

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Metall Gate Elektroden und epitaktische Oxide als Gate-Stacks für zukünftige CMOS-Logik- und Speichergenerationen	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]	5. Abschlussdatum des Vorhabens 28.02.2010
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik Hausvogteiplatz 5-7 10117 Berlin	9. Ber. Nr. Durchführende Institution 204 9098
	10. Förderkennzeichen 13N9262
	11. Seitenzahl
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben
	14. Tabellen
	15. Abbildungen
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Das Projekt befasste sich mit der Entwicklung von epitaktischen Schichten aus Oxiden der seltenen Erden zum Einsatz als Gate-Dielektrikum in CMOS-Feldeffekttransistoren. Im Rahmen des Verbundes untersuchte das PDI die Wachstumsmechanismen und die Struktur der resultierenden Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie am Synchrotron BESSY II. Es konnte gezeigt werden dass epitaktische Schichten aus Pr ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ und Lu ₂ O ₃ epitaktisch mit hoher Qualität direkt auf Si(111) abgeschieden werden können. Dazu wurde eine neuartige Hochtemperatureffusionszelle entwickelt, die die Verdampfung dieser Oxide direkt als solche ermöglicht. Diese Zelle zeichnet sich durch kompakte Bauweise und hohe thermische Stabilität und Reproduzierbarkeit aus, was das Wachstum genau definierter Legierungen und Heterostrukturen erlaubt. Die Zelle wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Createc GmbH patentiert und wird durch diese unter dem Namen TUBO kommerziell vermarktet. Theoretische Untersuchungen im Rahmen des Projekts führten zum Wachstum von Übergittern aus La ₂ O ₃ und Lu ₂ O ₃ , die einerseits eine definierte mittlere Verspannung zum Substrat sowohl in positive als auch in negative Richtung erlauben und durch die Verspannung innerhalb der Übergitterperioden eine wohldefinierte Beeinflussung der Dielektrizitätskonstanten in Wachstumsrichtung erwarten lassen. Solche Schichten sind einerseits bis 900°C thermodynamisch stabil im Kontakt zu Si, lassen sich aber gleichzeitig bei Temperaturen bis hinunter zu 200°C epitaktisch abscheiden.	
19. Schlagwörter Seltene-Erd-Oxide, La ₂ O ₃ , Lu ₂ O ₃ , High-k, Dielektrizitätskonstante, Molekularstrahlepitaxie, Kristallwachstum, Skalierung, Übergitter, ab initio, Dichtefunktionaltheorie, Vegards Gesetz	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) report
3. title Metall Gate Elektroden und epitaktische Oxide als Gate-Stacks für zukünftige CMOS-Logik- und Speichergenerationen	
4. author(s) (family name, first name(s))	5. end of project 28.02.2010
	6. publication date
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Paul-Drude Institute for Solid State Electronics Hausvogteiplatz 5–7 10117 Berlin Germany	9. originator's report no. 204 9098
	10. reference no. 13N9262
	11. no. of pages
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references
	14. no. of tables
	15. no. of figures
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract The project focused on the synthesis of epitaxial layers of rare earth oxides for use as gate dielectrics in future generations of CMOS technology. Within the consortium, the PDI investigated the growth mechanisms and the structure of the resulting layers using molecular beam epitaxy at its own synchrotron x-ray diffraction beamline at BESSY II. It could be shown that epitaxial layers of Pr ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ and Lu ₂ O ₃ can be grown epitaxially on Si(111) with high structural quality. To achieve this, a new type of extremely high temperature effusion cell was developed that allows the direct evaporation of these oxides as compounds. The source is characterized by a compact design, high thermal stability and reproducibility, allowing the growth of precisely defined alloys and heterostructures. This source was developed in collaboration with the german company Createc GmbH, is patented and commercially sold under the name TUBO. Theoretical investigations within the project lead to the growth of superlattices consisting of alternating La ₂ O ₃ and Lu ₂ O ₃ layers, allowing on one hand a tuning of the average lattice mismatch to the substrate both in the tensile and the compressive directions, as well as a modification of the dielectric constant in the growth direction by the choice of the superlattice period. Such layers are thermodynamically stable up to 900°C in vacuum in contact with the Si substrate. At the same time, they can be grown epitaxially at temperatures as low as 200°C.	
19. keywords rare earth oxides, La ₂ O ₃ , Lu ₂ O ₃ , high-k, dielectric constant, molecular beam epitaxy, crystal growth, scaling, superlattice, first principles, density functional theory, Vegards law	
20. publisher	21. price

Schlussbericht zum Teilprojekt

**Grundlagenuntersuchungen der MBE-Prozesse:
MBE-Wachstum, Struktur und thermische Stabilität von Verbindungen
und Heterostrukturen Seltener-Erd-Oxide auf Si**

**innerhalb des BMBF Verbundprojektes
„Metall Gate Elektroden und epitaktische Oxide als Gate-Stacks für
zukünftige CMOS-Logik- und Speichergenerationen“
- MEGA EPOS -**

**Förderkennzeichen: 13 N 9262
Laufzeit: 01.03.2007-28.02.2010**

**Paul-Drude-Institut
Berlin
2010-08-31**

Inhaltsverzeichnis

1 Allgemeiner Teil.....	3
1.1 Projekthintergrund.....	3
1.2 Stand der Technik.....	5
2 Balkenplan PDI.....	13
2.1 Meilensteine im Berichtszeitraum.....	13
3 Ergebnisse.....	14
3.1 Theorie.....	18
3.2 Wachstum und Charakterisierung von Übergitterstrukturen.....	22
4 Darstellung der Ergebnisse.....	26
5 Anhang A Publikationsliste MegaEPOS	27
5.1 Journals / Zeitschriften.....	27
5.2 Konferenzbeiträge.....	28

1 Allgemeiner Teil

1.1 Projekthintergrund

Die Entwicklung der Silizium-MOS-Bauelementetechnologie war in den letzten Jahrzehnten im Wesentlichen durch die ständige Skalierung bzw. Reduzierung der Strukturgrößen der Bauelemente bestimmt. Dieser Fortschritt basierte auf der Entwicklung geeigneter Strukturierungsverfahren, Maskentechniken, Photolacke usw. Der prinzipielle Aufbau der MOS-Bauelemente wurde dabei nur geringfügig verändert. In den nächsten Jahren stößt diese geometrische Skalierung der Bauelemente jedoch an physikalische Grenzen, und weitere Verbesserungen können nur noch durch die Einführung neuer Materialien in die Halbleiterfertigung erreicht werden. Die *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) [1], spricht deshalb von einer Zukunft der „materiallimitierten“ Skalierung. Die „Bandbreite“ der eingesetzten Materialien und die betroffenen Fertigungsabschnitte sind in Abb. 1 dargestellt.

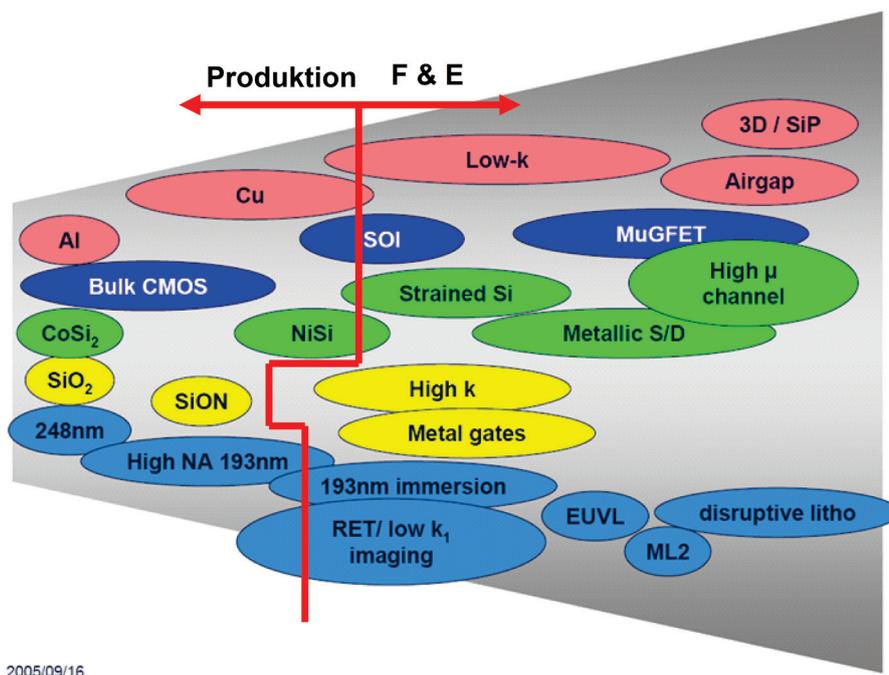


Abbildung 1: Übersicht über die gegenwärtige und zukünftige „materiallimitierte Skalierung“ der CMOS Technologie.

Von zentraler Bedeutung für die weitere Skalierung ist eine Verringerung der Gate-Oxiddicke im *frontend*-Bereich der CMOS-Technologie, die nur mit Hilfe von High-K-Dielektrika und

Metall-Gate-Elektroden¹ möglich ist. Dieser Bereich ist besonders heikel, da hier eine Einführung neuer Materialien im sensibelsten Kernbereich der Bauelemente notwendig wird. Dabei muss das seit über 40 Jahren erfolgreich genutzte und intensiv erforschte Siliziumdioxide (SiO₂) als „natürliches“ Dielektrikum durch neuartige, so genannte High-K-Materialien ersetzt werden.

Bereits heute werden extrem dünne SiO₂-Schichten aus nur noch wenigen Atomlagen verwendet. Daraus resultieren zwangsläufig immer höhere Gate-Leckströme, so dass in naher Zukunft die Anforderungen der Halbleiterindustrie in Bezug auf Leckströme nicht mehr erfüllt werden können. Wegen ihrer im Vergleich zu SiO₂ erheblich höheren Dielektrizitätskonstanten lassen High-K-Materialien wesentlich größere Schichtdicken zu und eröffnen zudem insbesondere in Verbindung mit metallischen Gate-Elektroden eine viel versprechende Alternative zum klassischen Siliziumdioxid / Poly-Silizium Gate-Stack-Aufbau.

Zu Projektbeginn wurde weltweit noch keine Lösung für alternative Gate-Stacks favorisiert. Die Arbeiten dazu befanden sich immer noch in einer erkundenden Vorlaufphase. Laut Vorhersage der ITRS-Roadmap ([1], Auszüge siehe Tab. 1 und Tab. 2) sollten derartige Materialien bereits in wenigen Jahren zwingend Eingang in die Produktion finden. Dennoch gab es noch keine Gate-Stack-Kombination, die alle Anforderungen bezüglich der Materialkompatibilität, der CMOS-Prozesskompatibilität und der Bauelementeigenschaften erfüllt, und noch dazu in einem relevanten Verfahren hergestellt werden kann. Obwohl Hafnium-basierte alternative Gate-Dielektrika bereits Eingang in die Produktion gefunden haben, existiert weltweit gegenwärtig noch keine Lösung für die langfristigen Ziele der ITRS.

Aus diesem Grund hatte das vorliegende Projekt die folgenden Ziele:

- Screening eines geeigneten High-K / Metall-Gate-Material-Stacks
- Nachweis der Eignung in industrierelevanten Bauelementen
- Identifizierung von Prozess-Schäden an integrierten High-K / Metall-Gate CMOS Bauelementen und Erarbeiten von alternativen schädigungsarmen Verfahren zur Prozessintegration
- Nachweis der Kompatibilität der neuen Gate-Stacks mit CMOS-Prozessschrittfolgen

Diese Punkte müssen von Anfang an als Einheit betrachtet werden. Da die Gate-Isolatoren recht früh im Gesamtprozess der Chipherstellung eingebracht werden (sogenannter Front-End-Prozess, im Unterschied zu Low-K-Polymeren oder Cu-Metallisierung) kann nicht zwischen Material- und Prozessentwicklung getrennt werden. Die Zielstellung von „MEGA EPOS“ entspricht genau den genannten Aufgaben, nämlich der ***Entwicklung eines CMOS-kompatiblen alternativen Gate-Stacks sowie dem Nachweis seiner Eignung in advanced CMOS Bauelementen für die 32 nm Generation.***

¹ Die Kombination von Gate-Dielektrikum und Gate-Elektrode wird im Englischen mit *Gate-Stack* bezeichnet.

Das Konsortium der Verbundpartner vereint komplementäre Material- und Prozessentwicklung sowie die Prozessintegration für die beiden Anwendungsbereiche Logik und Speicher. Das Konsortium ermöglicht somit eine zeitnahe Durchführung eines umfangreichen Material-Screenings mit dem Ziel CMOS kompatible alternative Gate-Stacks zu identifizieren. Dazu wurden zunächst flexible Depositionsverfahren zur Gate-Stack Herstellung eingesetzt. Anschließend wurden die Ergebnisse auf produktionsnähere Verfahren übertragen und die Schichten in CMOS-Prozesse zur Herstellung von Transistoren integriert. Erst diese ganzheitliche Untersuchung – Identifizierung eines Gate-Stacks, CMOS-Integration und Erhebung relevanter Messdaten – ermöglicht den beteiligten Industriepartnern eine fundierte Bewertung der Materialien.

