

Diffusion von Strontium, Wismut und Tantal in Siliziumdioxid

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Ralf Büngener

geb. am: 01.11.1974 in: Düsseldorf

Gutachter:

1. Prof. Dr. U. Gösele
2. Prof. Dr. B. Kolbesen
3. Prof. Dr. W. Frank

Halle (Saale), 03.02.2003

urn:nbn:de:gbv:3-000004787

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000004787>]

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Ferroelektrische Speicher	1
1.2. Kontamination	2
1.3. Inhalt dieser Arbeit	2
2. Materialien	3
2.1. Ferroelektrika	3
2.2. Strontium-Wismut-Tantalat	4
2.2.1. Struktur des SBT	4
2.2.2. Phasen	5
2.3. Strontium, Wismut und Tantal in der Silizium-Technologie	6
2.4. Siliziumdioxid	6
3. Diffusion	8
3.1. Diffusion im Kontinuum	8
3.2. Diffusion im Kristall	9
3.2.1. Direkte Mechanismen	9
3.2.2. Hybride Mechanismen	9
3.3. Diffusion in amorphem Material	10
3.4. Lösungen der Fickschen Gesetze	11
3.4.1. Einfache Diffusion aus einer unendlichen Quelle	11
3.4.2. Reaktion mit der Matrix	12
3.4.3. Barriere an der Grenzfläche	14
3.5. Untersuchungsmethoden	15
3.5.1. First Arrival	15
3.5.2. Elektrische Messungen	15
3.5.3. Konzentrationsprofile	16
3.6. Ergebnisse in der Literatur	16
4. Experiment	17
4.1. Proben	17
4.1.1. Substrat	17
4.1.2. Siliziumdioxid	18
4.1.3. SBT	18
4.1.4. Ferro-Anneal	19
4.1.5. Einzelne Elemente	19
4.2. Tempern	19
4.2.1. Rapid Thermal Processor	19
4.2.2. Konventioneller Ofen	20
4.3. Analyse	20
4.3.1. Sekundärionen-Massenspektrometrie	22
4.3.2. Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse	23
4.3.3. Auger Elektronenspektroskopie	25
4.3.4. Rutherford Rückstreuungsspektroskopie	25
4.3.5. Atomkraftmikroskopie	26
4.3.6. Transmissionselektronenmikroskopie	26

4.3.7. Rasterelektronenmikroskopie	26
4.3.8. Energiedispersive Röntgenanalyse	26
4.3.9. Röntgenbeugung	27
5. TRFA-Experimente	28
5.1. First Arrival-Experiment	28
5.1.1. Experimenteller Aufbau.....	28
5.1.2. Erwartung	28
5.1.3. Ergebnisse.....	28
5.2. Einfluss der Oxiddicke auf das TRFA-Signal.....	29
5.2.1. Versuch	29
5.2.2. Verstärkte Abscheidung.....	30
5.2.3. TRFA-Signalintensität.....	30
5.3. Platin und Kupfer an der Oberfläche.....	32
5.3.1. AFM-Ergebnisse.....	32
5.3.2. TEM-Ergebnisse	32
5.3.3. AES-Ergebnisse	34
5.4. Diskussion	34
5.5. Zusammenfassung	36
5.6. Folgen für die Diffusionsuntersuchungen	36
6. Diffusionsquellen.....	37
6.1. XRD.....	37
6.2. TEM-Querschnitte.....	37
6.3. REM-Querschnitte.....	40
7. Strontium	43
7.1. Allgemeines zu den SIMS-Profilen.....	43
7.2. SIMS-Ergebnisse.....	44
7.2.1. RTP-getemperte SBT-Proben.....	44
7.2.2. Ofengetemperte SBT-Proben.....	47
7.2.3. Strontium-Proben.....	47
7.3. Diskussion	47
7.3.1. Grenzfläche.....	47
7.4. Diffusion.....	49
7.4.1. 800°C	49
7.4.1.1. SBT-Proben.....	49
7.4.1.2. Strontium-Proben	50
7.4.1.3. Unterschied zwischen SBT- und Strontium-Proben	51
7.4.2. 900°C	51
7.4.3. 1000°C	52
7.4.4. Schnelles Strontium	52
7.5. Löslichkeit	54
7.6. Anreicherung an der Oberfläche	54
7.7. Zusammenfassung	56
8. Wismut	57
8.1. SIMS-Ergebnisse.....	57
8.1.1. RTP-getemperte SBT-Proben.....	57
8.1.2. Ofengetemperte SBT-Proben.....	57
8.1.3. Wismut-Proben.....	60

8.2. Diskussion.....	60
8.2.1. Grenzfläche	60
8.2.2. Einfluss der Quelle	62
8.3. Diffusion	62
8.3.1. Zeitabhängigkeit.....	62
8.3.2. Temperaturabhängigkeit.....	63
8.3.3. Abschätzung des Diffusionskoeffizienten.....	65
8.3.4. Schnelles Wismut.....	65
8.4. Löslichkeit	66
8.4.1. Zeitabhängigkeit.....	66
8.4.2. Temperaturabhängigkeit.....	66
8.5. Anreicherung an der Oberfläche	68
8.6. Zusammenfassung	68
9. Tantal.....	70
9.1. SIMS-Ergebnisse	70
9.1.1. RTP-getemperte SBT-Proben	70
9.1.2. Ofengetemperte SBT-Proben	70
9.1.3. Tantal-Proben	73
9.2. Diskussion.....	73
9.2.1. Ursache der breiten Verteilung	73
9.3. Abschätzung des Diffusionskoeffizienten	76
9.4. Löslichkeit	77
9.5. Zusammenfassung	77
10. Zusammenfassung	78
11. Literatur	81

Physikalische Symbole und Abkürzungen

AES	: Auger Elektronenspektroskopie
AFM	: Atomkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
BTO	: Barium Titanat
C	: Konzentration
C_0	: Konzentration an der Grenzfläche, Fitparameter
D	: Diffusionskoeffizient
D_0	: Vorfaktor in der Arrheniusgleichung für den Diffusionskoeffizienten
DRAM	: Direktzugriffsspeicher (dynamic random access memory)
E_A	: Aktivierungsenergie
EDX	: Energiedispersive Röntgenanalyse (energy dispersive x-ray analysis)
EPROM	: Löscharer programmierbarer nur-lese-Speicher (erasable programmable read-only memory)
F	: Diffusionsfluss
FeRAM	: Ferroelektrischer Speicher (ferroelectric random access memory)
I	: Eigenzwischengitteratom
k	: Boltzmannkonstante ($k = 8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K)
MRAM	: Magnetischer Speicher (magnetic random access memory)
PECVD	: Plasmaunterstützte chemische Dampfphasenabscheidung (plasma-enhanced chemical vapor deposition)
PZT	: Blei Zirkon Titanat
Q	: Quellterm in den Fickschen Gesetzen
R	: Reaktionsrate
R_r	: Reaktionskonstante der Rückwärtsreaktion
R_v	: Reaktionskonstante der Vorwärtsreaktion
RBS	: Rutherford Rückstreuungsspektroskopie (Rutherford backscattering spectroscopy)
REM	: Rasterelektronenmikroskopie
RFA	: Röntgenfluoreszenz-Analyse
RTP	: Schnelltemperung (Rapid Thermal Processing bzw. Rapid Thermal Processor)
S	: Löslichkeit (solubility)
S_0	: Vorfaktor in der Arrheniusgleichung für die Löslichkeit
SBT	: Strontium-Wismut-Tantalat (strontium bismuth tantalate, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$)
SIMS	: Sekundärionen-Massenspektrometrie
T	: Temperatur
t	: Zeit
V	: Leerstelle
x	: Ortskoordinate, entspricht der Tiefe in den Konzentrationsprofilen
x_1	: Fitkonstante für exponentielle Fits
x_{10}	: Vorfaktor in der Arrheniusgleichung für x_1
TEM	: Transmissionselektronenmikroskopie
TRFA	: Totalreflektions-Röntgenfluoreszenz-Analyse
XRD	: Röntgenbeugung (x-ray diffraction)

1. Einleitung

Auf dem Halbleitermarkt wurden trotz des Einbruchs im vergangenen Jahr mehr als 100 Milliarden Euro umgesetzt. Um konkurrenzfähig zu bleiben, muss jedes Unternehmen der „International Technology Roadmap for Semiconductors“ folgen, in der die Weiterentwicklung der Technologie für die nächsten Jahre beschrieben ist [1]. Dadurch entsteht ein Innovationsdruck, der nicht nur die Industrieforschung vorantreibt, sondern auch indirekt die Forschung an Universitäten und Instituten.

Eines der wichtigsten Produkte sind Speicherbausteine, sogenannte dynamic random access memories (DRAM). Sie sind verglichen mit anderen Speichern klein, schnell und billig, verlieren aber die gespeicherte Information, wenn sie nicht ständig aufgefrischt wird, sind also von ununterbrochener Stromversorgung abhängig. Besonders für mobile Geräte, in denen Batterien einen Großteil des Gewichts ausmachen, sind nichtflüchtige Speicher interessant, die Informationen auch ohne ständige Stromversorgung speichern und so weniger Energie benötigen. Für die dauerhafte Speicherung von Informationen in diesen Geräten werden hauptsächlich Flash-Speicher eingesetzt, die allerdings deutlich langsamer als DRAM sind, nur eine begrenzte Zahl von Schreiboperationen aushalten (10^6) und deren hohe Schreibspannung von mehr als 10 V für batteriebetriebene Geräte problematisch ist. Löschbare programmierbare nur-les-Speicher (EPROM) sind wegen des komplizierten Schreibvorganges nicht für das Speichern während des Betriebes geeignet. Festplatten können zwar in stationären Geräten eingesetzt werden, den Einsatz in mobilen Geräten verbietet aber ihre Größe und ihr Energieverbrauch. Außerdem sind sie vergleichsweise langsam. [2-4]

Als Kandidaten für die Lösung dieser Probleme gelten zur Zeit magnetische (MRAM) oder ferroelektrische Speicher (FeRAM). Diese könnten theoretisch in Größe und Geschwindigkeit mit DRAM konkurrieren und gleichzeitig nichtflüchtig sein. [2,5,6]

1.1. Ferroelektrische Speicher

In einem ferroelektrischen Speicher wird die Information im Gegensatz zu einem herkömmlichen DRAM nicht als Ladung eines Kondensators gespeichert, sondern durch die Polarisation einer ferroelektrischen Schicht. Abbildung 1 zeigt schematisch einen möglichen Aufbau eines solchen Speichers [2,7,8]. Die ferroelektrische Schicht liegt hier zwischen zwei Elektroden, die durch Anlegen einer Spannung das elektrische Feld erzeugen, mit dem die Polarisation des

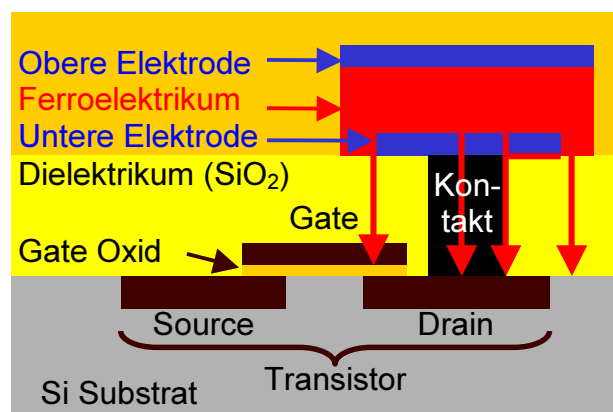


Abbildung 1

Schematischer Aufbau einer ferroelektrischen Speicherzelle. Die roten Pfeile zeigen mögliche Diffusionspfade vom Ferroelektrikum zum Transistor.

Ferroelektrikums geschaltet werden kann. Die Schicht mit den Elektroden wird auch als ferroelektrischer Kondensator bezeichnet. Um die Speicherzelle gezielt ansteuern zu können, ist zusätzlich noch ein Transistor notwendig, der in diesem Aufbau unter dem ferroelektrischen Kondensator liegt und durch einen Kontakt aus polykristallinem Silizium elektrisch mit diesem verbunden ist. Ansonsten sind Transistor und Kondensator durch eine isolierende Schicht, im Allgemeinen Siliziumdioxid, voneinander getrennt. Nicht gezeigt sind hier die Leitungen, die die Zelle mit der Steuerlogik verbinden.

1.2. Kontamination

Ein mögliches Material für den ferroelektrischen Kondensator ist Strontium-Wismut-Tantalat (SBT) [8-13]. Die Struktur und Eigenschaften des SBT werden in Abschnitt 2.2 beschrieben. Hier soll nur gesagt werden, dass es Strontium, Wismut und Tantal enthält.

Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt wird, verändern Wismut und in geringerem Maße auch Tantal die elektrischen Eigenschaften des Siliziums, während Strontium die isolierende Eigenschaft des Siliziumdioxids angreift. Demzufolge sind diese Elemente im Bereich elektrisch aktiver Elemente, wie des zur Speicherzelle gehörenden Transistors, unerwünscht. Neben Kontamination von außen ist in einer FeRAM-Zelle die Diffusion das größte Kontaminationsrisiko, da alle drei Elemente in hoher Konzentration in unmittelbarer Nähe des Transistors vorhanden sind. Zum Vergleich: Bei Kontamination auf der Rückseite der Siliziumscheiben, also 500 μm von allen aktiven Bauelementen entfernt, gelten Konzentrationen von 10^{10} cm^{-2} als Grenze. In der FeRAM-Zelle liegen Konzentrationen von 10^{17} cm^{-2} nur etwa 1 μm vom Transistor entfernt vor.

In Abbildung 1 sind mögliche Diffusionspfade durch Pfeile gekennzeichnet. Diffusion kann durch den Poly-Silizium-Kontakt (bevorzugt entlang der Korngrenzen), entlang der Grenzflächen zwischen Siliziumdioxid und dem Poly-Silizium oder durch das Siliziumdioxid erfolgen. In dieser Arbeit wird der dritte dieser Wege betrachtet und die Diffusion von Strontium, Wismut und Tantal durch Siliziumdioxid untersucht.

1.3. Inhalt dieser Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird Strontium-Wismut-Tantalat untersucht, ein Material, das als Ferroelektrikum in FeRAMs in Frage kommt. Der Hintergrund der Untersuchungen sind Kontaminationsrisiken durch die neuen Elemente, die dadurch in die Siliziumtechnologie eingeführt werden. Ein Aspekt davon, die Diffusion durch eine Zwischenschicht aus Siliziumdioxid, wird in dieser Arbeit untersucht.

Im nächsten Kapitel werden die benutzten Materialien und ihre Eigenschaften vorgestellt. Das dritte Kapitel behandelt die Diffusion im Allgemeinen und speziell in den für diese Arbeit interessanten Fällen. Im vierten Kapitel werden die angewandten experimentellen Techniken und die Durchführung der Versuche beschrieben. Auf dem Weg zum endgültigen Diffusionsexperiment wurden einige Vorversuche durchgeführt; diese Versuche und deren Ergebnisse werden in Kapitel fünf dargestellt. Die Eigenschaften der benutzten Diffusionsquellen werden in Kapitel sechs untersucht und beschrieben. Die folgenden drei Kapitel beschäftigen sich mit den Diffusionsuntersuchungen, unterteilt in Strontium, Wismut und Tantal, in den Kapiteln sieben, acht und neun. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung aller Ergebnisse in Kapitel zehn.

