



# Charakterisierung von $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ als Gate-Isolator

Bachelorarbeit

von

Alina Feldkamp

Betreuer:

Julian Koch

Gutachter:

Prof. Dr. Herbert Pfnür

INSTITUT FÜR FESTKÖRPERPHYSIK - ABTEILUNG ATMOS  
LEIBNIZ UNIVERSITÄT HANNOVER

HANNOVER, 31. OKTOBER 2018



Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht und diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt habe.

Hannover, 31. Oktober 2018

Alina Feldkamp

Betreuer: Julian Koch  
Gutachter: Prof. Dr. Herbert Pfnür



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>9</b>
2.1	High-K Materialien . . . . .	9
2.2	MOS-Diode . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Messinstrumente</b>	<b>13</b>
3.1	Röntgen-Photoelektron-Spektroskopie (XPS) . . . . .	13
3.2	SPA-LEED . . . . .	14
3.3	Vakuumkammer . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>19</b>
4.1	Bestimmung der Aufdampftrate mithilfe einer Schwingquarzwaage . . . . .	19
4.2	Probenpräparation . . . . .	20
4.2.1	Probenpräparation außerhalb des Vakuums . . . . .	20
4.2.2	Probenpräparation innerhalb des Vakuums . . . . .	20
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>21</b>
5.1	Si(100)-Wafer überprüfen mittels XPS . . . . .	21
5.2	Versuche zum Ausheilen der BaO-Schicht . . . . .	22
5.2.1	Ausheilen bei dicken Schichten . . . . .	22
5.2.2	Ausheilen bei dünnen Schichten . . . . .	22
5.3	Abhängigkeit vom O <sub>2</sub> -Druck . . . . .	27
5.4	Abhängigkeit von der Schichtdicke . . . . .	29
5.5	Abschlussuntersuchung . . . . .	37
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>43</b>



# 1 Einleitung

Im Jahre 1965 stellte Gordon Moore, ein Mitbegründer der Firma Intel, eine Prognose auf, nach der sich die Fläche pro Transistor alle zwei Jahre halbiert. Diese Prognose wurde der Grundsatz der Elektronikindustrie und ist heute unter dem Namen „Moorsches Gesetz“ bekannt [9]. Viele Jahre war man in der Lage diese Prognose zu erfüllen, aber in den letzten Jahren stagnierte der Fortschritt, da die Reduktion der Transistorgröße an physikalische Grenzen stieß. Durch die immer kleiner werdenden Bauteile wird die Dicke des Gate-Dielektrikums so weit reduziert, dass die Tunnelströme so groß werden, dass eine ordnungsgemäße Funktion nicht mehr gewährleistet werden kann.

Tunnel-Leckströme nehmen mit steigender Schichtdicke exponentiell ab, deshalb wird ein neues Material gesucht, das bei größerer Schichtdicke die gleiche Kapazität wie das bisher verwendete Siliziumdioxid aufweist. Daraus folgt, dass ein Material mit einer höheren Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  benötigt wird. Aktuell wird in der Industrie  $\text{HfO}_2$  verwendet, was allerdings einige negative Eigenschaften besitzt. Es bildet an der Grenzfläche  $\text{SiO}_2$ , was zwar für eine defektarme Grenzfläche sorgt, aber die kapazitiv äquivalente Dicke erhöht. Weitere Oxide, die untersucht wurden, neigten dazu Silizide zu bilden und/oder waren hygroskopisch. Die meisten untersuchten Silikate bildeten ebenfalls  $\text{SiO}_2$  an der Grenzschicht oder zerfielen aufgrund einer Mischungslücke in ihre Oxide. [14]

Shariful Islam hat in seiner Doktorarbeit BaO untersucht und stieß in dem Zuge auf  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  als möglichen Kandidaten. Ihm gelang das Wachstum einer epitaktischen Schicht  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  auf Si(100) durch Wachstum einer BaO Schicht und anschließendes Heizen, wodurch Silizium aus dem Substrat diffundiert [10].

$\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  bietet diverse Vorteile, wie beispielsweise eine geringe Konzentration von aufladbaren Fallenniveaus, die in Kapitel 2.1 genauer beleuchtet werden. Allerdings tritt bei  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  eine hohe Grenzflächenzustandsdichte auf, die durch Wachstum per Co-Deposition verringert werden soll, da dabei die Rauigkeit reduziert wird und die Kontrolle der Grenzfläche möglich ist. Um das korrekte Si/Ba-Verhältnis für die Co-Deposition zu bestimmen, hat sich die chemische Verschiebung des O1s-Peaks im XPS als hilfreich herausgestellt. Jedoch zeigte sich beim BaO-Wachstum ein zusätzlicher O1s Peak an der  $\text{SiO}_2$ -Position. Der Film war so dick, dass die Si-Peaks vom Substrat nicht mehr zu sehen waren. Es war auch kein Si 2s-Peaks an der  $\text{SiO}_2$ -Position vorhanden, sodass es sich bei dem zusätzlichen O1s Peaks nicht um Si-O-Si handeln kann. Stattdessen handelt es sich um Ba-Peroxid, welches von den in Frage kommenden Ba-Verbindungen als einziges an der selben Stelle sitzt wie  $\text{SiO}_2$  [15].

Die Versuche in dieser Arbeit dienen dazu herauszufinden, ob das Ba-Peroxid nur auf der Oberfläche sitzt oder ob es sich auch im Volumen gebildet hat. Zudem gilt es zu untersuchen, ob es Wachstumsbedingungen gibt, unter denen der Peak nicht auftritt.

In den folgenden 5 Kapiteln wird dem nachgegangen. In Kapitel 2 wird sich mit den Eigenschaften von High-K Materialien auseinandergesetzt. Die verwendeten Messinstrumente wie XPS und SPA-LEED und der Aufbau der Vakuumkammer werden in Kapitel 3 beschrieben. Die experimentelle Durchführung, wie das Messen der Aufdampfraten via Schwingquarzwaage und das Reinigen der Proben wird in Kapitel 4 aufgeführt. In Kapitel 5 werden die Messergebnisse präsentiert und diskutiert und in Kapitel 6 wird alles nochmal zusammengefasst.



## 2 Theorie

### 2.1 High-K Materialien

Die Isolatorschichten der CMOS-Transistoren werden immer dünner, wodurch die Leckströme so groß werden, dass man einen riesigen Energieverlust in Form von Wärme und Strömen hat. Wodurch neue Materialien, die verschiedene Bedingungen erfüllen müssen, erforderlich werden.

Die Gate-Kapazität lässt sich in Anlehnung an die Kapazität eines Plattenkondensators darstellen:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A / d = \epsilon_0 K A / t \quad (2.1)$$

Die beim Plattenkondensator verwendete Permittivitätszahl  $\epsilon_0$  wird durch die relative Dielektrizitätskonstante  $K$  des Gate-Isolators ersetzt und die Fläche der Platten werden zur Fläche des Gates. Die Dicke des Gate-Isolators ist  $t$ . Da der Tunnelstrom exponentiell mit zunehmender Gate-Dicke abnimmt, muss das Material, bei gleichbleibender Kapazität, physikalisch dicker sein. Dazu vergleicht man die Dicke des High-K Materials mit der äquivalenten  $\text{SiO}_2$  Schichtdicke.

$$t_{ox} = EOT = (3,9/K)t_{high-k} \quad (2.2)$$

Die Schlussfolgerung aus dieser Formel wäre, um möglichst dünne Schichten zu erhalten, ein Material mit einem sehr hohen  $K$  zu wählen. Da die relative Dielektrizitätskonstante aber an die Bandlücke gekoppelt ist, kann man keinen beliebigen hohen Wert wählen. Damit das High-K Material auch ein Isolator ist, müssen die Bandoffsets beider Bänder (Leitungs- und Valenzband) über 1 eV groß sein, um die Ladungsträgerdiffusion zu minimieren. Da in der Praxis der Leitungsbandoffset kleiner ist als der des Valenzbandes, kommen nur Materialien mit einer Bandlücke von mindestens 5 eV infrage. Die Kopplung von Bandlücke und Dielektrizitätskonstante limitiert die in Frage kommenden Materialien (siehe Abbildung 2.1). Deshalb kommen nur Materialien infrage, deren Wert für  $K$  mindestens größer 12 ist oder besser zwischen 25 und 35 liegt.

Die Voruntersuchungen zu  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  haben ergeben, dass dieses Material eine Bandlücke von  $5,7 \pm 0,2$  eV (Abbildung 2.2) und eine relative Dielektrizitätskonstante von  $22,8 \pm 0,2$  hat [10].

Des Weiteren muss ein geeignetes High-K Material thermodynamisch stabil im Kontakt mit Silizium sein, denn es sollten sich keine schädlichen Zwischenschichten bilden. Eine geringe Grenzflächenrauigkeit und Defektdichte ist vonnöten um Zuverlässigkeit und Stabilität des Bauteils zu gewährleisten. Außerdem ist für die Funktion eine niedrige Dichte an Grenzflächenzuständen, festen Ladungen und Volumenhaftstellen erforderlich. Bei der Herstellung von CMOS-Transistoren ist es notwendig, dass das High-K Material für 5s auf  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt werden kann und es kinetisch stabil bleibt. Dies ist zwar möglich mithilfe des Gate Last Prozesses zu umgehen, hat aber einen höheren Produktionsaufwand zur Folge. [14]

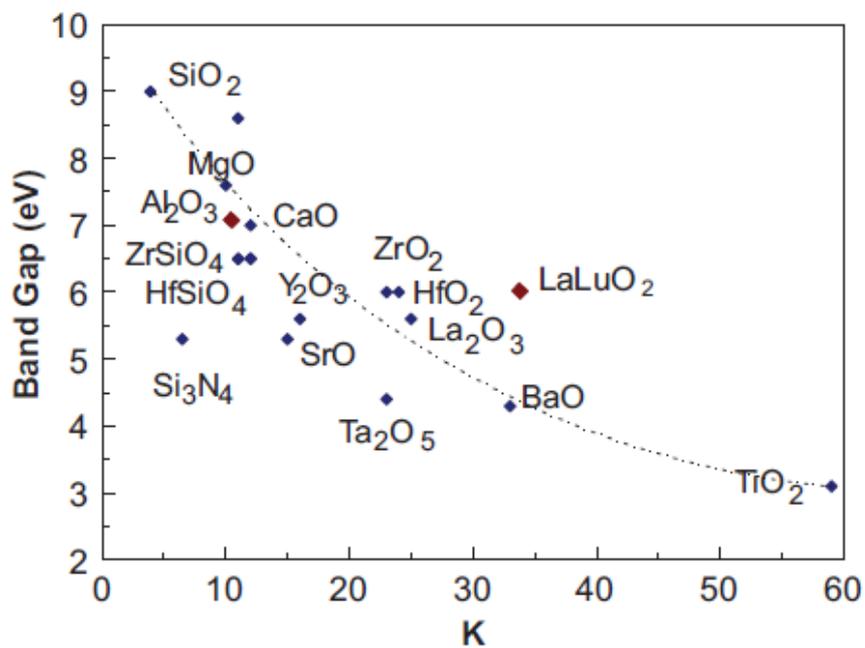
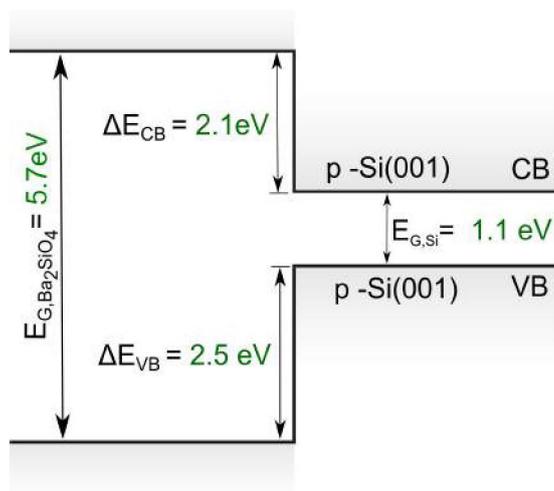


Abbildung 2.1: relative Dielektrizitätskonstante K vs Bandlücke [14]

Abbildung 2.2: Bandoffsets von  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  und Silizium [10]

## 2.2 MOS-Diode

Die MOS-Diode findet in der Elektronik in vielen Bauteilen Anwendung, wie z.B. Dioden, Transistoren und integrierten Schaltungen. MOS steht für Metall (M), Oxid (O) und Halbleiter (S, engl. Semiconductor), was auch gleich den Aufbau einer solchen Diode darstellt. Sie besteht aus einem Metallgate, einer isolierenden (Oxid-)Schicht und einer Halbleiterschicht, die an der Rückseite mit einem ohmschen Kontakt kontaktiert ist (Abbildung 2.3).

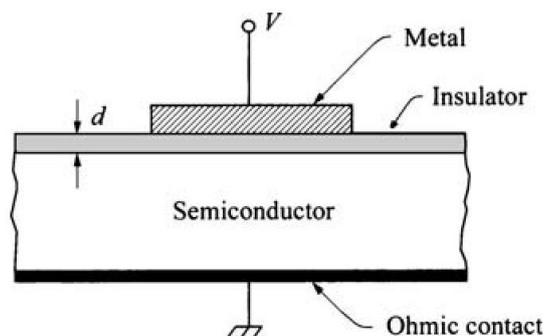


Abbildung 2.3: Aufbau einer MOS-Diode [17]

Je nach angelegter Spannung kann sich die Diode in vier verschiedenen Zuständen befinden: Dem Flachbandfall, der Akkumulation, der Verarmung und der Inversion. Wenn keinerlei Spannung von außen anliegt, dann sind die Energiebänder nicht verbogen, also flach, dies bezeichnet man als Flachbandfall. Bei der Akkumulation einer nMOS-Diode liegt am Gate eine negative Spannung an, während der Rückseitenkontakt auf Masse liegt. Die Bänder des Halbleiters verbiegen sich nach unten und das Energieniveau des Leitungsbandes  $E_C$  nähert sich dem Fermi-niveau  $E_F$  an. Dadurch sammeln sich Minoritätsladungen (Elektronen) im Leitungsband des Halbleiters an. Wenn man eine kleine positive Spannung anlegt, werden die Bänder nach oben gebogen und der Elektronenüberschuss wird aufgebraucht. Dieser Zustand wird Verarmung genannt. Erhöht man diese positive Spannung, tritt der Fall der Inversion ein. Dabei verbiegen sich die Bänder so stark, dass die Mitte der Bandlücke im intrinsischen Fall  $E_i$  das Fermi-niveau  $E_F$  kreuzt. An diesem Punkt dominieren die Majoritätsladungen (Löcher) im Valenzband des Halbleiters (Abbildung 2.4).[4][17]

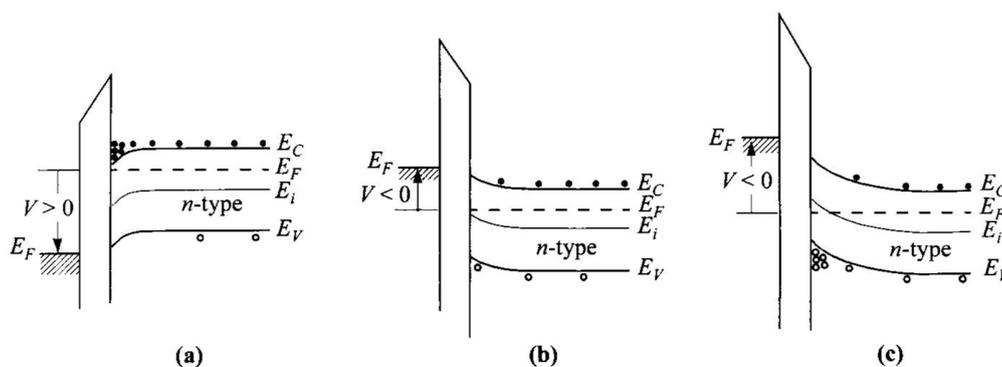


Abbildung 2.4: Energiebänderdiagramme der MOS-Diode (a) in Akkumulation (b) in Verarmung (c) in Inversion [17]



## 3 Messinstrumente

### 3.1 Röntgen-Photoelektron-Spektroskopie (XPS)

In dem für diese Arbeit verwendeten UHV-System ist zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen eine XPS-Anlage installiert, welche aus einer Röntgenröhre und einem Halbkugelanalysator besteht. Als Röntgenquelle wird Aluminium ( $K_\alpha = 1253.6 \text{ eV}$ ) oder Magnesium ( $K_\alpha = 1486.6 \text{ eV}$ ) verwendet, da diese beiden Materialien ein annähernd monochromatisches Licht liefern, wenig Bremsstrahlung und eine schmale Emissionslinie haben und zusätzlich gute Wärmeleiter sind. Der letzte Punkt ist für das Vakuum besonders relevant, da ansonsten Ausgasungsprobleme auftreten würden.