Im Rahmen des abgeschlossenen Forschungsprojekts „KrisMOS“ wurde die grundlegende Eignung von kristallinen High-*K*-Dielektrika in prozesstechnischer und funktionaler Hinsicht untersucht. Dabei wurden wesentliche Ergebnisse zu erforderlichen Wachstumsbedingungen und resultierenden Interfacestrukturen erarbeitet. Ultradünne Schichten mit Leckströmen unterhalb der ITRS-Forderungen konnten reproduzierbar gewachsen werden. Es wurden verschiedene innovative Transistorkonzepte zur Integration dieser neuen Materialien erfolgreich umgesetzt. Die elektrische Charakterisierung erster funktionaler Demonstrator-Bauelemente zeigte das enorme Potenzial kristalliner Oxidschichten für die zukünftige Skalierung auf. *Als kritische Größe für die Integration erwies sich die Hochtemperaturstabilität der Gate-Stacks.* Sie hängt entscheidend von der Kombination von High-*K*-Dielektrikum und Metall-Elektrode ab. Daraus wird ersichtlich, dass jeder neue Gate-Stack immer als Einheit betrachtet werden muss.

Die Unternehmen AMD und Qimonda hatten nicht zuletzt auf Grund der Ergebnisse aus dem „KrisMOS“-Projekt entschieden, in „MEGA EPOS“ als aktiver Projektpartner teilzunehmen. Globalfoundries ging während der Projektlaufzeit aus AMD hervor und führt Fertigung weltweit und auch am Standort in Deutschland weiter. Der Industriepartner Qimonda meldete 2009 Insolvenz an.

1.2 Stand der Technik

Das fundamentale Problem bei der zukünftigen Skalierung der CMOS-Technologie mit Gate-Stacks aus herkömmlichen Poly-Silizium Elektroden und SiO₂ bzw. Oxinitrid als Isolatoren besteht im exponentiellen Anstieg des direkten Tunnelstroms (Leckstrom) mit abnehmender Schichtdicke sowie der begrenzten minimal erreichbaren äquivalenten Oxiddicke (EOT). Sowohl für *Low-Power*- und *Low-Standby-Power*-Logik-Anwendungen als auch in DRAM-Speicherkondensatoren führen die bei ultra dünnen Isolatoren einsetzenden Leckströme zu unakzeptabel hoher Verlustleistung und somit zu geringen Laufzeiten im Batteriebetrieb. Während diese Verlustleistung für *High-Performance*-Anwendungen zunächst kein entscheidendes Kriterium darstellt, wird hier wiederum ein möglichst hoher on-Strom angestrebt, der nur durch eine große Gate-Kapazität, d.h. geringe Oxiddicke, erreicht werden kann. Diese Ziele können nur durch den Einsatz neuer Materialien mit einer Dielektrizitätskonstanten höher als von SiO₂ bzw. Oxynitriden ($K_{SiO_2} = 3,9$ bzw. $K_{SiON} \leq 6$), sogenannten High-*K*-Dielektrika, erreicht werden. High-*K*-Dielektrika erlauben eine größere

physikalische Dicke bei gleicher oder größerer Kapazität im Vergleich zu SiO₂ als herkömmlichem Gate-Dielektrikum. In der ITRS-Roadmap 2005 sind die Anforderungen zu zukünftige Isolatoren für die beiden Hauptanwendungsfelder der CMOS Technologie – Logik und Speicher – angegeben. Diese Vorgaben sind in Tab. 1 für planare Logik Transistoren und in Tab. 2 für DRAM Speicherkondensatoren zusammengefasst. Bereits für das Jahr 2008 gibt es für eine äquivalenten Oxiddicke (EOT) von 0.9 nm - selbst für *High-Performance*-Anwendungen - derzeit keine technologische Lösung. Es zeichnet sich jedoch eindeutig ab, dass Siliziumdioxid als Isolator in Zukunft durch High-*K*-Materialien ersetzen werden muss.

Tab. 1: Anforderungen an zukünftige Gate-Isolatoren für Logik-Anwendungen (entsprechend der ITRS-Roadmap 2005 1.2)

Year of Production:	2006	2007	2008	2010	2013	2016
Technology Node		65		45	32	22
½ Pitch [nm]	70	65	57	45	32	22
High Performance						
EOT [nm]	1.2	1.1	0.9	0.65	0.5	0.5
Gate Leakage [A/cm ²]:	540	800	910	1600	3000	3700
Low Standby Power						
EOT [nm]	2	1.9	1.6	1.4	1.2	1.1
Gate Leakage [A/cm ²]:	0.019	0.022	0.027	0.036	0.05	0.075

Tab. 2: Anforderungen an zukünftige Isolatoren für Speicherkondensatoren (entsprechend der ITRS-Roadmap 2005 1.2)

Year of Production:	2006	2007	2008	2010	2013	2016
Technology Node		65		45	32	22
DRAM ½ Pitch [nm]	70	65	57	45	32	22
EOT [nm]	1.4	1.1	0.9	0.6	0.5	0.4
Dielectric constant	50	50	50	50	60	80
Gate Leakage [nA/cm ²]:	72	130	140	125	140	150
Final Annealing [°C]	~750	~750	~750	<750	~650	<650

Mit Einführung von High-*K*-Isolatoren entfällt darüber hinaus der bisherige Vorteil der Materialkompatibilität zwischen Standard-Poly-Silizium-Elektroden und dem Isolator. Die

Verwendung von Poly-Silizium Gates auf High-*K*-Materialien bringt aber neben chemischer und thermischer Instabilität weitere limitierende Faktoren mit sich:

- Ladungen an der Grenzfläche zwischen dem Poly-Silizium-Gate und dem High-*K*-Gate-Dielektrikum führen zum sogenannten „*threshold voltage pinning*“, bei dem die Schwellspannung nicht mehr über die Dotierung in Kanal und Poly-Silizium eingestellt werden kann. Sie bleibt beispielsweise für Poly-Silizium-Elektroden auf HfO₂ oder Al₂O₃ auf einen hohen Wert eingestellt [2]. Dadurch kann für *Low-Power*-Anwendungen keine niedrige Versorgungsspannung mehr verwendet werden und der für *High-Performance*-Produkte benötigte *On*-Strom wird nicht mehr erreicht.
- Die mit der hohen Dielektrizitätskonstanten einhergehende Polarisierung hat zur Folge, dass vermehrt Phononen (Gitterbewegungen) im Dielektrikum auftreten, die zu verstärkter Streuung der Elektronen im Transistorkanal führen [3]. Diese Streuung verringert die Ladungsträgerbeweglichkeit erheblich und damit auch wiederum den *On*-Strom.
- Darüber hinaus führt die zunehmende Skalierung dazu, dass eine weitere negative Eigenschaft von Poly-Silizium immer stärker überwiegt und zu echten Hindernissen für die weitere Entwicklung der CMOS-Technologie wird: Für sub-100nm Bauelemente tritt verstärkt Poly-Silizium-Verarmung [1] auf, die die tatsächlich erreichbare äquivalente Oxiddicke limitiert. Die Poly-Silizium-Verarmung kann zwar durch immer höhere Konzentrationen der aktiven Dotierstoffe reduziert werden, es bestehen jedoch klare Einschränkungen durch deren begrenzte Löslichkeit im Silizium. Besonders bei p-Poly-Silizium-Gates führt die hohe Dotierstoffkonzentration zu einer Bor-Ausdiffusion durch das Dielektrikum in den Transistorkanal. Dies führt zu unkontrollierbaren Fluktuationen der Schwellspannung sowie zur Verstärkung der Poly-Silizium-Verarmung durch ungleichmäßige Dotierstoffverteilung.

Diese limitierenden Effekte erfordern den Übergang von Poly-Silizium- auf Metall-Gates für zukünftige CMOS-Technologie-Generationen. Für Hochfrequenzanwendungen begrenzt der hohe Schichtwiderstand von Poly-Silizium Gates darüber hinaus die maximale Frequenz und beeinträchtigt das Rauschverhalten [4]. Bei Metall-Gates entfällt die Ausbildung einer Verarmungsschicht und die damit verbundene Vergrößerung der äquivalenten Oxiddicken. Dies führt direkt zu einer Erhöhung des *On*-Stroms und der damit verbundenen Performance. Abbildung 2 zeigt die erwarteten *Off*-Ströme über den *On*-Strömen für verschiedene CMOS-Technologien, links für *Low-Power*- und rechts für *High-Performance*-Anwendungen [5].

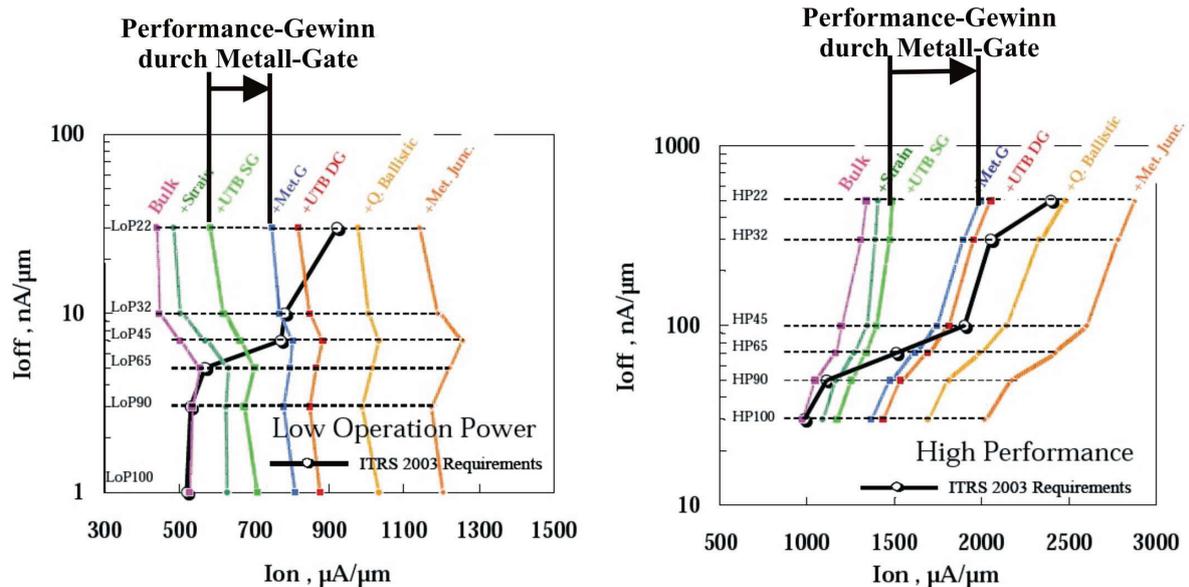


Abbildung 2: Off-Strom über On-Strom aufgetragen für verschiedene CMOS Technologien, links für Low-Power- und rechts für High-Performance-Anwendungen nach der ITRS-Roadmap. Quelle: T. Skotnicki, [5].

Gestrichelt eingezeichnet sind die maximal erlaubten Off-Ströme für die verschiedenen Technologie-Generationen. Die schwarze Linie zeigt die Anforderung der ITRS-Roadmap an die Ströme. Der anzustrebende Performance-Bereich befindet sich also stets rechts von dieser schwarzen Linie. Für die 65nm Low-Power-Technologie-Generation wird der geforderte On-Strom durch die Verwendung von „Strained-Silicon“-Technologie erreicht. Das Ziel für die 32nm Technologie-Generation wird jedoch erst durch die Einführung der Metall-Gate-Technologie erreicht, die eine erhebliche Steigerung des On-Stroms ermöglicht. Zur Verdeutlichung ist der erhebliche Performance-Gewinn durch Metall-Gates für die 22nm Generation hervorgehoben. Eigenschaften wie beispielsweise Hochtemperaturstabilität von Gate-Elektroden sind nicht direkt von einem Dielektrikum zum anderen übertragbar. Anforderungen in Bezug auf äquivalente Oxiddicke, Leckstrom, Beweglichkeit etc. müssen von einem geeigneten Gate-Stack letztlich nach dem Gesamtprozess erfüllt werden. Aufgrund dieser komplexen Wechselwirkung zwischen Gate-Stack und Gesamtprozess werden zwei unterschiedliche Verfahren (Gate-First und Damascene CMP) zur Prozessintegration eingesetzt, um den gesamten Parameterraum der Belastungen auf der letztendlich entscheidenden Bauelementebene erfassen zu können.

Im „MEGA EPOS“-Projekt wurden High-K-Isolatoren und Elektrodenmaterialien für beide Anwendungen – Logik und Speicher – untersucht. Besonders im Hinblick auf die Prozessintegration musste dabei der Gate-Stack aus High-K-Isolator und Elektrodenmaterial als Einheit angesehen werden. Die Gate-Stacks müssen im Wesentlichen folgende Voraussetzungen für eine erfolgreiche Integration in die CMOS-Technologie erfüllen:

- hohe Dielektrizitätskonstante (hoher K -Wert)
- Logik $K \sim 10\text{-}30$
- Speicherkondensatoren $K > 40$

- thermische Stabilität
- chemische Stabilität
- großer Bandabstand
- symmetrische Bandabstände zum Silizium Leitungs- und Valenzband des Substrats (für Logik) bzw. zum Fermi-niveau der Elektroden (für Speicher)
- gute Interface-Qualität zum Silizium (für Logik) bzw. zur Metallelektrode (für Logik und Speicher)
- geringe Defektdichte

Für Logik- und Speicher-Anwendungen ergeben sich daraus folgende Szenarien:

Szenario für Logik Transistoren mit High-K/Metall-Gate Stacks:

Hafnium-basierte alternative Gate-Dielektrika haben bereits Eingang in die Produktion gefunden, dennoch existiert weltweit gegenwärtig noch keine Lösung für die langfristigen Ziele der ITRS. Zur Einstellung der Schwellspannungen werden unterschiedliche Metallelektroden für N- und PMOS-Transistoren (*dual metal gate, dual work function*) benötigt [6]. Möglicherweise kommt es auch zu einem Bruch der Symmetrie bei den Gate-Isolatoren, sodass unterschiedliche Dielektrika für die beiden Polaritäten (*dual High-K*) verwendet werden müssten [7][8].