2. Materialien

2.1. Ferroelektrika

Ferroelektrika sind Materialien mit permanenter elektrischer Polarisation, die ohne äußeres elektrisches Feld zwei stabile Werte annehmen kann. Wird ein ausreichend starkes elektrisches Feld angelegt, stellt sich die Polarisation des Materials in Richtung dieses Feldes ein, wenn das Feld abgeschaltet wird, bleibt die remanente Polarisation P_R in dieser Richtung bestehen. Erst ein umgekehrtes elektrisches Feld kann diese Polarisation verringern und umkehren. Bei Erreichen der Koerzitivfeldstärke E_C sinkt die Polarisation auf Null, durch weiteres Erhöhen der Feldstärke in der Gegenrichtung wird sie umgekehrt. Die Polarisation erfährt also im elektrischen Feld eine Hysterese, die in Abbildung 2 dargestellt ist. [2,8,14]

Die Hysterese entsteht dadurch, dass das ferroelektrische Material aus vielen ferroelektrischen Domänen besteht, in denen die Polarisation eine bestimmte Orientierung hat. Die Richtungen, die die Polarisation einnehmen kann, werden durch die Ausrichtung der Kristallachsen in der Domäne bestimmt, nur der Anteil in Richtung des äußeren elektrischen Feldes trägt zur Gesamtpolarisation in dieser Richtung bei. Bei Veränderung des äußeren Feldes wird in einer Domäne nach der anderen die Polarisation umgekehrt, so dass bei ausreichend vielen Domänen ein quasikontinuierlicher Übergang entsteht. Wenn alle Domänen in Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet sind, ist die maximale oder gesättigte Polarisation P_{sat} erreicht. [15]

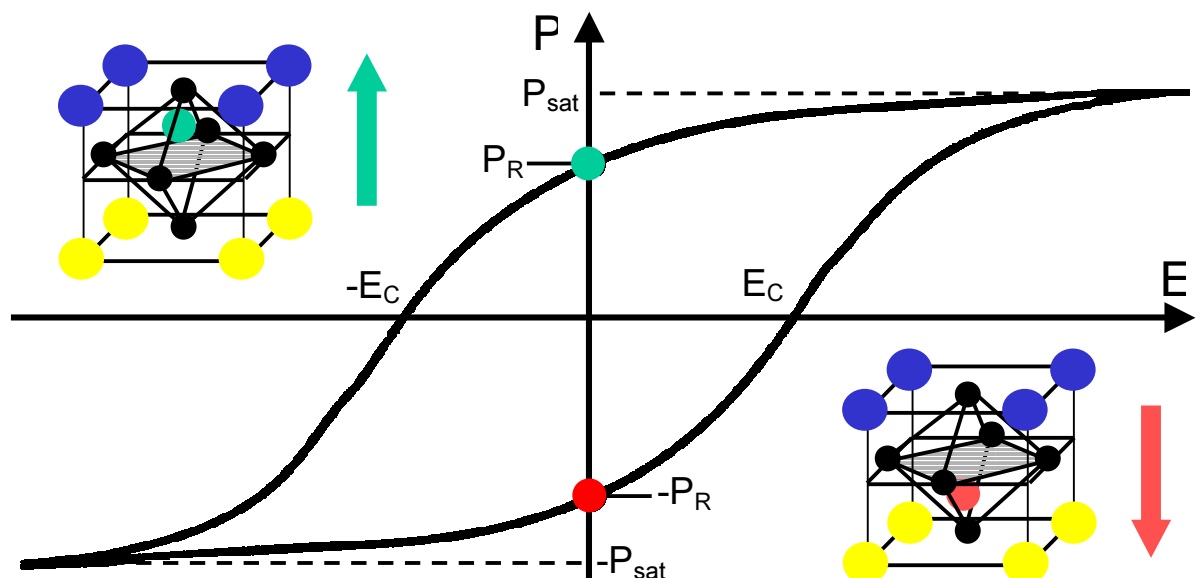


Abbildung 2

Ferroelektrische Hysterese. Aufgetragen ist die elektrische Polarisation P über das äußere elektrische Feld E . Die beiden kleinen Zeichnungen deuten die Position des Tantalions im Vergleich zum Sauerstoffoktaeder für positive und negative Polarisation an.

Ferroelektrizität wurde zum ersten Mal 1921 an Seignettesalz ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) [16,17], einem seit 1655 bekannten Material beobachtet. Mit Barium-Titanat (BaTiO_3 , BTO), wurde 1943 zum ersten Mal ein Material entdeckt, das mechanisch und chemisch stabil und bei Raumtemperatur ferroelektrisch ist [2-20]. Schon kurze Zeit später kam die Idee auf, dieses Material für binäre Computerspeicher zu verwenden. Allerdings waren erst Ende der 80er Jahre die technischen Möglichkeiten gegeben, dieses Ziel zu verwirklichen.

2.2. Strontium-Wismut-Tantalat

Aussichtsreiche Kandidaten, als Ferroelektrikum in FeRAM verwendet zu werden, sind Blei-Zirkon-Titanat (PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) und SBT ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$). PZT ist schon länger bekannt, hat eine hohe remanente Polarisierung und die Prozesstemperatur zur Herstellung von PZT-Schichten ist niedriger als für SBT. Trotzdem wurde es von SBT zeitweilig verdrängt, wegen des Problems der Ermüdung. Mit zunehmender Zahl der Schaltvorgänge sank die remanente Polarisierung, bis schließlich nach maximal 10^9 Schreib-/Lesevorgängen die Auslesung nicht mehr zuverlässig möglich war. Für SBT dagegen blieb die remanente Polarisierung auch nach 10^{12} Schaltvorgängen konstant bei $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [15]. Dies ist eine realistische Abschätzung für die Zahl der Schaltvorgänge, denen ein ferroelektrisches Speicherelement während seiner Lebensdauer ausgesetzt ist. [2,10] Ein weiterer Vorteil des SBT ist die niedrigere Koerzitivfeldstärke (20 kV/cm) [15], die Operation bei niedrigerer Spannung erlaubt [4,21,22], was für zukünftige Anwendungen wichtig ist, weil die Spannung, mit der moderne integrierte Schaltungen betrieben werden, sinkt [1]. Das Ermüdungsproblem des PZT wurde durch den Einsatz von Elektroden aus leitfähigen Oxiden wie Strontium-Ruthenium-Oxid gelöst [23-25] und inzwischen sind ferroelektrische Speicher mit beiden Materialien in verschiedenen Anwendungen auf dem Markt erhältlich [4,6,21,22,26,27]. Die Schaltgeschwindigkeit ist vergleichbar mit DRAM, die maximale Dichte beträgt aber weniger als 1 Mbit (2^{20} Bit). Das ist wenig verglichen mit 256 Mbit bei DRAM, es gibt aber inzwischen Ansätze, die Zellgröße der FeRAM zu verkleinern [13,28]. In dieser Arbeit wird nur eins der beiden Materialien, nämlich SBT, untersucht.

2.2.1. STRUKTUR DES SBT

Wie BTO und PZT gehört SBT zur Familie der Perowskite, genauer gesagt ist es ein Wismut-Schichtperowskit. Die Kristallstruktur, die auch als Aurivillius-Phase bezeichnet wird, ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Perowskitblöcke bestehen aus einem Ta^{5+} -Ion, das von einem Oktaeder aus O^{2-} -Ionen umgeben ist. Darum herum sitzen hexaederförmig Bi^{3+} - und Sr^{2+} -Ionen. Zwei solcher Blöcke sitzen übereinander, dann wird die Struktur von einer Schicht Wismutoxid unterbrochen. Die Elementarzelle besteht aus zwei versetzten Doppel-Perowskitblöcken mit den zugehörigen Wismutoxid-Zwischenschichten. [8,10,15,20,29]

Die Zwischenschichten und die dadurch bedingte Schichtstruktur sind der Hauptunterschied zum PZT und der Grund, dass im SBT keine Ermüdung auftritt. Im PZT wird die Ermüdung durch Sauerstoffmangel hervorgerufen, der daher kommt, dass das Perowskit das Elektrodenmaterial oxidiert (deshalb kann das Problem durch Elektroden aus leitfähigem Oxid gelöst werden). Wegen der Schichtstruktur tritt dieses Problem im SBT nicht auf, es ist keine Sauerstoffmangel in der Nähe der Elektroden nachweisbar. [4,30]

Das Tantal-Ion kann gegenüber den Sauerstoff-Ionen zwei stabile Positionen einnehmen, entweder über oder unter der Mittelebene des Oktaeders, wie in Abbildung 2 angedeutet. Da das Tantal positiv und der Sauerstoff negativ geladen ist, ändert sich damit die Polarisierung des Materials, die durch eine von außen angelegte Spannung umgeschaltet

werden kann. [2,8] In SBT, wie auch in anderen Schichtperowskiten mit einer geraden Anzahl von Perowskitblocks zwischen den Wismutoxid-Schichten, ist Polarisation nur in Richtung der a-Achse (waagerechte Achse in Abbildung 3) möglich. [14,15,31] Die Polarisation eines Filmes wird also vor allem durch Kristallite bestimmt, deren a-Achse parallel zum elektrischen Feld, also senkrecht zur Oberfläche, steht. Sind die Kristallite verkippt, so ist ein entsprechend höheres Feld nötig, um die Polarisation umzukehren, stehen sie senkrecht zum elektrischen Feld, haben sie überhaupt keinen Einfluss auf die Polarisation in Richtung des äußeren Feldes. In letzter Zeit ist es gelungen, ferroelektrische Filme herzustellen, die komplett richtig orientiert sind [31].

2.2.2. PHASEN

SBT ist nur dann ferroelektrisch, wenn es in der Perowskitphase vorliegt. Es gibt aber noch andere Phasen. Bei niedrigen Temperaturen ist es hauptsächlich amorph. Bei Temperaturerhöhung wandelt es sich ab einer Temperatur von 600°C in eine Phase um, die wegen ihrer Kristallstruktur Kalziumfluoritphase genannt wird. Ab 680°C wandelt sich diese teilweise und ab 800°C vollständig in die Perowskitphase um. [32] Eine Ausnahme machen wismutarme oder stark strontiumarme Körner, die ab 750°C in die sog. Pyrochlorphase übergehen, die sich nicht in die Perowskitphase umwandeln lässt. [33,34] Durch leichten Wismutüberschuss lässt sich die Temperatur des Phasenübergangs von Fluorit zu Perowskit senken. Außerdem erhöhen ein leichter Wismutüberschuss und leichte Strontiumarmut die spontane Polarisation und die Curie-Temperatur. [14,35] In wismutreichen Körnern sammelt sich das überschüssige Wismut in mobilen Clustern an der Oberfläche der Körner. [36] Die Kristallstrukturen der Kalziumfluorit- und Pyrochlorphase sind in [33] beschrieben. Scott [9] gibt einen umfangreichen Überblick über ferroelektrische Filme.

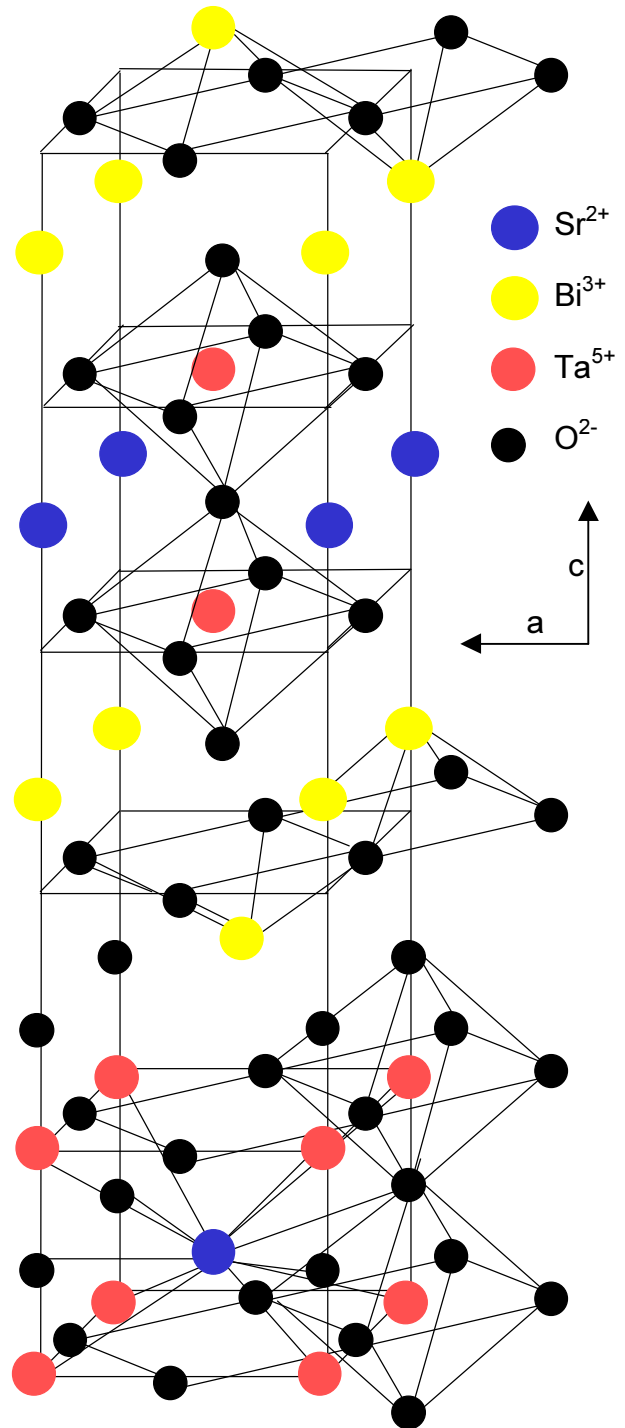


Abbildung 3
Kristallstruktur des SBT in der Aurivilliusphase

2.3. Strontium, Wismut und Tantal in der Silizium-Technologie

Strontium und Wismut sind Materialien, die bisher in der Halbleitertechnologie nicht eingesetzt wurden. Im Rahmen der Einführung von SBT und anderen Strontium oder Wismut enthaltenden Materialien wie $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ wurden einige Untersuchungen zum Thema Kontamination durchgeführt.

Demnach reichert Strontium sich im Siliziumdioxid an, wo es elektrische Defekte verursacht, die zum elektrischen Durchbruch des Oxides führen können. Strontium diffundiert langsam in Silizium, Ergebnisse reichen von $D=10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 800°C bis $D=2\cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 950°C . An der Siliziumoberfläche beschleunigt es die Oxidbildung. Auf die Lebenszeit von Minoritätsladungsträgern im Silizium hat Strontiumkontamination keinen messbaren Effekt. [7,37-42] Varshneya et al. [43] geben für den Diffusionskoeffizienten von Sr^{2+} in $\text{K}_2\text{O-SrO-SiO}_2$ -Glas $3,5\cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ an mit einer Aktivierungsenergie von 1,85 eV, sagen aber dazu, dass der Arrhenius-Fit schlecht war (siehe Abschnitt 3.2).

Wismut als Element der fünften Hauptgruppe wirkt in Silizium als Donator, verändert also die Dotierung und ist deshalb gefährlich für elektronische Bauelemente. An der Oberfläche dämpft Wismut im Gegensatz zu Strontium das Oxidwachstum [38]. Wegen seines niedrigen Schmelzpunktes ($T=271^\circ\text{C}$ [44]) dampft Wismut bei hohen Temperaturen von der Oberfläche ab, bildet also auf diese Weise ein deutliches Kontaminationsrisiko, während Strontium starke Bindungen zum Silizium aufbaut und nicht abdampft [37]. Die Wismut-Diffusion bei 800°C wird als nicht messbar beschrieben, bei 1300°C reichen die Werte von $D=2\cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $D<10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Löslichkeit von Wismut in Silizium liegt bei 10^{18} cm^{-3} , der Anteil des substitutionell gelösten Wismut sinkt mit Temperaturerhöhung, weil das Wismut mit Leerstellen Komplexe bildet. Diese sollen für die schnelle Diffusion verantwortlich sein, sind aber andererseits nicht elektrisch aktiv. [7, 45-51]

Tantal ist erst seit der Einführung von Kupferleiterbahnen als Diffusionsbarriere in reiner Form oder als Tantalnitrid in Gebrauch [52-55]. Auch Siliziumdioxid wurde auf seine Eignung als Kupfer-Diffusionsbarriere hin untersucht, es zeigte sich aber, dass die Kupferdiffusion im Siliziumdioxid zu schnell ist [52,53,57]. Aus diesen Studien ist der Diffusionskoeffizient von Kupfer in Tantal und Siliziumdioxid bekannt. Der Diffusionskoeffizient von Tantal in Siliziumdioxid wurde allerdings nie gemessen. Man weiß nur, dass die Diffusion langsam vor sich geht, nur aus diesem Grund ist Tantal als Barriere zwischen Kupfer und Siliziumdioxid geeignet. Im Silizium ist Tantal das am langsamsten diffundierende Übergangsmetall, für den Diffusionskoeffizienten bei 1000°C gilt $D<10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$. Im Silizium ist Tantal zum größten Teil elektrisch inaktiv, nur ein kleiner Teil bildet zwei Donorzustände in der Bandlücke. [53]

2.4. Siliziumdioxid

Siliziumdioxid ist der am weitesten verbreitete Isolator in der Halbleitertechnologie. Die Tatsachen, dass Silizium sich oxidieren lässt und so Halbleiter und Isolator aus einem Material hergestellt werden können und dass dieses Oxid wasserunlöslich ist, sind zwei wichtige Gründe, warum Silizium heute das meistgenutzte Halbleitermaterial ist [3].

Siliziumdioxid in all seinen verschiedenen Modifikationen, wie z. B. Quarz oder Glas, besteht aus dem selben Grundbaustein: Ein Tetraeder mit einem Siliziumatom in der Mitte und vier Sauerstoffatomen an den Ecken. Diese Tetraeder sind über gemeinsame

Sauerstoffatome miteinander verbunden (Abbildung 4 a). Die unterschiedlichen Modifikationen unterscheiden sich nur durch die Anordnung der Tetraeder. Im Quarz und anderen kristallinen Modifikationen bilden sie ein regelmäßiges Gitter mit einer langreichweitigen Ordnung. Im Glas dagegen sind die Tetraeder zufällig verteilt und bilden so eine amorphe Struktur. Abbildung 4 b) zeigt eine zweidimensionale Darstellung von kristallinem und amorphem Material. Die Bindungsenergien ebenso wie die Bindungslängen zwischen den einzelnen Atomen sind dabei in beiden Fällen annähernd gleich. Durch die unregelmäßige Anordnung der Tetraeder im Glas können aber die Bindungswinkel verändert werden. Der Si-O-Si-Bindungswinkel hat die geringste Energie bei 144° , im Siliziumdioxid werden aber Winkel von 120° bis 180° gefunden. Dadurch wird die Energie, die zum Aufbrechen der Bindung nötig ist, verringert. [59-64]

Da es eine Nahordnung gibt, können wie in einem Kristall Punktdefekte wie z. B. Leerstellen auftreten [65,66]. Viele Diffusionsmechanismen hängen mit Punktdefekten zusammen (siehe Kapitel 3), deshalb wird die Anwesenheit solcher Defekte für die Diffusion eine Rolle spielen. Da die Tetraeder zufällig angeordnet sind, gibt es keine Vorzugsrichtungen, wie im Kristall z. B. entlang der Kristallachsen, und der Diffusionskoeffizient ist isotrop.