Die Röntgenkanone ist auf die Probe gerichtet und beschießt diese mit Photonen der Energie  $\hbar\omega$ , was der  $K_\alpha$ -Linie entspricht. Ein Photon wird von einem kernnahen Elektron mit der Bindungsenergie  $E_B$  absorbiert und kann somit den Atomverbund überwinden. Um den Festkörper zu verlassen muss zusätzlich noch die Austrittsarbeit  $\phi$  überwunden werden. Das Elektron besitzt dann eine kinetische Energie von

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \phi. \quad (3.1)$$

Die herausgelösten Elektronen werden in einem Halbkugelanalysator über ein elektrisches Feld energiesepariert und die Elektronen werden mithilfe eines Channeltrons detektiert. Das Signal des Channeltrons wird von einem Vorverstärker in ein TTL-Signal umgewandelt, sodass der PC die Counts mit einer Messkarte zählen kann. Die chemische Zusammensetzung ist dann an der charakteristischen Bindungsenergie

$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \phi \quad (3.2)$$

der detektierten Elektronen zu erkennen.

Da das Spektrometer zur Messung der kinetischen Energie ebenfalls eine Austrittsarbeit  $\phi_{sp}$  aufweist, unterscheidet sich die experimentell gemessene kinetische Energie  $E'_{kin}$  von  $E_{kin}$  (Abbildung 3.1). Der Zusammenhang aus kinetischer Energie und Austrittsarbeit wird über die unterschiedlichen Energieniveaus aus der Probe und dem Spektrometer dargestellt:

$$E_{kin} + \phi = E'_{kin} + \phi_{sp}. \quad (3.3)$$

Dadurch ändert sich die Energieerhaltungsformel zu:

$$\hbar\omega = E_B + E'_{kin} + \phi_{sp}. \quad (3.4)$$

Zur Aufnahme von XPS-Spektren muss eine Kalibrierung durchgeführt werden, bei der die Energieskala so verschoben wird, sodass diese Austrittsarbeit verschwindet.

Wird ein gebundenes Elektron herausgelöst, ändern sich die Gleichgewichtszustände der Elektronen und Atome. Da der Vorgang ein Loch im angeregten Atom zurücklässt, ist dieses positiv geladen und Gitterelektronen werden zur Abschirmung angezogen. Wird das Loch des angeregten Atoms wieder gefüllt, so relaxiert es zurück in den Grundzustand. Diese beiden Prozesse bezeichnet man als extra-atomaren Relaxationsprozess  $E_{r,ext}$  und intra-atomaren Relaxationsprozess  $E_{r,int}$ . Sie tragen zur kinetischen Energie des Elektrons bei und verringern die gemessene Bindungsenergie des Elektrons

$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \phi + E_{r,ext} + E_{r,int}. \quad (3.5)$$

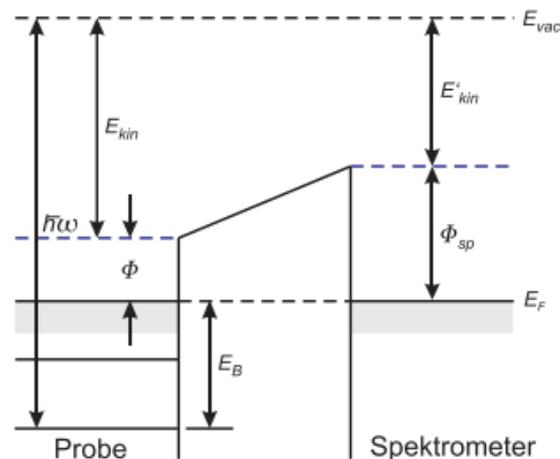


Abbildung 3.1: Energieniveaus der Probe und des Spektrometers [12]

Diese beiden Energien sind entscheidend zur Detektion der chemischen Bindungen im Festkörper, da es von der chemischen Umgebung abhängt, welche Energie für die Relaxationsprozesse nötig sind.

Befindet sich ein Atom in einer chemischen Bindung, so werden die Bindungselektronen vom Bindungspartner mit der höheren Elektronegativität angezogen. In der Umgebung dieses Kerns steigt dadurch die effektive negative Ladung, wodurch die Bindungsenergie der kernnahen Elektronen sinkt. Für den Bindungspartner, dessen Elektronegativität geringer ist, ist es genau umgekehrt und die Bindungsenergie der kernnahen Elektronen steigt. Die daraus resultierende Änderung der Bindungsenergie wird als chemische Verschiebung bezeichnet und erlaubt Rückschlüsse auf den Bindungszustand der zugehörigen Atomsorte. [12][6][20]

Mithilfe von Referenzdatenbanken wie z.B. der "NIST X-ray Photoelektron Spectroscopy Database"[13] oder dem "Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy"[11] lassen sich die Atome und deren Bindungssituation anhand der Bindungsenergien feststellen.

### 3.2 SPA-LEED

Um die Strukturen und die Morphologie von zweidimensionalen Oberflächen zu analysieren wird ein Spot Profile Analysing LEED (SPA-LEED), welches auf dem Prinzip beruht, dass bei der Interferenz von Wellen Beugungsbilder entstehen, verwendet. Ebenfalls lassen sich mit dieser Technologie Atomabstände bestimmen und wichtige Informationen gewinnen, durch Analyse der Intensität der Punkte, sowie deren Profil und Position.

Das SPA-LEED besteht wie in Abbildung 3.2 zu sehen aus vier Hauptbestandteilen: einer Elektronenkanone, einer Eingangslinse nahe der Probe, einer elektrostatischen oder magnetischen Ablenkeneinheit und einer kleinen Blende vor dem Channeltrondetektor.

Damit der von der Elektronenkanone ausgesendete Strahl auf der Probe möglichst stark gebündelt ist, trifft er auf die Eingangslinse vor der Probe auf. Die auftreffenden Elektronen werden an den periodischen Oberflächenstrukturen des Kristalls gebeugt. Auf dem Rückweg treffen die gebeugten Elektronen auf einen Bremsfeldanalysator, der als Diskriminator fungiert und die inelastisch gestreuten Elektronen herausfiltert. Die gebeugten Elektronen, die nicht herausgefiltert werden, folgen fast dem gleichen Weg zurück, den die einfallenden Elektronen nehmen und werden vom Detektor, der nahe der Elektronenkanone platziert ist, erfasst. Zur Messung der Elektronen muss der Detektor eine Zählrate von mehr als  $10^6$  counts/s aufweisen, was dazu führt, dass ein Channeltron Anwendung

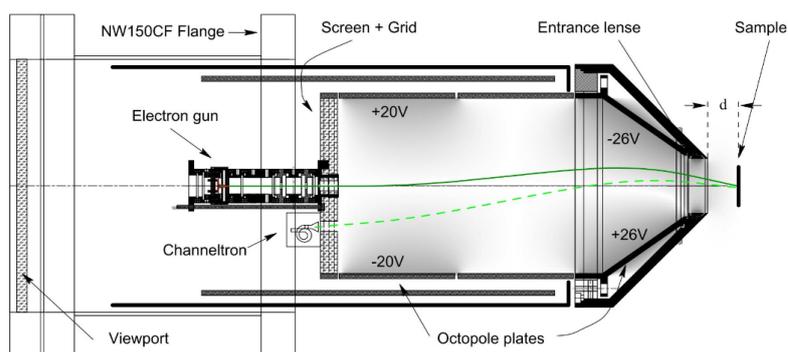


Abbildung 3.2: Aufbau eines SPA-LEEDs[8]

findet.

Zwei Octopolplatten erzeugen ein elektrisches Feld und verändern so den Auftreffwinkel des Elektronenstrahls auf die Probe. Dadurch wird es ermöglicht einen Bereich im reziproken Raum abzutasten. Um zu verhindern, dass sich die Position des Elektronenstrahls auf der Probe verändert, ist ein zweites Octopolplattenpaar angebracht, das ein entgegengesetztes Feld anbringt und so die Position stabil bleibt. [8]

### 3.3 Vakuumkammer

Das Aufdampfen der  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  - Schicht, sowie die spektroskopischen Analysen, finden in einer Ultrahochvakuumkammer statt (Abbildung 3.3). Die Proben werden durch eine Vorschleuse ( $p = 1 \cdot 10^{-6}$  torr) in die Schleuse ( $p = 1 \cdot 10^{-10}$  torr) eingebracht. In der Schleuse befindet sich eine Möglichkeit zur Lagerung von mehreren Proben, um die Anzahl der Schleusenvorgänge zu reduzieren.

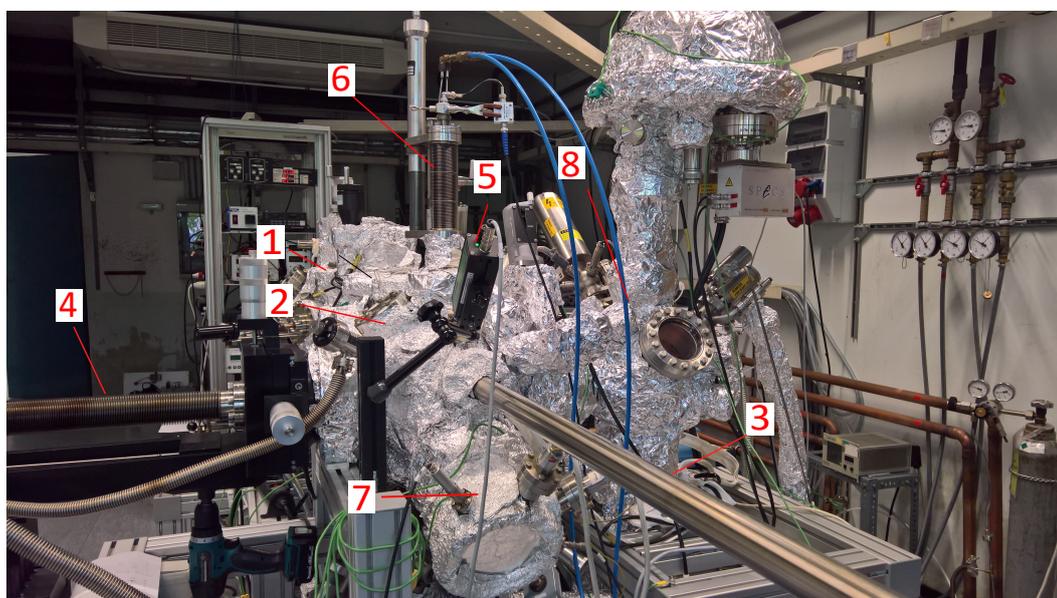


Abbildung 3.3: Die Vakuumkammer:(1) Schleuse; (2) Präparationskammer; (3) Transferstab; (4) Manipulator; (5) Pyrometer; (6) Schwingquarzwage; (7) SPA-LEED; (8) Analysekommer mit XPS

Von dort werden die Proben mithilfe eines Transferstabes in die Präparationskammer ( $p = 1 \cdot 10^{-10}$  torr)

gebracht und auf den Manipulator gesetzt. Der Manipulator bietet zwei verschiedene Möglichkeiten die Proben zu heizen: Die Direktstromheizung und die Elektronenstrahlheizung. Bei der Direktstromheizung wird die Probe im Probenhalter auf der einen Seite über eine Kontaktklemme kontaktiert. Der zweite Kontakt bildet der Kupferblock auf dem der Probenhalter samt Probe liegt. Geheizt wird nun, indem ein Strom durch die Probe fließt. Bei der Elektronenstrahlheizung wird ein Strom durch das Filament unter der Probe geleitet, während die Probe auf Hochspannung liegt. Die Hochspannung erzeugt ein elektrisches Feld, wodurch die emittierten Elektronen aus dem Filament auf die Probe beschleunigt werden und diese dadurch erhitzt wird. Die Temperatur beim heizen wird über ein Pyrometer gemessen.

An der Präparationskammer sind außerdem ein SPA-LEED und zwei Verdampfer (Si- und Ba-Verdampfer) angebracht. Bei diesen handelt es sich um Elektronenstrahlverdampfern, wobei der Ba-Verdampfer einen Tiegel und der Si-Verdampfer einen Stab als Materialquelle besitzt. Der Aufbau der Verdampfer sieht folgendermaßen aus (Abbildung 3.4): Ein Wolframdraht wird kreisförmig in einigem Abstand um den Tiegel gelegt und an zwei Kontakten befestigt. An den Draht wird ein Filamentstrom von  $\approx 2A$  angelegt, wodurch Elektronen emittiert werden. Damit die Elektronen auf den Tiegel beschleunigt werden, ist dieser an eine Spannung von ca. 450 V angeschlossen, wodurch ein elektrisches Feld entsteht. Die auf den Tiegel treffenden Elektronen heizen das sich darin befindende Material auf, wodurch es verdampft und auf die Probenoberfläche trifft.

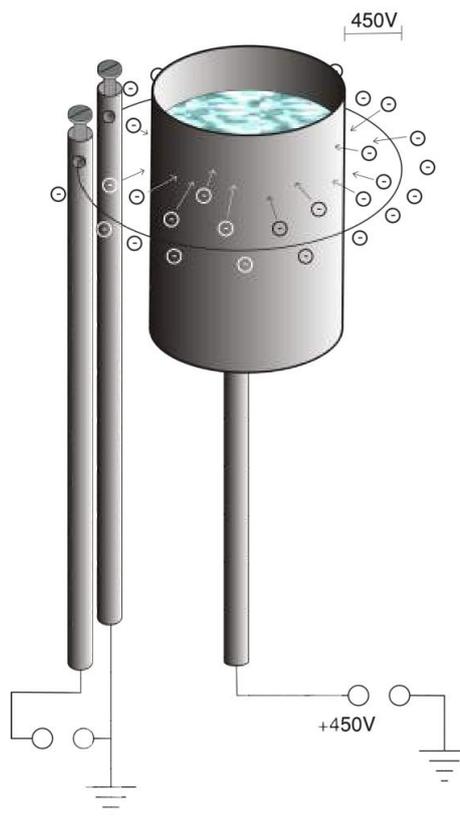


Abbildung 3.4: Prinzip eines Elektronenstrahlverdampfers [10]

Zur Bestimmung der Aufdampfrate ist eine Schwingquarzwage angebracht, auf diese wird in Kapitel 4.1 näher eingegangen.

Über den Manipulator gelangen die Proben in den letzten Teil der Vakuumkammer, der Analysekammer ( $p = 5 \cdot 10^{-11}$  torr). An dieser Kammer ist ein XPS, zur Analyse chemischer Zusammenset-

zungen der Oberfläche, installiert.

Wenn der Druck in der Kammer zu hoch ist, dann kann das ein Hinweis auf ein mögliches Leck sein. Zur Detektion eines solchen Lecks kommt ein Massenspektrometer zum Einsatz. Mit dessen Hilfe lassen sich in der Kammer befindliche Gase detektieren und mit Helium lässt sich das Leck orten.



## 4 Experimentelle Durchführung

### 4.1 Bestimmung der Aufdampfrate mithilfe einer Schwingquarzwaage

Zur Bestimmung der Barium-Aufdampfrate wird eine Schwingquarzwaage verwendet. Der Quarzkristall der Waage wird in Schwingung versetzt. Die Eigenfrequenz hängt von den Dimensionen des Kristalls ab. Die Eigenfrequenz des in dieser Arbeit verwendeten Kristalls liegt bei 6 MHz. Das auf den Kristall aufgedampfte Barium beeinflusst die Eigenfrequenz des Kristalls, die sich proportional zur aufgebrauchten Masse ändert. [19]

Aus dieser Frequenzänderung lässt sich eine Gleichung für eine Monolage formulieren [16]:

$$\delta f_{ML} = C_f \cdot m/A \quad (4.1)$$

$C_f$  ist hierbei die Schichtwägemempfindlichkeit und eine Quarzkonstante. Bei unserem Quarz beträgt diese  $C_f = 2,266 \cdot 10^8 \text{ Hz/g} \cdot \text{cm}^2$ ;  $m$  ist die Masse der Atome pro Fläche einer Monolage. Die Atomanzahl pro Monolage bestimmt sich durch:

$$N_{ML} = n \cdot A \quad (4.2)$$

Hierbei ist  $n$  die Anzahl der Atome. Führt man beide Gleichungen (4.1 und 4.2) zusammen, entsteht folgender Ausdruck:

$$\delta f_{ML} = C_f m n / N_{ML} \quad (4.3)$$

Die Einheitszelle von  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  besteht, wie in Abbildung (4.1) zu erkennen, aus acht Barium-Atomen. Damit ist die Einheitszelle 4 ML dick.