Bei dieser Zwischenlösung ist die minimal erreichbare äquivalente Oxiddicke jedoch durch eine inhärente Low-K-Zwischenschicht begrenzt. Eine „post Hafnium“-Lösung durch alternative Dielektrika wäre nach einigen Technologieknoten nötig.

Eine Alternative wäre der Einsatz von epitaktisch gewachsenen Selten-Erden-Oxiden (SE-Oxide) als High-K-Materialien. Wir sehen dabei folgende Vorteile gegenüber amorphen Materialien:

- Keine Gefahr der Rekristallisation und damit deutlich verbesserte thermische Prozessstabilität
- Definierte Grenzfläche zum Si und damit bessere Möglichkeiten zum Grenzflächen-*Engineering*.
- Erreichbare äquivalente Oxiddicke ist nicht durch eine inhärente Low-K-Zwischenschicht begrenzt.

Unter Berücksichtigung der hier aufgeführten Punkte sowie der gegenwärtigen Patentsituation erwarten wir, dass epitaktisch gewachsene binäre Selten-Erden-Oxide oder SE-Mischoxide aussichtsreiche Kandidaten für den Einsatz als High-K-Gate-Dielektrikum darstellen. Viel versprechende Ergebnisse aus dem BMBF Projekt „KrisMOS“ an epitaktischen Gd₂O₃-Schichten auf Si unterstützen diese Erwartungen. Darüber hinaus sollen durch experimentelle Vergleiche von elektrischen Daten Möglichkeiten zur Übertragung der Epitaxie auf produktionstauglichere Verfahren überprüft werden.

Auf der Suche nach einem geeigneten Gate-Stack muss eine Vielzahl von Materialsystemen erforscht werden. Es sind umfangreiche Untersuchungen der Materialeigenschaften nötig, da bisher wenig über die Austrittsarbeiten oder Grenzschichten des Systems High- K -Gate-Dielektrikum / Metall-Elektrode bekannt ist. So hängt die Austrittsarbeit eines Metalls vom Gate-Dielektrikum ab, d.h., sie unterscheidet sich von ihrem Wert im Vakuum [9]. Die Austrittsarbeit der Metall-Elektrode sollte einstellbar sein, um die Schwellspannung von Transistoren einstellen zu können. Die Möglichkeit der Einstellung von angepassten Austrittsarbeiten für N- und PMOSFETs (*dual work function*), z.B. durch sehr dünne Zwischenschichten, muss untersucht werden. Neben dem flexiblen Herstellungsverfahren der Sputterdeposition soll für diese Zwischenschichten das Verfahren der *Atomic-Layer-Deposition* (ALD) eingesetzt werden [10][11]. Über diese grundlegenden Eigenschaften der Gate-Stacks hinaus müssen Möglichkeiten zur Strukturierung sowie die Kompatibilität zum gesamten CMOS Prozess gewährleistet sein, damit das neue Materialsystem erfolgreich in Transistoren integriert werden kann.

Szenario für Speicherkondensatoren mit High- K / Metall-Gate Stacks:

In Analogie zu den Logikanwendungen wird die technische Leistungsfähigkeit von DRAM-Bausteinen (*Dynamic Random Access Memories*) wesentlich durch die Breite der minimalen Strukturen bestimmt. Bei konstantem Aspektverhältnis (Verhältnis zwischen Breite und Tiefe) wird die Kondensatoroberfläche im Graben mit kleiner werdenden Strukturabmessungen geringer. Damit werden kapazitätserhöhende Maßnahmen notwendig, um eine konstante Ladungsträgerspeicherung zu sichern:

- Reduktion der Schichtdicke des Dielektrikums (meist Siliziumoxid/-nitrid)
- Erhöhung der Kondensatoroberfläche
- Erhöhung der Dielektrizitätszahl

Die Reduzierung der Schichtdicke des Dielektrikums, wie sie bis in die Gegenwart praktiziert wird, hat ihre Grenzen, da bei dünner werdenden Oxid-, Nitrid/Oxid- oder Oxid/Nitrid/Oxid-Schichten die Wahrscheinlichkeit eines elektrischen Durchbruchs und eines hohen Leckstroms exponentiell zunehmen.

Die Kondensatoroberfläche kann einerseits durch die Vertiefung des Grabens (Erhöhung des Aspektverhältnisses) und andererseits durch oberflächenvergrößernde Verfahren, wie z. B. Flaschenätzung (*Wet Bottle*) und/oder Einführung von Mesoporen bzw. halbkugelförmig wachsendem Poly-Silizium (HSG - *Hemispherical Grown Poly*) im Graben zunehmen.

Die Kapazität kann aber auch durch die Einführung neuer Dielektrika mit höherer Dielektrizitätskonstante vergrößert werden. Insbesondere solche Materialien wie z. B. dotiertes Al_2O_3 , HfO_2 und Hf-Silikat werden international als Problemlöser stark beachtet und untersucht. Durch Hinzulegen von sogenannten Polarisatoren wie Sr, Ba oder Selten-Erd-Elementen bzw. deren Oxiden wird versucht, ein optimales Material zu finden, dessen elektronisch relevante Schichten sich sowohl durch niedrige Leckstromdichten als auch durch hohe Dielektrizitätskonstanten auszeichnen.

Bei der Auswahl der High-*K*-Materialien ist zu beachten, dass sie, eingesetzt am Beginn des Prozessablaufes, eine hohe Temperaturstabilität aufweisen müssen, da nachfolgend Hochtemperaturschritte durchgeführt werden. Weiterhin ist die Erhaltung der dielektrischen Eigenschaften unter hoher Temperatur-Zeit-Belastung im Kontakt mit den Elektrodenmaterialien erforderlich.

Mit der Integration alternativer High-*K*-Materialien in den DRAM-Fertigungsprozess müssen auch neue Abscheidungsverfahren entwickelt werden, die es gestatten, die High-*K*-Schichten mit geringer Dicke und 100 %-iger Konformität bei hohen Aspektverhältnissen abzuscheiden. Hierbei sind heute verwendete konventionelle CVD - Verfahren (*Chemical Vapor Deposition*) nicht mehr einsetzbar. Gründe dafür liegen in der schwierigen Beherrschbarkeit von Schichtdicken unter 10 nm und in der damit verbundenen Nichterreichbarkeit einer 100 %-igen Kantenbedeckung. Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung ultradünner Schichten mit hoher Konformität ist die Atomlagenabscheidung (*Atomic Layer Deposition*); denn dieses Abscheidungsverfahren ist streng oberflächenkinetisch kontrolliert.

Da künftige DRAM-Strukturen Metall/Isolator/Metall-Kondensatoren (MIM) enthalten werden, kommt der Wahl des Elektrodenmaterials große Bedeutung zu, insbesondere im Hinblick auf die technologische Prozessintegration. Die Verwendung metallischer Elektroden bedeutet aber auch, dass die Struktur der dielektrischen Schichten nicht einkristallin sein kann.

Potenzial von „MEGA EPOS“:

In beiden Anwendungsfeldern der Mikroelektronik – Logik und Speicher - bilden Gate-Stacks aus Selten-Erden-Oxiden in Kombination mit geeigneten Metall-Elektroden einen vielversprechenden Lösungsansatz für die zukünftige Skalierung. Innerhalb des Projekts MEAG EPOS konnten solche alternativen Gate-Stacks untersucht werden. Dabei profitierte das Projekt über die Materialbasis (SE-Oxide) hinaus auch von der Gemeinsamkeit der Herstellungsmethoden der Gate-Stacks und auch der Herstellungsprozesse für Bauelemente.

Vor 2007: Keine High-*k*-Lösung eingeführt. Hf-basiertes Material wurde favorisiert, jedoch war das Integrationsschema völlig offen.

Mitte 2007: Qimonda wechselt von Trench zu Stacked Capacitors für DRAM. Damit verschärfen sich die Randbedingungen für die Materialien erheblich.

Ende 2007: Intel führt High-*k*/Metall-Gate zur 45nm Generation ein – Hf-basiert und mit einem Gate-Last Prozess. Ergebnisse werden auf der IEDM vorgestellt.

2009: Insolvenz von Qimonda

Anfang 2010: Globalfoundries kündigt an, für die 28 nm Generation eine High-*k*/Metall-Gate Technologie mit Gate-First-Prozessschema an.

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS 2005), Semiconductor Industry Association, "Front End Processes".
- [2] C. Hobbs et al., "Fermi Level Pinning at the PolySi/Metal Oxide Interface", Symposium on VLSI Technology, 2003.
- [3] M. Fischetti et al., "Effective electron mobility in Si inversion layers in metal-oxide-semiconductor systems with a High-K insulator: The role of remote phonon scattering", *J. Appl. Phys.*, Vol.90, No.9, November 2001.
- [4] C.L. Chen et al., "High-Performance Fully-Depleted SOI RF CMOS", *IEEE Electron Device Lett.* Vol.23, No.1, pp. 52-54, January 2002.
- [5] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS 2003), Semiconductor Industry Association, "Emerging Research Devices".
- [6] H.N. Alshareef, et al., "Thermally Stable N-Metal Gate MOSFETs Using La-Incorporated HfSiO Dielectric", Tech. Dig. Symposium on VLSI Technology 2006.
- [7] P.F. Hsu, et al., "Advanced Dual Metal Gate MOSFETs with High-k Dielectric for CMOS Application", Tech. Dig. Symposium on VLSI Technology 2006.
- [8] S. C. Song, et al., "Highly Manufacturable 45nm LSTP CMOSFETs Using Novel Dual High-k and Dual Metal Gate CMOS Integration", Tech. Dig. Symposium on VLSI Technology 2006.
- [9] Y.C. Yeo, "Effects of High-K Gate Dielectric Materials on Metal and Silicon Gate Workfunctions", *IEEE Electron Device Lett.* Vol.23, No.6, pp. 342-344, June 2002.
- [10] H. Huotari, S. Haukka, M. Tuominen, "Method of forming an electrode with adjusted work function", United States Patent 7,045,406, May 16, 2006.
- [11] K. Choi, H.-C. Wen, H. Alshareef, R. Harris, P. Lysaght, H. Luan, P. Majhi, and B. H. Lee, "The Effect of Metal Thickness, Overlayer and High-k Surface Treatment on the Effective Work Function of Metal Electrode", Proceedings of ESSDERC2005, pp. 101-104, 2005.

2 Balkenplan PDI

Berichtszeitraum 01.01.2009 – 28.02.2010

	Arbeitspakete und Teilaufgaben	1. Jahr				2. Jahr				3. Jahr			
		1. Q	2. Q	3. Q	4. Q	1. Q	2. Q	3. Q	4. Q	1. Q	2. Q	3. Q	4. Q
1	MBE-Wachstum / Charakterisierung von SE-Oxiden												
1.1	Pr ₂ O ₃	1	1	0,5	0,5	0,2	0,2						
1.2	La ₂ O ₃			1	1	0,5	0,5	0,5	0,2				
1.3	Lu ₂ O ₃					1	1	0,5	0,5	0,2	0,2		
2	MBE-Wachstum / Charakterisierung von SE-Oxid-Legierungen												
2.1	Pr ₂ O ₃ -Si, -Al	3	3	2	2	2	2	1	1				
2.2	La ₂ O ₃ -Al, -Si			2	2	2	2	2	2	1	1	0,5	0,5
2.3	Lu-La-Pr-Oxide untereinander							1	1	1	0,5	0,5	0,5
3	MBE-Wachstum / Charakterisierung von SE-Oxid-Heterostrukturen												
3.1	Lu ₂ O ₃ -Pr ₂ O ₃							1	1	2	2	2	2
3.2	Lu ₂ O ₃ -La ₂ O ₃									1	1	2	2
4	In situ Temperung der Schichten	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
5	Gate-Deposition												
5.1	Poly-Si	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
5.2	Wolfram				0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
5.3	andere Metalle / Schichtfolgen									0,2	0,2	0,1	0,1
6	Ex-Situ-Charakterisierung												
6.1	elektrisch												
6.2	AFM												
6.3	TEM												

2.1 Meilensteine im Berichtszeitraum

M4, 27 Monate, Strukturelle und elektrische Daten zu Oxid-Heterostruktur-Schichten liegen vor: erfüllt, umfangreiche strukturelle Daten zu periodischen La₂O₃-Lu₂O₃-Heterostrukturen liegen vor. Elektrische Daten liegen vor, erlauben aber noch keine abschließende Beurteilung der elektrischen Eigenschaften.

3 Ergebnisse

Die Hochtemperaturzelle wurde im Berichtszeitraum weiter verbessert und erreichte Standzeiten von etwa 15 Schichtwachstumsvorgängen für Lu_2O_3 und praktisch unbegrenzt (kein Ausfall während des Berichtszeitraums) für La_2O_3 . Die Zelle wird inzwischen von der Firma Createc GmbH kommerziell unter dem Namen TUBO vertrieben. Weitere nationale und internationale Patente sind eingereicht, um die kommerzielle Verwertung abzusichern. Abbildung 3 zeigt einen Blick in die MBE-Kammer während der Abscheidung von Lu_2O_3 , dabei spiegelt sich die Zellenöffnung im Si-Substrat. Die enorme Helligkeit der Quelle ist deutlich zu erkennen. Aus der Farbtemperatur lässt sich eine Tiegeltemperatur von über $2000\text{ }^\circ\text{C}$ abschätzen. Es wird auch deutlich, dass Effusionszellen bei solch hohen Temperaturen einen Großteil der elektrisch eingebrachten Leistung über Strahlung verlieren, was sorgfältige interne Abschirmungen in der Zelle notwendig macht.