Allerdings verändert sich amorphes Siliziumdioxid beim Tempern. Das in dieser Arbeit benutzte, mit chemischer Dampfphasen-Abscheidung (chemical vapor deposition, CVD) abgeschiedene Oxid enthält einen relativ hohen Anteil an Hohlräumen und, da der Precursor Wasserstoff enthält, auch einen Anteil von bis zu 5 % Wasserstoff. Beim Tempern werden die Hohlräume teilweise ausgeheilt, die Dichte erhöht sich um wenige Prozent. Aus diesem Grunde bezeichnet man getempertes Oxid auch als verdichtet. Besonders stark gestauchte oder gestreckte Bindungen werden ausgeglichen, dadurch wird das Material homogener. [62,66] Außerdem sinkt der Wasserstoffanteil durch Ausdiffusion des Wasserstoffs. [67,68] Der Einfluss dieser Veränderungen auf die Diffusion wird in Abschnitt 3.3 besprochen.

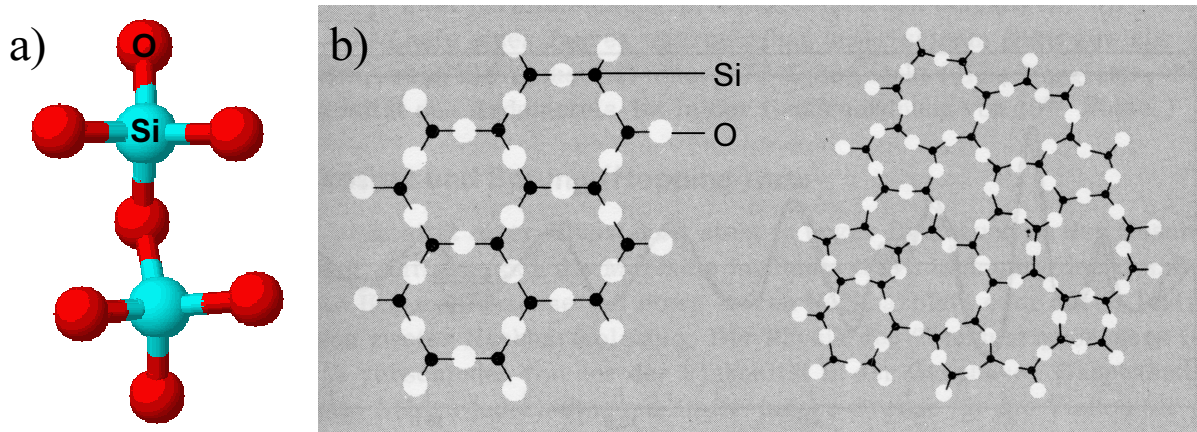


Abbildung 4

a) Zwei Siliziumoxid-Tetraeder. b) Zweidimensionale Darstellung der regelmäßigen Quarzstruktur (links) und der zufälligen Glasstruktur (rechts) nach [69].

3. Diffusion

Diffusion ist der Transport eines Stoffes durch einen anderen (Fremddiffusion) oder auch von Teilchen (Atomen, Molekülen) im gleichen Stoff (Selbstdiffusion). Sie entsteht durch die statistische Bewegung der Teilchen, aus denen der diffundierende Stoff besteht. Der einzelne Schritt eines Teilchens ist dabei völlig zufällig. Da es aber in einem Gebiet mit hoher Konzentration mehr Teilchen gibt, die sich fortbewegen können, als in einem Gebiet mit niedriger Konzentration, ergibt sich, wenn man viele Teilchen betrachtet, ein gerichteter Diffusionsstrom von hoher in Richtung niedriger Konzentration. Die Diffusion kann dann makroskopisch mit der Kontinuumtheorie beschrieben werden.

3.1. Diffusion im Kontinuum

Bei ausreichend hoher Verdünnung der diffundierenden Teilchen gilt für den Diffusionsfluss F das erste Ficksche Gesetz:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor D der Diffusionskoeffizient ist, C die orts- und zeitabhängige Konzentration des diffundierenden Stoffes, x die Ortskoordinate. Die Formel wird hier in eindimensionaler Darstellung angegeben, weil alle Diffusionsexperimente in dieser Arbeit auf ein eindimensionales Problem reduziert werden können. Das Minuszeichen vor D zeigt, dass die Diffusion von hoher in Richtung niedriger Konzentration verläuft. Im Allgemeinen ist D ein Tensor zweiter Stufe. In dieser Arbeit wird aber nur die Diffusion in Siliziumdioxid betrachtet. Da Siliziumdioxid, wie in Abschnitt 2.4 erwähnt, isotrop ist, ist der Diffusionskoeffizient ein Skalar.

Nach der Kontinuitätsgleichung hängt die Änderung der Konzentration über die Zeit t in einem bestimmten Gebiet von zwei Größen ab. Der Netto-Fluss in das Gebiet hinein ist die Differenz zwischen dem Fluss, der auf einer Seite in das Gebiet hinein fließt, und dem, der auf der anderen Seite hinausfließt, also die Änderung des Flusses über die Länge des betrachteten Gebietes. Der Netto-Fluss in das Gebiet hinein ist positiv, wenn mehr herein- als herausfließt, der Fluss über die Länge also abnimmt, daher das Minuszeichen in Gleichung (2). Dazu kommt Material, das in dem Gebiet neu entsteht bzw. verschwindet. Letzteres kann z. B. durch chemische Reaktionen passieren, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben und wird hier durch den Quellterm Q angegeben.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x} + Q \quad (2)$$

Aus Gleichungen (1) und (2) kann man das zweite Ficksche Gesetz herleiten:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x} + Q = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial C}{\partial x} + Q = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + Q, \quad (3)$$

wobei das letzte Gleichheitszeichen gilt, wenn D unabhängig vom Ort und von der Konzentration ist. [70,71] Wenn keine Reaktionen zwischen diffundierendem Material und Matrix stattfinden, bei denen diffundierendes Material freigesetzt wird oder verschwindet, gilt $Q=0$.

3.2. Diffusion im Kristall

Im Kristall kann ein Fremdatom substitutionell auf einem Gitterplatz eingebaut sein und diffundieren, indem es unter Zuhilfenahme von Fehlstellen (z. B. Leerstellen) von einem Gitterplatz zum nächsten springt. Oder es ist interstitiell im Zwischengitter eingebaut und springt von einem Zwischengitterplatz zum nächsten. In beiden Fällen muss es für jeden Sprung eine Energiebarriere überwinden, deshalb gilt für den Diffusionskoeffizienten D [71,72]:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right) \quad (4)$$

Dabei ist E_A die zu überwindende Energiebarriere, die Aktivierungsenergie für den Diffusionssprung, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. D_0 ist eine Konstante, die die Gitterschwingungsfrequenz und geometrische Faktoren enthält.

3.2.1. DIREKTE MECHANISMEN

Wenn das diffundierende Atom im Zwischengitter sitzt, besteht ein Diffusionssprung daraus, dass das diffundierende Atom von einem Zwischengitterplatz auf den nächsten springt. Dafür sind keine Punktdefekte erforderlich. Auf diese Weise diffundieren z. B. Kupfer, Nickel und Eisen, aber auch Wasserstoff in Silizium.

Atome, die sich auf Gitterplätzen fortbewegen, sind auf Punktdefekte angewiesen, da ein direkter Austausch zweier benachbarter Atome in der Natur nicht vorkommt [71,72]. Ein Fremdatom kann nur dann auf einen benachbarten Gitterplatz wechseln, wenn dieser Gitterplatz unbesetzt ist, sich dort also eine Leerstelle befindet oder wenn es von einem Eigenzwischengitteratom verdrängt wird und seinerseits ein anderes Atom von einem benachbarten Gitterplatz verdrängt und diesen einnimmt. Wegen der nichtverschwindenden Entropie enthält ein Kristall immer einen temperaturabhängigen Anteil an Leerstellen und Eigenzwischengitteratomen. Die Transportkapazität des substitutionellen Mechanismus ist dann das Produkt aus Diffusionskoeffizient und Leerstellen- oder Eigenzwischengitteratomkonzentration. Diese Mechanismen beschreiben beispielsweise die Diffusion der Dotierstoffe Bor, Aluminium, Phosphor, Arsen und Antimon in Silizium. [73]

Die diffundierende Spezies muss nicht immer atomar vorliegen, Kalzium in Quarz diffundiert z. B. als Ca-O-Komplex, der interstitiell eingebaut wird, indem er eine Si-O-Bindung aufbricht und sich zwischen zwei Tetraeder einbaut [74]. Wismut in Silizium bildet Komplexe aus einem Wismutatome und einer Leerstelle, die wesentlich schneller diffundieren als substitutionell eingebaute Wismutatome alleine (siehe Abschnitt 2.3). Auch Sauerstoff in Silizium diffundiert teilweise als O_2 -Molekül schneller als interstitieller atomarer Sauerstoff [75].

3.2.2. HYBRIDE MECHANISMEN

Zusätzlich gibt es noch die Möglichkeit, dass ein Fremdatom hauptsächlich substitutionell gelöst ist, sich aber im Zwischengitter bewegt. Platin und Gold in Silizium

diffundieren z. B. auf diese Weise. [71-73] Die Löslichkeit im Zwischengitter ist dabei gering gegenüber der substitutionellen Löslichkeit, gleichzeitig ist die Beweglichkeit im Zwischengitter hoch, während das substitutionell eingebaute Atom als immobil angesehen werden kann. Um sich zu bewegen, muss das Atom also von einem substitutionellen in einen interstitiellen Zustand wechseln und umgekehrt. Es gibt zwei Mechanismen, die diesen Wechsel erlauben: Beim Frank-Turnbull-Mechanismus springt das substitutionell eingebaute Atom (Pt_s) ins Zwischengitter (Pt_i) und hinterlässt eine Leerstelle (V). Im Zwischengitter kann das Atom schnell diffundieren, bis es von einer Leerstelle eingefangen und wieder auf einem Gitterplatz eingebaut wird:



Beim Kick-Out-Mechanismus wird das substitutionelle Fremdatom von einem Eigenzwischengitteratom (I) ins Zwischengitter gedrängt, wobei das Eigenzwischengitteratom die Position des Fremdatoms einnimmt. Nach Diffusion im Zwischengitter besetzt das Fremdatom einen Gitterplatz und drängt dabei ein Matrixatom ins Zwischengitter:



Wie man aus den Gleichungen erkennen kann, hängt die Beweglichkeit des Fremdatoms von der Konzentration der beteiligten Punktdefekte ab. Beim Frank-Turnbull-Mechanismus bewirkt ein Überschuss an Leerstellen eine Verlangsamung der Diffusion, weil alle interstitiellen, also beweglichen, Atome schnell von einer Leerstelle eingefangen werden. Ein Mangel an Leerstellen dagegen erlaubt den Fremdatomen, weit zu diffundieren, bevor sie wieder immobilisiert werden. Beim Kick-Out-Mechanismus bewirkt ein Überschuss an Eigenzwischengitteratomen eine Beschleunigung der Diffusion, weil substitutionelle Fremdatome schnell wieder ins Zwischengitter gedrängt werden, ein Mangel dagegen eine Verlangsamung. Diese Abhängigkeit hat Einfluss auf die Form der Diffusionsprofile. Da Oberflächen als Quelle für Leerstellen und Senke für Eigenzwischengitteratome wirken, werden dort besonders viele Fremdatome immobilisiert und die Konzentration in der Nähe der Oberfläche steigt. Im Inneren des Materials werden dagegen beim Frank-Turnbull-Mechanismus Leerstellen verbraucht, was zu einem Mangel führt, beim Kick-Out-Mechanismus wird durch die Erschaffung von Eigenzwischengitteratome eine Übersättigung erzeugt. Fremdatome werden dort nicht immobilisiert und diffundieren schnell weg, was zu einer niedrigen Konzentration führt. Diffusionsprofile, die durch den Kick-Out-Mechanismen hervorgerufen werden, haben deshalb oft eine charakteristische U-Form mit einem Minimum in der Mitte des Festkörpers und Maxima an den Oberflächen. [71,72,76-79]

3.3. Diffusion in amorphem Material

Auch in amorphem Material erfolgt die Diffusion durch Sprünge von einer Position zur anderen. Da es im Siliziumdioxid eine Nahordnung gibt, kann man sogar interstitielle und substitutionelle Positionen und die entsprechenden Diffusionsmechanismen unterscheiden. Dennoch gibt es durch die geringere Ordnung des amorphen Materials einige Unterschiede.

Der Abstand zweier Atome ist nicht wie im Kristall immer gleich, sondern folgt einer Verteilung um einen Mittelwert. Durch den Atomabstand wird direkt die Weite eines Diffusionssprunges bestimmt, die der gleichen Verteilung folgt. Der Effekt auf den Diffusionskoeffizienten betrifft nur den Vorfaktor D_0 in Gleichung (4) und ist im Allgemeinen gering. [66]

Unterschiedliche Atomabstände und Bindungswinkel führen dazu, dass auch die Bindungsenergie nicht überall gleich ist, sondern ebenfalls verteilt ist. Daraus folgt eine Verteilung sowohl der Energie der Position, an der das diffundierende Atom sitzt als auch der Höhe der Energiebarriere zwischen zwei Positionen. Der erste Effekt führt zu einer Verringerung des Diffusionskoeffizienten, weil das diffundierende Atom an Positionen mit niedriger Energie gefangen werden kann, aus denen es nur mit hohem Energieaufwand entkommen kann. Eine Verteilung der Höhe der Energiebarrieren beschleunigt zunächst die Diffusion, weil hohe Barrieren umgangen werden können. Bei langen Diffusionszeiten dominieren die hohen Barrieren aber und die Diffusion wird langsamer. Beide Effekte heben sich für kurze Diffusionszeiten in etwa auf, für lange Zeiten wird die Diffusion aber langsamer verlaufen als im entsprechenden Material mit scharf definierten Energien. [66]

Die Leerstellenkonzentration im Siliziumdioxid ist anders als im Kristall nicht nur von der aktuellen Temperatur, sondern auch von der Vorgeschichte des Materials abhängig. Ungetempertes Siliziumdioxid enthält einen relativ großen Anteil an leerem Raum, als Leerstellen oder als größere Hohlräume. Die Hohlräume beschleunigen die interstitielle Diffusion, weil ein Fremdatom hier kaum Energiebarrieren überwinden muss, um sich fortzubewegen, ähnlich wie bei der Diffusion an Korngrenzen in polykristallinem Material. [80] Aber auch die substitutionelle Diffusion profitiert von den Hohlräumen, da sie als Quelle für Leerstellen wirken. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, verringert sich der Anteil an leerem Raum im Siliziumdioxid beim Tempern. Dadurch geht auch die Leerstellenkonzentration zurück. Die Folge ist eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten in getempertem Material im Gegensatz zu ungetempertem. Der Rückgang ist stärker für den substitutionellen Mechanismus, da er auf Leerstellen angewiesen ist, während der interstitielle Mechanismus nur den Vorteil der größeren Hohlräume verliert. Andererseits werden durch das Tempern auch die größten Unterschiede in Bindungslänge und –Energie abgemildert, die wie oben beschrieben die Diffusion verlangsamten, die Diffusion wird also beschleunigt. Der Effekt ist aber schwächer als der Effekt der Leerstellen, deshalb ist in der Regel nach dem Tempern der Diffusionskoeffizient insgesamt niedriger als vorher. [81]

3.4. Lösungen der Fickschen Gesetze

3.4.1. EINFACHE DIFFUSION AUS EINER UNENDLICHEN QUELLE

In diesem Abschnitt soll die Diffusion aus einer Quelle (z. B. einer SBT-Schicht) in eine Matrix (z. B. einen Siliziumdioxid-Film) mit Hilfe der Fickschen Gesetze (Gleichung (3)) theoretisch behandelt werden. Die Quelle soll eine feste Schicht des diffundierenden Materials sein, die so viel Material enthält, dass sie als unendliche Quelle angesehen werden kann. Außerdem soll nichts das Material daran hindern, über die Grenzfläche hinweg in die Matrix zu gelangen. Man kann also davon ausgehen, dass an der Grenzfläche stets soviel diffundierendes Material zur Verfügung steht, dass C_0 , die Konzentration dort, der Löslichkeit in Siliziumdioxid entspricht. Man hat also die Randbedingung für die Grenzfläche bei $x=0$:

$$C=C_0 \quad \text{für} \quad x=0, \quad t>0 \quad (7)$$

Außerdem soll zu Beginn des Temperns noch kein diffundierendes Material im Siliziumdioxid sein. Daraus folgt die Anfangsbedingung:

$$C=0 \quad \text{für} \quad x>0, \quad t=0 \quad (8)$$

Während der Diffusion sollen keine weiteren Reaktionen stattfinden, so dass der Quellterm Q (nicht zu verwechseln mit der Diffusionsquelle) in Gleichung (3) verschwindet. Löst man das zweite Ficksche Gesetz unter diesen Bedingungen, so erhält man [70]:

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right), \quad (9)$$

wobei erfc die sogenannte komplementäre Fehlerfunktion ist:

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc}(z) &= 1 - \operatorname{erf}(z) \\ \operatorname{erf}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta \end{aligned} \quad (10)$$

Die Fehlerfunktion erf ist eine mathematische Standardfunktion.