Daraus folgt, dass jede Monolage aus zwei Barium Atomen pro Flächeneinheitszelle besteht. Für eine Monolage  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  gilt:

$$n = 2 \text{ Atome}/a \cdot b = 2 \text{ Atome}/5,81 \cdot 7,50 = 4,59 \cdot 10^{14} \text{ Atome}/\text{cm}^2 \quad (4.4)$$

Das bedeutet für 1ML Bariumsilikat mit  $M = 137,3277 \text{ u} = 2,28 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$  eine theoretische Frequenzänderung von  $\delta f_{ML} = 23,71 \text{ Hz}$ . Aus Voruntersuchungen durch eine XPS-Eichung wurde ein Wert von 5,886 Hz für eine ML gemessen. Der im folgenden Anwendung findet.

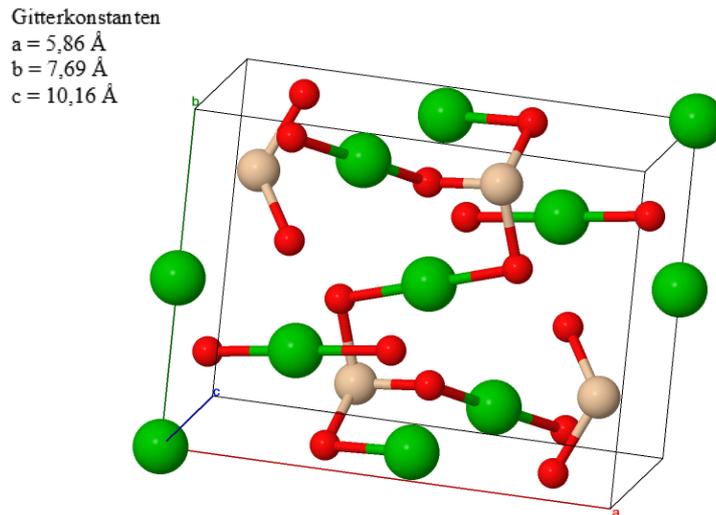


Abbildung 4.1: Kristallstruktur der Ba-Silikat Einheitszelle[1]

## 4.2 Probenpräparation

### 4.2.1 Probenpräparation außerhalb des Vakuums

Bevor die Probe in die Vakuumkammer eingeschleust werden kann, muss sie gereinigt werden. Dabei werden die Proben, um Verunreinigungen durch Metallionen zu verhindern mit einer Keramikpinzette gehandhabt. Im ersten Schritt werden organische Verbindungen mit Petroleumbenzin, Aceton und Isopropanol abgelöst. Dazu wird die Probe jeweils 15 min in einem Ultraschallbad gestellt und anschließend folgt noch ein Zwischenreinigungsschritt mit deionisiertem Wasser. Danach folgt die nasschemische Reinigung, wo zuerst alle Oxide und Metalle von der Oberfläche entfernt werden, um anschließend eine saubere dünne  $\text{SiO}_2$ -Schicht wieder aufzubringen.

Dazu werden die Proben zuerst für 40 s in 1%-ige HF-Lösung gedippt und anschließend in deionisiertes Wasser getaucht. Zur Bildung der neuen Oxidschicht wird eine 30%-ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung verwendet. Die Probe wird danach erneut in deionisiertes Wasser getaucht. Am Schluss wird sie mit Stickstoff getrocknet, zügig in den Probenhalter eingebaut und in die Vakuumkammer geschleust.

### 4.2.2 Probenpräparation innerhalb des Vakuums

Im Vakuum muss die  $\text{SiO}_2$ -Schicht wieder entfernt werden. Dies geschieht durch abheizen unter UHV-Bedingungen:

Zunächst wird die Probe für mindestens 12 h bei  $600^\circ\text{C}$  ausgegast, bis der Basisdruck in der Kammer wieder erreicht ist. Dabei wird der Manipulator an eine Druckluftkühlung angeschlossen, um dessen Aufheizen und das der Umgebung zu verhindern.

Danach folgen mehrere Heizschritte auf  $700\text{-}800^\circ\text{C}$  von jeweils 2 min, bei denen der Druck in der Kammer nicht über  $9 \cdot 10^{-10}$  torr steigen darf. Die Oxidschicht fängt ab  $800^\circ\text{C}$  an abzukochen. Zum Schluss wird die Probe für 1-2 s auf  $1050\text{-}1100^\circ\text{C}$  erhitzt, was als "flashen" bezeichnet wird. Dabei darf der Druck nicht  $5 \cdot 10^{-9}$  torr übersteigen. Die Probe wird 4 mal geflasht und anschließend via XPS auf Verunreinigungen untersucht.

## 5 Ergebnisse

Wie in der Einleitung beschrieben, ist nach dem BaO Wachstum unterm XPS beim O1s-Peak ein zusätzlicher Peak an der SiO<sub>2</sub> Position (532 eV) zu erkennen. Der Peak für BaO liegt bei 528 eV und für Ba-Silikat zwischen den zu BaO und SiO<sub>2</sub> gehörenden Peaks bei 530 eV. Die nachfolgenden Versuche dienen dazu den Peak genauer zu untersuchen und zu unterscheiden, ob es sich um Si-O-Si oder Ba-Peroxid handelt, da beide an der selben Position sitzen. Es wird untersucht, ob das BaO<sub>2</sub> an der Oberfläche oder im Volumen sitzt, ob es sich durch heizen entfernen lässt und wenn ja, bei welcher Temperatur. Desweiteren, ob das Peroxid ein Problem für das Silikatwachstum darstellt und ob es Möglichkeiten gibt das Ba-Peroxid-Wachstum zu verhindern oder zu minimieren.

### 5.1 Si(100)-Wafer überprüfen mittels XPS

Nachdem die Probe gereinigt und geflasht wurde, wird sie mittels XPS untersucht. Dazu wird zuerst eine Übersicht aufgenommen, auf der man, wie in Abbildung 5.1 zu sehen, zwei Peaks erkennen kann. Diese Peaks werden dann anschließend genauer untersucht und sind in Abbildung 5.2 und 5.3 dargestellt. Dabei handelt es sich um den Si 2s-Peak bei 98,95 eV und um den Si 2p-Peaks bei 151 eV.

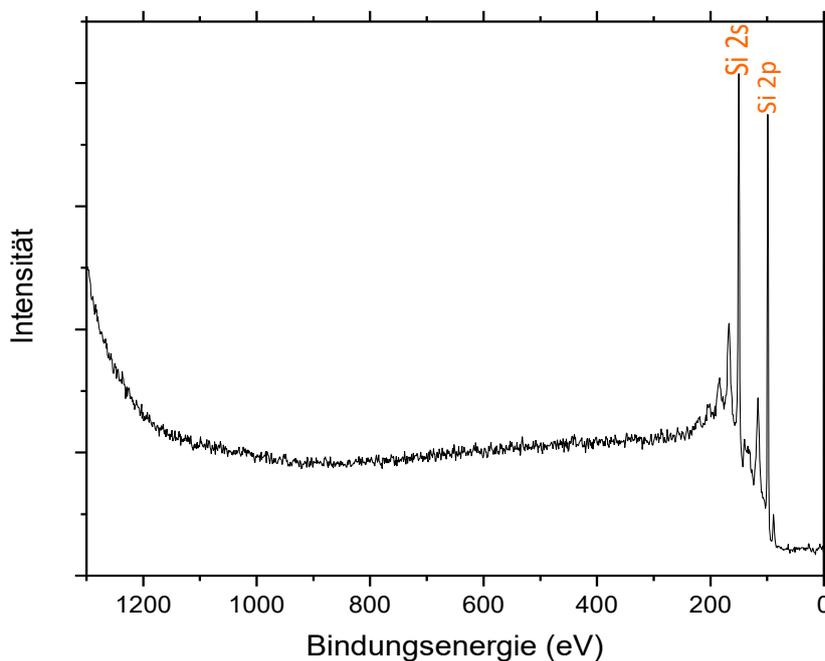


Abbildung 5.1: Übersicht Aufnahme einer Si(100) Probe

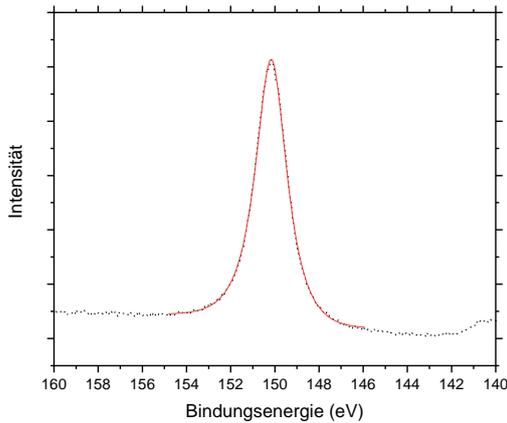


Abbildung 5.2: Si 2s-Peak

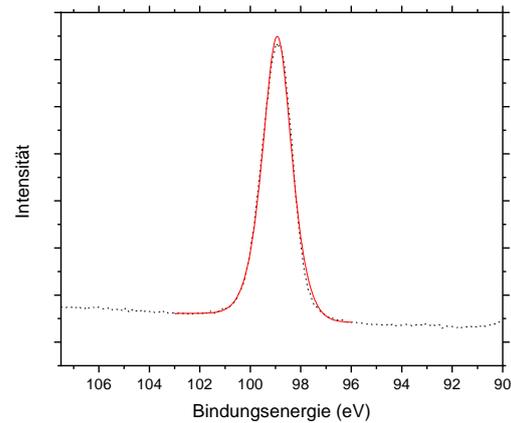


Abbildung 5.3: Si 2p-Peak

## 5.2 Versuche zum Ausheilen der BaO-Schicht

### 5.2.1 Ausheilen bei dicken Schichten

In dieser Versuchsreihe geht es darum zu schauen, ob sich das Ba-Peroxid durch Heizen entfernen lässt. Zuerst wurde eine 20nm dicke Bariumoxid-Schicht per Deposition bei Raumtemperatur in einer Sauerstoffatmosphäre aufgedampft. Der Sauerstoffpartialdruck betrug  $3 \cdot 10^{-7}$  torr. Danach wird die Probe in vielen Heizschritten von  $120^\circ\text{C}$  bis  $570^\circ\text{C}$  geheizt. Wie man in Abbildung 5.5 sehen kann, beginnt der Peak ab ca.  $287^\circ\text{C}$  abzunehmen und ist nach dem Heizen auf  $335^\circ\text{C}$  für 15 min vollständig verschwunden.

Nach einer Stunde bei  $400^\circ\text{C}$  beginnt sich das BaO in Bariumsilikat umzuwandeln (Abbildung 5.6). Nach dem letzten Heizschritt von  $570^\circ\text{C}$  für eine Stunde ist das BaO komplett umgewandelt. Auffallend ist, dass sich über die Heizschritte hinweg, die Sauerstoffpeaks verschieben (Abbildung 5.7). Der Effekt wurde von Hill et al ebenfalls beobachtet und nach ihrer Erklärung liegt das daran, dass sich mit dem zunehmenden Ausheilen die Defektdichte in der Bandlücke abnimmt, was das Fermilevel verschiebt [7]. Der BaO-O1s-Peak verschiebt sich dabei von 528,3 eV bis 529,4 eV (Abbildung 5.7).

### 5.2.2 Ausheilen bei dünnen Schichten

Bei diesem Versuch wurde, im Gegensatz zu 5.2.1, diesmal eine dünne Schicht von 1nm BaO gewählt, die per Deposition bei Raumtemperatur unter Sauerstoffatmosphäre von einem Druck von  $5 \cdot 10^{-7}$  torr aufgedampft wurde. Nach dem Aufdampfen ist bereits Silikat vorhanden wie in Abbildung 5.8 zu erkennen. Bereits nach dem ersten Heizschritt bei  $300^\circ\text{C}$  für 1 h hat sich das Bariumoxid komplett in Bariumsilikat umgewandelt. Wie im vorherigen Versuch beobachtet, ist nach dem Heizen auf  $340^\circ\text{C}$  das Ba-Peroxid verschwunden und der kleine Peak, der zurückbleibt, ist Si-O-Si entweder an der Grenzfläche oder ist Teil einer Silikatverbindung außer  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  [1], wie z.B.  $\text{BaSiO}_3$  [3] oder  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  [2], da diese auch Si-O-Si Bindungen besitzen.

Die Messungen zeigen, dass das Barium-Peroxid nicht entfernt werden kann, ohne dass sich Silikat an der Grenzfläche bildet. Die Silikatschicht ist jedoch so dünn, dass sie bei der Messung des 20nm dicken Filmes im XPS nicht sichtbar ist.

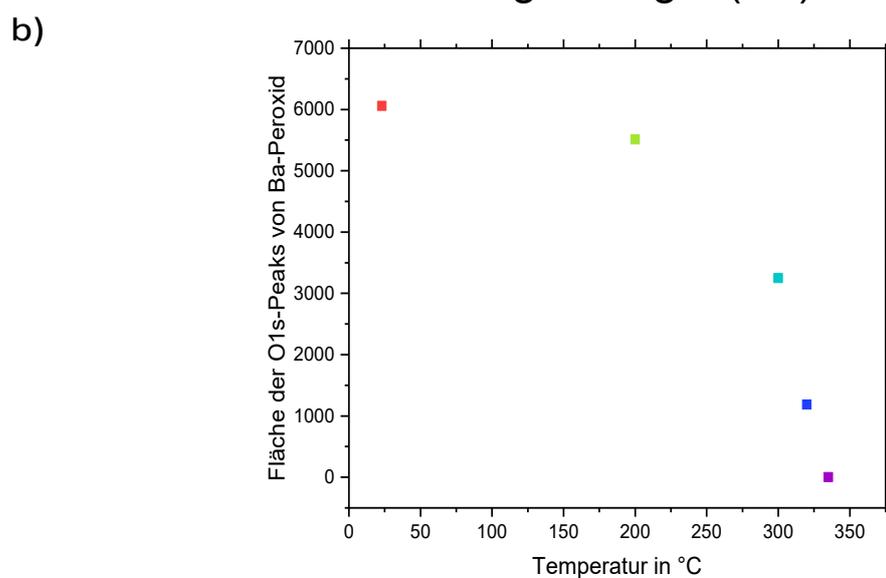
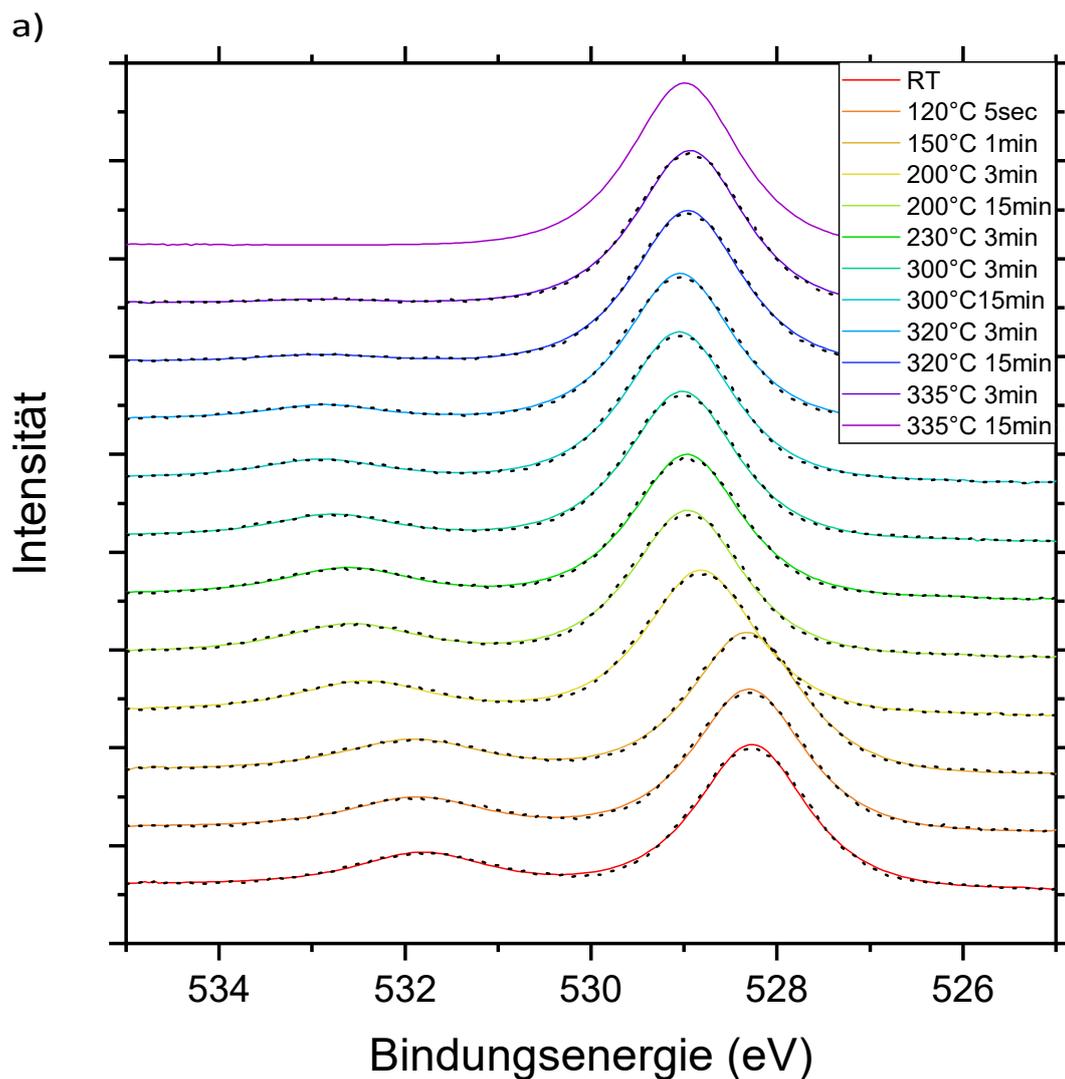