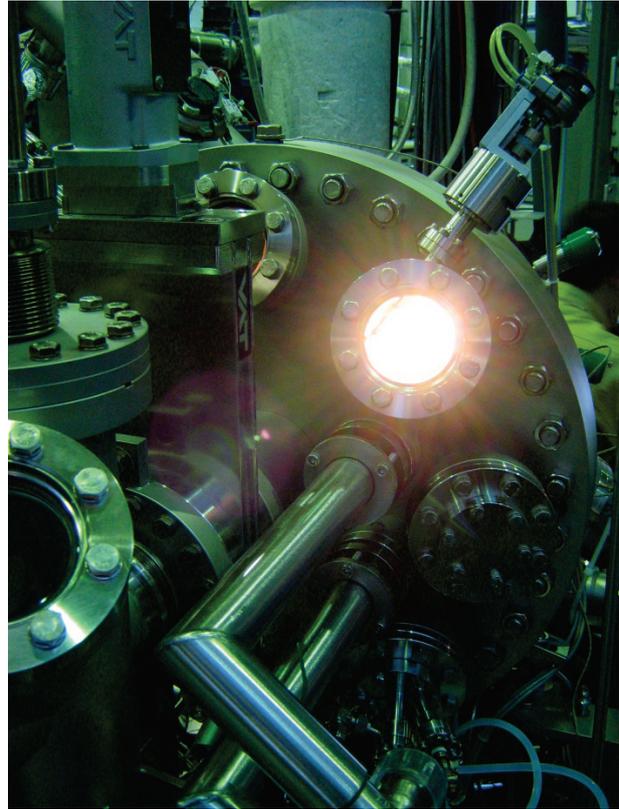


Abbildung 3: Blick in die Lu_2O_3 -Zelle während der Abscheidung, gespiegelt im $20 \times 20\text{ mm}^2$ großen Si-Substrat.

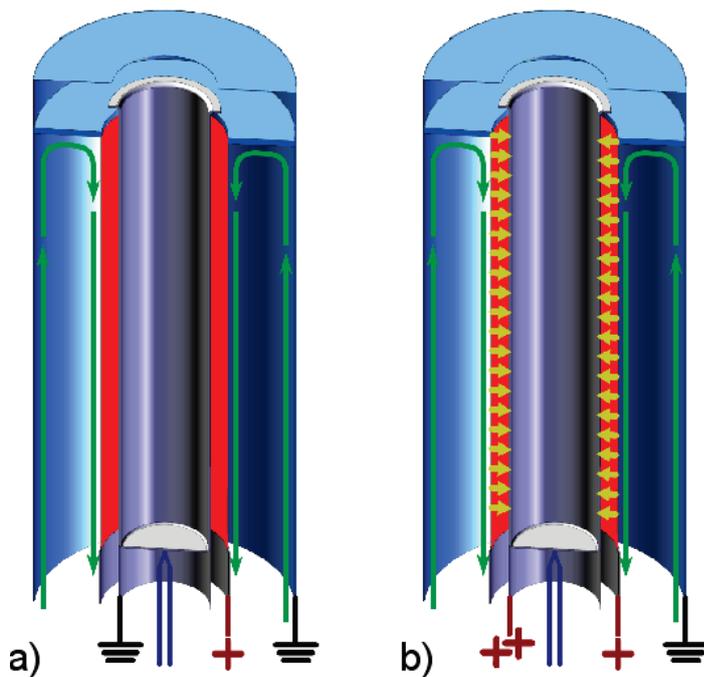


Abbildung 4: Funktionsprinzip der TUBO-Hochtemperatur-Effusionszelle, a) im Widerstandsheizbetrieb, b) mit Elektronenemissions-Booster.

Das Funktionsprinzip der Zelle in dem gegen Ende des Projekts erreichten Entwicklungsstand ist in Abb. 4 dargestellt. Die Zelle ist aus Rohren aufgebaut, was eine hohe mechanische Steifigkeit ergibt. Der Tiegel, der das zu verdampfende Material enthält, ist in einem Rohr gehalten, in dessen Mitte das Thermoelement zur Temperaturmessung und -regelung angebracht ist. Er wird auf seiner gesamten Länge von einem elektrisch isolierten, röhrenförmigen Heizer umgeben. Damit wird bei einer gegebenen Temperatur des Heizers eine optimale Heizung des Tiegels erreicht, weil die gesamte Fläche in

radialer Richtung vom Tiegel aus gesehen zur Heizung genutzt wird. Zur elektrischen Kontaktierung des Heizers wird die mechanische Hülle der Zelle verwendet. Deshalb sind im heißen Bereich der Zelle keine keramischen Isolatoren notwendig, eine Grundvoraussetzung für die Erzielung niedriger Restgaskonzentrationen. Der Strom in der Hülle und im Heizer fließt gegensinnig, wodurch die Zelle keine nennenswerten elektromagnetischen Felder abstrahlt. Im reinen Widerstandsheizbetrieb, Abb. 4a, liegt der Tiegel auf Masse. Da der Tiegel aber freistehend ist, kann er auch elektrisch isoliert aufgebaut werden und auf ein stark positives elektrisches Potential angehoben werden. Dies führt bei den hohen Temperaturen des Filaments zur Emission von Elektronen aus dem Heizer, die den Tiegel entsprechend ihrer Energie zusätzlich aufheizen. Dieser Elektronenemissions-Boosterbetrieb ist in Abb. 4b dargestellt. Mit der Zelle lassen sich Temperaturen erreichen, die bisher nur mit Elektronenstrahlverdampfern möglich waren. Gegenüber Elektronenstrahlverdampfern bietet die TUBO-Zelle jedoch den Vorteil, dass das gesamte Quellmaterial homogen aufgeheizt wird, wodurch es nach der Beladung wesentlich besser gereinigt werden kann. Darüber hinaus ist durch die Thermoelementregelung der Zelle eine stark verbesserte Temperaturkonstanz und -reproduzierbarkeit gegeben. Während Wachstumsratenschwankungen im Bereich von 20% bei Elektronenstrahlverdampfern keine Seltenheit sind, lässt sich die Thermoelementtemperatur der TUBO-Zelle im Bereich von 1° reproduzierbar einstellen, was bei einer Temperatur von ca 2000 K einer Genauigkeit von 0,05% entspricht. Die Vorteile einer genauen Flusskontrolle, die sich hieraus ergeben, werden im Folgenden bei der Diskussion der Wachstumsergebnisse eine bedeutende Rolle spielen.

Im Berichtszeitraum wurde die Abscheidung von Pr_2O_3 aufgegeben und neben Gd_2O_3 und Lu_2O_3 eine zusätzliche Zelle für La_2O_3 in die Wachstumskammer eingebaut. Nach einer Verstärkung des Kühlsystems können alle drei Zellen gleichzeitig betrieben werden. La_2O_3 und Lu_2O_3 bilden die Endpunkte der Seltenen-Erd-Reihe mit einer Gitterfehlpassung von +4% (La_2O_3) und -4% (Lu_2O_3) zum Si-Substrat. Wir erwarten also dass eine Mischung nahe 1:1 eine exakt gitterangepasste Schicht ergibt. Durch die leere bzw. vollständig gefüllte f-Schale besitzen die Atome keine magnetischen Momente, wodurch der bei Gd_2O_3 vorhandene Magnetismus vermieden wird.

Zunächst haben wir die Endpunkte untersucht, d.h. das Wachstum von reinem La_2O_3 und reinem Lu_2O_3 . Die Entwicklung des RHEED-Beugungsbildes während des Experiments ist in Abb. 5 dargestellt. Die Substrattemperatur beträgt 700 °C. Si(111) zeigt bei $t = 0$ zunächst die

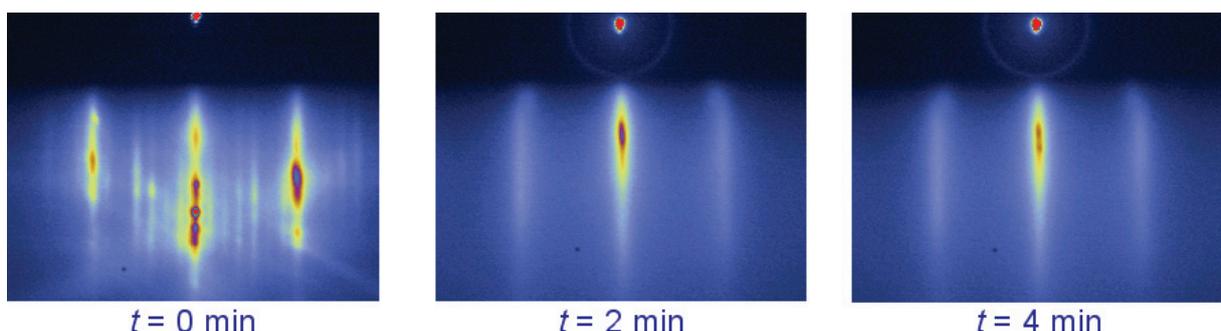


Abbildung 5: Entwicklung der RHEED-Intensität in der Anfangsphase des Lu_2O_3 -Wachstums auf Si(111). Von links nach rechts: Si-Oberfläche vor Beginn des Wachstums, 2 und 4 Minuten nach Beginn der Deposition.

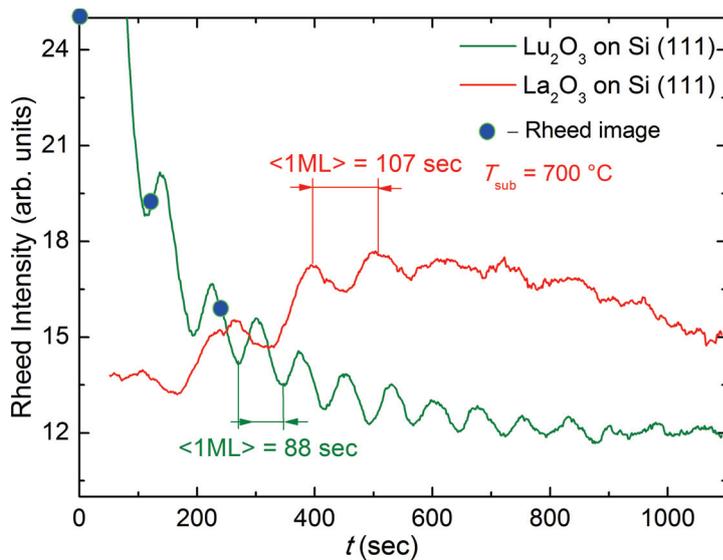


Abbildung 6: RHEED-Intensitätssoszillationen während des Wachstums von Lu_2O_3 und La_2O_3 auf $\text{Si}(111)$. Die Punkte markieren die Zeitpunkte der Aufnahmen in Abb. 5. Die Substrattemperatur ist in beiden Fällen $700\text{ }^\circ\text{C}$.

zur Gitterkonstante des Substrats um ca 4%. Die Zeitpunkte, zu denen die Einzelabbildungen in Abb. 5 aufgenommen wurden, sind in Abb. 6 mit blauen Punkten markiert. Diese Abbildung zeigt die Intensitätssoszillationen am Ort des spiegelnd reflektierten Strahls im RHEED-Beugungsbild während des Wachstums von Lu_2O_3 und La_2O_3 . Die Periode der Oszillationen entspricht dabei der Abscheidung einer Monolage, d.h. der kleinstmöglichen Höhenänderung auf der Oberfläche, entsprechend der Höhe einer molekularen Kristalllage. Die Wachstumsraten wurden so eingestellt dass die Synthese solch einer Monolage (ML)

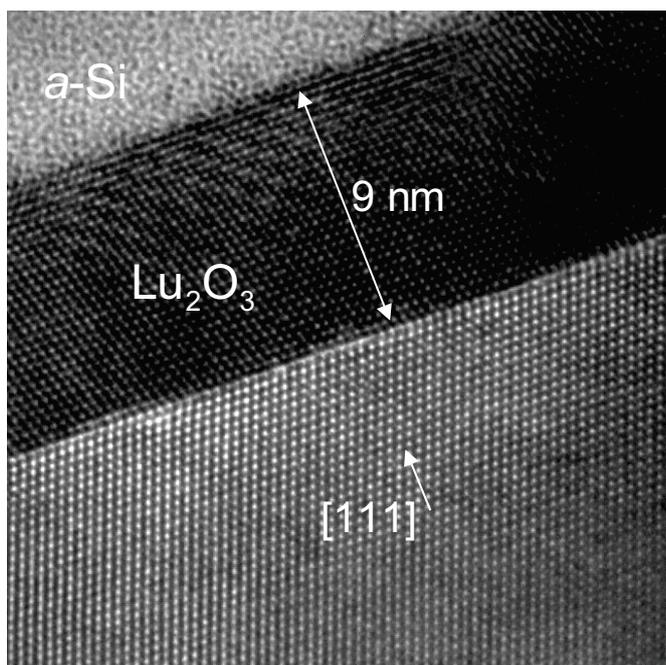


Abbildung 7: Epitaktischer Lu_2O_3 -Film, gewachsen auf $\text{Si}(111)$. Trotz der großen Gitterfehlpassung wächst die Schicht in sehr hoher Qualität auf.

bekannte 7×7 -Rekonstruktion. Nach Öffnen des Oxidshutters verschwindet diese Rekonstruktion, ein streifiges RHEED-Muster entsteht, welches auch beim weiteren Wachstum erhalten bleibt. Nahe der Schattenkante bleiben in der Anfangsphase des Wachstums kleine Reflexe mit kleinerem Abstand zur Mittelachse erhalten, die die Substratgitterkonstante repräsentieren. Die längeren Rods (Intensitätsstreifen senkrecht zur Oberfläche die die Symmetrie in der Oberfläche repräsentieren) wandern nach außen, entsprechend dem Kehrwert ihres Verhältnisses

zwischen ein und zwei Minuten dauert. Dieses langsame Wachstum ermöglicht uns eine detaillierte Analyse des Wachstumsprozesses. Bei gegebener Substrattemperatur geht die Erniedrigung der Wachstumsrate im Allgemeinen auch mit einer Verbesserung der Schichtqualität einher, da die entlang der Oberfläche migrierenden Atome und Moleküle mehr Zeit haben, ihre ideale Einbauposition in das Kristallgitter zu finden.