Da hier nur der Konzentrationsverlauf im Oxid eine Rolle spielt, wird nur der positive Bereich der Funktion betrachtet. Beispielhaft sind einige Profile nach Gleichung (9) in Abbildung 5 dargestellt. Um die Abbildung 5 mit den später gezeigten SIMS-Profilen vergleichen zu können, wurde hier die Diffusion von rechts nach links betrachtet, dabei muss in den Gleichungen jeweils nur x durch $(x_0 - x)$ ersetzt werden, wobei x_0 die Tiefe der Grenzfläche ist. Diese Ersetzung wird auch bei den später angesprochenen Fits gemacht, ohne dabei extra erwähnt zu werden.

3.4.2. REAKTION MIT DER MATRIX

Zusätzlich zur Diffusion kann das diffundierende Material, das im folgenden mit M bezeichnet wird, in einer Reaktion umgewandelt werden. Diese Reaktion kann entweder mit Atomen der Matrix oder mit Punktdefekten stattfinden. Eine solche Reaktion tritt z. B. bei den in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen hybriden Mechanismen auf, bei denen M mit Hilfe eines Punktdefektes von einer substitutionellen in eine interstitielle Form umgewandelt wird und umgekehrt. Als Beispiel soll hier die Umwandlung von substitutionellem M_s in interstitielles M_i betrachtet werden, wobei der Punktdefekt P beteiligt ist (analog zum Kick-Out-Mechanismus).



R_v ist dabei die Reaktionskonstante in Vorwärtsrichtung, R_r in Rückwärtsrichtung. Anders als beim Kick-Out-Mechanismus soll hier die Vorwärtsreaktion dominieren, die Rückreaktion wird vernachlässigt. R_v soll also wesentlich größer sein als R_r . Nach dem Massenwirkungsgesetz verschwindet M_s mit einer Rate, die proportional zur Reaktionskonstanten und den Konzentrationen der beiden Edukte ist:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -R_v \cdot C_s \cdot C_p = -R \cdot C_s, \text{ mit } R = R_v \cdot C_p \quad (12)$$

wobei C_s und C_p die Konzentrationen von M_s und P sind. Die Reaktionsrate R enthält sowohl die Reaktionskonstante als auch die Konzentration des Punktdefektes P . Der Quellterm Q im Fickschen Gesetz nimmt also die folgende Form an:

$$Q = -R \cdot C_s \quad (13)$$

Damit lautet das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -R \cdot C_s + D \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (14)$$

Der erste Term ist, wie oben beschrieben, der Verlust von Material durch die Reaktion, der zweite beschreibt die Diffusion des unreaktierten Materials. Aus (Gleichung (9)) kann eine Lösung für Gleichung (14) hergeleitet werden [70,82]:

$$\begin{aligned} \frac{C_s}{C_0} = & \frac{1}{2} \cdot \exp\left(-x \cdot \sqrt{\frac{R}{D}}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} - \sqrt{R \cdot t}\right) \\ & + \frac{1}{2} \cdot \exp\left(x \cdot \sqrt{\frac{R}{D}}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} + \sqrt{R \cdot t}\right) \end{aligned} \quad (15)$$

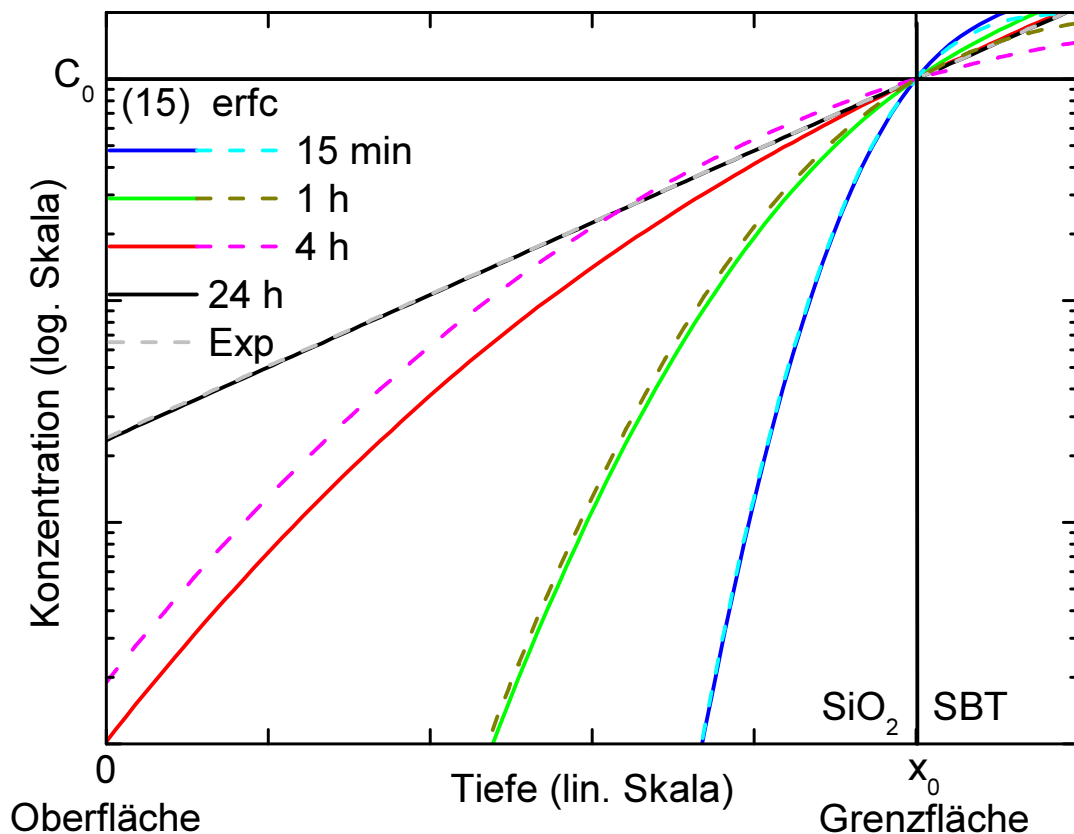


Abbildung 5

Lösungen der Fickschen Gesetze. Eingezeichnet sind für verschiedene Zeiten jeweils das Profil nach Gleichung (15) (durchgezogene Linien) sowie die komplementäre Fehlerfunktion nach Gleichung (9) (gestrichelt). Für 24 Stunden ist nur das Profil nach Gleichung (15) eingezeichnet. Zusätzlich ist noch eine Exponentialfunktion nach Gleichung (17) eingezeichnet, die mit der Kurve nach 24 Stunden fast zusammenfällt. Die benutzten Parameter sind: $D=9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$, $R=5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $x_0=500 \text{ nm}$. C_0 ist für die Kurvenform unerheblich.

Wenn es keine Reaktion gibt, also $R=0$ gilt, hat man wieder die gleiche Situation wie in Abschnitt 3.4.1 und das Ergebnis vereinfacht sich zu Gleichung (9).

Ist dagegen R sehr groß oder die Zeit sehr lang, dann dominiert im Argument der Fehlerfunktion die Wurzel gegenüber dem vorderen Term und wegen

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \operatorname{erfc}(z) = 0 \text{ und } \lim_{z \rightarrow -\infty} \operatorname{erfc}(z) = 2 \quad (16)$$

erhält man eine zeitunabhängige Exponentialfunktion:

$$\frac{C_s}{C_0} = \exp\left(-x \cdot \sqrt{\frac{R}{D}}\right) \quad (17)$$

In Abbildung 5 sind Profile nach Gleichung (15) für bestimmte Werte von R und D und verschiedene Zeiten gezeichnet. Man sieht, dass sie für kurze Zeiten fast mit den Fehlerfunktionsprofilen zusammenfallen, sich dann aber von ihnen trennen und für lange Zeiten in die grau gestrichelte Exponentialfunktion nach Gleichung (17) übergehen. Wie im vorangegangenen Abschnitt und in den folgenden Fits wurde x durch (x_0-x) ersetzt, um die Diffusion von rechts nach links zu beschreiben.

Zusätzlich muss jetzt aber noch das reagierte Material M_i betrachtet werden, dass mit der in dieser Arbeit benutzten SIMS-Methode ebenfalls nachgewiesen wird und nicht von M_s unterscheidbar ist. Wie oben vorausgesetzt, soll die Rückreaktion ausgeschlossen sein. Dann nimmt C_i , die Konzentration von M_i , mit der gleichen Rate zu, mit der die Konzentration von M_s abnimmt (Gleichung (13)):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = R \cdot C_s \quad (18)$$

Da C_s bekannt ist, kann C_i durch Integration von Gleichung (15) bestimmt werden:

$$C_i(x, t) = R \cdot \int_0^t C_s(x, \tau) d\tau \quad (19)$$

Wegen der komplizierten Form von C_s in Gleichung (19) muss die Integration im Allgemeinen numerisch ausgeführt werden. In diesem Fall wird M_i als immobil angesehen, es würde sich dann überall anreichern, wo M_s vorhanden ist, bis die Löslichkeit für M_i erreicht ist. Bei ausreichend hoher Löslichkeit kann C_i nach langen Zeiten deutlich größer werden als C_s .

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, dass M_i mobiler ist als M_s und deshalb schnell von dem Ort wegdiffundiert, an dem es gebildet wurde. Es würde sich dann gleichmäßig über die ganze Dicke der Matrixschicht verteilen. Die Konzentration von M_i hängt dann von der Menge ab, die gebildet wird und damit von der Menge an M_s und P sowie der Reaktionsrate R_v . Außerdem spielt die Löslichkeit von M_i eine Rolle. Wenn diese relativ niedrig ist, wird M_i Ausscheidungen bilden und zwar bevorzugt an der Grenzfläche zwischen Diffusionsquelle und Matrix (wo diese aber wegen der sowieso hohen Konzentration von M mit SIMS nicht nachgewiesen werden können) und an der Oberfläche. Eine Anreicherung an der Oberfläche neben einem durch Gleichung (15) oder Gleichung (17) beschreibbaren Profil deutet also auf den beschriebenen Mechanismus hin.

3.4.3. BARRIERE AN DER GRENZFLÄCHE

In allen eben dargestellten Situationen kann der Materialtransport statt durch die Diffusionsgeschwindigkeit auch durch den Übergang von der Quelle in die Matrix begrenzt

sein. Dieser Fall liegt vor, wenn das diffundierende Material z. B. in der Quelle fest gebunden ist. In diesem Fall wird die Konzentration an der Grenzfläche nicht der Löslichkeit entsprechen, sondern es wird sich eine niedrigere Konzentration einstellen. Diese Konzentration entspricht dem Gleichgewicht zwischen Material, das über die Grenzfläche in die Matrix gelangt und solchem, das wegdiffundiert. In den obigen Gleichungen ändert sich also (wenn der Diffusionskoeffizient nicht konzentrationsabhängig ist) nur C_0 . [83]

3.5. Untersuchungsmethoden

Um Diffusionsvorgänge zu untersuchen, sind grundsätzlich drei Schritte notwendig. Zuerst müssen das diffundierende Material und die Matrix, durch die es diffundieren soll (im Allgemeinen ein Festkörper), in geeigneter Weise zusammen gebracht werden. Eine Möglichkeit ist, dass das diffundierende Material in einem Gas oder einer Flüssigkeit enthalten ist, die die Matrix umgibt [71]. Oder das diffundierende Material wird direkt in die Matrix implantiert, z. B. durch Ionenbeschuss. [84-87] In dieser Arbeit wird eine dritte Möglichkeit benutzt, bei der die beiden Materialien als Festkörper miteinander in Kontakt gebracht werden. Dazu wird eine Matrixschicht auf einer Schicht des diffundierenden Materials abgeschieden.

Als Zweites folgt ein Tempersschritt, da die Diffusion im Festkörper bei Zimmertemperatur im Allgemeinen zu langsam ist, um nach einer sinnvollen Zeit messbar zu sein. Die Temperatur kann im Bereich von Zimmertemperatur bis knapp unter die Schmelztemperatur der Probe variiert werden. Als zweite Variable kann die Zeit verändert werden, typische Temperzeiten liegen zwischen einigen Sekunden und Wochen. In dieser Arbeit werden Temperungen bei verschiedenen Temperaturen aber gleich langer Zeit in einem Rapid Thermal Processor (RTP) durchgeführt. In einem konventionellen Ofen wurden zusätzlich bei einer festen Temperatur verschieden lange Temperungen durchgeführt.

Drittens muss schließlich untersucht werden, wie weit die Diffusion vorangeschritten ist. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten:

3.5.1. FIRST ARRIVAL

Bei der First Arrival-Methode wird in einer gewissen Entfernung von der Diffusionsquelle gewartet, bis zum ersten Mal diffundierendes Material dort ankommt. In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst dieser Ansatz verfolgt. Dabei sollte nach verschiedenen langen Tempersschritten mit einer oberflächenspezifischen Technik geschaut werden, ob Material aus einer tieferliegenden Schicht bis an die Oberfläche diffundiert war. Die dabei auftretenden Probleme und deren Ursachen werden in Kapitel 5 beschrieben.

3.5.2. ELEKTRISCHE MESSUNGEN

Eine Variante dieser Methode wurde bei der Untersuchung der Kupfer-Diffusion in Siliziumdioxid als Vorbereitung auf die Einführung von Kupfer als Leitungsmaterial in der Siliziumtechnologie angewandt. Dort wurde der Widerstand einer Siliziumdioxid-Schicht gemessen. Durch das im Oxid gelöste Kupfer sinkt der Widerstand. [53,54,88,89] Mit dieser Methode wird das insgesamt ins Siliziumdioxid gelangte Kupfer gemessen, also das Integral über das Konzentrationsprofil.

3.5.3. KONZENTRATIONSPROFILE

Bei dieser Methode wird die Konzentration des diffundierten Materials in der Matrix über die Tiefe gemessen. Der Vorteil dieser Methode ist, neben der Ermittlung des Diffusionskoeffizienten, dass die Form des Profils Aufschluss über den Diffusionsmechanismus geben kann (siehe Abschnitt 3.4). Eine Möglichkeit ist die Benutzung eines radioaktiven Tracers und mechanisches oder chemisches Abtragen dünner Schichten. Durch Messung der Aktivität des jeweils abgetragenen Materials wird die Konzentration in dieser Tiefe bestimmt und auf diese Weise ein Konzentrationsprofil gewonnen. [90,91] Statt eines radioaktiven Tracers kann das abgetragene Material auch chemisch analysiert werden [92,93].

In dieser Arbeit wurde Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) benutzt. Dabei wird ein Krater in die Probe gesputtert und die vom Kraterboden entweichenden Sekundärionen gezählt. Auf diese Weise wird jeweils die Konzentration des interessierenden Elements in der Tiefe gemessen, die der Kratertiefe entspricht. Da die Kratertiefe mit der Zeit zunimmt, wird so ein Tiefenprofil gewonnen. Die Methode wird in Abschnitt 4.3.1 genauer besprochen. An das Konzentrationsprofil wird dann eine der in Abschnitt 3.4 berechneten Funktionen angefügt. Die Funktion, die das Profil am besten beschreibt, ergibt den Diffusionsmechanismus, aus den Fitparametern wird der Diffusionskoeffizient berechnet. Die Ergebnisse werden in den Kapiteln 7 bis 9 dargestellt.

3.6. Ergebnisse in der Literatur

Literaturwerte für die Diffusionskoeffizienten von Strontium, Wismut und Tantal in kristallinem Silizium wurden schon in der Einleitung angegeben: $2 \cdot 10^{-17}$ bis 10^{-16} cm^2/s für Strontium bei 800°C , $<10^{-16}$ bis $2 \cdot 10^{-12}$ cm^2/s für Wismut bei 1300°C und $<10^{-15}$ cm^2/s für Tantal bei 1000°C . Diese Werte (wenn man den schnellen für die Wismutdiffusion berücksichtigt) sind vergleichbar mit den substitutionell diffundierenden Dotierstoffen in Silizium, aber deutlich langsamer als für die interstitiell diffundierenden Metalle.

Im Siliziumdioxid gibt es für die drei Materialien keine Werte für den Diffusionskoeffizienten. Die einzige Ausnahme ist der etwas unsichere Wert von $3,5 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s bei 800°C für Strontium in Kalzium-Strontium-Silikatglas. Gut bekannt sind wegen der technologischen Wichtigkeit die Diffusionskoeffizienten der Dotierstoffe Bor, Aluminium, Phosphor, Arsen und Antimon [94-101]. Je nach Vorgeschichte des Materials liegen die gemessenen Werte aber oft um mehrere Größenordnungen auseinander [102]. Außerdem gibt es Ergebnisse in Siliziumdioxid für Eisen [86,91,103,104], Kupfer [86,105-107], Silber [105,108], Gold [105,109,110], Titan [80,105], Palladium [105], Kobalt [80], Nickel [111] und Chrom [86].