Abbildung 5.4: Ausheilen bei dicken Schichten: a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks, Ausheilen bis der Sauerstoffpeak bei 532,5eV vollständig verschwunden ist b) Fläche der O1s-Peaks von BaO<sub>2</sub> mit zunehmender Temperatur nach jeweils 15 min

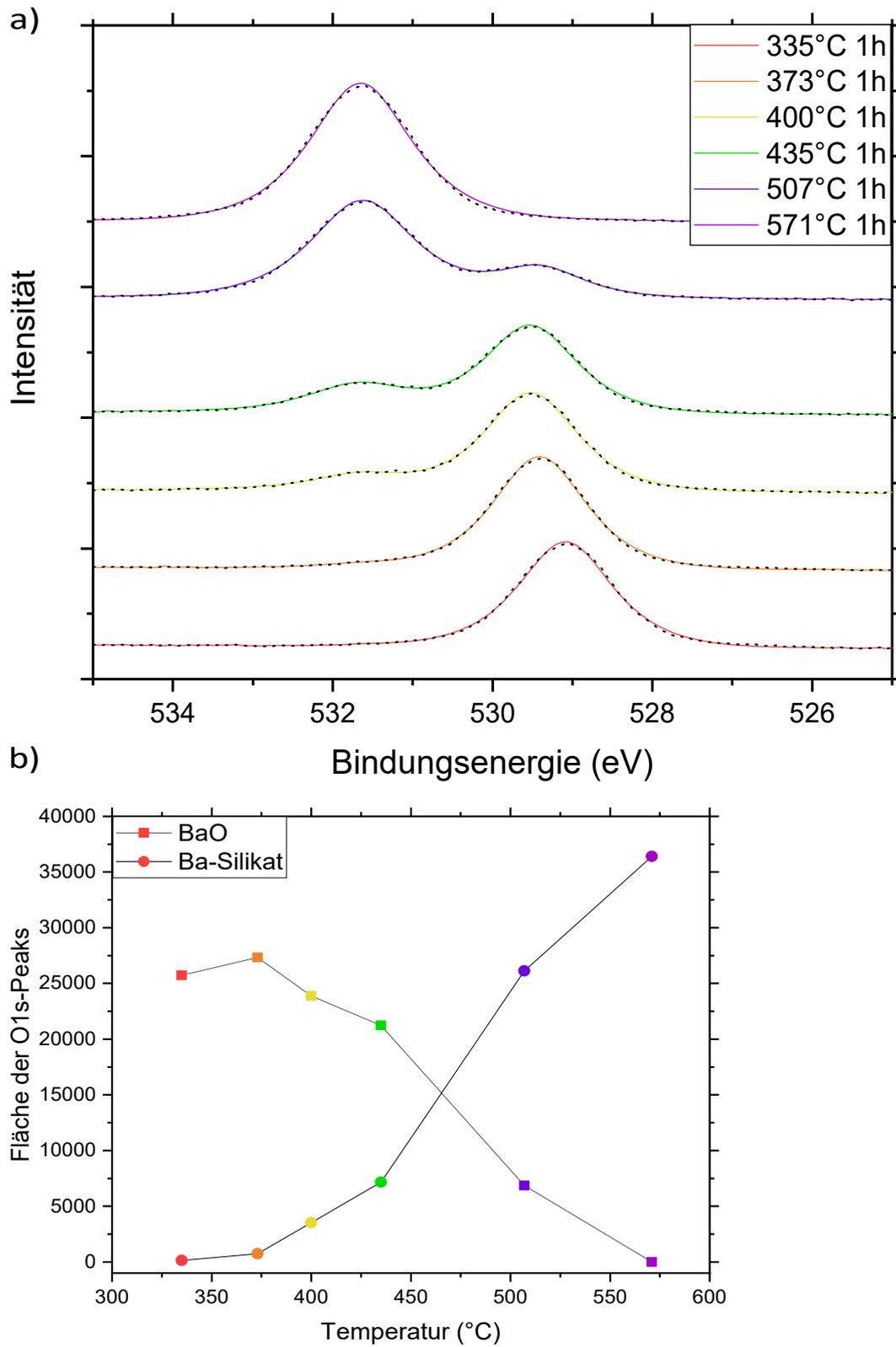


Abbildung 5.5: Ausheilen bei dicken Schichten: a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks, Ausheilen bis das BaO vollständig in Bariumsilikat umgewandelt wurde b) Fläche der O1s-Peaks von BaO und Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> mit zunehmender Temperatur nach jeweils 1 h

Probe	O 1s			Ba-Silikat			BaO		
	BaO2 Fläche	FWHM	Position	Fläche	FWHM	Position	Fläche	FWHM	Position
RT	6056,7	1,60242	531,8005				23076	1,35636	528,2665
120°C 5sec	5899,5	1,66766	531,8621				23034,5	1,37184	528,2958
150°C 1min	6261,6	1,74841	531,9004				22960,8	1,37666	528,3203
200°C 3min	5502,3	1,61316	532,4178				23028,3	1,3569	528,8145
200°C 3+12min	5512	1,65404	532,568				23230,7	1,35409	528,96
230°C 3min	4938,1	1,59584	532,6078				22765,4	1,34565	528,9639
300°C 3min	3757,6	1,5021	532,7712				23570,7	1,34579	529,0144
300°C 3+12min	3249,8	1,51613	532,8843				23641,6	1,3413	529,0492
320°C 3min	2268,5	1,4114	532,8641				23420,2	1,33289	529,0393
320°C 3+12min	1184,4	1,49372	532,908				24636,9	1,34869	528,9569
335°C 3min	465,4	1,21615	532,883				24917,1	1,348	528,9286
335°C 3+12min							26576,6	1,35644	528,9888
335°C 3+12+45min				140,2	0,803523	531,5913	25736,2	1,36402	529,0851
373°C 60min				745,2	1,218	531,6907	27329,1	1,35884	529,4096
400°C 60min				3520,3	1,33041	531,6764	23862,3	1,36263	529,5156
435°C 60min				7173,6	1,46231	531,6846	21237,5	1,36068	529,5224
435°C 60min				7781,3	1,66533	531,7484	19199,3	1,31602	529,5982
435°C 60+3min				6840,4	1,44263	531,7039	20383,6	1,34562	529,5381
507°C 60min				26120,2	1,50617	531,6252	6871,9	1,29416	529,4098
571°C 60min				36395,3	1,48231	531,6517			

Abbildung 5.6: Ausheilen dicke Schichten: Tabbellarische Darstellung der Fläche, FWHM und Position der O1s-Peaks

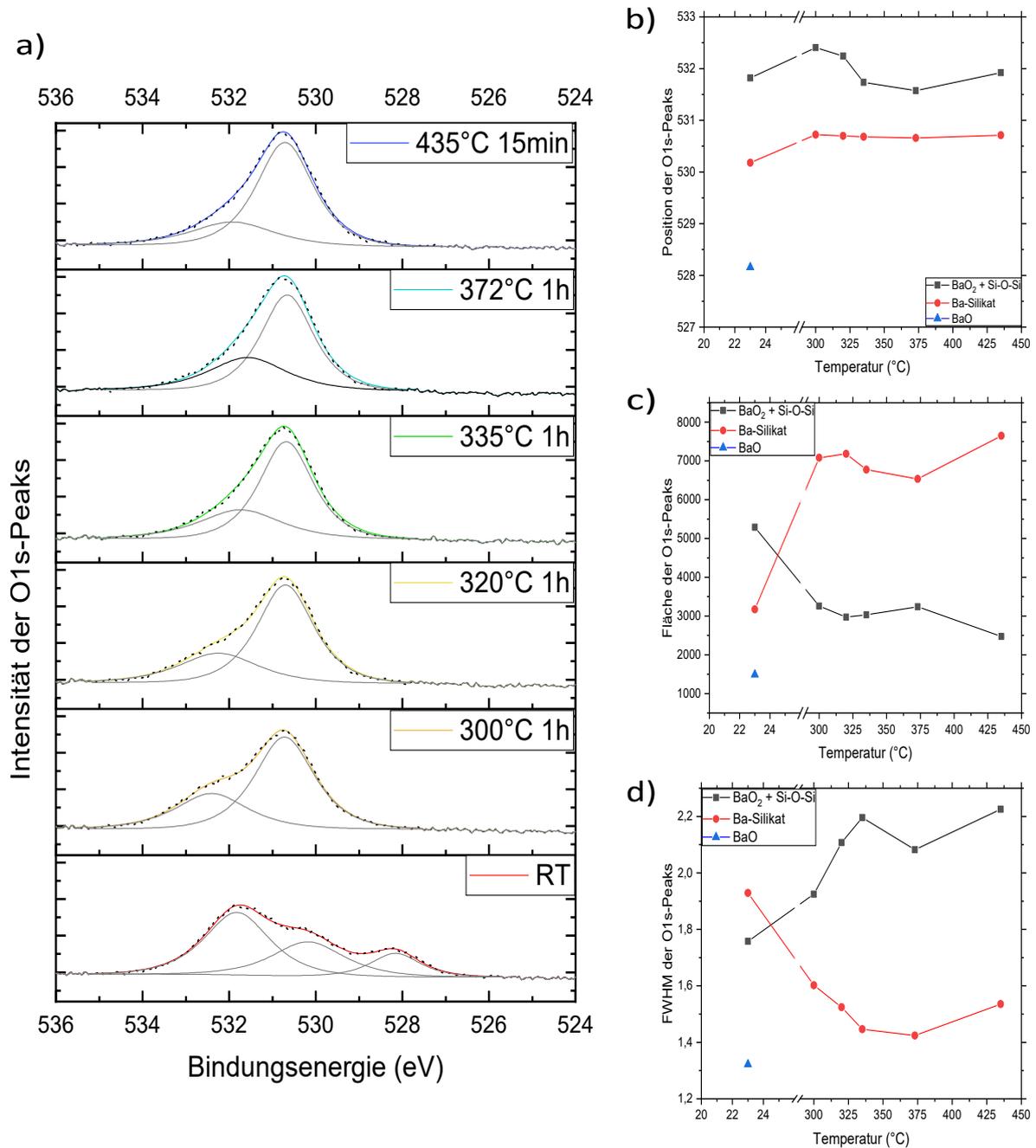


Abbildung 5.7: Ausheilen bei dünnen Schichten: Der Sauerstoffpeak bei 532eV lässt sich nicht vollständig wegheizen a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks b) Position, c) Fläche und d) FWHM der O1s-Peaks

### 5.3 Abhängigkeit vom O<sub>2</sub>-Druck

Als nächstes wird der Sauerstoffpeak auf Druckabhängigkeit untersucht. Dazu wurde eine Schichtdicke von 1nm gewählt und bei 6 verschiedenen Drücken jeweils eine Schicht mit einer Rate von 2 ML/min aufgedampft. Es wurde mit einer Probe gearbeitet und nach jedem Aufdampfen bzw. Untersuchen wurde die Schicht danach bei 900 °C für 5 s abgeheizt. Auf der Probe bleibt danach Bariumsilizid in einer Schichtdicke von etwa 0,5 ML-1 ML zurück, was zur Folge hat, dass beim erneuten Aufdampfen etwas weniger Barium hinzugeführt werden muss.

Wie in Abbildung 5.9 zu erkennen, nimmt der zu untersuchende Peak mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck ab. Beim niedrigsten gewählten Druck ( $5 \cdot 10^{-9}$  torr) fällt auf, dass die Bariumoxid- und Bariumsilikat- Peaks viel geringer als bei allen anderen Kurven sind, was bedeutet, dass für die Reaktion nicht genug Sauerstoff vorhanden war und sie damit nicht optimal ablaufen konnte. Dies wird durch die Ba-3d-Peaks bestätigt, die bei  $5 \cdot 10^{-9}$  torr asymmetrischer sind als bei höheren Drücken, was auf die Anwesenheit von metallischen Barium hindeutet [18].

Bei einem Druck von  $8 \cdot 10^{-9}$  torr ist eine leichte Verschiebung der O1s-Peaks gegenüber höheren Drücken festzustellen (Abbildung 5.8a). Zusätzlich sind die Ba3d-Peaks minimal asymmetrischer, was bedeutet, dass die Reaktion nicht vollständig ablaufen konnte und sich geringe Mengen metallisches Barium gebildet haben (Abbildung 5.9).

Bei dem Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  torr ist keine Verschiebung oder Asymetrie zu beobachten. Die Oxidation hat vollständig stattgefunden und es bildeten sich nur minimale Mengen an BaO<sub>2</sub>. Es ist außerdem möglich, dass es sich bei dem Rest nicht um Ba-Peroxid handelt, sondern das es von Si-O-Si an der Grenzfläche oder einem anderen Silikat stammt. Damit ist der Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  torr optimal.