RHEED-Intensitätssoszillationen sind ein Merkmal für atomlagenweises Wachstum der epitaktischen Schicht. Dieser Wachstumsmodus erzeugt im Allgemeinen Schichten von bester

struktureller Qualität. Dies ist auch für die Seltenen-Erd-Oxide auf Si der Fall, wie das Transmissions-Elektronenmikroskop-(TEM)-Bild in Abb. 7 belegt. Die 9 nm dicke Lu_2O_3 -Schicht wurde bei 700 °C gewachsen und weist eine scharfe Grenzfläche und eine homogene Schichtdicke auf. Die Schicht ist einkristallin kubisch, aber um 180° um die Oberflächennormale gegenüber dem Substrat gedreht. Diese Drehung, zusammen mit der weitestgehenden Abwesenheit von Zwillingen, d.h. Schichtanteilen ohne diese Drehung, ist eine Besonderheit dieses Materialsystems. Sie wird z.B. beim Wachstum von III-V-Halbleitern auf Si nicht beobachtet. Offensichtlich existiert eine starke Wechselwirkung an der Grenzfläche zum Substrat, die diese Ausrichtung bewirkt. Eine ähnlich starke Wechselwirkung ist auch beim Wachstum auf Si(001) vorhanden, wo SE-Oxide trotz fast perfekter Gitteranpassung statt in (001)- in (110)-Orientierung aufwachsen. Diese Eigenschaft führte im Verlauf des Projekts dazu, dass wir von der (001)- zur (111)-Substratorientierung gewechselt sind.

Beim Wachstum dickerer Schichten bildet sich gelegentlich an der Grenzfläche zum Silizium ein epitaktisches Silizid, Abb. 8. Dieses lässt sich mittels Röntgenbeugung und TEM als LuSi_2 identifizieren. Die Silizidbildung hängt möglicherweise mit dem Einbau von Verunreinigungen oder einer nicht exakt stöchiometrischen Abscheidung zusammen, da sie mit zunehmender Betriebsdauer der Lu_2O_3 -Zelle nicht mehr beobachtet wurde. Silizidfreie Schichten bildeten selbst während einer Temperung bei 900 °C im Vakuum kein Silizid an der Grenzfläche. Es ist deswegen davon auszugehen dass das Silizid während des Wachstums entsteht.

Das Resultat des La_2O_3 -Wachstums ist in Abb. 9 dargestellt. Auch hier ist die Grenzfläche nicht abrupt, die Schicht jedoch wiederum epitaktisch, trotz der Gitterfehlانpassung von rund +4%. Es bildet sich kein Silizid an der Grenzfläche, sondern das La_2O_3 wächst zunächst kubisch auf dem Si(111)-Substrat auf, bis es nach einigen Monolagen seine üblicherweise in Volumenkristallen beobachtete hexagonale Struktur annimmt. Offensichtlich liegen unter den Wachstumsbedingungen beide Strukturen energetisch eng beieinander, sodaß die epitaktische Wechselwirkung an der Grenzfläche ausreicht das La_2O_3 in die kubische Struktur zu zwingen. Dieses Phänomen kommt uns bei der Mischung bzw. lagenweisen Abscheidung von La_2O_3 und Lu_2O_3 sehr entgegen, da somit zumindest für dünnere Schichten beide Materialien dieselbe

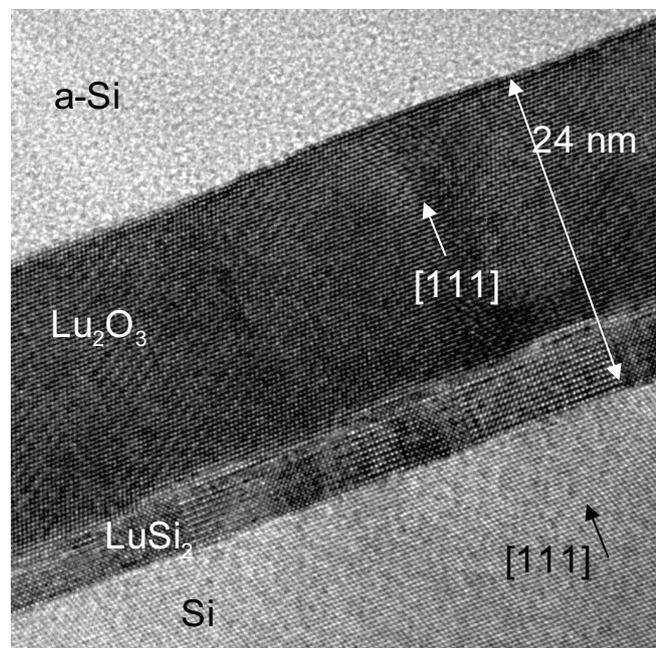


Abbildung 8: Ausbildung einer LuSi_2 -Silizidschicht an der Grenzfläche zum Substrat beim Wachstum von dickeren Schichten.

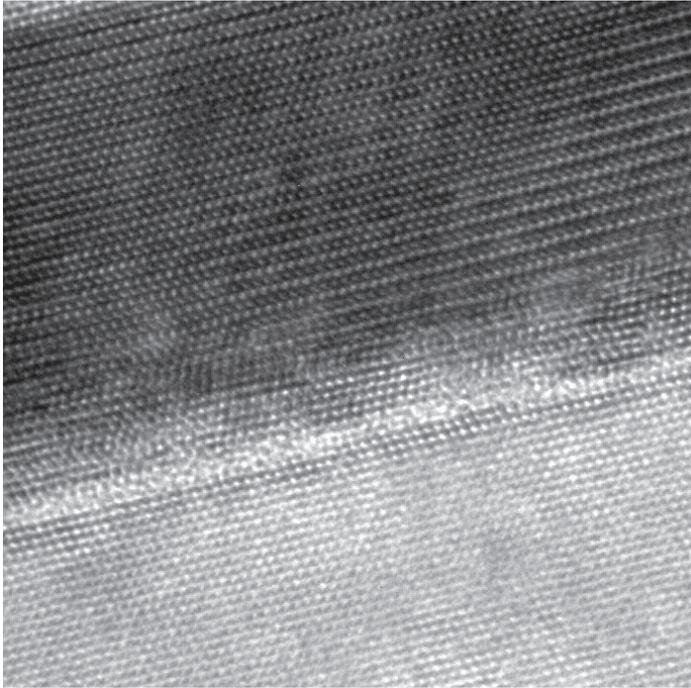


Abbildung 9: Die Grenzfläche von La_2O_3 (oben) auf $\text{Si}(111)$ (unten), aufgenommen mit TEM. La_2O_3 wächst zunächst in kubischer Struktur auf Si auf, ändert jedoch nach einigen ML seine Kristallstruktur zur stabilen hexagonalen Phase.

Kristallstruktur aufweisen und keine zusätzlichen Komplikationen auf Grund eines Phasenübergangs des La_2O_3 zu erwarten sind.

Die im Experiment beobachtete energetische Nähe der beiden Kristallstrukturen rechtfertigt auch die rechnerische Behandlung des La_2O_3 in der hexagonalen Struktur, die für die ab initio-Rechnungen der einfacheren Struktur wegen gewählt wurde.

Unter der Annahme dass die kubische Kristallstruktur erhalten bleibt, erwarten wir dass eine La_2O_3 - Lu_2O_3 -Mischung im Verhältnis 1:1 nahezu perfekt gitterangepasst zum Si-Substrat aufwachsen müsste. Durch Variation des Mischungsverhältnisses lässt sich die

Gitterkonstante des Schichtmaterials kontinuierlich variieren und damit der Effekt der Gitterfehlangepassung auf das Wachstum mit beliebigen Werten studieren. Voraussetzung dafür ist die durch die TUBO-Zellen gegebene Stabilität und Reproduzierbarkeit der Oxidflüsse. Damit gewinnen wir im Vergleich zur Abscheidung eines einzelnen nahezu gitterangepassten Materials wie Gd_2O_3 den zusätzlichen freien Parameter einer wählbaren Gitterkonstanten.

Ein weiterer Freiheitsgrad lässt sich gewinnen durch das atomlagenweise Schichtwachstum einer solchen Struktur als Übergitter. Dabei bestimmt die gemittelte Zusammensetzung die mittlere Gitterkonstante und damit die Gitterfehlangepassung zum Substrat, während man unabhängig davon durch die Wahl der Periode des Übergitters die Materialeigenschaften der Struktur modifizieren kann. Die stärkste Änderung der Materialeigenschaften ergibt sich dabei in Wachstumsrichtung, senkrecht zum Substrat. Im Anwendungsfall als Gate-Dielektrikum ist genau dies die Richtung die die Performance des Feldeffekttransistors bestimmt. Die Dielektrizitätskonstante muss senkrecht zur Oberfläche möglichst hoch sein. Idealerweise erlaubt die Synthese von Übergittern eine Modifikation der Dielektrizitätskonstante senkrecht zum Substrat durch Variation der Periode. Die theoretischen Berechnungen im Rahmen des Projekts zielten in diese Richtung und zeigen, dass dies in der Tat möglich sein sollte.

3.1 Theorie

Ab März 2009 wurden im Rahmen des Projekts Untersuchungen zu den Seltenen-Erd-Oxiden mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen vorgenommen. Die umfangreichen numerischen

Simulationen wurden auf dem speziell dafür eingerichteten Compute-Cluster des Paul-Drude-Institutes durchgeführt welches durch das MEGA EPOS Projekt mitfinanziert wurde.

Die elektronische Struktur der Seltene-Erd-Metalle oder RE-Metalle (rare earth – RE) unterscheidet sich durch die Besetzung der $4f$ Schale. Beginnend mit Lanthan (La, Ordnungszahl 57), welches keine f -Elektronen besitzt, über Gadolinium (Gd, 64) mit 7 Elektronen, die das f -Band halb füllen, bis zu Lutetium (Lu, 71) welches eine komplett gefüllte f -Schale besitzt, zeigen die Seltenen-Erd-Metalle ein vielfältiges Verhalten der struktur- und elektronischen Eigenschaften in unterschiedlichen Verbindungen. Die gebildeten Oxide unterscheiden sich nach ihrer Zusammensetzung (Stoichiometrie), was durch den Ladungszustand des Seltenen-Erd-Metall Elements gegeben ist, und durch ihre Kristallstruktur.

Im Rahmen des Teilprojekts wurden die Sesquioxide RE_2O_3 ($RE = La, Pr, Gd, Lu$) untersucht. Das allgemein bekannte Verhalten dass die Bindungsradien mit wachsender Ordnungszahl kleiner werden, die sogenannte f -Kontraktion, gilt auch hier für identische Kristallstrukturen. So verringert sich die Gitterkonstante in der Reihenfolge $La_2O_3, Gd_2O_3, Lu_2O_3$ für deren kubische, d.h. bixbyite, Struktur. Daher ist die explizite Einbeziehung der f -Elektronen essentiell um die Eigenschaften der Seltenen-Erd-Metalle richtig zu beschreiben.

Die Berechnung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Seltenen-Erd-Oxide wurde mittels Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Zwei unterschiedliche Methoden kamen dabei zur Anwendung. Da Lanthan keine f -Elektronen besitzt, ist dafür eine Standardbehandlung hinreichend und es wurden Hartwigsen-Godecker-Hutter (HGH) Pseudopotentiale im Rahmen der lokalen Dichtenäherung (local density approximation, LDA) verwendet.

Die Behandlung besetzter f -Schalen für alle anderen seltenen Erden verlangt eine Berücksichtigung der in lokaler Dichtenäherung nicht korrekt wiedergegebenen Korrelationseffekte dieser stark lokalisierten Elektronen. Daher wird eine zusätzliche Abstoßung für die f -Elektronen im Rahmen der sogenannten LDA+U Näherung hinzugefügt. Zur Ableitung der LDA+U Parameter U und J werden radiale Slater-Coulomb Integrale F^k mit diesen identifiziert. Der un abgeschirmte Wert F^0 wird dabei so skaliert dass die f -Niveaus in den Gd Pniktiden korrekt wiedergegeben werden. Für alle anderen Seltenen-Erd-Elemente wird eine identische Skalierung verwendet. Damit ergeben sich für die Berechnungen die folgenden Werte: La: $U = 7.47$ eV, $J = 0.989$ eV, Gd: $U = 9.2$ eV, $J = 1.2$ eV, and Lu: $U = 10.941$ eV, $J = 1.449$ eV. Solche LDA+U Parameter sind bereits erfolgreich für die Seltenen-Erd-Nitride angewandt worden. Die projector augmented wave (PAW) Methode wird für die LDA+U Berechnungen verwendet. Die Entwicklung nach ebenen Wellen ist für die hexagonalen Zellen auf einem $5 \times 5 \times 4$ Gitter bzw. $6 \times 6 \times 4$ Gitter durchgeführt worden. Für die größeren kubischen Zellen wurde ein $2 \times 2 \times 2$ Gitter verwendet. Die Abschneideenergie für die Ebene-Wellen-Entwicklung wurde variiert und konvergierte Ergebnisse konnten erst oberhalb von $24 \text{ Ha} = 653 \text{ eV}$ gefunden werden. Damit sind diese Rechnungen numerisch sehr aufwändig. Die Kräfte wurden bis auf $10^{-4} \text{ Ha/Bohr} = 50 \text{ meV/nm}$ konvergiert.