4. Experiment

Wie in Abschnitt 3.5 angesprochen, besteht ein Diffusionsexperiment aus drei Schritten: Probenherstellung, Tempern und Analyse. Diese Schritte werden in diesem Kapitel beschrieben.

4.1. Proben

In dieser Arbeit wurden verschiedene Arten von Proben benutzt. In den zunächst durchgeführten First Arrival-Experimenten sollte die Diffusion von Kupfer und Platin untersucht werden. Dafür wurden Kupfer und Platin auf ein Silizium-Substrat durch Eintauchen in eine kontaminierte Flusssäurelösung abgeschieden. Der Vorgang ist in Abschnitt 5.1.1 beschrieben. Anschließend wurde Siliziumdioxid auf der kontaminierten Oberfläche abgeschieden. Die Probe ist in Abbildung 6 a) schematisch dargestellt. Nach verschieden langen Temperschritten, während derer die Metalle Richtung Oberfläche diffundierten, sollte ihre Konzentration an der Oxidoberfläche gemessen werden.

In Abbildung 6 b) ist der Aufbau der Proben für die später durchgeführten Messungen der Diffusionskoeffizienten von Strontium, Wismut und Tantal gezeigt. Zunächst wurde ein 500 nm dicke Schicht Siliziumdioxid abgeschieden. Darauf wurde die Diffusionsquelle aufgebracht, entweder eine SBT-Schicht oder eine Schicht, die nur eins der drei untersuchten Elemente enthielt. Die untere Oxidschicht sollte verhindern, dass Wismut beim Tempern mit dem Silizium reagiert. Nach dem Aufbringen dieser Schicht und einem eventuell folgenden Temperschritt (dem sog. Ferro-Anneal) wurden als oberste Schicht noch einmal 500 nm Siliziumdioxid abgeschieden. Untersucht wurde schließlich die Diffusion in dieser obersten Schicht. In den folgenden Abschnitten wird die Abscheidung der einzelnen Schichten beschrieben.

4.1.1. SUBSTRAT

Das Substrat ist eine 150 mm-Standard-Siliziumscheibe (Wafer), wie sie bei Infineon in der Produktion von Logikchips eingesetzt wird. Das Silizium war leicht p-dotiert mit einer maximalen Bor-Konzentration von 10^{15} cm^{-3} . Der Sauerstoffgehalt lag bei $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Alle

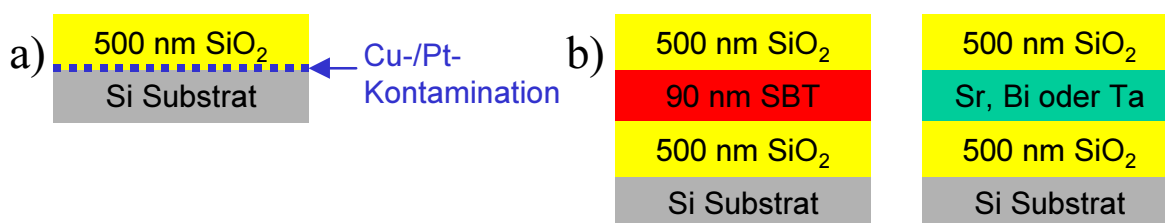


Abbildung 6

Schematischer Aufbau der Proben a) für First Arrival-Experimente mit Kupfer und Platin, b) für SIMS-Experimente mit Strontium, Wismut und Tantal.

Schichten wurden jeweils auf ganzen Wafern abgeschieden. Vor dem Tempern wurden die Wafer in Viertel gebrochen, die dann verschieden getempert werden konnten.

4.1.2. SILIZIUMDIOXID

Die Siliziumdioxidschichten wurden durch plasmaunterstützte chemische Dampffasenabscheidung (plasma enhanced-chemical vapor deposition, PECVD) abgeschieden. Die untere Schicht diente als Grundlage, auf die anschließend die Diffusionsquelle aufgebracht wurde. Das Abscheiden der obersten Schicht auf der Diffusionsquelle war der letzte Schritt der Probenherstellung. Beide Schichten hatten eine Dicke von 500 nm mit Variationen über den Wafer von etwa 5%.

Für die Abscheidung wurde ein Precision 5000 Reaktor von Applied Materials benutzt. Darin wird der Wafer in einer Vakuumkammer auf 390°C erhitzt. Ein Trägergas (Helium) wird durch den flüssigen Precursor Tetraethylorthosilikat (TEOS: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) geleitet und nimmt dabei einen Teil davon auf. Die Kammer wird mit dem Trägergas-Precursor-Gemisch und zusätzlichem Sauerstoff gefüllt und durch Radiofrequenz-Einstrahlung ein Plasma nahe der Waferoberfläche erzeugt. Angeregt durch das Plasma, scheidet sich Siliziumdioxid auf der Oberfläche ab. Die Dicke der Schicht wird über die Zeit gesteuert, die das Plasma aktiv ist, die Wachstumsrate beträgt bei den angegebenen Bedingungen etwa 700 nm/min. Zusammen mit einem Aufheiz- und einem Abpumpschritt verbringt der Wafer für eine Dicke von 500 nm insgesamt 75 s in der Kammer bei Temperaturen zwischen 360 und 390°C.

Das so abgeschiedene Oxid enthält relativ viel leeren Raum verglichen mit thermischem Oxid und bis zu 5% Wasserstoff, die aus dem Precursor stammen. [67] Allerdings hat es zwei Vorteile: Zum einen wird bei der Herstellung von FeRAM für die Schicht zwischen Ferroelektrikum und Transistor dieses Oxid eingesetzt werden. Außerdem ist durch die schnelle Abscheidung bei niedriger Temperatur die Wärmebelastung der Probe relativ gering, verglichen mit der anschließenden Diffusionstemperatur, so dass die Diffusion während der Oxidabscheidung vernachlässigt werden kann. Bei Annahme einer Arrhenius-Temperaturabhängigkeit (Gleichung (4)) und einer Aktivierungsenergie von 3 eV für die Diffusion beträgt der Anteil der Oxidabscheidung an der Gesamt-Diffusionslänge selbst für die geringste Temperatur bei 650°C weniger als $2 \cdot 10^{-4}$ (siehe auch Abschnitt 4.2.2).

4.1.3. SBT

Als erste Diffusionsquelle wurde SBT benutzt, um die Diffusion aller drei Elemente in einer Probe messen zu können. Das SBT wurde auf den Wafer aufgeschleudert. Dazu wird ein Tropfen einer flüssigen Precursurlösung auf die Wafermitte getropft und durch schnelles Rotieren des Wafer (3000 U/min) verteilt. Die so entstandene Schicht wird durch Erhitzen des Wafers auf 260°C für fünf Minuten an Luft getrocknet. In einem anschließenden RTP-Schritt für 30 s bei 750°C in Sauerstoffatmosphäre werden die organischen Reste verbrannt bzw. verdampft. [112] Die Dicke der Schicht wird durch die Viskosität der Lösung und die Rotationsfrequenz gesteuert und betrug in diesem Fall 90 nm. Die Precursurlösung bestand aus Strontium 2-ethylhexanoat ($\text{Sr}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2$), Wismut 2-ethylhexanoat ($\text{Bi}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3$) und Tantal 2-ethylhexanoat ($\text{Ta}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_5$) in organischem Lösungsmittel [113]. Die Konzentrationen der drei Precursoren war so abgestimmt, dass ein leichter Wismut-Überschuss im abgeschiedenen Material vorhanden war, um die remanente Polarisation des Materials zu erhöhen und die Übergangstemperatur von der Kalziumfluorit- zur Perowskitphase zu senken [14,35].

4.1.4. FERRO-ANNEAL

Nach dem Aufschleudern und Tempern liegt das SBT zunächst amorph vor, mit kleinen Kristalliten in der Kalziumfluorit-Phase (Abbildung 19 a). Um es in die ferroelektrische Perowskitphase umzuwandeln ist ein weiterer Tempersschritt, der sogenannte Ferro-Anneal nötig. Er besteht aus einer Ofentemperatur bei 800°C für eine Stunde in Sauerstoffatmosphäre. Dabei lagert sich das SBT zu Perowskit-Kristalliten in der Größenordnung der Schichtdicke zusammen. Die Orientierung der Kristallite ist zufällig. Hohlräume, die schon in der amorphen Phase vorhanden waren, bleiben bestehen (Abbildung 19 d). Nach dem Ferro-Anneal kann die Diffusion aus dem fertigen Material untersucht werden, wie sie bei späteren Tempersritten im Herstellungsprozess stattfindet. Da aber schon während des Ferro-Anneals Diffusion stattfinden kann, wurde der Ferro-Anneal bei einigen Proben nicht durchgeführt, um anschließend die Diffusion aus der amorphen Phase zu untersuchen. Es wurden also zwei verschiedene SBT-Quellen benutzt, die im Folgenden als SBT mit Ferro-Anneal bzw. SBT ohne Ferro-Anneal bezeichnet werden.

Der Ferro-Anneal sollte nicht mit dem anschließenden Tempern verwechselt werden, das der Diffusion dient. Während des Ferro-Anneals findet keine Diffusion in das obere Oxid statt, da es erst danach abgeschieden wird.

4.1.5. EINZELNE ELEMENTE

Aus dem SBT diffundieren Strontium, Wismut und Tantal gleichzeitig. Um zu untersuchen, ob sich die Elemente bei der Diffusion gegenseitig beeinflussen, wurden bei anderen Proben anstelle der SBT-Schicht auch Schichten aus nur einem Element aufgebracht. Strontium und Wismut wurden dabei auf die gleiche Weise aufgeschleudert wie SBT. Die dafür benutzte Lösung entsprach der SBT-Precursorlösung enthielt aber jeweils nur einen der Precursoren. Die Schichtdicke betrug für Strontium etwa 100 nm und für Wismut etwa 20 nm. Tantal wurde aufgesputtert, die Schichtdicke betrug hier 100 nm. Während der Lagerung an Luft und den Tempersritten nach dem Aufschleudern reagierte Strontium mit dem Kohlenstoff in den Precursoren zu Strontiumkarbonat (SrCO_3), Wismut oxidierte zu Wismutoxid (Bi_2O_3), Tantal lag bis auf eine dünne Tantaloxidschicht an der Oberfläche als reines Metall vor [44,114]. Obwohl die Elemente in den Schichten nicht rein vorliegen wird in dieser Arbeit von Strontium-, Wismut- und Tantal-Schichten bzw. -Proben gesprochen.

4.2. Tempern

Wie in Abschnitt 3.2 gesagt, verläuft die Diffusion bei Raumtemperatur nur sehr langsam, deshalb wurden die Proben getempert, um die Diffusion zu beschleunigen. Dafür wurden zwei verschiedene Öfen benutzt. Beide wurden während der Temperungen mit Stickstoff durchströmt.

4.2.1. RAPID THERMAL PROCESSOR

Der RTP ist ein Heatpulse 200 von AG Associates. Darin wird der Wafer in einem Quarzgehäuse mit Infrarotlampen von oben und unten innerhalb weniger Sekunden auf die gewünschte Temperatur erhitzt und kühlt nach dem Tempern schnell wieder ab [115]. Die Temperzeit in diesem Ofen wurde auf 15 min festgelegt, die benutzten Temperaturen waren 650, 800, 900 und 1000°C. Die Temperatur wurde dabei mit einem Pyrometer auf der Waferrückseite gemessen. Um eine korrekte Auswertung des Pyrometersignals durch die RTP-Software zu gewährleisten, muss die Reflektivität der Waferrückseite eingestellt werden.

Sie wurde kalibriert, indem an einen Wafer ein Pt/PtRh-Thermoelement geklebt wurde. Die Reflektivität wurde so eingestellt, dass die angezeigten Temperaturen von Thermoelement und Pyrometer im Bereich von 650 bis 1000°C übereinstimmten. Da die Steuerungssoftware nur Zeiten bis 5 min zuließ, wurde die Temperatur von Hand geregelt und auf $\pm 5^\circ\text{C}$ genau konstant gehalten. Vor und nach einer Reihe von Temperungen wurde jeweils eine saubere Siliziumscheibe getempert und anschließend mit TRFA analysiert, um zu bestimmen, wie stark der Ofen durch die Temperungen kontaminiert wurde.

4.2.2. KONVENTIONELLER OFEN

In den konventioneller Ofen von ATV können bis zu 75 Wafer gleichzeitig auf einem Quarzboot eingefahren werden. Die Temperatur steigt und fällt hier langsamer, dafür sind längere Temperzeiten möglich. Hier wurde bei einer Temperatur von 800°C für 1, 4 oder 24 Stunden getempert. Die kastenförmige graue Kurve in Abbildung 7 zeigt den idealen Verlauf, 3600 s bei 800°C mit instantanem Aufheizen und Abkühlen. Den realen Temperaturverlauf zeigt die schwarze Kurve.

Auch während der Aufheiz- und Abkühlphase findet Diffusion statt. Um den Anteil der Diffusion während dieser Zeiten an der gesamten Diffusion abzuschätzen, wird wie in Gleichung (4) von einer Arrheniusabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur ausgegangen. Als Aktivierungsenergie wird 3,0 eV angenommen, das entspricht der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Strontium in Quarz [74]. Mit Hilfe des Temperaturverlaufs in Abbildung 7 und Gleichung (4) wurde der Verlauf des Diffusionskoeffizienten über die Zeit berechnet und numerisch integriert:

$$Dt = \int_0^t D dt = D_0 \int_0^t \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T(\tau)}\right) d\tau \quad (20)$$

Teilt man dieses Ergebnis Dt durch den Diffusionskoeffizienten bei 800°C, der ebenfalls nach Gleichung (4) berechnet wurde, erhält man die Zeit, die bei Temperung bei 800°C mit instantanem Aufheizen und Abkühlen die gleiche Diffusion verursacht, wie der gesamte tatsächliche Verlauf. (Der Parameter D_0 kürzt sich bei der Rechnung heraus.) Die Differenz zwischen berechneter und gewünschter Zeit ist der Einfluss der Aufheiz- und Abkühlphase.

Der Temperaturverlauf während der Aufheiz- und Abkühlphase war bei vier und 24 Stunden der gleiche, deshalb wurde dort zur Berechnung des relativen Fehlers die für eine Stunde berechnete Differenz benutzt. Um die Abhängigkeit des Ergebnisses von der angenommenen Aktivierungsenergie zu bestimmen, wurde die Rechnung für eine Stunde auch für 2,5 und 3,5 eV durchgeführt. Da der Einfluss der Aktivierungsenergie auf das Ergebnis gering ist, wurde bei vier und 24 Stunden nur mit 3,0 eV gerechnet. Die Ergebnisse sehen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Ideale Verläufe mit den dort angegebenen Zeiten sind in Abbildung 7 eingezeichnet. Bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten in späteren Kapiteln wurden die korrigierten Zeiten aus Tabelle 1 benutzt.

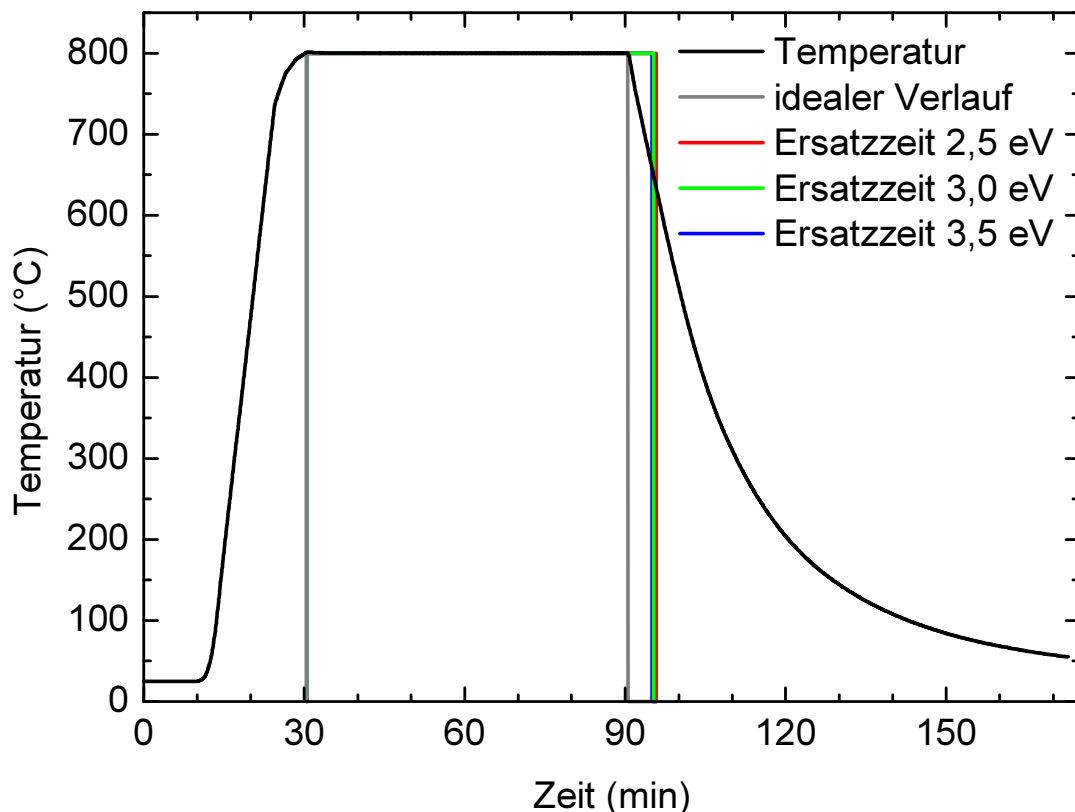
4.3. Analyse

Die in dieser Arbeit wichtigste experimentelle Analysemethode ist die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). Mit dieser Methode wurden die Konzentrationsprofile von Strontium, Wismut und Tantal im Siliziumdioxid nach der Diffusion aufgenommen. Aus diesen Profilen werden die meisten Schlussfolgerungen für die

Gewünschte Zeit	Gewünschte Zeit (s)	Aktivierungsenergie	Berechnete Zeit (s)	Differenz (s)	Relativer Fehler
1 h	3600	2,5 eV	3918	318	8,8 %
1 h	3600	3,0 eV	3891	291	8,0 %
1 h	3600	3,5 eV	3871	271	7,5 %
4 h	14400	3,0 eV	14691	291	2,0 %
24 h	86400	3,0 eV	86691	291	0,3 %

Tabelle 1

Einfluss der Aufheiz- und Abkühlphasen auf die Diffusion.