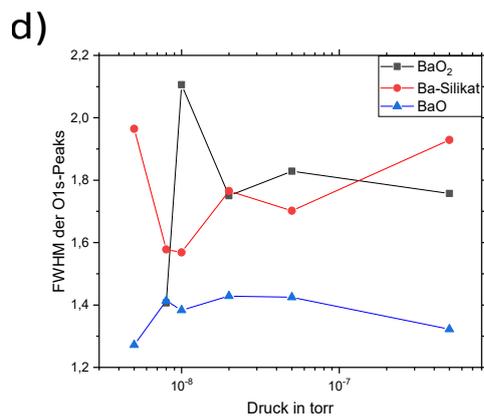
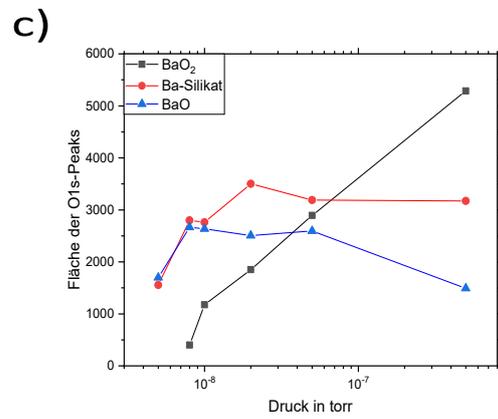
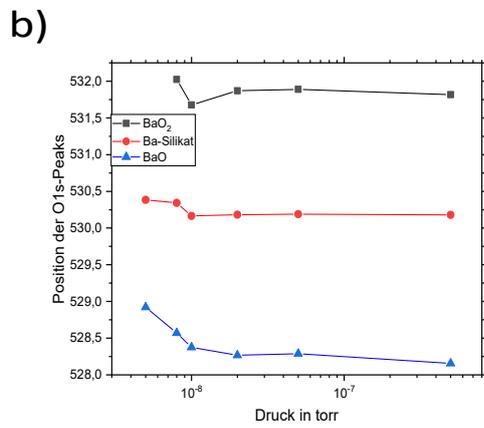
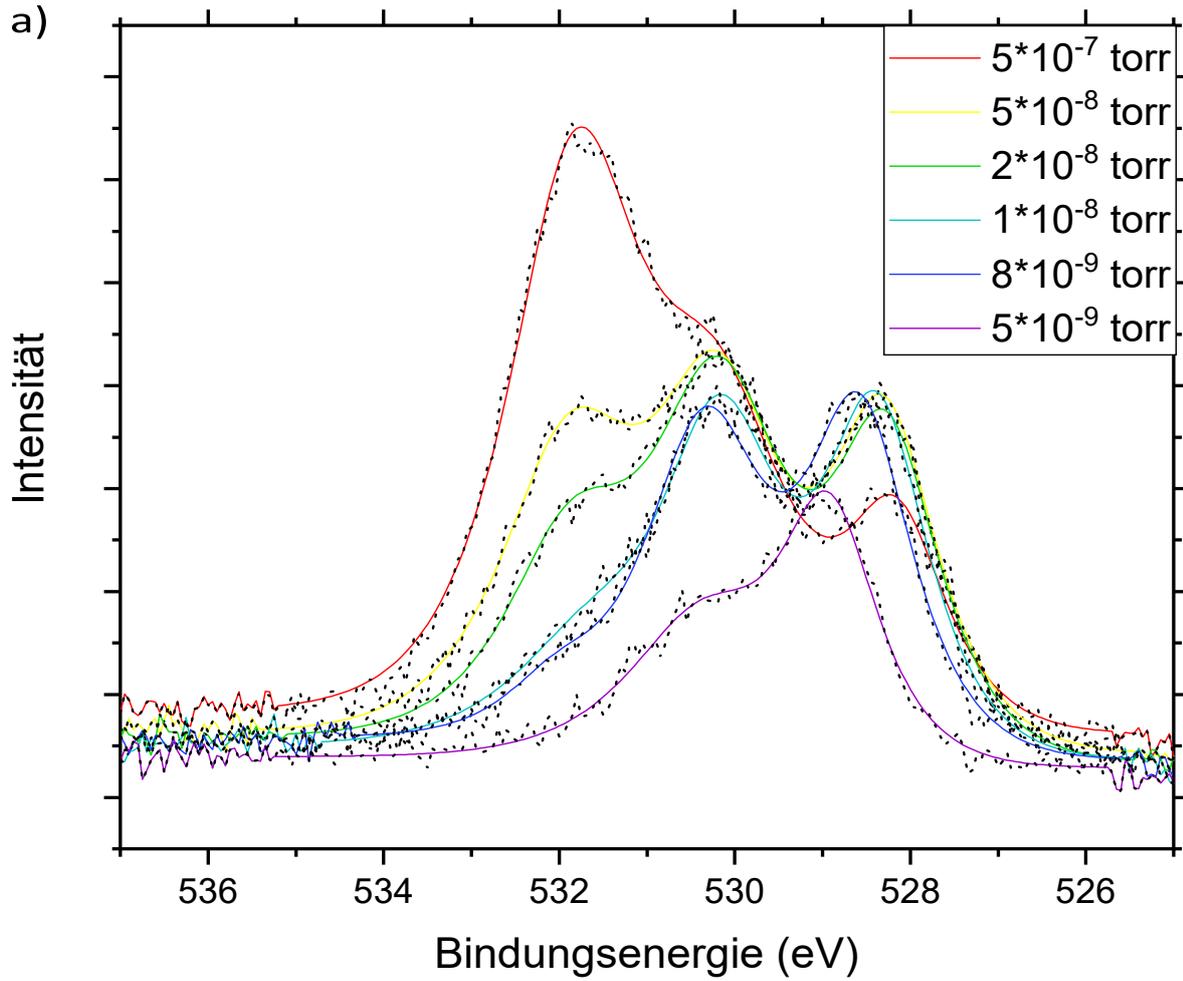


Abbildung 5.8: Druckabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks b) Position, c) Fläche und d) FWHM der O1s-Peaks

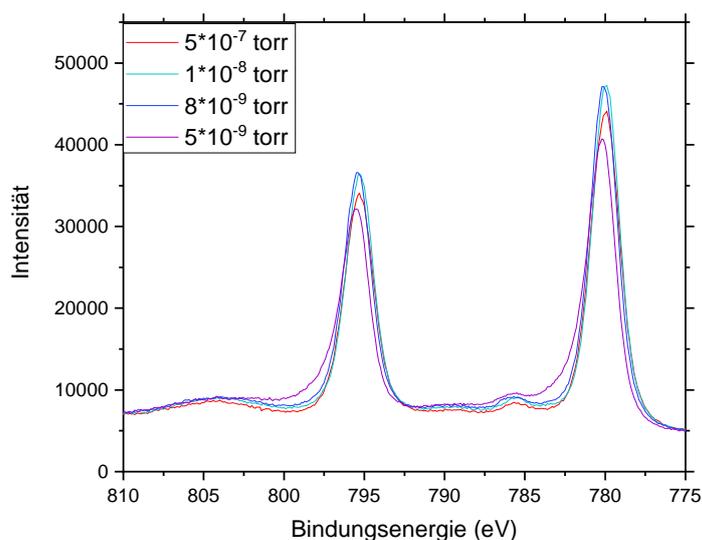


Abbildung 5.9: Druckabhängigkeit: XPS-Aufnahme der Ba 3d-Peaks bei  $5 \cdot 10^{-7}$  torr,  $1 \cdot 10^{-8}$  torr,  $8 \cdot 10^{-9}$  torr und  $5 \cdot 10^{-9}$  torr

## 5.4 Abhängigkeit von der Schichtdicke

In dieser Versuchsreihe ging es darum, die Schichtdickenabhängigkeit des dritten Peaks zu untersuchen. Dazu wurde auf die Probe eine BaO-Schicht von verschiedener Dicke aufgedampft, beginnend mit 0,5 nm bis 5 nm. Nach der XPS-Analyse jeder Schicht wurde sie abgeheizt und eine neue Schicht aufgedampft.

Bei den XPS-Aufnahmen, machte sich eine Kohlenstoffverunreinigung bei ca. 290 eV bemerkbar, was in Abbildung 5.11 anhand der roten C-1s Peaks aufgezeigt ist. Daraufhin wurden weitere Depositionsvorgänge vorgenommen, bei denen die Ionen-Getter-Pumpe während des Aufdampfens abgeschaltet war. Deren C-1s Peaks mit den grünen Kurven in Abbildung 5.11 dargestellt werden. Die Messungen wurden deshalb in zwei Gruppen unterteilt, einmal die Gruppe, wo die Ionen-Getter-Pumpe beim Aufdampfen an war und die zweite bei der diese aus war. Die C1s-Peaks liegen zwischen 290-290,5 eV und wächst mit steigender Schichtdicke an, wie an den roten Kurven in Abbildung 5.11 zu erkennen ist. An den beiden Kurven (rot und grün) zur Schichtdicke 2 nm erkennt man sehr genau, dass ab da die Ionen-Getter-Pumpe abgeschaltet wurde. Bei der grünen Kurve ist der Peak deutlich geringer.

Bei den Ba-3d-Peaks ist zwischen den Gruppen eine Verschiebung zu erkennen (Abbildung 5.12 und 5.13): Bei der verunreinigten Gruppe lag der  $3d_{5/2}$ -Peak im durchschnitt bei 780,46 eV, während er bei der anderen Gruppe bei 779,25 eV lag. Nach der Deposition bei RT sollte der Ba- $3d_{5/2}$ -Peak von BaO nach Hill et al [7] bei 778,8 eV liegen.

Ganz besonders auffällig wird der Unterschied, wenn man die beiden Messungen zu der Schichtdicke 2 nm gegenüberstellt: Bei der Betrachtung der Bariumpeaks (Abbildung 5.14a) fällt auf, dass sie zusätzlich zur Verschiebung gedämpft sind, was bei der Untersuchung der Sauerstoffpeaks (Abbildung 5.14b) nochmal deutlicher zu sehen ist: Dort ist der BaO-O-1s-Peak um 50,08 Prozent kleiner und der BaO<sub>2</sub>-Peak, dessen Fläche verringert werden sollte, ist um 73,43 Prozent größer. Dieser ist somit von der Verunreinigung abhängig.

Betrachtet man nur die Messungen, die ohne Kohlenstoffverunreinigung stattgefunden haben, so blieb der BaO<sub>2</sub>-Peak annähernd unverändert (Abbildung 5.15).

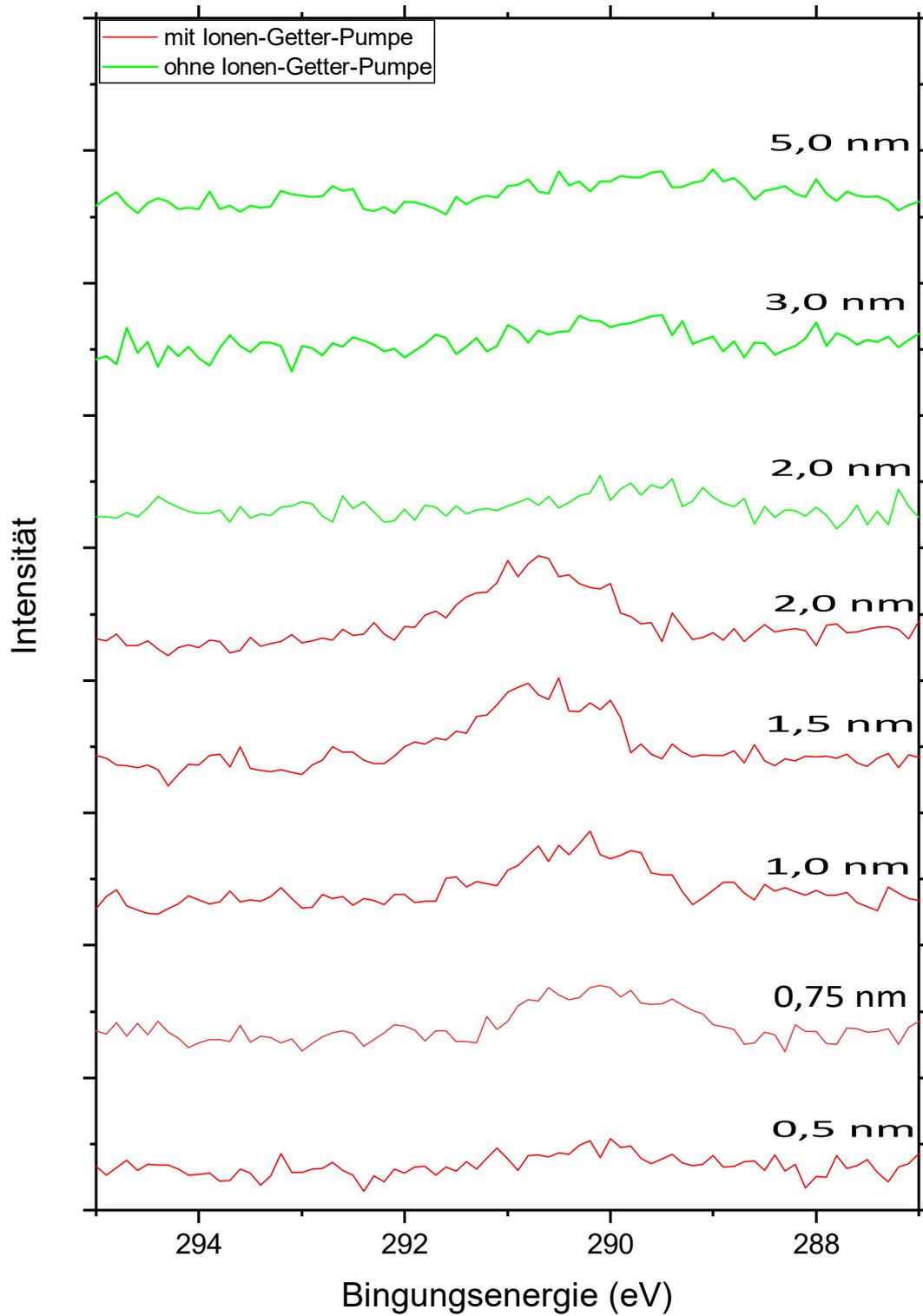


Abbildung 5.10: Schichtdickenabhängigkeit: XPS-Aufnahme der C1s-Peaks

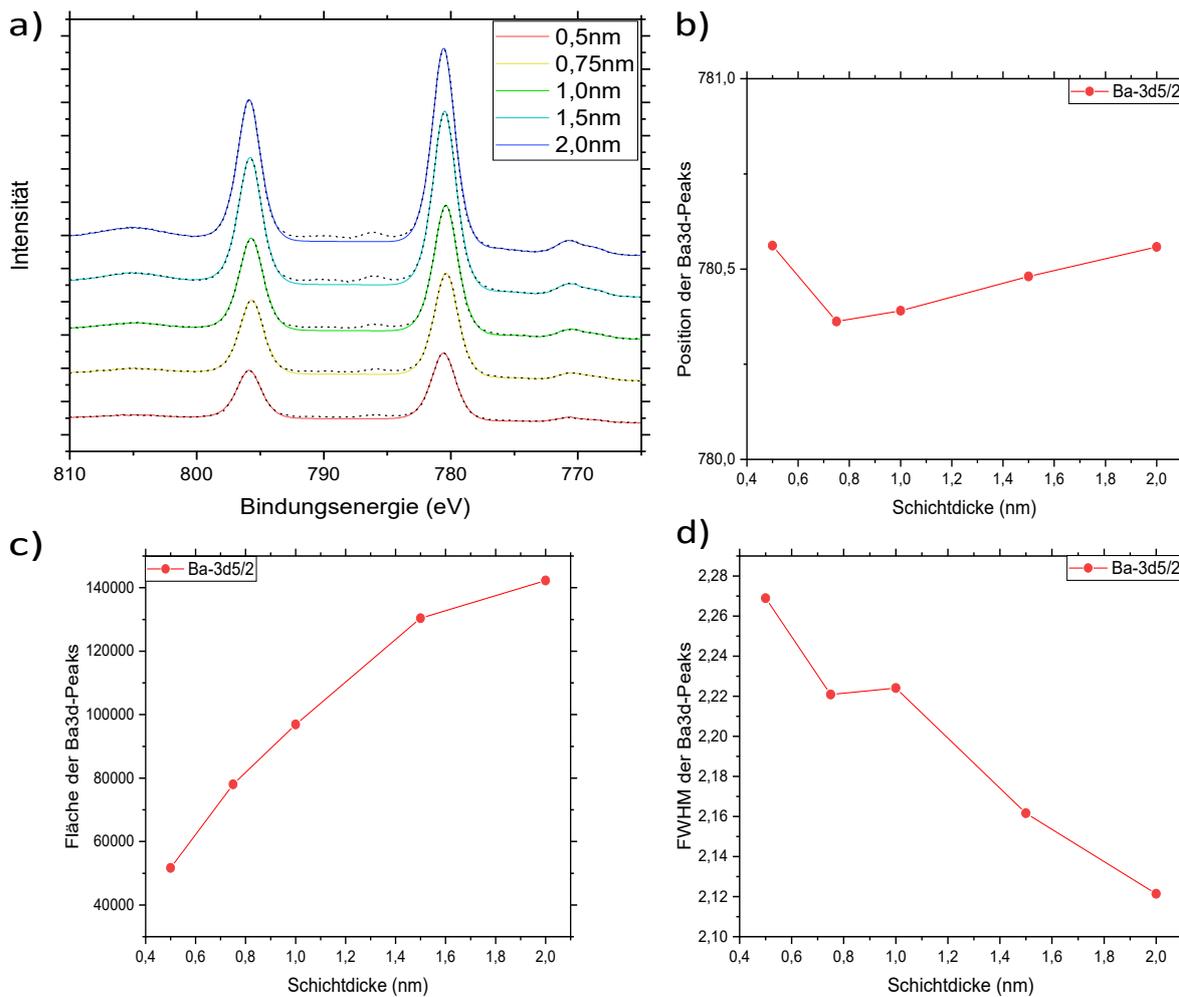


Abbildung 5.11: Schichtdickenabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der Ba3d-Peaks der verunreinigten Gruppe b) Position, c) Fläche und d) FWHM der Ba3d-Peaks

