LaAlO_3 und MIS-Strukturen.

Herrn Willi Zander für eine Unterstützung bei allen technischen Problemen an der PLD.

Herrn Dr. Adrian Petraru für die gute Zusammenarbeit im Optiklabor und seine Freundschaft.

Danksagung

Herrn Opas Trithaveesak für seine Hilfe an der XRD.

Herrn Tassilo Heeg für seine Zusammenarbeit im PLD-Labor und seine Unterstützung bei programmiertechnischen Problemen.

Frau Brigitte Modolo und Frau Susanne Bippus für ihre freundliche Unterstützung bei allen Formalitäten und organisatorischen Fragen.

Herrn Prof. Dr. K. Urban und Frau Steffi Lenk für ihre Unterstützung bei der Elektronenmikroskopie

Herrn Andre Dahmen für seine Hilfe bei allen Computerproblemen und seine Freundschaft. Ohne deine Einladung zum Chor hätte ich mich nicht so schnell in Jülich wohlfühlt.

Herrn Heinrich Schwalbach, Herrn Wilfried Michelsen und Frau Katja Panitz für ihre Unterstützung und Verständnis bei den unzähligen RBS-Messungen am Tandetron und ihrer Hilfe bei vielen kleineren und größeren technischen Problemen.

Den übrigen Mitarbeitern des Instituts für die freundliche Aufnahme eines Bayern im Rheinland, die interessanten Diskussionen und die große Hilfsbereitschaft bei allen möglichen Fragen und Problemen.

Den Mitgliedern des Propsteichores Jülich und dem Kammerchor Currende unter der Leitung von Kantor Ernst Matthias Simons, die mir das Leben in Jülich sehr angenehm machten und mich bei vielen Problemen des täglichen Lebens unterstützten. Eure Hilfe und wohlmeinende Motivation hat viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Und nicht zuletzt meinen Eltern für ihre Hilfe und Unterstützung sowohl ideell als auch materiell in allen Lebenslagen.

Lebenslauf

Martin Schmid

Geboren am 10.02.1971 in Regensburg

Familienstand ledig

Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

1977 - 1981 Grundschule Lappersdorf

1981 - 1990 Werner-von Siemens-Gymnasium Regensburg

06/1990 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

08/1990 - 07/1991 Wehrdienst als Fernmelder in der 1./FeldArtillerieBatalion 41

Studium

09/1991 - 08/1999 Diplom Physik an der Universität Regensburg

09/1992 Elektronik-Praktikum an der Universität Regensburg:

- Verständnis und Realisierung von elektronischen Schaltungen der Analog- und Digitaltechnik
- Architektur und Assembler-Programmierung eines M68000 Micro-computersystems

09/1993 Diplom-Vorprüfung

05/1995 - 08/1997 Zusammenarbeit mit Dr. Johannes Schneider am Projekt „Search-space smoothing for combinatorial optimisation problems“

05/1998 - 08/1999 Diplomarbeit an der Universität Augsburg im Auftrag der Universität Regensburg Thema: „Hochdosis-Kohlenstoffimplantation in Silizium bei variiertes Targettemperatur“

07/1999 Diplom

Promotion

seit 06/2000 Promotion am Forschungszentrum Jülich im Auftrag der Graduiertenkollegs „Azentrische Kristalle“ der Universität zu Köln

Berufliche Tätigkeit

09/1999 - 05/2000 Angestellt am Lehrstuhl Experimentalphysik IV an der Universität Augsburg zum Wiederaufbau eines Spreading Resistance-Messplatzes

Erklärung

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

Teilpublikationen

PETRARU A., SIEGERT, M. SCHMID M. SCHUBERT J. BUCHAL C. *MRS*, 688:279, 2001.

PETRARU A., SCHMID M., SCHUBERT J. BUCHAL C. *Applied Physics Letters*, 81:1375, 2002.

PETRARU A., SCHUBERT J., SCHMID M. TRITHAVEESAK O. BUCHAL CH. *Optics Letters*, 28:2527, 2003.

PETRARU A., SCHUBERT J., SCHMID M. TRITHAVEESAK O. BUCHAL CH. *MRS*, 748, 2002.