**Abbildung 7**

Temperaturverlauf beim Tempern im Ofen. Schwarz ist der wirkliche Temperaturverlauf gezeichnet, grau wäre der ideale. Die drei farbigen Kurven zeigen die Zeiten, die man bei 800°C tempern müsste, um das gleiche thermische Budget zu erreichen, wie bei der wirklichen Temperung, für jeweils verschiedene Aktivierungsenergien der Diffusion.

Diffusion gezogen, deshalb wird die Methode zuerst ausführlich erklärt. Daneben wurden aber noch eine Reihe anderer Techniken angewandt, die anschließend vorgestellt werden.

Wie bereits erwähnt, sollte bei den First-Arrival-Experimenten die Ankunft von diffundiertem Metall an der Oberfläche mit Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TRFA) detektiert werden. Ergänzt wurde diese Methode durch Auger Elektronenspektroskopie (AES). Rutherford Rückstreuungsspektroskopie (Rutherford backscattering spectroscopy, RBS) wurde als einfache Alternative zu SIMS benutzt, um einen Anhaltspunkt für die Tiefenverteilung der Metalle im Oxid zu erhalten. Die Rauigkeit der kontaminierten Oberflächen bzw. des darauf abgeschiedenen Oxids wurde mit Atomkraftmikroskopie (atomic

force microscopy, AFM) untersucht, die dabei gefundenen Strukturen in Querschnitten mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) genauer betrachtet.

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, kann SBT in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen. Um zu überprüfen, ob die benutzten Schichten mit der Literatur übereinstimmen, wurde an einigen Proben Röntgenbeugung (x-ray diffraction, XRD) durchgeführt und Querschnitts-TEM-Aufnahmen gemacht. Zur chemischen Analyse einiger Strukturen wurde dabei auch die energiedispersive Röntgenanalyse (energy dispersive x-ray analysis, EDX) eingesetzt. Die Dicke der Strontium-, Wismut- und Tantal-Schichten wurde durch Querschnittsaufnahmen im Rasterelektronenmikroskop (REM) bestimmt.

4.3.1. SEKUNDÄRIONEN-MASSENSPEKTROMETRIE

Bei der SIMS werden Primärionen (in diesem Fall O_2^+ -Ionen mit einer Energie von 5 keV) auf die Probe geschossen und sputtern dort einen Krater. Die von der Probe entweichenden positiven bzw. negativen Sekundärionen werden in einem Massenspektrometer gesammelt und gezählt (Abbildung 8). Da der Krater fortlaufend tiefer wird und nur die entweichenden Ionen vom Boden des Kraters registriert werden, erhält man aus der Zählrate über die Zeit ein Konzentrationsprofil über die Tiefe. Den Faktor für die Umrechnung von Zeit in Tiefe erhält man, indem man nach Ende der Messung die Kratertiefe mit einem Profilometer misst. Um zu vermeiden, dass Ionen aus höheren Schichten am Rand des Kraters mitgemessen werden, wird der Primärionenstrahl über einen größeren Bereich gerastert und es werden nur Sekundärionen aus der Mitte des Kraters detektiert. Die Seitenlänge des quadratischen Kraters beträgt etwa $200\ \mu\text{m}$, die Fläche, aus der gemessen wurde, war ein Kreis mit einem Durchmesser von $60\ \mu\text{m}$ im Zentrum des Kraters. Aufladungseffekte des isolierenden Siliziumdioxids wurden durch gleichzeitigen Beschuss mit Elektronen kompensiert, zusätzlich wurde die Probe vor der Untersuchung mit einem dünnen, leitfähigen Gold-Palladium-Film beschichtet.

Im Massenspektrometer werden elektrische und magnetische Felder so eingestellt, dass nur Teilchen mit einem bestimmten Verhältnis von Ladung zu Masse am Detektor ankommen. Um mehrere Massen im Verlauf der Messung zu registrieren, muss die Messzeit

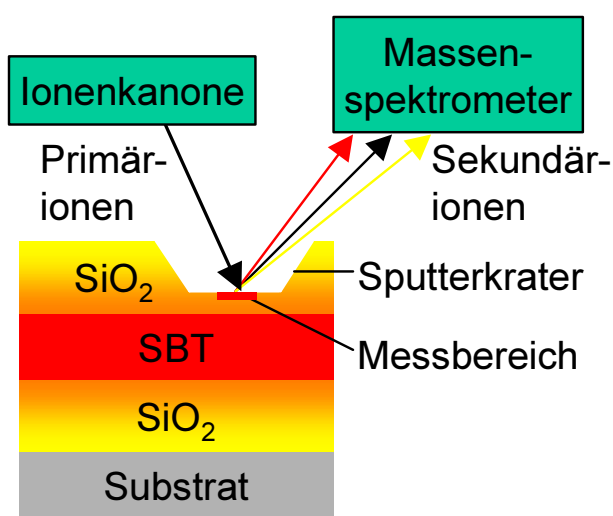


Abbildung 8
Schematische Darstellung der SIMS.

auf die verschiedenen Massen in zyklischer Weise aufgeteilt werden, wodurch sich die Zählstatistik entsprechend verschlechtert. Zwar kann man das in gewissen Grenzen durch eine höhere Sputterrate ausgleichen, verliert dabei aber Messpunktdichte. Aus diesem Grund wurde bei einer Messung immer nur eine Ionensorte gemessen, und hierfür wiederum die mit der größten Isotopenhäufigkeit gewählt, also $^{88}\text{Sr}^+$, $^{209}\text{Bi}^+$ oder $^{181}\text{Ta}^+$. Da $^{209}\text{Bi}^+$ fast das gleiche Ladung/Masse-Verhältnis hat wie $^{181}\text{Ta}^{28}\text{Si}^+$, musste die Massentrennung am Massenspektrometer sehr hoch eingestellt werden. Das benutzte Gerät war ein CAMECA ims6f System. Die Nachweisgrenzen liegen bei ca. $2 \cdot 10^{14}$, $7 \cdot 10^{14}$ und $2 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ für Strontium, Wismut und Tantal. [116]

Abweichend von dieser Beschreibung wurden für die Wismut-Profile aus SBT nach Tempern im RTP Cs^+ -Ionen verwendet und BiSi^- -Sekundärionen detektiert, weil diese Messmethode in Silizium eine bessere Empfindlichkeit für Wismut hat. Spätere Untersuchungen ergaben aber, dass im Siliziumdioxid die Nachweisgrenze schlechter ist (ca. $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) als mit O_2^+ -Primärionen und Bi^+ -Sekundärionen, so dass für die SBT-Proben nach Ofentemperatur und für die Wismut-Proben diese letztere Methode benutzt wurde.

Kalibriert wurden die Messungen mit Hilfe von Proben, in denen eine bekannte Dosis von Strontium, Wismut oder Tantal in Siliziumdioxid implantiert worden war. Da die Sputterrate und Ionenausbeute und damit die Zählrate am Detektor von der jeweiligen Matrix abhängen, gilt diese Kalibrierung folgerichtig nur im Siliziumdioxid, nicht aber im SBT oder anderen Materialien. Die angegebenen Konzentrationen in den Quellschichten sind also nicht quantitativ, weil hier die Kalibrierung fehlt..

Sputterrate und Ionenausbeute ändern sich zu Messbeginn durch zunehmende Einlagerung von Primärionen in die Matrix beim Ionenbeschuss. Deshalb ist die Zählrate am Anfang der Messung, solange sich noch kein Gleichgewicht eingestellt hat, noch nicht quantitativ. In den meisten Proben ist die scheinbare Konzentration an der Oberfläche deutlich höher als nach Einstellung des Gleichgewichts und fällt erst innerhalb der obersten ca. 10 nm auf den wirklichen Wert ab. Ähnliches gilt beim Wechsel von Matrices, also z. B. an der Grenzfläche zwischen Oxid und SBT.

Außerdem werden Atome aus oberflächennahen Bereichen durch Stoßkaskaden in tiefere Schichten verlagert. Dadurch werden Grenzflächen scheinbar verbreitert. Besonders stark ist der Effekt, wenn man von hoher in Richtung niedrigerer Konzentration misst, man erhält dann selbst an einer scharfen Grenzfläche eine verbreiterte Verteilung. Aus diesem Grunde wurden in dieser Arbeit die Konzentrationsprofile immer in der obersten Oxidschicht gemessen, weil man dort in Richtung steigender Konzentration misst. Durch eine niedrige Primärenergie und einen flachen Sputterwinkel werden diese Effekte weiter gemindert und eine bessere Tiefenauflösung erreicht. [117-121]

Die Dicke der Oxidschicht schwankt um einige Prozent zwischen verschiedenen Proben. Dadurch liegt die Grenzfläche zwischen Oxid und Quelle in verschiedenen Tiefen und ist durch die eben besprochenen Effekte und ggf. durch Diffusion verschmiert. Um die Profile nahe der Grenzfläche (dort sind sie am aussagekräftigsten) dennoch vergleichen zu können, wurde die gebräuchliche Übereinkunft getroffen, dass die Grenzfläche dort liegt, wo die Konzentration des gemessenen Elements die Hälfte der Maximalkonzentration in der Quellschicht beträgt. Die Kurven einer Messreihe wurden dann so verschoben, dass dieser Punkt bei allen in der gleichen Tiefe liegt. Dieses Vorgehen ist naheliegend [122] und hat keinen Effekt auf die Auswertung, weil die absolute Tiefe auf die Berechnung der Diffusionskoeffizienten keinen Einfluss hat. Ein typisches SIMS-Profil ist in Abbildung 21 zu sehen.

4.3.2. TOTALREFLEXIONS-RÖNTGENFLUORESZENZ-ANALYSE

Bei der Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) werden durch Bestrahlen mit Röntgenstrahlung Atome im Festkörper ionisiert und senden bei der Rekombination Röntgenstrahlung aus. Die Energie der sekundären Strahlung ist charakteristisch für das emittierende Element, kann also zur Analyse verwendet werden [123]. Die Intensität ist ein Maß für die Konzentration des entsprechenden Elements.

Bei der herkömmlichen RFA wird die primäre Strahlung aus steilem Winkel eingestrahlt, die Eindringtiefe und damit der Bereich, aus dem Informationen gesammelt werden, liegt im μm -Bereich [117]. Bei der TRFA werden Röntgenstrahlen unter einem sehr flachen Winkel auf die Oberfläche gestrahlt (Abbildung 9 a). Da der Brechungsindex von

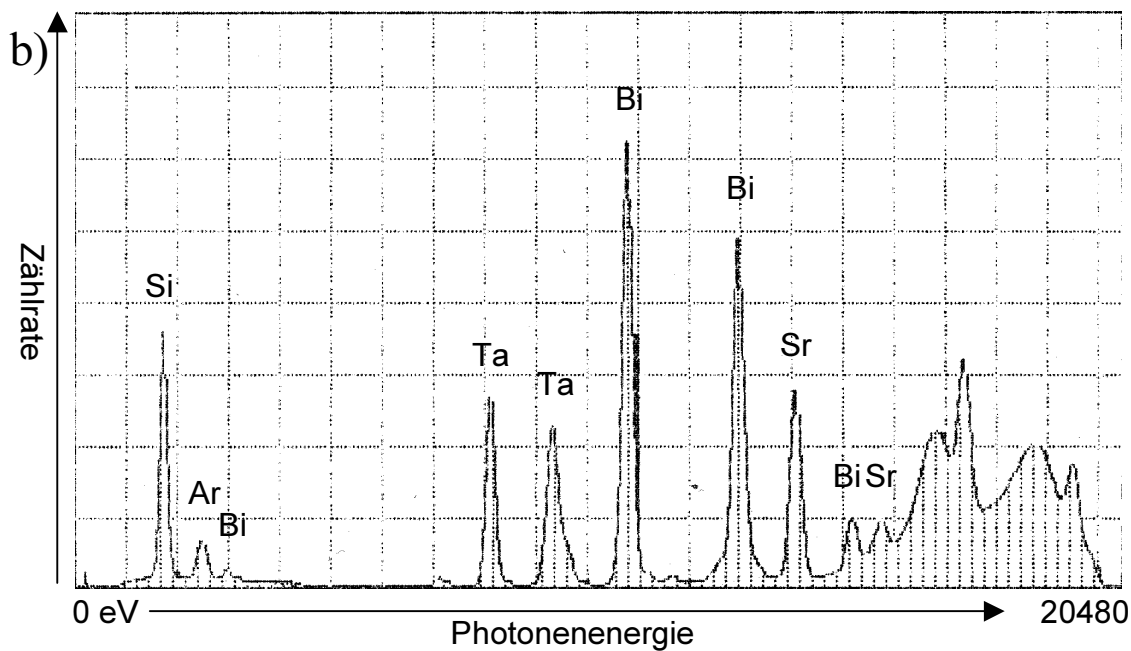
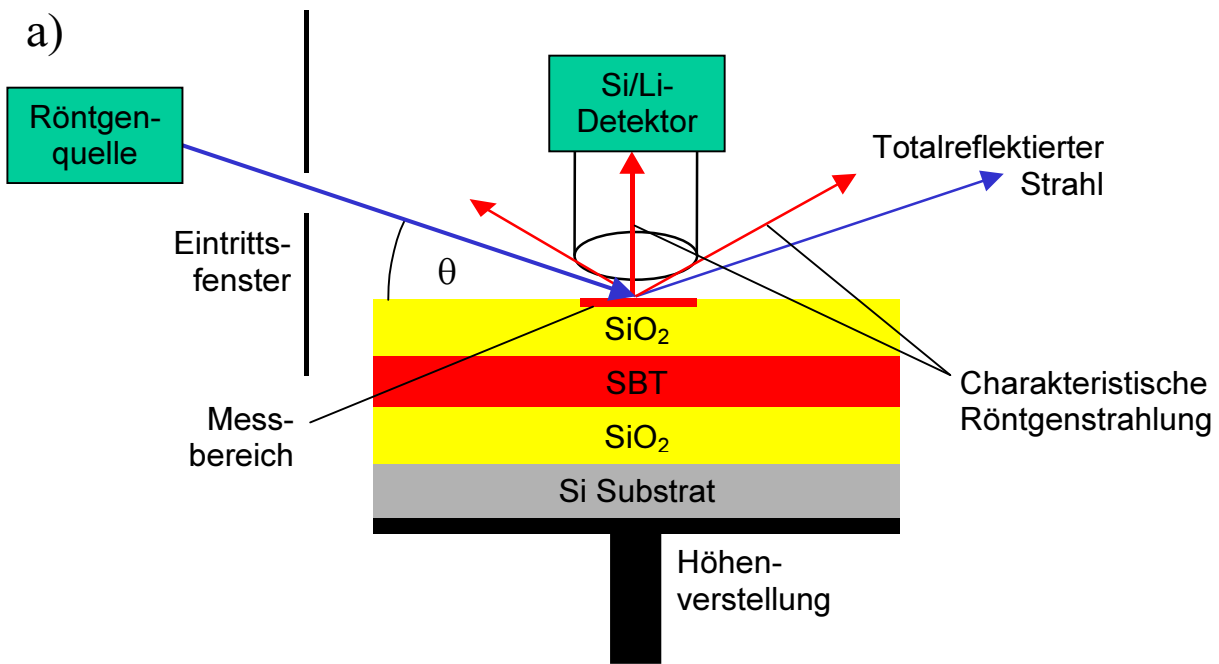


Abbildung 9

a) Schematische Darstellung der TRFA. b) TRFA-Spektrum einer Silizium-Probe bedeckt mit 500 nm Siliziumdioxid, 90 nm SBT und 500 nm Siliziumdioxid. Warum man trotz der oberen Oxidschicht ein SBT-Signal sieht, wird in Kapitel 5 erklärt.