Als Konvergenztest dienten u.a. die Berechnungen der strukturellen Daten für die binären Seltenen-Erd-Oxide. Diese sind im Vergleich zu den experimentellen Werten in Tabelle 1 angegeben und zeigen eine hervorragende Übereinstimmung zum Experiment. Wichtig für spätere

h- La_2O_3	LDA –HGH	LDA+U-PAW	Experiment
a[Å]	3.90	3.91	3.94
c/a	1.54	1.53	1.56
b- La_2O_3	LDA –HGH	LDA+U-PAW	Experiment
a[Å]	11.3	11.4	11.3-11.4
b- Lu_2O_3	LDA –HGH	LDA+U-PAW	Experiment
a[Å]		10.40	10.39
Si	LDA –HGH	LDA+U-PAW	Experiment
a[Å]	5.41	5.41	5.43

Tabelle 1: Gitterparameter für Seltene-Erd-Oxide und Silizium berechnet mit Dichtefunktionaltheorie im Vergleich zum Experiment.

ist dieser Zusammenhang in Abbildung 10 dargestellt. Aus ihr ist ersichtlich, dass sowohl Gd_2O_3 als auch unter Annahme der Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes ein $(\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x)_2\text{O}_3$ Mischkristall mit $x=0.5$ sehr gut an Si gitterangepasst ist, in Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

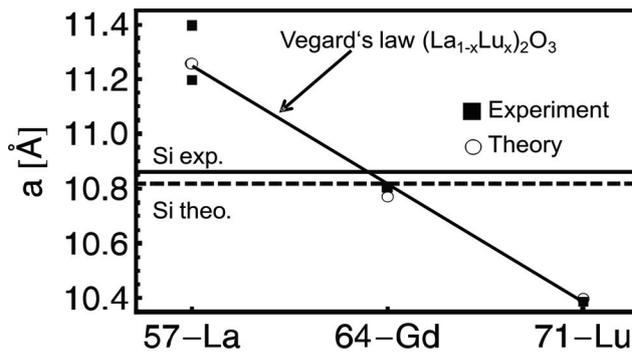


Abbildung 10: Experimentelle und theoretische Werte der kubischen Gitterkonstante für La_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 und Si. Im Vergleich dazu ist die theoretische Gitterkonstante für $(\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x)_2\text{O}_3$ unter Annahme von Vegards Gesetz (lineares Verhalten mit Konzentration) gegeben.

La_2O_3

Auf Grund der kleinen hexagonalen Einheitszelle, der kleineren Anzahl von Elektronen und der daher geringeren numerischen Kosten sind eine Reihe von Abhängigkeiten exemplarisch für La_2O_3 untersucht worden. Für die hier vorgestellten Rechnungen wurden HGH Potentiale in LDA verwendet. Im Zentrum der Untersuchungen stand dabei die Möglichkeit der Beeinflussung elektronischer Eigenschaften durch Gitterverspannung, um Strategien für die Erhöhung der dielektrischen Konstanten mittels Schichtwachstum zu entwickeln.

Zunächst wurden die dielektrischen Eigenschaften für das unverspannte, relaxierte hexagonale und kubische La_2O_3 berechnet. Zur statischen dielektrischen Konstante tragen sowohl die elektronischen als auch die Gitterschwingungen (Phononen) bei. Zunächst ist für das hexagonale La_2O_3 in Abb. 11 die berechnete optische dielektrische Funktion dargestellt, d.h. ausschließlich elektronische Beiträge sind hier berücksichtigt. Auf Grundlage der Kenntnisse des Phononenspektrums, was in Abb. 12 für hexagonales La_2O_3 dargestellt ist, kann die statische dielektrische Konstante berechnet werden. Deren Abhängigkeit von der Gitterkonstante unter hydrostatischem Druck, berechnet mit Dichtefunktionaltheorie, ist in Abb. 13 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen ein monotones, nicht lineares Ansteigen mit der Gitterkonstante. Damit lässt sich mit Hilfe von statischen Gitterverspannungen die statische dielektrische Konstante beeinflussen. Der konvexe Kurvenverlauf zeigt dass auch durch lokale Variation der Verspan-

nung des Kristallgitters bei Erhalt der mittleren Gitterparameter die dielektrische Konstante erhöht werden kann.

La₂O₃-Lu₂O₃-Mischkristalle und Supergitter

Die für das La₂O₃ gewonnene Erkenntnis dass Verspannungen im Kristall eine signifikante Änderung in der statischen Dielektrizitätskonstante bewirken können, motiviert dazu mögliche Wege zur Beeinflussung der Gitterverspannung in Seltenen-Erd-Oxidschichten zu untersuchen. Auf Basis der theoretischen Ergebnisse haben wir die schematisch in Abb. 14 dargestellte Strategie entwickelt. Durch schichtweises (digitales) Aufwachsen alternierender Lagen La₂O₃ und Lu₂O₃ ist jede Schicht verspannt. Lu₂O₃ ist in der Schichtebene ausgedehnt und auf Grund der Relaxation senkrecht zur Schicht in dieser Richtung komprimiert. Genau umgekehrt verhält es sich mit La₂O₃. Da La₂O₃ aber in der voluminöseren kubischen Struktur wächst, führt das insgesamt zu einer Volumengrößerung beider Materialien. Gleichzeitig sind zusätzliche Effekte durch Abweichungen von der Linearität der Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Konzentration x (Vegards Gesetz) zu erwarten.

Als äußere Bedingung ist das an Si gitterangepasste Wachstum vorgegeben, um die Defektdichte in den gewachsenen Schichten zu minimieren. Dies kann durch (La_{1-x}Lu_x)₂O₃-Mischkristalle nahe $x = 0.5$ erreicht werden. Wie durch unsere experimentelle Ergebnisse gezeigt, können solche Schichten kohärent, mit sehr geringen Defektdichten auf Si(111) mit Molekularstrahlepitaxie gewachsen werden. Im Mittel ergibt sich dabei eine

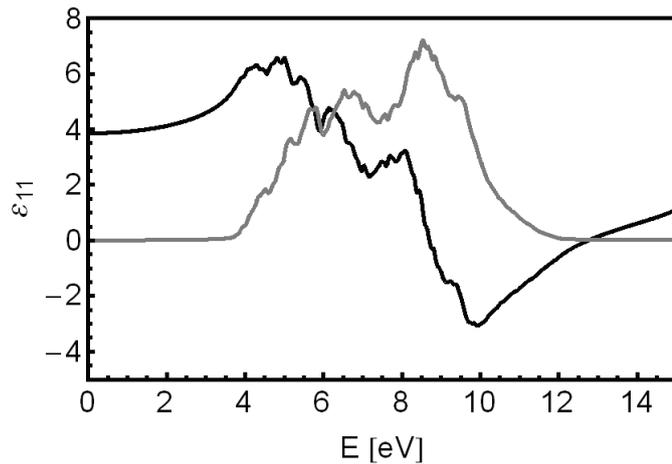


Abbildung 11: Optische dielektrische Funktion von bixbyite (kubisch) La₂O₃. Schwarz entspricht dem Realteil, grau dem Imaginärteil, der der Absorption entspricht.

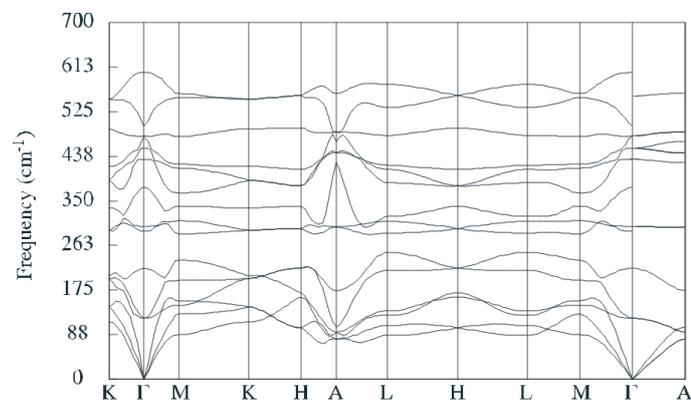


Abbildung 12: Phononenspektrum von hexagonalem La₂O₃.

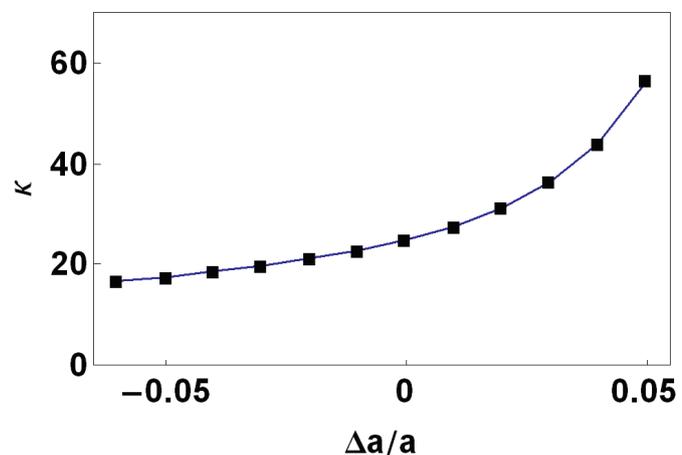


Abbildung 13: Statische dielektrische Konstante von hexagonalem La₂O₃ unter hydrostatischer Verspannung.

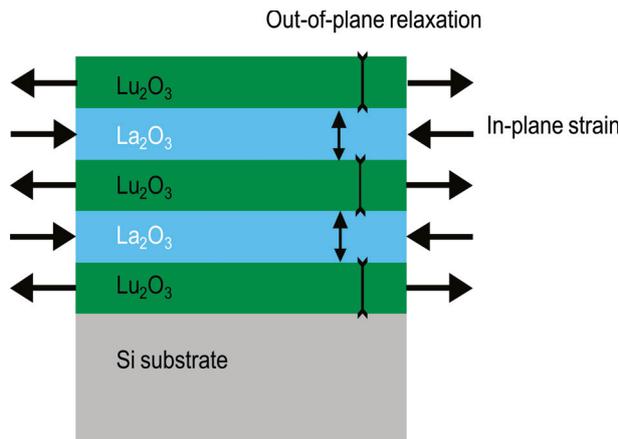


Abbildung 14: Schematische Darstellung für digitale Schichten auf Si. Lu_2O_3 wird in der Ebene ausgedehnt und La_2O_3 wird komprimiert.

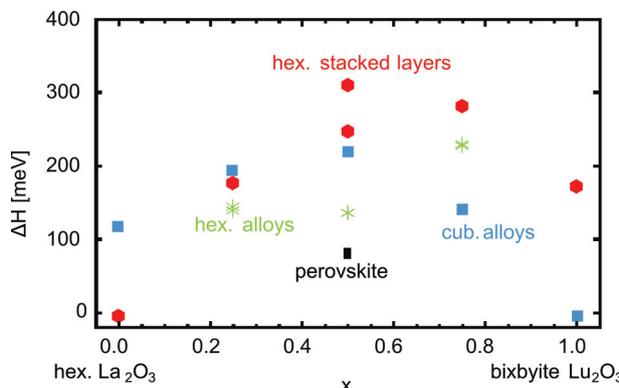


Abbildung 15: Formationsenthalpien für $(\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x)_2\text{O}_3$ Strukturen relativ zu hexagonalem La_2O_3 und bixbyite Lu_2O_3 .

bixbyite Kristallstruktur. Die experimentell bestimmte stabile Phase für LaLuO_3 ist die Perovskit-Struktur.

Im Rahmen des Projekts sind die Formationsenthalpien für hexagonale, bixbyite und Perovskit Struktur mit variabler La bzw. Lu Konzentration untersucht worden. In Beziehung zu den stabilen binären Phasen, d.h. hexagonalem La_2O_3 und bixbyite Lu_2O_3 sind die mit Dichtefunktionaltheorie berechneten Formationsenthalpien in Abb. 15 dargestellt. Mit steigender Lu-Konzentration zeigen die Rechnungen eine Stabilisierung der kubischen Phase. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist für $x = 0.5$, d.h. LaLuO_3 , die Perovskit-Struktur die stabile Phase. Entlang (111) für kubische bzw. (0001) für hexagonale Kristallgitter ausgerichtete digitale Supergitter sind energetisch ungünstig. Die Ursache dafür sind interne Verspannungen, die durch die große relative Gitterabweichung der beiden Komponenten entstehen. Daraus erklärt sich die beobachtete Vermischung von Supergittern mit 1 ML Periodizität für die Substrattemperatur 700°C . Um

die Vermischung von La_2O_3 und Lu_2O_3 zu vermeiden, ist daher ein kinetisch limitiertes Wachstum notwendig.

3.2 Wachstum und Charakterisierung von Übergitterstrukturen

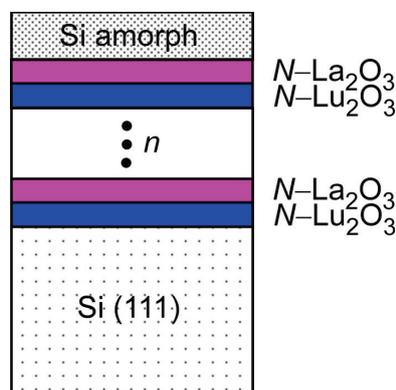


Abbildung 16: Typische SE-Oxid-Übergitterstruktur auf $\text{Si}(111)$.