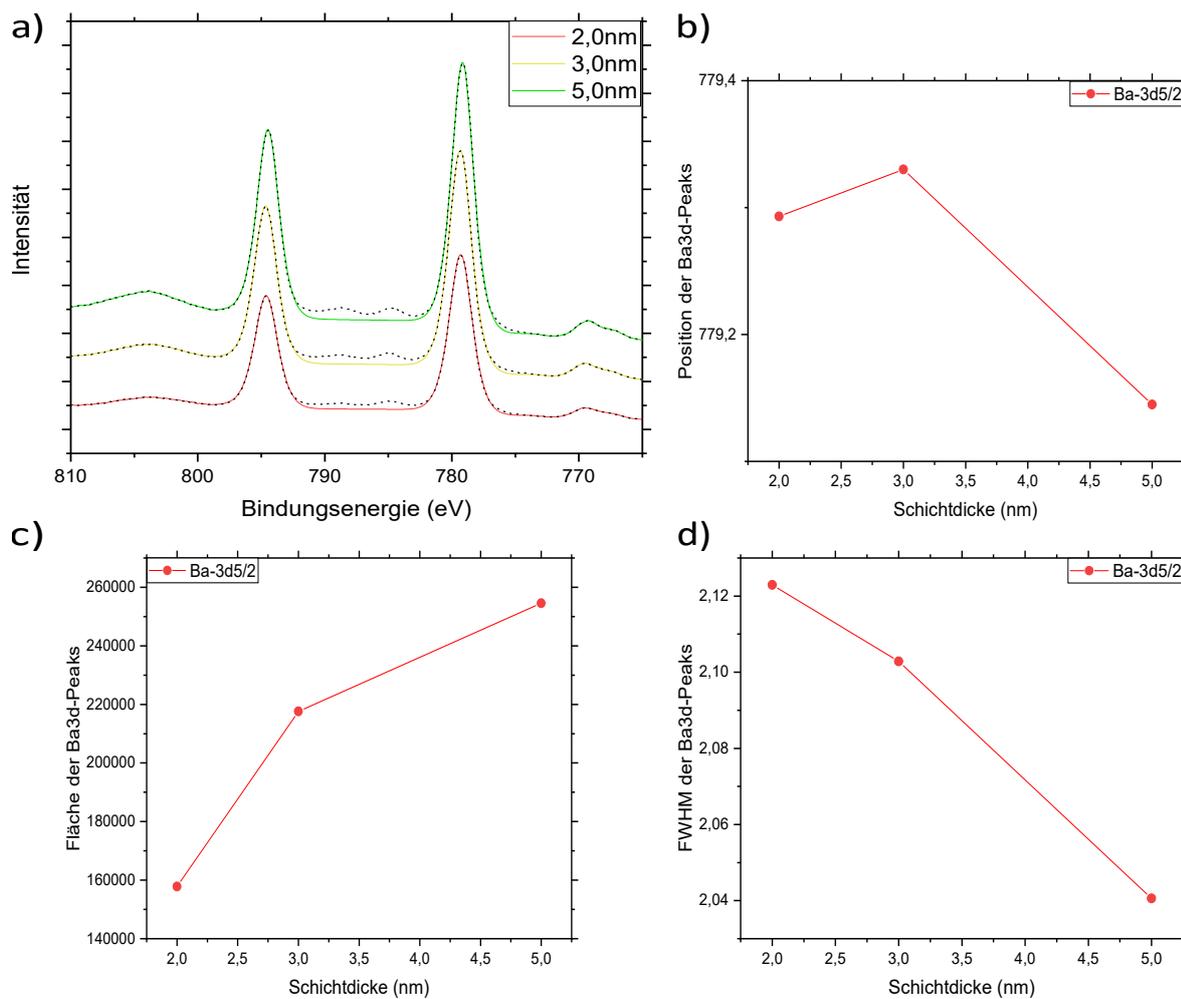
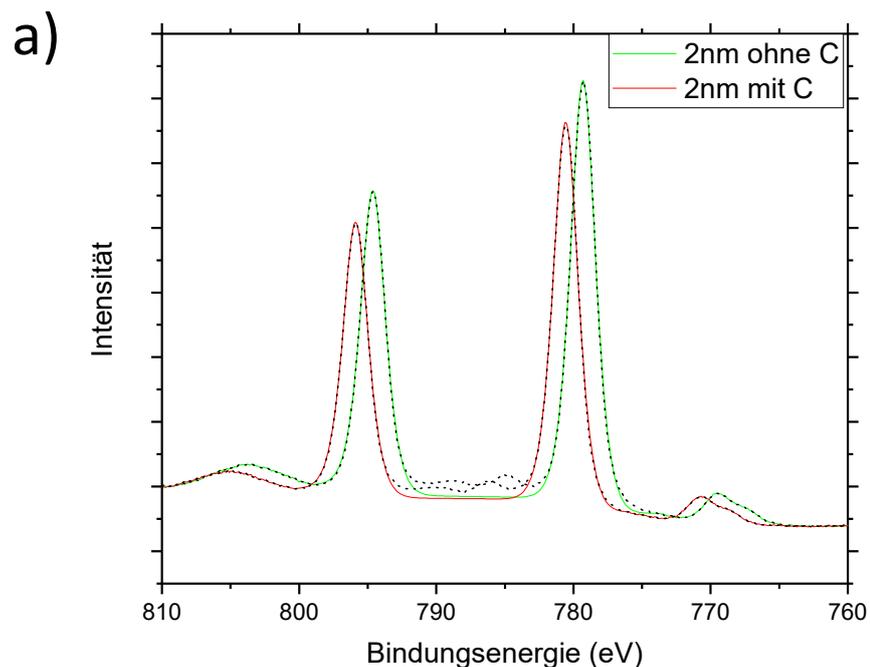
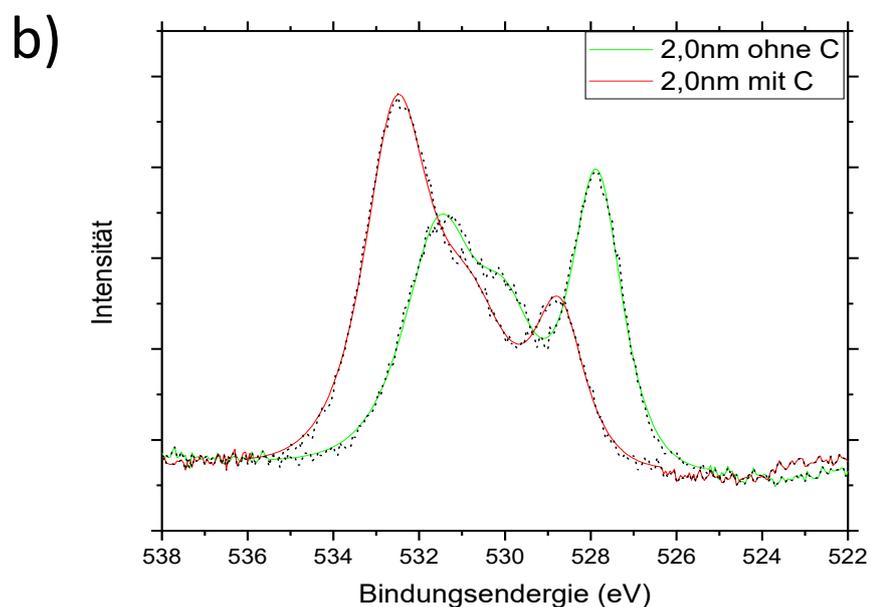


Abbildung 5.12: Schichtdickenabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der Ba<sub>3d</sub>-Peaks der saubereren Gruppe b) Position, c) Fläche und d) FWHM der Ba<sub>3d</sub>-Peaks



Probe	Ba 3d 3/2			5/2		
	Fläche	FWHM	Position	Fläche	FWHM	Position
2nm (rot)	101342,9	2,13634	795,876	142248,5	2,12136	780,5578
2nm (grün)	110768,8	2,11259	794,6108	157824,5	2,12291	779,2931



Probe	O 1s BaO2			Ba-Silikat			BaO		
	Fläche	FWHM	Position	Fläche	FWHM	Position	Fläche	FWHM	Position
2nm (rot)	7597,3	1,76076	532,5331	4050,8	2,19639	530,7914	2603,4	1,36551	528,7361
2nm (grün)	5578,7	1,9198	531,5393	2806	1,72864	529,9802	5198,8	1,38805	527,8578

Abbildung 5.13: Schichtdickenabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der Ba3d-Peaks der Schichtdicke 2nm bei unterschiedlicher Verunreinigung und die tabellarische Darstellung der Fläche, FWHM und Position der Ba3d-Peaks b) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks der Schichtdicke 2nm bei unterschiedlicher Verunreinigung und die tabellarische Darstellung der Fläche, FWHM und Position der O1s-Peaks

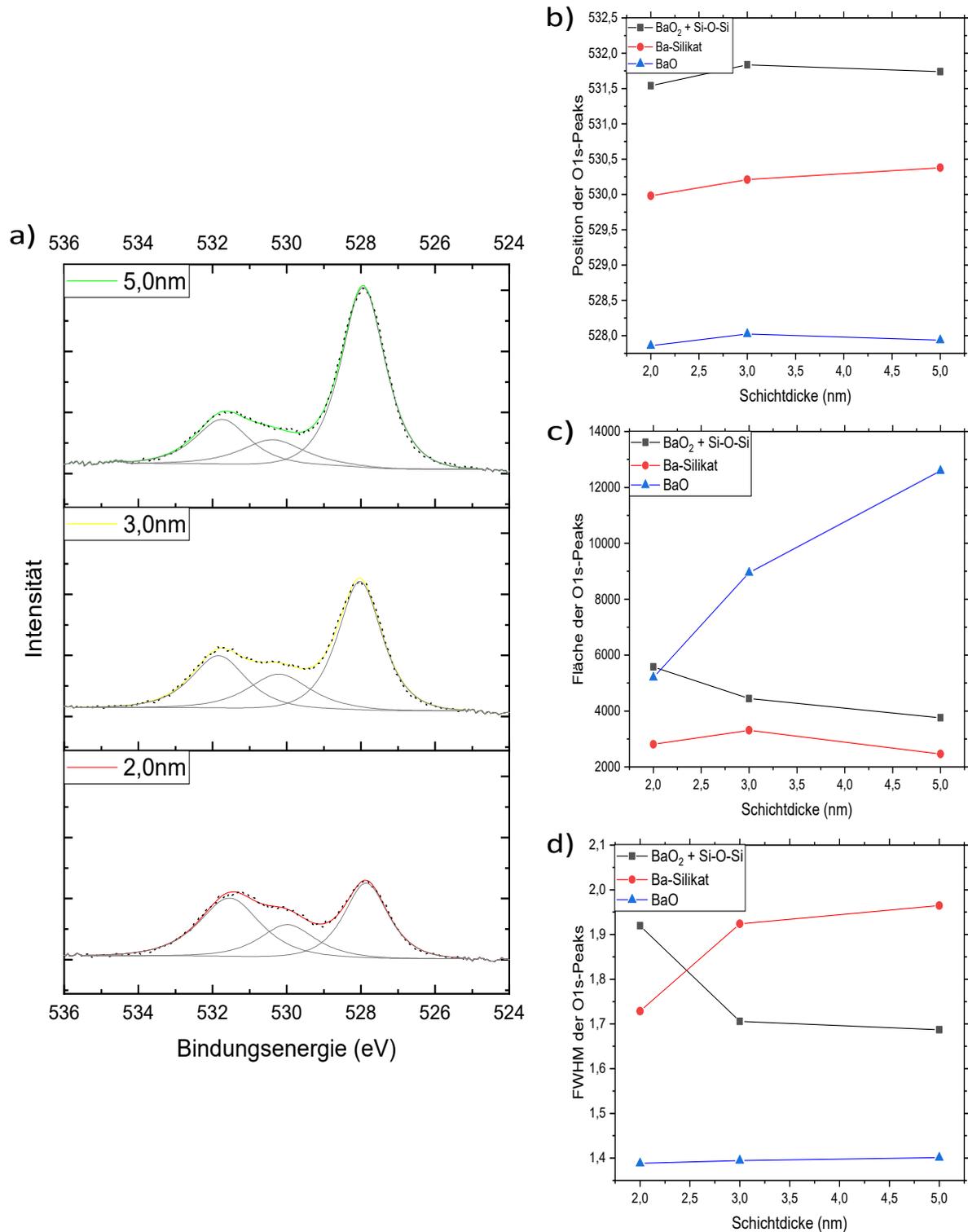


Abbildung 5.14: Schichtdickenabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks der saubereren Gruppe b) Position, c) Fläche und d) FWHM der O1s-Peaks

Bei den verunreinigten Proben hingegen stieg er stetig an und verschiebt sich zu höheren Bindungsenergien (Abbildung 5.16). Aufgrund dessen befindet sich das BaO<sub>2</sub> bei ausgeschalteter Ionen-Getter-Pumpe nur an der Oberfläche, aber es sind saubere Messungen bei weiteren Schichtdicken notwendig, um dies zu bestätigen.

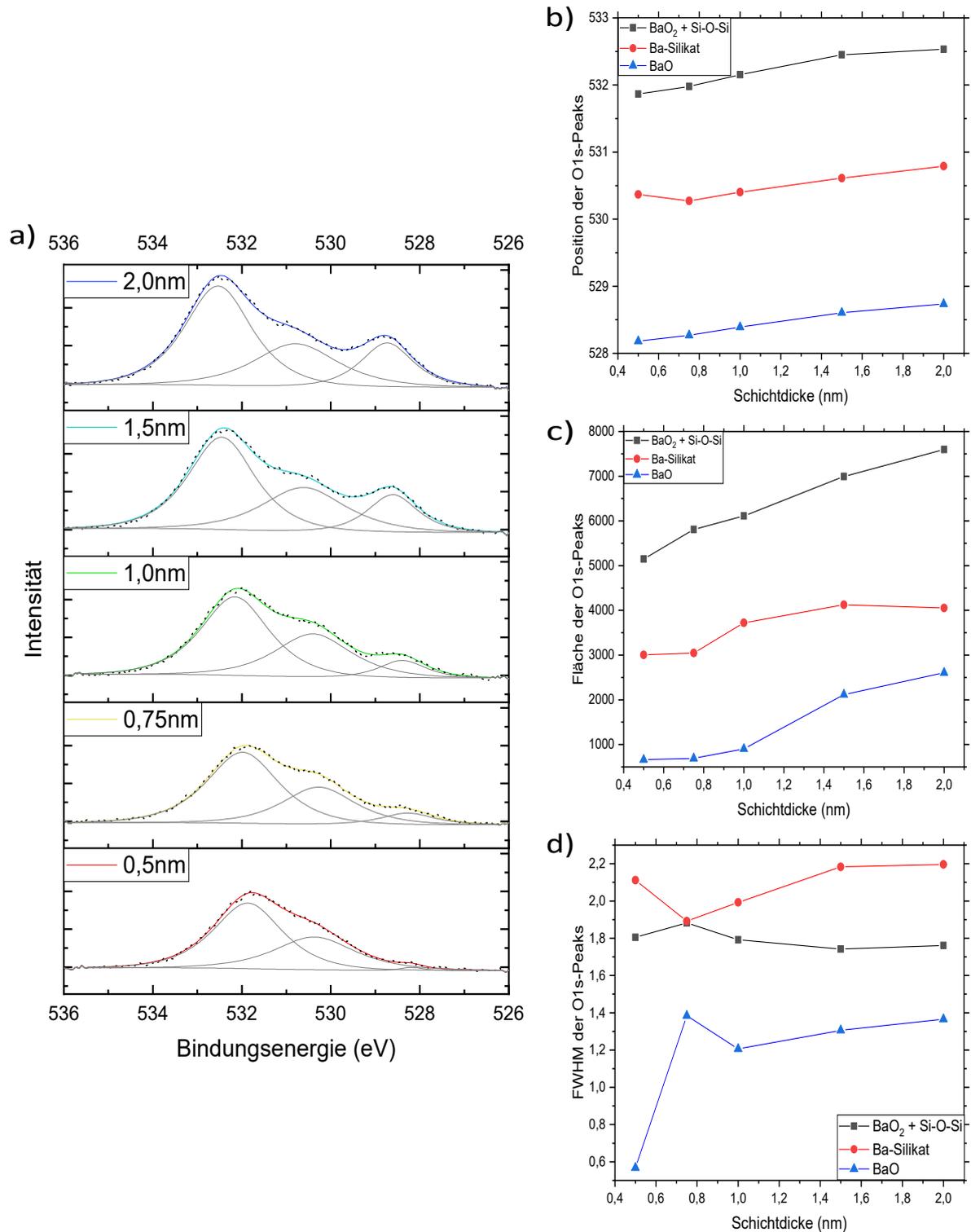


Abbildung 5.15: Schichtdickenabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks der verunreinigten Gruppe b) Position, c) Fläche und d) FWHM der O1s-Peaks

## 5.5 Abschlussuntersuchung

In der Abschlussuntersuchung wurden die aus den vorherigen Versuchen besten Parameter verwendet um eine BaO-Schicht aufzudampfen. Dazu wurde für die Sauerstoffatmosphäre ein Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  torr gewählt (siehe Abschnitt 5.3). Für die Schichtdicke wurden 0,5 nm gewählt, was zwei Monolagen entspricht, da bei dieser Dicke kein BaO vorliegt. Zusätzlich zur Untersuchung mit dem XPS wurden von der Probe SPA-LEED Aufnahmen gemacht, um den Prozess des Ausheilens zu beobachten.