Festkörpern für Röntgenstrahlung kleiner ist als der von Luft, wird die Strahlung total reflektiert. Die Eindringtiefe beträgt so nur etwa 3 nm, entsprechend werden auch nur aus den obersten 3 nm des Festkörpers Informationen gesammelt, die Technik ist oberflächenspezifisch [124,125].

Das in dieser Arbeit benutzte Gerät ist ein Atomika XSA 8000 [126]. Molybdän $K\alpha$ -Strahlung mit einer Photonenenergie von 17,5 keV wurde unter einem Winkel $\theta=0,092^\circ$ ($=1,60$ mrad) auf die Probenoberfläche gestrahlt. Der kritische Winkel der Totalreflexion liegt

für Siliziumdioxid bei dieser Energie bei $\theta_c = 0,094^\circ$ ($=1,65$ mrad) [127]. Der Winkel konnte durch Einstellung der Höhe der Probe gegenüber dem Eintrittsfenster verändert werden. Messungen über einen weiten Winkelbereich zeigten, dass bei diesem Winkel tatsächlich Totalreflexion auftritt [128].

Die charakteristische Röntgenstrahlung wurde mit einem Si(Li)-Detektor aufgefangen, der direkt über der Probenmitte angebracht war. Die analysierte Fläche wurde durch die runde Detektoröffnung mit einem Durchmesser von 8 mm festgelegt. Die Fluoreszenzstrahlung bei den Energien für die interessierenden Elemente wurde detektiert und die Zählrate automatisch in eine Oberflächenkonzentration umgerechnet. Dafür wurde ein Umrechnungsfaktor benutzt, der vorher mit Hilfe eines Wafers mit bekannter Konzentration des entsprechenden Elements bestimmt worden war. [129,130] Um Schwankungen in der Intensität der Röntgenstrahlung auszugleichen, wurde täglich vor Beginn der Messungen ein Wafer mit einer bekannten Nickel-Konzentration gemessen und das Gerät entsprechend der Zählrate kalibriert. Die Intensität blieb dann den Tag über konstant. Der Fehler von einer Messung zur nächsten betrug maximal 10%. Ein Spektrum mit Peaks für Strontium, Wismut und Tantal ist in Abbildung 9 b) zu sehen. Zusätzlich treten noch Peaks für Silizium (aus dem Siliziumdioxid) und Argon (aus der Luft) auf. Die Energien der angegebenen Peaks wurden aus [123] entnommen. Die breite Verteilung rechts entsteht durch Bremsstrahlung, die von der Primärstrahlung verursacht wird. Die Nachweisgrenze der TRFA liegt in der Größenordnung von 10^{12} cm^{-2} .

4.3.3. AUGER ELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

AES ist eine andere oberflächenspezifische Analyseverfahren. Durch Beschuss mit Elektronen werden oberflächennahe Atome ionisiert. In einem strahlungslosen Übergang fällt ein Elektron aus der L-Schale auf den freien Platz der K-Schale. Die dabei frei werdende Energie wird nicht wie bei der RFA als Röntgenstrahlung frei, sondern wird von einem anderen Elektron absorbiert, das daraufhin das Atom verlässt. Dieses Elektron wird detektiert und seine kinetische Energie ist, wie die charakteristische Röntgenstrahlung, kennzeichnend für das Element, in dem der Übergang stattfand. Der Auger-Prozess ist in leichten Elementen wahrscheinlicher als in schweren, dementsprechend ist AES besonders für die Detektion leichter Elemente geeignet, während RFA eine bessere Empfindlichkeit für schwere Elemente hat, weil dort der Röntgenprozess überwiegt. Die Methode ist oberflächenspezifisch, weil die Austrittstiefe der Elektronen gering ist. Die Nachweisgrenze ist abhängig vom Element, komplementär zur TRFA ist sie für leichte Elemente besser als für schwere und liegt zwischen 0,1% und 10% einer Monolage, also 10^{12} cm^{-2} bis 10^{14} cm^{-2} . [117,118]

4.3.4. RUTHERFORD RÜCKSTREUSPEKTROSKOPIE

Bei der RBS werden wie bei dem Versuch, in dem Rutherford den Atomkern entdeckte, Alphateilchen auf die Probe geschossen und von den Atomkernen in der Probe elastisch gestreut. Die kinetische Energie, mit der die gestreuten Alphateilchen unter einem bestimmten Winkel die Probe verlassen, ist ein Maß für die Masse des Kernes, an dem sie gestreut wurden. Da die Alphateilchen außerdem auf dem Weg zurück zur Probenoberfläche noch Energie verlieren, kann bei genauer Messung der Energie auch die Tiefe bestimmt werden, in der der Stoß stattfand. [117,118] Allerdings ist die Tiefenauflösung nicht sehr gut und hohe Konzentrationen eines Elements in der Tiefe überstrahlen das Signal dieses Elements aus höheren Schichten, wodurch die Nachweisgrenze dort auf bestenfalls etwa 10% der Konzentration in der Tiefe begrenzt ist [131].

4.3.5. ATOMKRAFTMIKROSKOPIE

AFM ist eine Technik, die erlaubt, ohne aufwändige Präparation die Oberflächenstruktur einer Probe zu untersuchen. Eine sehr feine Spitze ist an einem feinen, schwingfähigen Hebelarm befestigt, der mit Piezoelementen bewegt werden kann. Die Spitze wird so nahe an die Oberfläche herangefahren, dass van-der-Waals-Kräfte zwischen den Atomen der Spitze und den Oberflächenatomen wirken. Diese verändern die Schwingfrequenz des Hebelarms. Im „tapping mode“ wird die Spitze, während sie über die Probe rastert, hoch und runter bewegt, so dass die Schwingfrequenz konstant bleibt. Die nötigen Auf- und Abbewegungen der Spitze ergeben ein Abbild der Oberflächentopographie. Die Auflösung wird durch den Krümmungsradius der Spitze bestimmt und kann im optimalen Fall atomar sein. [117]

4.3.6. TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE

TEM ist das elektronische Pendant zum Lichtmikroskop. Durch magnetische Linsen wird ein Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert. Die Probe wird durchstrahlt und auf einem Schirm oder Detektor hinter der Probe entsteht ein Bild. Die Auflösung hängt von der Wellenlänge der Elektronen ab, nach de Broglie also ihrer Energie und damit von der Spannung, mit der sie beschleunigt werden. Bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV können einzelne Kristallebenen unterschieden werden.

Damit der Elektronenstrahl die Probe durchstrahlen kann, muss diese bis auf wenige nm gedünnt werden. Dies geschieht zunächst durch mechanisches Polieren mit immer feineren Schleifmitteln und schließlich durch Ionenmahlen. Dabei wird die Probe durch flachen Beschuss mit Ionen soweit gedünnt, bis ein Loch entsteht und im Randbereich des Loches eine Stelle betrachtet, die die passende Dicke hat. Um einen Querschnitt herzustellen, werden zwei kleine Stücke aus der Probe gesägt, Oberfläche an Oberfläche aufeinander geklebt und dann seitlich gedünnt. Der Aufwand dafür ist vergleichsweise groß, die Präparation einer Probe dauert etwa einen halben Tag. [117,119]

Durch Verändern der magnetischen Linsen kann man den Fokus verschieben, so dass der Elektronenstrahl ober- oder unterhalb der Probenebene fokussiert ist. In diesem sog. Fresnelkontrast fallen Dichteunterschiede besonders auf.

4.3.7. RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Im REM wird der Elektronenstrahl sehr fein fokussiert und über die Probe geführt. An jedem Punkt werden die von der Probe emittierten sekundären Elektronen detektiert. Ihre Intensität hängt von der Form ab. An Ecken oder Kanten werden mehr Sekundärelektronen abgestrahlt als auf ebenen Flächen. Außerdem hat auch das Material einen Einfluss auf die Sekundärionenintensität. Deshalb kann man im REM sowohl die Form der Probe erkennen als auch die Lage von Grenzflächen. Die Auflösung des REM wird durch die Fokussierung des Elektronenstrahls begrenzt. [117]

4.3.8. ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENANALYSE

Im TEM oder REM werden Probenatome durch den Elektronenstrahl ionisiert. Wie bei der RFA senden diese Atome beim Rekombinieren charakteristische Röntgenstrahlung aus. Diese kann aufgefangen und zur chemischen Analyse genutzt werden. Die Tiefenauflösung der EDX hängt im REM von der Eindringtiefe der Elektronen ab, die über die Energie, also die Beschleunigungsspannung gesteuert wird. Sie liegt im Allgemeinen im

μm -Bereich. Im TEM ist die Dicke der Probe entscheidend. Die laterale Auflösung wird durch die Breite des Elektronenstrahls begrenzt. [117, 119]

4.3.9. RÖNTGENBEUGUNG

Monochromatische Röntgenstrahlung wird unter einem Winkel θ auf die Probenoberfläche gestrahlt und die gebeugte Strahlung unter dem Winkel 2θ detektiert (Abbildung 10 a). Die Röntgenstrahlung wird in einer kristallinen Probe an verschiedenen Kristallebenen reflektiert und die reflektierten Strahlen interferieren miteinander. Wenn man θ verändert, verändert sich auch der Gangunterschied Δs zweier an benachbarten Kristallebenen reflektierter Strahlen und es kommt unter bestimmten Winkeln zu konstruktiver Interferenz. Man erhält also Intensitätsmaxima, aus deren Lage sich nach dem Bragg-Gesetz

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (21)$$

mit der bekannten Wellenlänge λ der Netzebenenabstand d der untersuchten Probe berechnen lässt (Abbildung 10 b). n ist dabei eine natürliche Zahl. Da die Netzebenenabstände der verschiedenen SBT-Modifikationen bekannt sind, lässt sich daraus schließen, welche Phasen in der untersuchten Probe vorhanden sind. Aus der Zählrate lässt sich qualitativ auf den Anteil der entsprechenden Phase in der Probe schließen. Amorphe Phasen können mit dieser Methode nicht detektiert werden. [117]

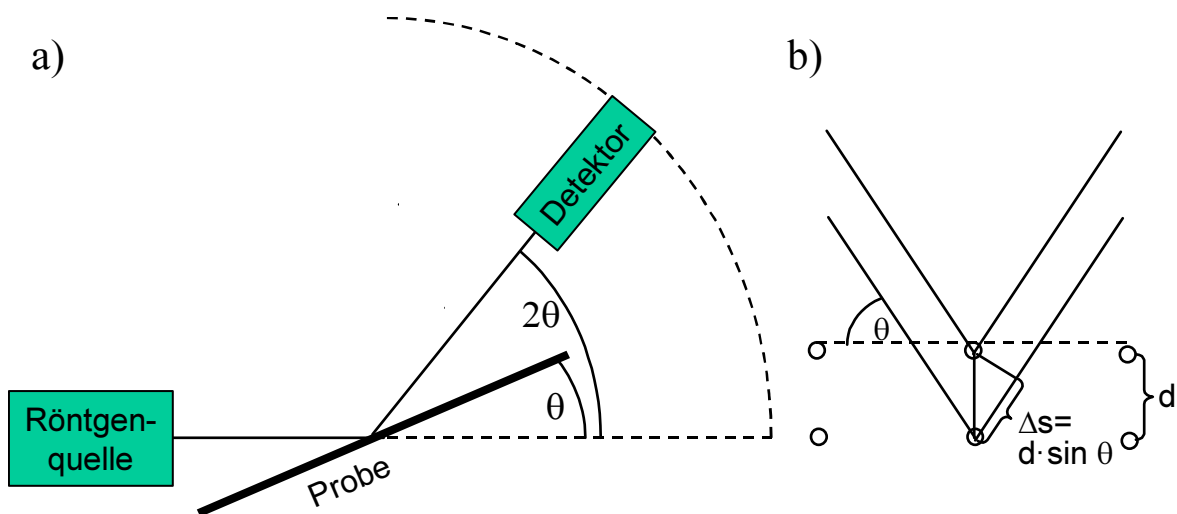


Abbildung 10

Schema der Röntgenbeugung. a) zeigt schematisch den Aufbau des Gerätes, b) die Berechnung des Gangunterschiedes Δs zweier Strahlen, die an benachbarten Kristallebenen reflektiert werden.

5. TRFA-Experimente

5.1. First Arrival-Experiment

Mit den First Arrival-Experimenten sollte zunächst die Diffusion von Kupfer und Platin in Siliziumdioxid untersucht werden. Kupfer wurde gewählt, weil die Kupferdiffusion in Siliziumdioxid gut untersucht ist, also ein Vergleich mit der Literatur möglich ist [105, 106,107,132]. Platin ist interessant, weil es als Elektrodenmaterial für den ferroelektrischen Kondensator in FeRAM-Zellen verwendet werden soll.

Der erste Versuch eines Diffusions-Experimentes sah so aus, dass eine Schicht Siliziumdioxid auf eine metallkontaminierte Siliziumoberfläche aufgebracht werden sollte. Diese Probe sollte dann getempert werden. Die Temperung sollte in regelmäßigen Abständen unterbrochen und die Oxidoberfläche mit TRFA auf Metall untersucht werden. Aus der Zeit bis zum Auftreten des ersten Metallsignals kann dann die Diffusionskonstante berechnet werden. Später sollte diese Methode auch für die Untersuchung der SBT-Diffusion angewandt werden, es zeigte sich aber, dass ein First Arrival-Experiment mit TRFA und diesem Aufbau nicht möglich ist.

5.1.1. EXPERIMENTELLER AUFBAU

Der Aufbau der Probe ist schematisch in Abbildung 6 a) dargestellt. Das Substrat ist ein 150 mm-Siliziumwafer. Dieser wurde bei Raumtemperatur für zwei Minuten in eine 4% Flusssäure-Lösung getaucht, die durch Zugabe von Kupfersulfat (CuSO_4) oder Platinhypochlorid (H_2PtCl_6) mit Kupfer oder Platin kontaminiert worden war. Nach dem Trocknen der Wafer wurden mit TRFA die Konzentrationen beider Metalle an der Oberfläche bestimmt. Schließlich wurde wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben eine 500 nm dicke Schicht Siliziumdioxid auf dem kontaminierten Silizium abgeschieden. Die anschließende Temperung wurde im RTP durchgeführt.

5.1.2. ERWARTUNG

Zu Beginn sollte die TRFA-Messung keinerlei Metallsignal zeigen, da die Dicke der darüber liegenden Siliziumdioxidschicht weitaus dicker war, als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung unter Totalreflexion (siehe Abschnitt 4.3.2). Mit zunehmender Temperzeit sollte das Metallsignal dann ansteigen, wenn mehr und mehr Metall von der Silizium/Oxid-Grenzfläche durch das Oxid zur Oberfläche hin diffundiert.

5.1.3. ERGEBNISSE

Schon vor dem ersten Tempern wurde bei allen Proben trotz der dicken Oxidschicht ein Metallsignal detektiert. Die erste Idee, dass der Röntgenstrahl schlecht fokussiert sein könnte und dadurch keine vollständige Totalreflexion zustande kommt, wurde dadurch widerlegt, dass in einer anderen TRFA-Anlage das gleiche Ergebnis erzielt wurde. Auch eine

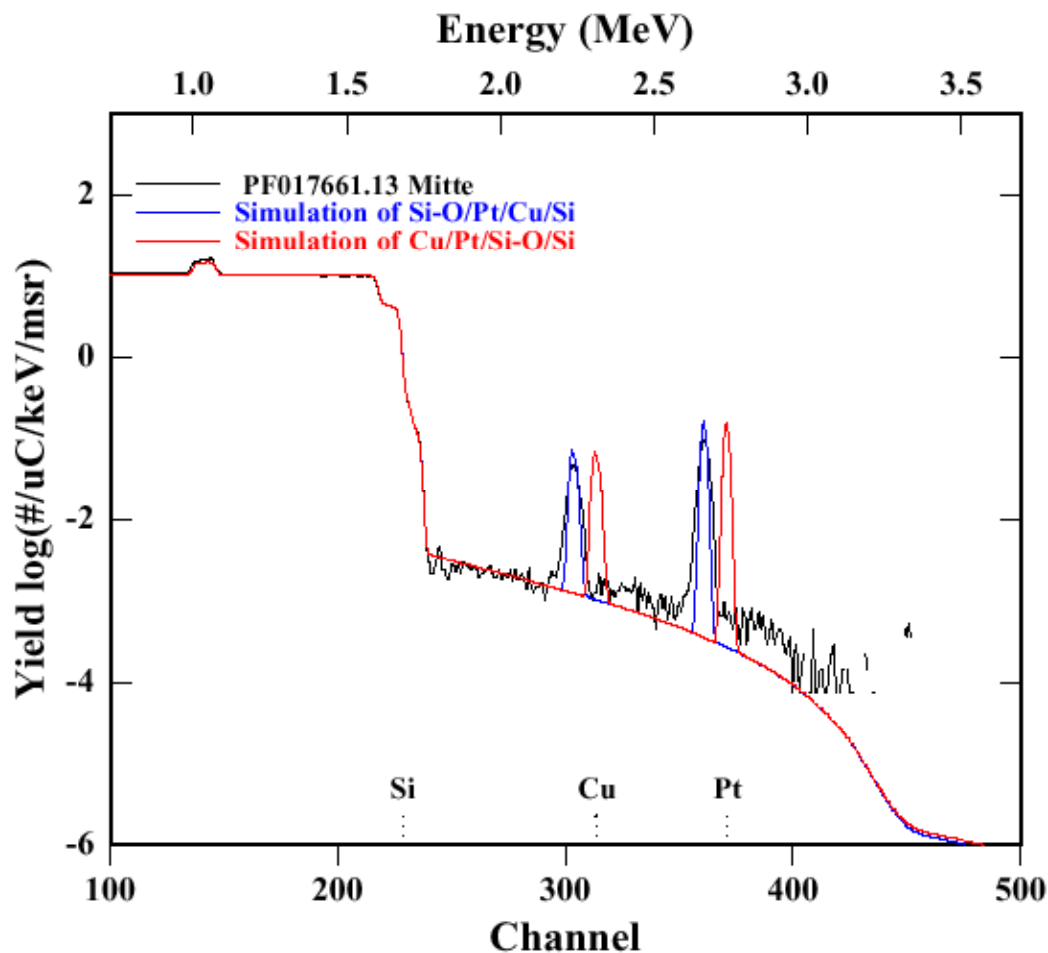


Abbildung 11

RBS-Spektrum. Schwarz ist das gemessene Spektrum dargestellt, blau eine Simulation, bei der Kupfer und Platin ausschließlich an der Oxid/Silizium-Grenzfläche konzentriert ist, rot eine Simulation für Kupfer und Platin ausschließlich an der Oberfläche.