Die im Berichtszeitraum gewachsenen Lu_2O_3 - La_2O_3 -Übergitterstrukturen haben vorwiegend die in Abb. 16 dargestellte Struktur. Auf dem Si-Substrat werden n Lagen aus Lu_2O_3 - La_2O_3 -Schichtpaaren abgeschieden, wobei das Verhältnis der atomaren Lagen pro Oxid-Schichtpaar $N\text{-Lu}_2\text{O}_3 : N\text{-La}_2\text{O}_3$ nahe eins lag, d.h. gitterangepasst zum Si, N bezeichnet die Anzahl der Monolagen. Der Schichtstapel wird mit amorphem Si, abgeschieden in der Mittelkammer der Anlage, abgedeckt. Die Pause zwischen der Abscheidung der einzelnen Oxidschichten lag zwischen 15 und 300 s, für das Wachstum einer ML Lu_2O_3 wurden 100 bis 350 s benötigt, für das Wachstum einer ML La_2O_3 250-450 s.

Der Verlauf der RHEED-Intensität während des Übergitterwachstums ist in Abb. 17 für eine Struktur mit $n = 12$ und $N = 2$ dargestellt. Wie man sieht, lassen sich in allen Wachstumsintervallen klare Intensitätsoszillationen auflösen. Diese können zur Eichung der Wachstumsraten eingesetzt werden, indem man die Periode und die Phasenverschiebung der Oszillationen von Intervall zu Intervall auswertet. Eine solche Analyse ist in Abb. 18 dargestellt. Über die gesamte Wachstumsdauer hinweg nimmt die Amplitude der

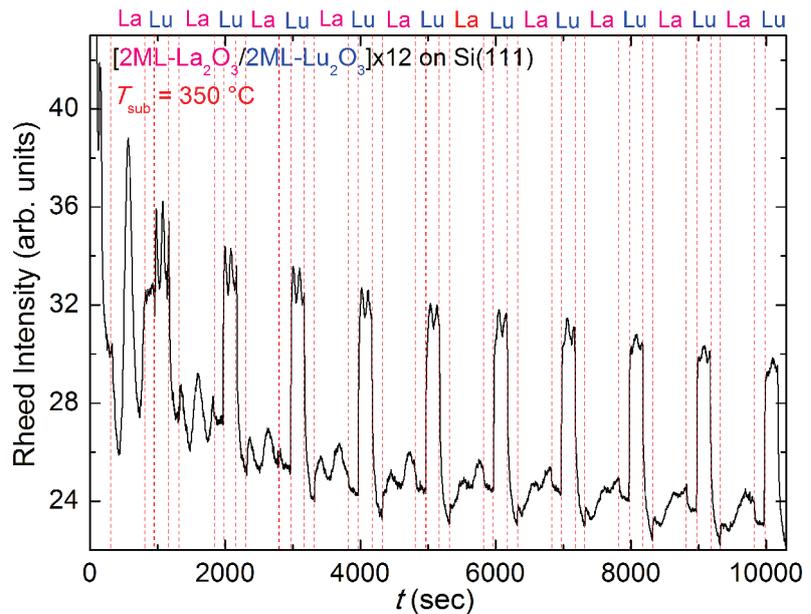


Abbildung 17: RHEED-Intensitätsverlauf während des Wachstums eines $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ -Übergitters auf Si(111). Intensitätsoszillationen, deren Periode der Abscheidung einer Monolage (ML) entspricht, können zur Kalibrierung der Flüsse eingesetzt werden.

Oszillationen nur schwach ab, was auf eine hohe strukturelle Qualität der Schichten selbst bei hohen Schichtdicken hinweist. Dies ist bemerkenswert, da die Gitterkonstante mit etwa $\pm 4\%$ doch stark um den Mittelwert schwankt. Die zweite bemerkenswerte Tatsache ist die niedrige Wachstumstemperatur, bei der lagenweises Wachstum von SE-Oxiden offensichtlich noch möglich ist. RHEED-Intensitätsoszillationen werden selbst bei 200 °C Substrattemperatur noch beobachtet. Angesichts der hohen Schmelzpunkte der beiden Oxide zwischen 2300 und 2500 °C liegt dieser Wert sehr niedrig, wird doch bei vielen anderen Materialien gutes Lagenwachstum etwa beim halben Schmelzpunkt in $^{\circ}\text{K}$ beobachtet. Diese Faustformel würde für $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{Lu}_2\text{O}_3$ Werte von $1000\text{--}1100\text{ °C}$ für die Substrattemperatur ergeben. Offensichtlich sind also die auf der Oberfläche auftreffenden Moleküle in sich recht stabil und besitzen bereits einen recht hohen Anteil der gesamten Bindungsenergie des Kristalls, was uns spekulieren lässt dass sie sich als molekulare Einheiten mit hoher Mobilität entlang der

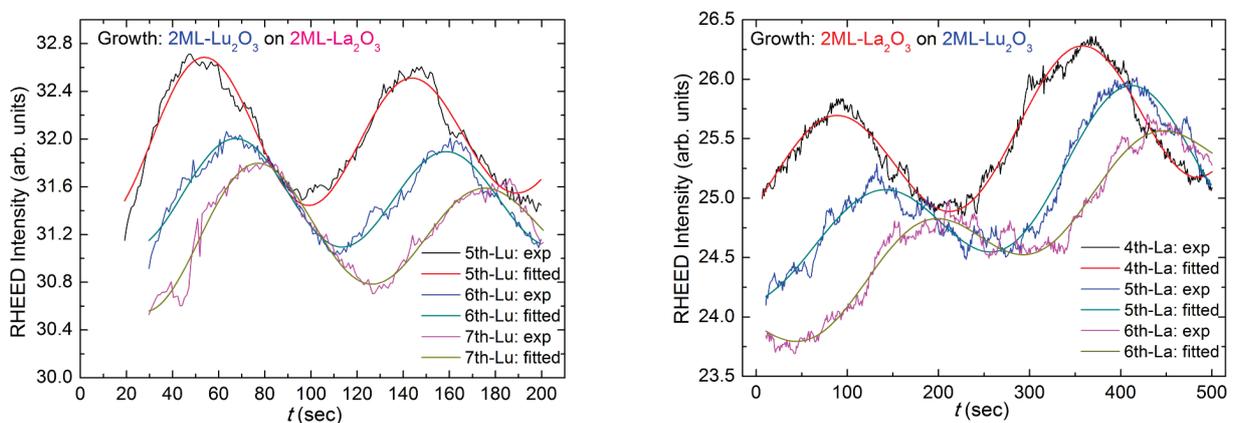


Abbildung 18: Auswertung der RHEED-Intensitätsoszillationen mit Sinus-Anpassungen für verschiedene Wachstumsintervalle aus der Sequenz in Abb. 17.

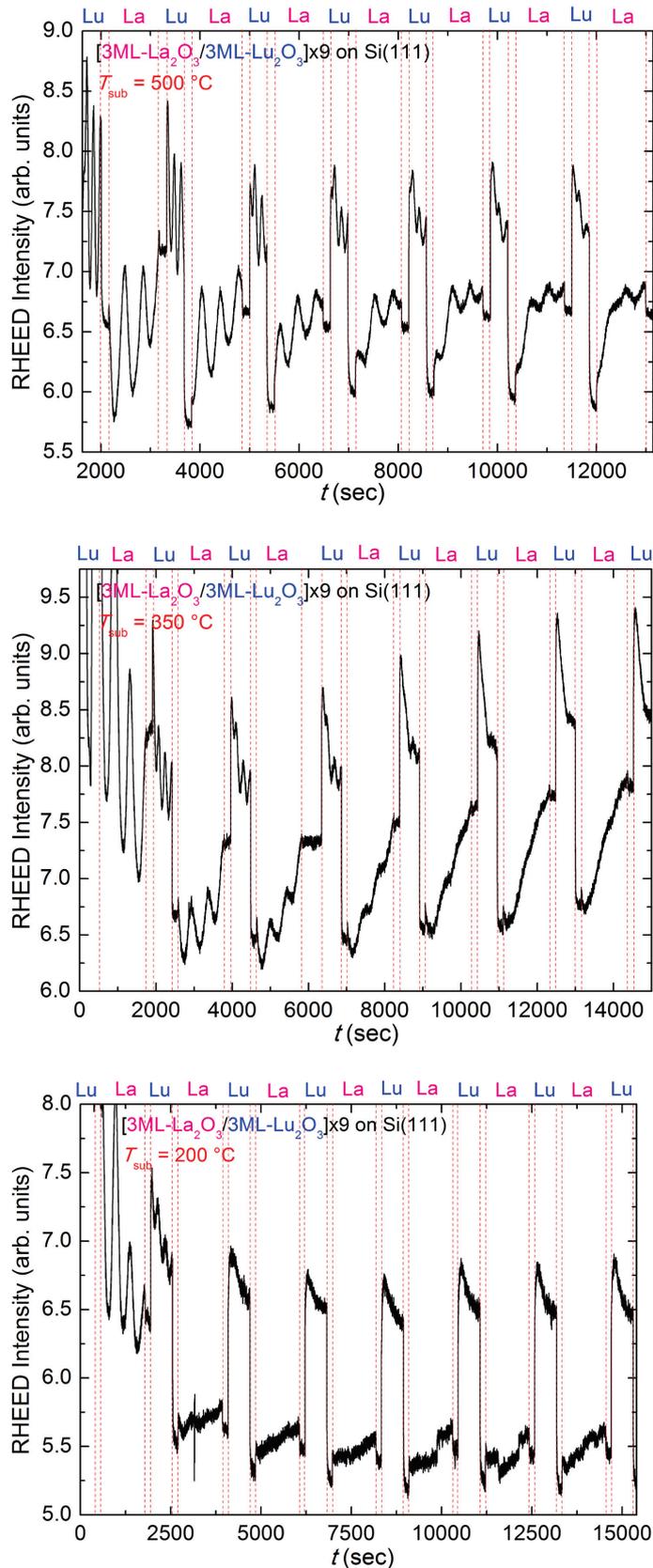


Abbildung 19: RHEED-Intensität während des Wachstums von 9-periodigen 3ML - 3ML Übergittern bei verschiedenen Substrattemperaturen.

Temperaturen zu beobachtende Abnahme der Oszillationsamplitude mit zunehmender

Kristalloberfläche bewegen. Hohe strukturelle Qualität bei niedrigen oder sehr niedrigen Prozesstemperaturen erlaubt die Verwendung solcher Oxide in Strukturen die zusätzliche, temperaturempfindliche Materialien enthalten, oder spät im Prozess, wo die Vielfalt der bereits verarbeiteten Materialien und deren mögliche Wechselwirkung ebenfalls eine niedrige Prozesstemperatur erfordern.

Die Substrattemperatur während des Übergitterwachstums wurde bei ansonsten identischen Wachstumsparametern systematisch variiert, um den Bereich des Schichtwachstums einzugrenzen. In Abb. 19 sind die RHEED-Intensitätsverläufe für Übergitter mit $N=2$ und $n=9$ während des Wachstums für Substrattemperaturen von 500, 350 und 200 °C dargestellt.

In allen drei Fällen beginnt das Wachstum mit deutlich ausgeprägten RHEED-Intensitätsoszillationen, die mit abnehmender Substrattemperatur zunehmend stark gedämpft sind. Die RHEED-Intensität, gemittelt über eine Übergitterperiode, bleibt bei 500 °C nahezu konstant, während sie bei 350 °C zunächst einbricht und sich dann erholt und bei 200 °C auf niedrigerem Niveau verharrt. In allen drei Fällen nimmt die mittlere RHEED-Intensität nach der Ausbildung der Struktur nahe der Grenzfläche jedoch nicht kontinuierlich weiter ab. Daraus können wir schliessen, dass das Übergitter auch bei großen Periodenzahlen strukturell stabil bleibt. Dabei ist die bei allen

Schichtdicke auf die kinetische Aufrauung der Oberfläche zurückzuführen

(Stufenflusswachstum). Die Oszillationen kommen dann zum Erliegen, wenn die mittlere Nukleationslänge der sich dynamisch ausbildenden mittleren Terrassenbreite entspricht. Diese Terrassenbreite ist offensichtlich bei niedrigeren Substrattemperaturen kleiner. Die mittlere RHEED-Intensität nimmt während des Lu_2O_3 -Wachstums ab und während des La_2O_3 -Wachstums zu. Entsprechend des um ca. 200° höheren Schmelzpunkts des Lu_2O_3 scheint die Oberflächenmobilität der Atome oder Moleküle während des Lu_2O_3 -Wachstums geringer zu sein (Intensitätsabfall, Aufrauung), während sie beim La_2O_3 offensichtlich höher ist (Intensitätszunahme, Glättung der Oberfläche).

Die strukturelle Qualität der Schichten in Bezug sowohl auf die Kristallqualität als auch auf die Modulation der Übergitterstruktur lässt sich mittels Röntgenbeugung erfassen. Abbildung 20 zeigt Röntgenbeugungsprofile entlang des zentralen reziproken Gitterstabs senkrecht zur Oberfläche für drei Übergitterproben die sich nominell nur in der Substrattemperatur während des Wachstums unterscheiden. Dabei zeigen die relativen Intensitäten der Oxidreflexe ($2n\ 2n\ 2n$)_{ox} bei 500 und 350°C in etwa dieselbe Intensität, während diese bei 200°C stark abfällt. Die Kristallqualität nimmt also zu 200°C hin stark ab. Von 500°C auf 250°C nimmt jedoch die Intensität der Übergitterreflexe (SL) zu, bevor sie bei 200°C wiederum praktisch verschwindet. Der Kontrast der Übergitterstruktur oder die Digitalität nimmt somit zunächst zu, bevor sie, vermutlich auf Grund der

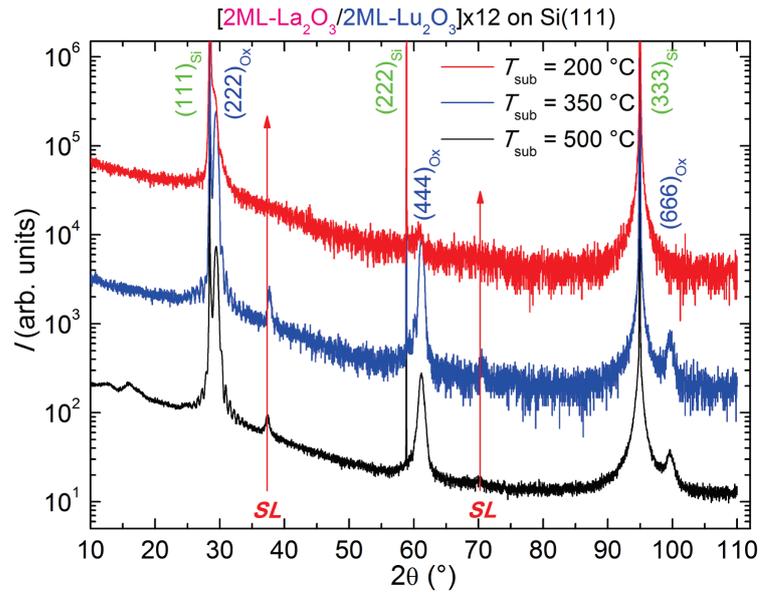


Abbildung 20: Röntgenbeugung entlang des 111-Gitterstabs (extended reflectivity) für $N=2$, $n=12$ - La_2O_3 - Lu_2O_3 -Übergitter als Funktion der Substrattemperatur während des Wachstums.