Direkt nach der Deposition sah die Aufnahme der O1s-Peaks folgender Maßen aus (Abbildung 5.18 rote Kurve): Es ist bereits ein großer Ba-Silikat Peak zu erkennen, ein BaO Peak ganz rechts und links der Si-O-Si/ BaO<sub>2</sub>-Peak. Da in den vorherigen Messungen mit höheren Drücken bei dieser Dicke Peroxid vorhanden war, ist stattdessen nun BaO vorhanden. Das Messbild, Abbildung 5.17, der SPA-LEED Aufnahme zeigt Spots, entweder einer (2x1)-Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche, was dafür spricht, dass der Film auf der Probe nicht ganz geschlossen ist und man deshalb Silizium beobachten kann oder (2x1) einer BaO-Struktur.

Bereits nach dem ersten Heizschritt von 20 min bei 340 °C hat sich das Bariumoxid vollständig in Bariumsilikat umgewandelt (Abbildung 5.18 orangene Kurve). Bei den SPA-LEED Aufnahmen der weiteren Heizschritte fällt auf, dass die Spots eine immer geringere Intensität aufweisen, was zu der Vermutung passt, dass der Film nach der Deposition nicht geschlossen war und sich jetzt durch die hinzugefügte Wärmeenergie schließt (Abbildungen 5.19).

Trotz der weiteren Heizschritte verschwindet der Peak nicht. Es findet lediglich eine Verschiebung von den anfänglichen 531,3 eV zu 532,4 eV statt, was bedeutet, dass es sich um Si-O-Si handelt. Bei den letzten beiden Heizschritten bei 685 °C dampft bereits ein Großteil der Schicht ab, ohne dass der Peak verschwindet (Abbildung 5.18 blaue+violette Kurve). Von der ursprünglichen Bariummenge ist dabei nur noch 60,12 Prozent vorhanden und von der Sauerstoffmenge nur noch 20,43 Prozent. Hierbei zeigt das LEED-Bild die in Abbildung 5.20 und 5.21 abgebildeten Spots. Sie entsprechen nicht den Bariumsilikat Spots.

W.C.Fan und A.Ignatiev haben im Jahr 1991 die Rekonstruktionen von Barium auf Si(100) untersucht [5]. Dabei beobachteten sie drei Phasen (siehe Abbildung 5.22), die (2x3)-, (1x2)- und die (2x4)-Phase, in Abhängigkeit von der aufgedampften Barium Menge. Die bei unserer Messung entstandenen Spots (685 °C für 40 min) entsprechen der (2x4)-Phase in Abbildung 5.22c). Es ist nicht auszuschließen, dass zusätzlich die (1x2)-Phase vorhanden ist. Im Zusammenhang mit der überproportionalen Abnahme des O1s-Peaks, lässt dies darauf schließen, dass sich Ba-Silizid gebildet hat. Dies bedeutet, dass die gewählte Schichtdicke von 2 ML zu dünn für Wachstum von epitaktischen Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ist und größere Schichtdicken und zusätzliches Silizium notwendig sind.

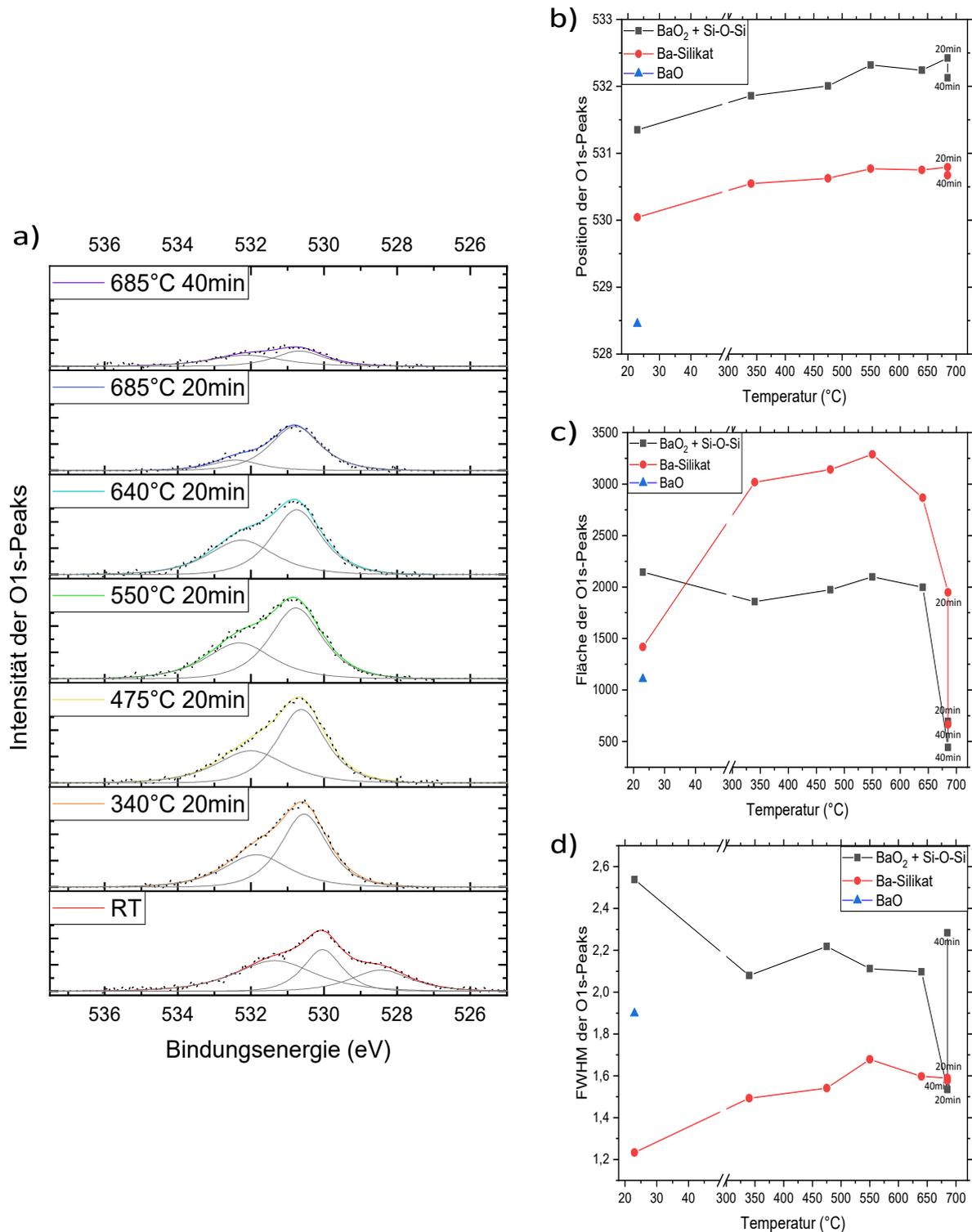


Abbildung 5.16: Abschlussuntersuchung: a) XPS-Aufnahmen der O1s-Peaks nach zunehmenden Heizschritten b) Position, c) Fläche und d) FWHM der O1s-Peaks

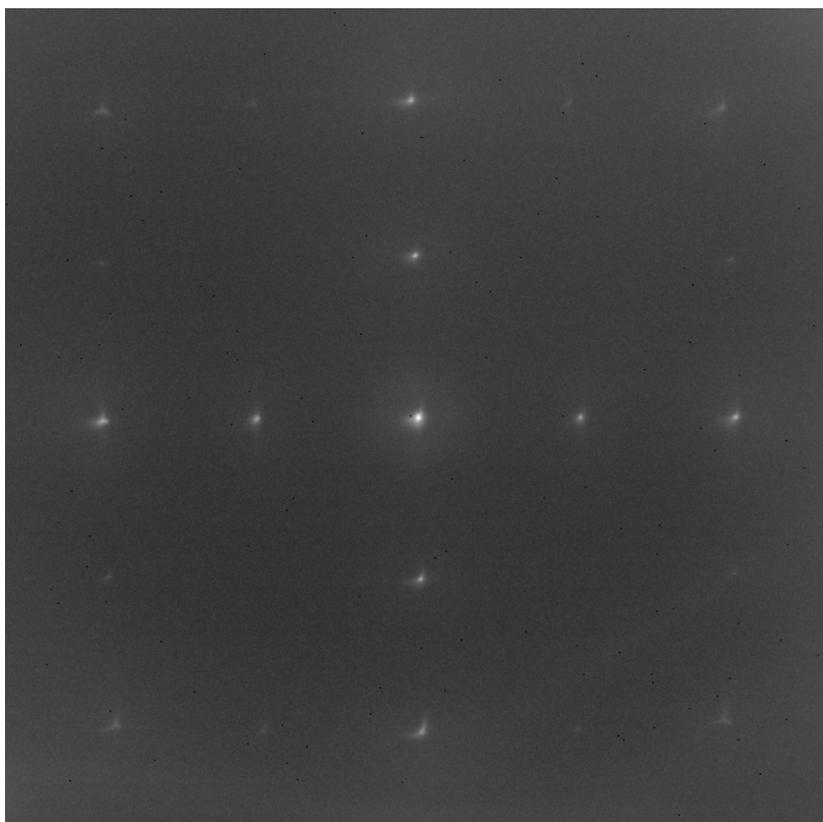


Abbildung 5.17: Abschlussuntersuchung: SPA-LEED Aufnahme der Schicht nach Deposition bei 92eV

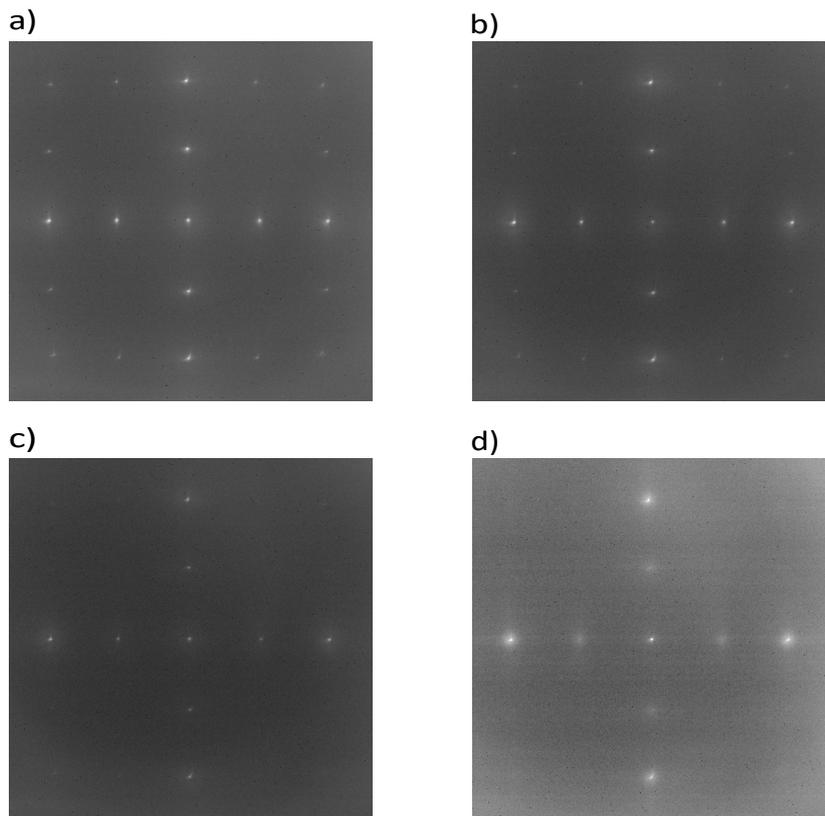


Abbildung 5.18: Abschlussuntersuchung: SPA-LEED Aufnahme der Schicht bei 92eV nach 20min bei a) 340 °C, b) 475 °C, c) 550 °C und d) 640 °C

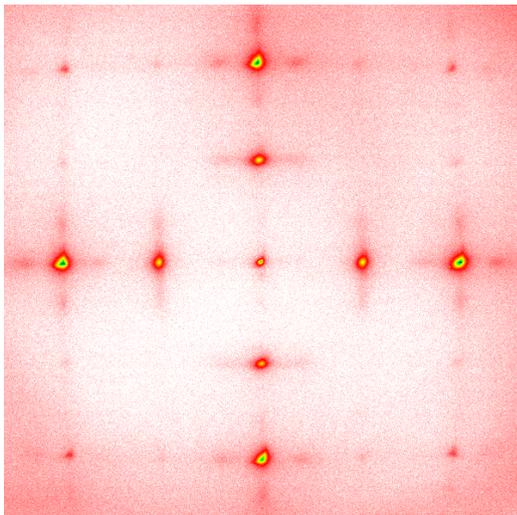


Abbildung 5.19: Abschlussuntersuchung:  
Messbild der Probe bei  
92eV nach 20 min bei  
685 °C

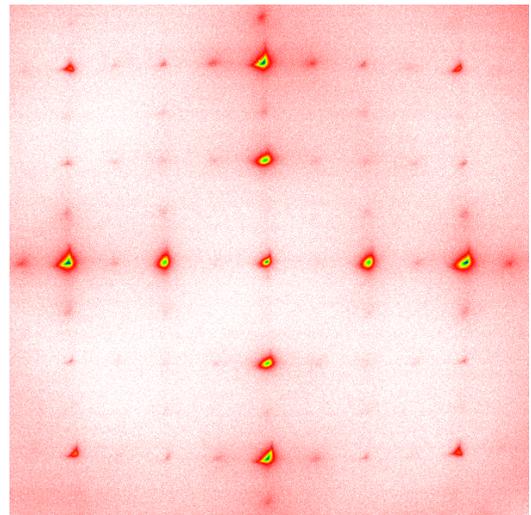


Abbildung 5.20: Abschlussuntersuchung:  
Messbild der Probe bei  
92eV nach 40 min bei  
685 °C