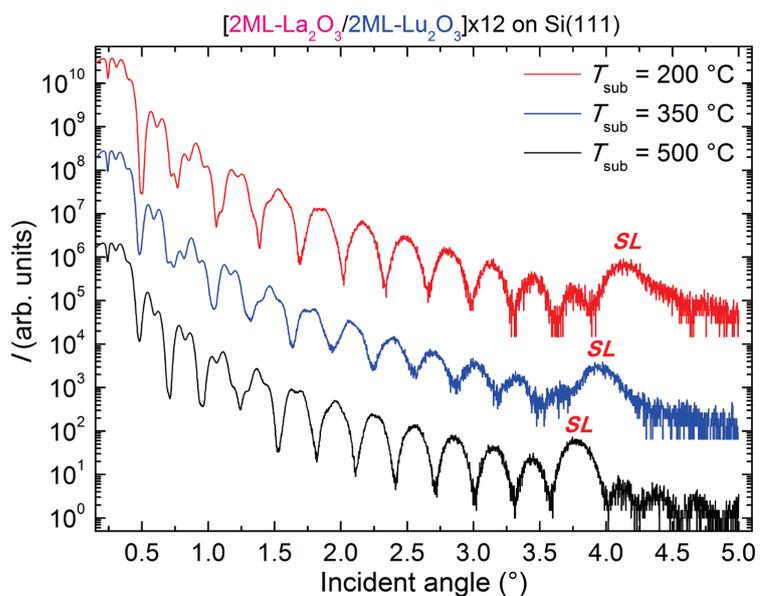


Abbildung 21: Röntgenreflektivität für $N=2$, $n=12$ - La_2O_3 - Lu_2O_3 -Übergitter als Funktion der Substrattemperatur während des Wachstums.

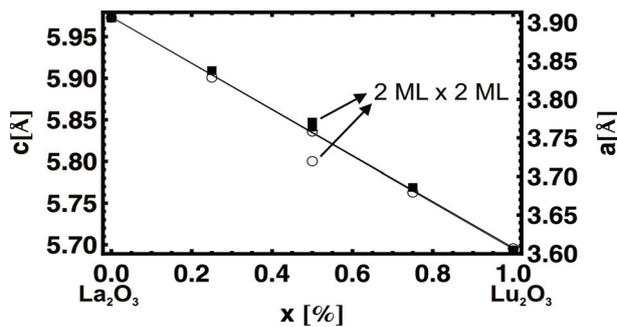


Abbildung 22: Mit DFT berechnete Gitterparameter für hexagonale digitale Seltene-Erd-Oxid Strukturen. Die Gitterkonstante a (in der Schichtebene) ist mit gefüllten Quadraten dargestellt, die Gitterkonstante c mit offenen Kreisen. Für periodische Strukturen mit 2 ML La_2O_3 und 2 ML Lu_2O_3 finden wir eine Verringerung der c -Gitterkonstante im Verhältnis zu Vegards Gesetz, die 1 % übersteigt.

200 °C Substrattemperatur deutlich sichtbar. Interessanter noch ist jedoch die systematische Verschiebung des Reflexes zu größeren Winkeln: Die Periode des Übergitter verkleinert sich. Dies stimmt mit der theoretischen Vorhersage in Abb. 22 überein: für das verspannte digitale Übergitter erwarten wir im Vergleich zur homogenen Legierung eine Verkleinerung der Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche. Der experimentell gemessenen Effekt ist kleiner und muss an Hand zusätzlicher Versuchsreihen noch verifiziert und genauer untersucht werden. Die Resultate zeigen jedoch grundsätzlich das Potential einer gezielten Variation der Verspannung zur Beeinflussung der Dielektrizitätskonstanten senkrecht zur Oberfläche, also in Richtung der technologisch wichtigen Richtung für den Einsatz als Gate-Oxid in Feldeffekttransistoren.

abnehmenden Kristallqualität, wieder verschwindet. Ein Optimum ist in der Nähe von 350 °C zu finden. Dies ist eine spektakulär niedrige Temperatur, die das Wachstum solcher Schichten im Prinzip auch auf prozessierten Strukturen mit sehr niedrigem thermischem Budget erlaubt.

Reflektivitätsmessungen für kleinere Winkel sind in Abb. 21 dargestellt. Wir messen ausgeprägte Schichtdicken-Interferenzoszillationen bei allen untersuchten Substrattemperaturen, was auf eine hervorragende Planarität der Schichten schließen lässt. Bei diesen kleinen Winkeln ist der Übergitterreflex (SL) auch noch bei

4 Darstellung der Ergebnisse

Experiment

- Entwicklung und Einsatz der Hochtemperatur-Effusionszellen TUBO (PDI/Createc)
- Epitaktisches Wachstum von La_2O_3 - Lu_2O_3 -Legierungen und Heterostrukturen
- Mischkristalle und Supergittern gitterangepasst auf Si(111) demonstriert
- Designparameter Substrattemperatur (200°C-700°C) ändert Mischungsgrad in La_2O_3 - Lu_2O_3 Schichten
- Designparameter Supergitterperiodizität: Variation der individuellen Schichtdicken von 1 ML-5 ML

Wachstum von Lu_2O_3 :

- Untersuchungen zu Silizidbildung an der Lu_2O_3 /Si(111) Grenzfläche
- geringe Defektdichte
- kubische Struktur

Wachstum von La_2O_3 :

- anfänglich kubisches Wachstum auf Si(111)
- wächst nach wenigen Monolagen hexagonal
- strukturelle Untersuchungen mit AFM, TEM und Röntgenbeugung

Kein direkter Zusammenhang zwischen kristalliner Qualität und elektrischen Eigenschaften festgestellt.

Theorie

- elektronische und strukturelle Eigenschaften von Seltenen-Erd-Oxiden mit Dichtefunktionaltheorie berechnet (abinit code)
- hexagonale, kubische und Perovskit-Kristallstrukturen berücksichtigt
- Formationsenergien von $(\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x)_2\text{O}_3$ -Mischkristallen und -Supergittern für variable Konzentration x .
- Gitterangepasst nahe $x = 0.5$
- thermodynamisch stabile Struktur Perovskit
- kubische Mischkristalle und Supergitter mit höherer Energie
- Verspannungsabhängigkeiten für dielektrische und elastische Eigenschaften berechnet
- statische dielektrische Konstante wächst mit Volumen für hexagonales La_2O_3

5 Anhang A Publikationsliste MegaEPOS

5.1 Journals / Zeitschriften

2010

- [1] T. Watahiki, F. Grosse, W. Braun, V. M. Kaganer, A. Proessdorf, A. Trampert, and H. Riechert, *Epitaxial growth and structure of $(La_{1-x}Lu_x)_2O_3$ alloys on Si(111)*, Applied Physics Letters **97** (2010) 031911.
- [2] Frank Grosse, Tatsuro Watahiki and Wolfgang Braun, *Rare earth oxide alloys and stacked layers: An ab initio study*, Thin Solid Films **518** (2010) 4747–4749.
- [3] Tatsuro Watahiki, Frank Grosse, Vladimir M. Kaganer, André Proessdorf, and Wolfgang Braun, *Growth and structural characterization of epitaxial $(La_{1-x}Lu_x)_2O_3$ layers grown on Si(111)*, J. Vac. Sci. Technol. B **28** (2010) C3A5–C3A8.
- [4] Jinxing Wang, Tianmo Liu, Zhongchang Wang, Eberhard Bugiel, Apurba Laha, Tatsuro Watahiki, Roman Shayduk, Wolfgang Braun, Andreas Fissel, Hans Joerg Osten, *Epitaxial multi-component rare-earth oxide: A high-k material with ultralow mismatch to Si* Materials Letters **7** (2010) 866–868.

2009

- [5] Tatsuro Watahiki, Wolfgang Braun and Henning Riechert, *Structure dependence of epitaxial $Pr_2O_3/Si(001)$ on oxygen pressure during growth*, Journal of Vacuum Science and Technology B **27** (2009) 262–265.
- [6] Tatsuro Watahiki, Brad P. Tinkham, Bernd Jenichen, Roman Shayduk, Wolfgang Braun and Henning Riechert, *Structure analysis of epitaxial $Gd_2O_3/Si(001)$ for high-k dielectric material*, Journal of Crystal Growth **311** (2009) 2179–2182.
- [7] J. X. Wang, A. Laha, A. Fissel, D. Schwendt, R. Dargis, T. Watahiki, R. Shayduk, W. Braun, T. M. Liu and H. J. Osten *Crystal structure and strain state of molecular beam epitaxial grown Gd_2O_3 on Si(1 1 1) substrates: a diffraction study*, Semicond. Sci. Technol. **24** (2009) 045021.

2008

- [8] Tatsuro Watahiki, Brad P. Tinkham, Bernd Jenichen, Roman Shayduk, Wolfgang Braun, Klaus H. Ploog, *Praseodymium silicide formation at the Pr_2O_3/Si interface*, Applied Surface Science **255** (2008) 758–760.

2007

- [9] Tatsuro Watahiki, Brad P. Tinkham, Bernd Jenichen, Wolfgang Braun, Klaus H. Ploog, *Growth of praseodymium oxide and silicate for high-k dielectrics by molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **301-302** (2007) 381–385.

5.2 Konferenzbeiträge

2010

- (a) Frank Grosse, Tatsuro Watahiki, Steffen Behnke, Sergiy Bokoch, Vladimir Kaganer, Achim Trampert, Wolfgang Braun, Henning Riechert. *Rare Earth Oxide Alloys and their alloys: Theory and Experiment*, Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen aus Großgeräten (SNI 2010), Februar 24–26, 2010, Berlin, Germany.

2009

- (a) Frank Grosse, Invited: *Modeling and Simulation of semiconductors: Virtual reality?* Colloquium Johannes-Kepler Universität, October 15, 2009, Linz, Austria.
- (b) Frank Grosse, Tatsuro Watahiki, Steffen Behnke, Sergiy Bokoch, Vladimir Kaganer, Achim Trampert, Wolfgang Braun, Henning Riechert. *Rare Earth Oxide Alloys on Si(111) Substrates: Theory and Experiment*, 13.th Interntaional Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics 2009, August 31–September 4, 2009, Lyon, France.
- (c) Tatsuro Watahiki, Roman Shayduk, Andre Pröbldorf, Frank Grosse, Wolfgang Braun, Henning Riechert, *Epitaxial Growth and Structure of La, Gd and Lu Rare Earth Oxides on Si(111)*, 26th North American Molecular Beam Epitaxy Conference, August 9–12, 2009, Princeton, NJ, USA.
- (d) Frank Grosse, Tatsuro Watahiki, Steffen Behnke, Sergiy Bokoch, Vladimir Kaganer, Achim Trampert, Wolfgang Braun, Henning Riechert. *Rare Earth Oxide Alloys on Si(111)*, 12th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-12), June 5–10, 2010, Weimar, Germany.
- (e) Frank Grosse, Tatsuro Watahiki, Wolfgang Braun, *Rare earth oxide alloys and stacked layers: An ab initio study*, European Material Research Society Spring Meeting 2009, June 8–12, 2009, Strasbourg, France.
- (f) Watahiki, T., Shayduk, R., Braun, W., Große, F., Riechert, H., *Structural analysis of epitaxial Gd₂O₃ layers grown on Si(111)*, 15th European Molecular Beam Epitaxy Workshop, March 8–12, 2009, Zakopane, Poland.

2008

- (d) Tatsuro Watahiki, Bernd Jenichen, Roman Shayduk, Brad P. Tinkham, Wolfgang Braun and Henning Riechert, *Structure analysis of epitaxial Gd₂O₃/Si(001) for high-k gate dielectric applications*, 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, August 3-8 (2008) Vancouver, Canada.
- (e) Tatsuro Watahiki, Brad P. Tinkham, Bernd Jenichen, Roman Shayduk, Wolfgang Braun and Henning Riechert, *Structural Analysis of Epitaxial Rare Earth Metal Oxide Layers Grown by High Temperature Effusion Cell for High-k Gate Oxide*, 15th Workshop on Dielectrics in Microelectronics, June 23–25, 2008, Bad Saarow, Germany.

2007

- (f) Tatsuro Watahiki, Brad P. Tinkham, Bernd Jenichen, Roman Shayduk, Wolfgang Braun, Achim Trampert and Klaus H. Ploog, *Praseodymium silicide formation at Pr₂O₃/Si interface*, 11th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, 19–24 August (2007), Manaus, Brazil.