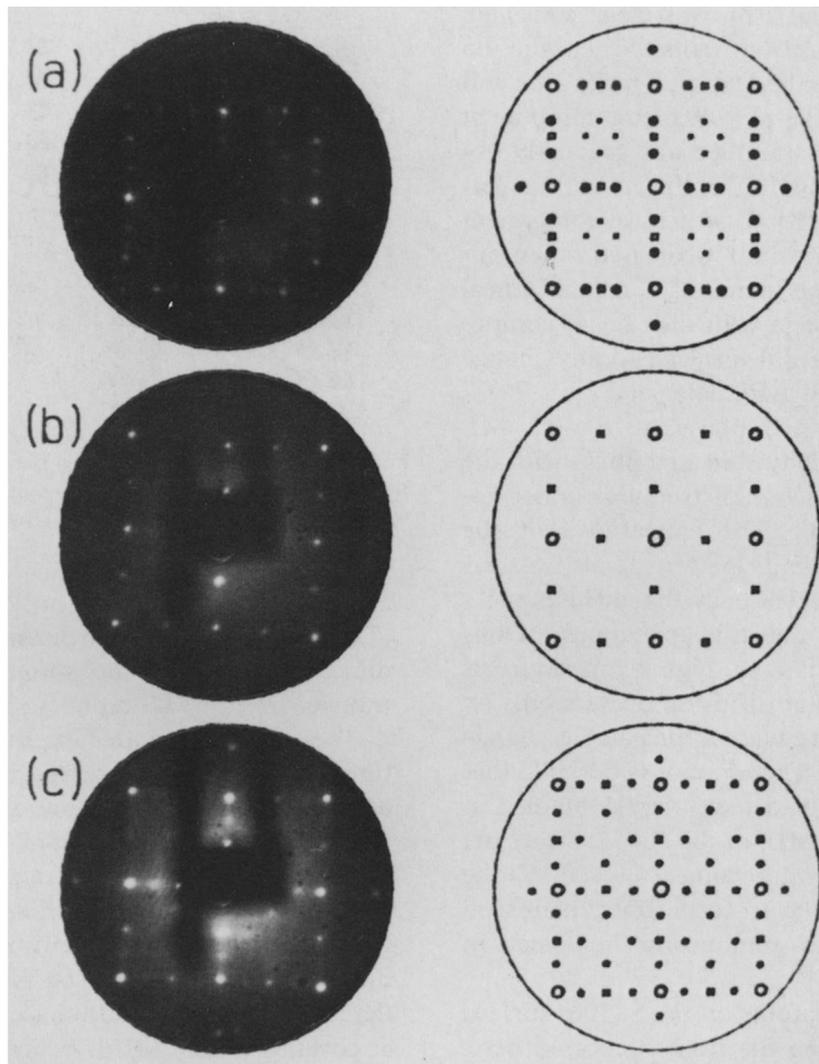


Abbildung 5.21: Die drei Phasen von Barium auf Si(100) a) Die (2x3)-, b) (1x2)- und c) die (2x4)-Phase [5]



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden BaO-Schichten mittels XPS und SPA-LEED untersucht und die Ergebnisse, die in Kapitel 5 diskutiert wurden, werden hier noch einmal im Zusammenhang betrachtet und bewertet.

In vier Experimenten wurde der Herkunft des unerwünschten O1s-Peaks nachgegangen. Zu Beginn wurden zwei Versuche zum Ausheilen gemacht, zuerst mit einer 20 nm dicken BaO-Schicht und danach mit einer 1 nm dicken BaO-Schicht. Mit einem Bariumverdampfer wurde auf einer Silizium-Probe via Deposition unter einer Sauerstoffatmosphäre mit einem Druck von  $3 \cdot 10^{-7}$  torr bzw.  $5 \cdot 10^{-7}$  torr eine BaO-Schicht aufgedampft. Anschließend wurden mehrere Heizschritte auf sie angewendet. Dies sollte zum einen Aufschluss darauf geben, ob und bei welcher Temperatur sich der Sauerstoffpeak durch Heizen der Probe entfernen lässt und ob dies ohne zusätzliche Silikat-Bildung möglich ist. Bei einer Temperatur von  $340^\circ\text{C}$  ist das Ba-Peroxid vollständig zersetzt worden. Die Messungen bei dünnen Schichten zeigen allerdings, dass sich bei dieser Temperatur das BaO komplett in Silikat umwandelte.

Beim Versuch zur  $\text{O}_2$ -Druck Abhängigkeit, wurde eine Schichtdicke von 0,5 nm unter verschiedenen Drücken aufgedampft, um das Verhalten des Sauerstoffpeaks bei Druckveränderung zu dokumentieren. Als idealer Partialdruck kristallisierte sich dabei  $1 \cdot 10^{-8}$  torr heraus, da bei höheren Drücken der  $\text{BaO}_2$ -Peak größer wurde und bei niedrigeren nicht mehr genug Sauerstoff vorhanden war damit die Reaktion vollständig ablaufen konnte. Letzteres konnte man zum einen daran erkennen, dass die O1s-Peaks von BaO und  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  kleiner und zu höheren Bindungsenergien verschoben wurden und zum anderen an der zunehmenden Asymmetrie des Ba3d-Peaks.

Der nächste Schritt bestand darin, die Abhängigkeit des Sauerstoffpeaks auf die Schichtdicke zu untersuchen. Zum Aufdampfen der BaO-Schicht wurde ein Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-7}$  torr gewählt. Dabei wurde eine Verunreinigung einiger Proben anhand des C1s-Peaks festgestellt. Bei den verunreinigten Proben stieg mit wachsender Schichtdicke auch die Größe des Sauerstoffpeaks an, während er bei den saubereren Proben unabhängig von der Schichtdicke gleich groß blieb. Allerdings sollten aufgrund der wenigen saubereren Proben dazu weitere Experimente durchgeführt werden. Dennoch kann man vorerst sagen, dass das  $\text{BaO}_2$  nur an der Oberfläche sitzt.

Im letzten Experiment wurden die Erkenntnisse aus den vorherigen Experimenten genutzt, um eine Schicht aufzudampfen, die dann zusätzlich zu den XPS-Aufnahmen, mithilfe des SPA-LEEDs untersucht wurde. Dazu wurde der optimale Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  torr aus dem Druckabhängigkeitsversuch gewählt und eine Schichtdicke von 0,5 nm BaO aufgedampft. Im Vergleich zu den vorherigen Versuchen bei dieser Schichtdicke war der Peak bei 532 eV deutlich kleiner. Er ließ sich nicht wegheizen und war auch immer noch vorhanden, als bereits fast die ganze Schicht weggeheizt war. Also handelte es sich nicht um  $\text{BaO}_2$ , sondern um Si-O-Si Bindungen. Bei den SPA-LEED Aufnahmen waren von Anfang an Siliziumspots zu erkennen, die dann nach einigen Heizschritten immer schwächer wurden. Das könnte bedeuten, dass entweder der Film zu Beginn nicht geschlossen war und es tatsächlich um Siliziumspots sind, oder dass es sich um  $2 \times 1$  Bariumoxid handelt. Dies muss in weiteren Messungen geklärt werden. Bei den Temperaturheizschritten  $685^\circ\text{C}$  wurden weitere Spots sichtbar, bei denen es sich aber um die Spots von Bariumsilizid handelt und nicht von Bariumsilikat. Gleichzeitig hatten die O1s-Peaks überproportional abgenommen.

Aus dieser Arbeit gehen damit folgende optimale Wachstumsparameter hervor: Für eine vollständige Oxidation bei minimaler  $\text{BaO}_2$  Bildung wurde ein Sauerstoffpartialdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  torr bei einer Aufdampftrate von 2 ML/min festgesetzt. Zur weiteren Reduzierung von  $\text{BaO}_2$  wäre eine Erhöhung

des Drucks während des Wachstums evtl. möglich. Für minimale Si Diffusion wird das Aufdampfen bei Raumtemperatur empfohlen, da das Bilden von  $\text{BaO}_2$  vom Druck minimiert wird und nur an der Oberfläche vorhanden ist und damit nachträglich durch Heizen auf  $340^\circ\text{C}$  entfernt werden kann.

Aus vorherigen Untersuchungen ist bereits bekannt, dass bei einer Schichtdicke von 5 ML Silikat durch Heizen auf  $680^\circ\text{C}$  epitaktisches  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  entsteht. In dieser Arbeit war bei einer 2 ML dicken Schicht nach dem Heizen nur noch Silizid vorhanden. Daraus folgt, dass es eine minimale Schichtdicke zwischen  $2 \leq d \leq 5$  ML gibt, die für das Wachstum von epitaktischen  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  notwendig ist.

In weiteren Experimenten wäre zu untersuchen, ob der Si-O-Si Peak entfernt werden kann. Dazu könnte man 1/2 ML Barium aufdampfen und es langsam bei niedrigen Drücken oxidieren lassen. Wenn sich der Si-O-Si Peak vermeiden lässt, also bei XPS Untersuchungen nur ein Ba-O-Si Peak vorhanden ist, dann handelt es sich um eine  $2 \times 1$  Ba-Oxid Struktur. Wenn das zutrifft, könnte man untersuchen, ob  $2 \times 1$  BaO als Template für Silikatwachstum verwendet werden kann und ob es stabil gegen Oxidation ist.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	relative Dielektrizitätskonstante K vs Bandlücke [14] . . . . .	10
2.2	Bandoffsets von Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> und Silizium [10] . . . . .	10
2.3	Aufbau einer MOS-Diode [17] . . . . .	11
2.4	Energiebänderdiagramme der MOS-Diode (a) in Akkumulation (b) in Verarmung (c) in Inversion [17] . . . . .	11
3.1	Energieniveaus der Probe und des Spektrometers [12] . . . . .	14
3.2	Aufbau eines SPA-LEEDs[8] . . . . .	15
3.3	Die Vakuumkammer:(1) Schleuse; (2) Präparationskammer; (3) Transferstab; (4) Manipulator; (5) Pyrometer; (6) Schwingquarzwage; (7) SPA-LEED; (8) Analysekommer mit XPS . . . . .	15
3.4	Prinzip eines Elektronenstrahlverdampfers [10] . . . . .	16
4.1	Kristallstruktur der Ba-Silikat Einheitszelle[1] . . . . .	20
5.1	Übersicht Aufnahme einer Si(100) Probe . . . . .	21
5.2	Si 2s-Peak . . . . .	22
5.3	Si 2p-Peak . . . . .	22
5.4	Ausheilen bei dicken Schichten: a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks, Ausheilen bis der Sauerstoffpeak bei 532,5eV vollständig verschwunden ist b) Fläche der O1s-Peaks von BaO <sub>2</sub> mit zunehmender Temperatur nach jeweils 15 min . . . . .	23
5.5	Ausheilen bei dicken Schichten: a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks, Ausheilen bis das BaO vollständig in Bariumsilikat umgewandelt wurde b) Fläche der O1s-Peaks von BaO und Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> mit zunehmender Temperatur nach jeweils 1 h . . . . .	24
5.6	Ausheilen dicke Schichten: Tabellarische Darstellung der Fläche, FWHM und Position der O1s-Peaks . . . . .	25
5.7	Ausheilen bei dünnen Schichten: Der Sauerstoffpeak bei 532eV lässt sich nicht vollständig wegheizen a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks b) Position, c) Fläche und d) FWHM der O1s-Peaks . . . . .	26
5.8	Druckabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks b) Position, c) Fläche und d) FWHM der O1s-Peaks . . . . .	28
5.9	Druckabhängigkeit: XPS-Aufnahme der Ba 3d-Peaks bei 5·10 <sup>-7</sup> torr, 1·10 <sup>-8</sup> torr, 8·10 <sup>-9</sup> torr und 5·10 <sup>-9</sup> torr . . . . .	29
5.10	Schichtdickenabhängigkeit: XPS-Aufnahme der C1s-Peaks . . . . .	30
5.11	Schichtdickenabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der Ba3d-Peaks der verunreinigten Gruppe b) Position, c) Fläche und d) FWHM der Ba3d-Peaks . . . . .	31
5.12	Schichtdickenabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der Ba3d-Peaks der saubereren Gruppe b) Position, c) Fläche und d) FWHM der Ba3d-Peaks . . . . .	32
5.13	Schichtdickenabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der Ba3d-Peaks der Schichtdicke 2nm bei unterschiedlicher Verunreinigung und die tabellarische Darstellung der Fläche, FWHM und Position der Ba3d-Peaks b) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks der Schichtdicke 2nm bei unterschiedlicher Verunreinigung und die tabellarische Darstellung der Fläche, FWHM und Position der O1s-Peaks . . . . .	33

5.14	Schichtdickenabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks der saubereren Gruppe b) Position, c) Fläche und d) FWHM der O1s-Peaks . . . . .	34
5.15	Schichtdickenabhängigkeit: a) XPS-Aufnahme der O1s-Peaks der verunreinigten Gruppe b) Position, c) Fläche und d) FWHM der O1s-Peaks . . . . .	36
5.16	Abschlussuntersuchung: a) XPS-Aufnahmen der O1s-Peaks nach zunehmenden Heiz- schritten b) Position, c) Fläche und d) FWHM der O1s-Peaks . . . . .	38
5.17	Abschlussuntersuchung: SPA-LEED Aufnahme der Schicht nach Deposition bei 92eV	39
5.18	Abschlussuntersuchung: SPA-LEED Aufnahme der Schicht bei 92eV nach 20min bei a) 340 °C, b) 475 °C, c) 550 °C und d) 640 °C . . . . .	40
5.19	Abschlussuntersuchung: Messbild der Probe bei 92eV nach 20 min bei 685 °C . . . . .	40
5.20	Abschlussuntersuchung: Messbild der Probe bei 92eV nach 40 min bei 685 °C . . . . .	40
5.21	Die drei Phasen von Barium auf Si(100) a) Die (2x3)-, b) (1x2)- und c) die (2x4)- Phase [5] . . . . .	41

## Literaturverzeichnis

- [1] Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (ba<sub>2</sub>[sio<sub>4</sub>]) crystal structure: Datasheet from “pauling file multinationals edition – 2012” in springer materials ([https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0550074](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0550074)).
- [2] BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystal structure: Datasheet from “pauling file multinationals edition – 2012” in springer materials ([https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1926890](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1926890)).
- [3] BaSiO<sub>3</sub> crystal structure: Datasheet from “pauling file multinationals edition – 2012” in springer materials ([https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0378010](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0378010)).
- [4] Jean-Pierre Colinge and Cynthia A. Colinge. *Physics of semiconductor devices*. Springer, New York NY, 1. softcover print edition, 2006.
- [5] W. C. Fan and A. Ignatiev. Identification of ordered atomic structures of ba on the si(100) surface. *Surface Science*, 253(1-3):297–302, 1991.
- [6] Martin Henzler and Wolfgang Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner-Studienbücher : Physik. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [7] D. M. Hill, H. M. Meyer, and J. H. Weaver. Ba oxides: Core level binding energies and defect-related fermi level pinning. *Surface Science*, 225(1-2):63–71, 1990.
- [8] M. Horn-von Hoegen. Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction – part i1. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 214(10), 1999.
- [9] Intel corporation. 50 years of moore’s law: Fueling innovation we love and depend on ([https://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/moores-law-technology.html?\\_ga=2.195687343.265749692.1539163622-1842420831.1539163622](https://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/moores-law-technology.html?_ga=2.195687343.265749692.1539163622-1842420831.1539163622)), 2018.
- [10] Shariful Islam. *Growth, structuring and interface manipulation of ultrathin oxide and silicate films on silicon single crystal surfaces: @Hannover, Univ.,Diss., 2015*. 2015.
- [11] John F. Moulder and Jill Chastain, editors. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn., update edition, 1992.
- [12] Dirk Müller-Sajak. Herstellung und charakterisierung von (ba,sr)o basierten mos dioden und ultradünnen isolatorfilmen aus si(001). 2013.
- [13] Cedric Powell. X-ray photoelectron spectroscopy database xps,version 4.1, nist standard reference database 20 (<https://srdata.nist.gov/xps/default.aspx>), 1989.
- [14] John Robertson and Robert M. Wallace. High-k materials and metal gates for cmos applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 88:1–41, 2015.
- [15] S. L. Qiu, C. L. Lin, J. Chen, and Myron Strongin. Photoemission studies of the low-temperature reaction of metals and oxygen. 1990.

- [16] Günter Sauerbrey. Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)*, 155(2):206–222, 1959.
- [17] S. M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 3. ed. edition, 2007.
- [18] J.A.T. Verhoeven and H. van Doveren. Xps studies on ba, bao and the oxidation of ba. *Applications of Surface Science*, 5(4):361–373, 1980.
- [19] Fritz Vögtle. *Supramolekulare Chemie*. Teubner, 1992.
- [20] D. P. Woodruff and T. A. Delchar. *Modern techniques of surface science*. Cambridge solid state science series. Cambridge Univ. Press, Cambridge, repr edition, 1990.