Kontamination des Oxids konnte ausgeschlossen werden, da mit Hilfe von AES gezeigt wurde, dass die Oberfläche sauber war und mit RBS nachgewiesen wurde, dass das Metall ausschließlich an der Silizium/Oxid-Grenzfläche konzentriert war (Abbildung 11). Zur Erklärung dieses Ergebnisses wurden weitere Versuche durchgeführt.

5.2. Einfluss der Oxiddicke auf das TRFA-Signal

5.2.1. VERSUCH

Insgesamt 18 Wafer wurden wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben kontaminiert, jeweils sechs mit einer der folgenden Lösungen. Lösung 1 enthielt 0,9 ppm Kupfer, Lösung 2: 9,0 ppm Platin und Lösung 3: 0,45 ppm Kupfer und 0,45 ppm Platin. Die Oberflächenkonzentrationen von Kupfer und Platin nach der Kontamination wurden mit TRFA gemessen und sind in Tabelle 2 angegeben. Auf den mit einer Lösung kontaminierten Wafern wurde jeweils Siliziumdioxid mit einer Dicke von 100, 200, 500, 1000 und 2000 nm abgeschieden. Ein Wafer blieb jeweils frei. Dann wurde auf allen Wafern wieder TRFA durchgeführt.

5.2.2. VERSTÄRKTE ABSCHIEDUNG

Tabelle 2 a) zeigt die mit TRFA gemessenen Oberflächenkonzentrationen von Kupfer und Platin vor der Oxidabscheidung. Trotz der Schwankungen können einige Beobachtungen gemacht werden: Obwohl die Platin-Konzentration in Lösung 2 zehn mal so hoch wie die Konzentration von Kupfer in Lösung 1 ist, ist die Platin-Konzentration auf der Oberfläche im Allgemeinen niedriger als die Kupfer-Konzentration. Aus der Kupferlösung wird also ein höherer Anteil Kupfer auf der Oberfläche abgeschieden als Platin aus der Platinlösung. Die Konzentrationen in Lösung 3 sind noch niedriger, trotzdem sind auf den damit kontaminierten Wafern mit Abstand die höchsten Konzentrationen beider Metalle.

Abbildung 12 zeigt das Verhältnis von durchschnittlicher Oberflächenkonzentration zu Konzentration in der Lösung, also den Anteil, der auf der Oberfläche abgeschieden wurde. Wenn beide Metalle zusammen in der Lösung sind, wird etwa 50 Mal so viel Kupfer und fast 200 Mal so viel Platin abgeschieden, wie wenn nur ein Metall allein vorhanden ist. Wie schon bei Kontamination mit nur einem Metall wird mehr Kupfer als Platin auf der Oberfläche abgeschieden.

a) vor Oxidabscheidung

Wafer Nr.	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	
	0,9 ppm Kupfer	9,0 ppm Platin	0,45 ppm Kupfer	0,45 ppm Platin
1	11,0	7,7	304,8	64,8
2	8,2	7,7	482,2	102,6
3	15,9	6,7	275,6	55,9
4	20,3	8,7	282,2	59,4
5	13,6	8,4	438,4	91,0
6	13,2	8,6	305,4	63,3
Durchschnitt	13,7	8,0	348,1	72,8

b) nach Oxidabscheidung

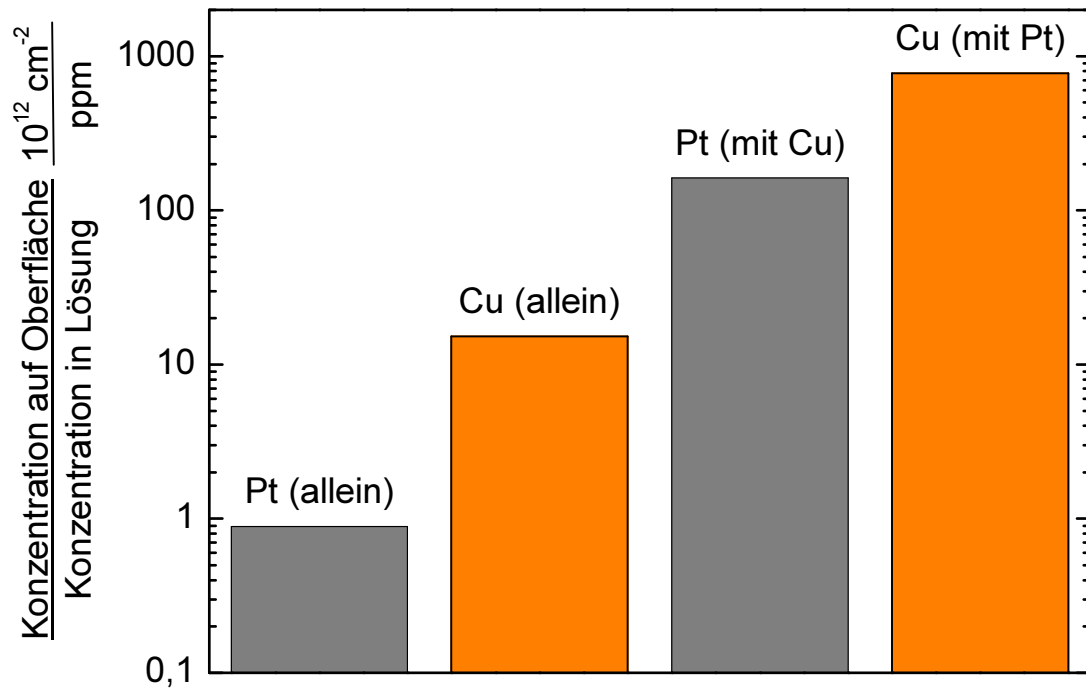
Oxiddicke	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	
	0,9 ppm Kupfer	9,0 ppm Platin	0,45 ppm Kupfer	0,45 ppm Platin
0 nm	9,8	7,3	328,6	72,4
100 nm	2,4	2,2	205,7	44,8
200 nm	1,5	2,0	103,7	22,3
500 nm	2,5	1,0	60,8	13,3
1000 nm	0,0	0,0	58,4	12,9
2000 nm	0,0	0,5	16,8	2,9

Tabelle 2

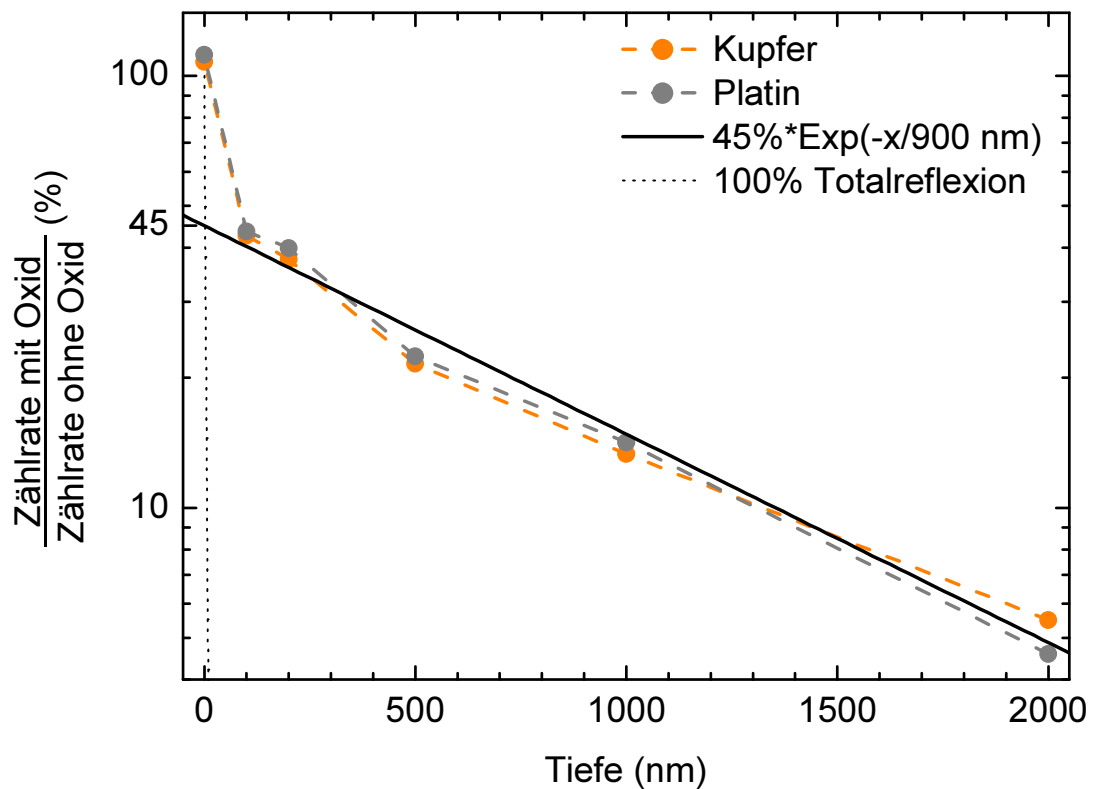
Kupfer- und Platinkonzentrationen an der Oberfläche (in 10^{12} cm^{-2}), gemessen mit TRFA a) auf der Siliziumoberfläche vor Abscheidung der Oxidschicht, b) auf der Oxidoberfläche nach der Abscheidung.

5.2.3. TRFA-SIGNALINTENSITÄT

Die TRFA-Anlage rechnet die Zählraten für die charakteristische Energie von Kupfer und Platin immer automatisch in Oberflächenkonzentrationen um. Der dafür

**Abbildung 12**

Konzentrationsverhältnis von Metall auf der Oberfläche zu Metall in der Lösung für Platin und Kupfer einzeln bzw. beide Metalle gemeinsam.

**Abbildung 13**

Dämpfung der Metallsignale durch darüberliegende Siliziumdioxidschicht. Eingezeichnet ist auch die Fitkurve für beide Messkurven sowie der erwartete Abfall für 100% Totalreflexion.

notwendige Umrechnungsfaktor wurde auf einer glatten, kontaminierten Siliziumoberfläche bestimmt. Für die Oxidoberfläche gilt diese Umrechnung also nur bedingt, vor allem weil weiter unten gezeigt wird, dass die Oxidoberfläche nicht glatt ist. Da die berechneten Konzentrationen aber proportional zur Zählrate sind, sind sie ein bequemes Maß für diese und erlauben so einen einfachen Vergleich mit den Zählraten ohne Oxid.

In Tabelle 2 b) sind die von der TRFA-Anlage berechneten Oberflächenkonzentrationen von Kupfer und Platin nach der Oxidabscheidung angegeben. Das Verhältnis von Zählrate mit Oxid zu Zählrate ohne Oxid, also die Signaldämpfung durch das Oxid, ist in Abbildung 13 für Wafer gezeigt, die mit beiden Metallen kontaminiert wurden. Das Verhältnis fällt für 100 nm dickes Oxid stark ab, dann folgt ein exponentieller Abfall mit einer Abklinglänge von 900 nm. Dieser Abfall und der erwartete Abfall für komplette Totalreflexion sind ebenfalls in Abbildung 13 dargestellt.

Für Kontamination mit nur einem Metall ergibt sich ein ähnliches Bild, aber die Messung ist wegen der geringeren absoluten Konzentrationen stärker verrauscht.

5.3. Platin und Kupfer an der Oberfläche

Um die Ursachen der eben beschriebenen Beobachtungen zu ergründen, wurde in einem weiteren Experiment untersucht, wie sich Kupfer und Platin auf der Oberfläche abscheiden und was bei der Oxidabscheidung passiert. Drei weitere Wafer wurden, wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, mit Kupfer und Platin kontaminiert und die Oberflächenkonzentrationen mit TRFA gemessen. Der erste Wafer wurde nicht weiter behandelt, der zweite wurde im CVD-Reaktor für 45 s bei 400°C getempert, ohne das Plasma zu zünden, um die Wärmebelastung während der Oxidabscheidung zu simulieren. Ein dünnes thermisches Oxid wuchs auf diesem Wafer. Auf dem dritten Wafer wurden tatsächlich 200 nm Siliziumdioxid abgeschieden. Dann wurde die TRFA wiederholt.

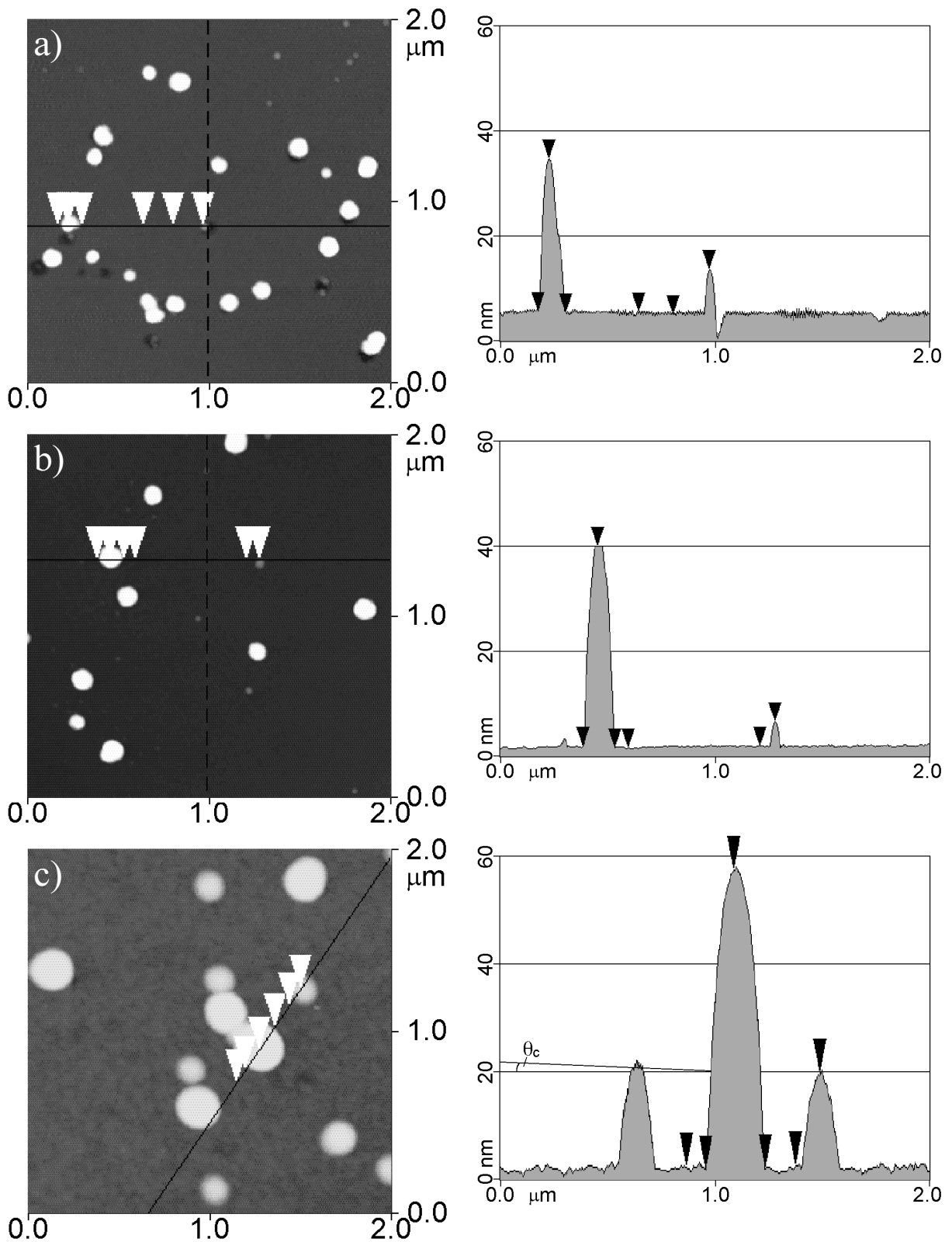
5.3.1. AFM-ERGEBNISSE

Abbildung 14 zeigt AFM-Bilder aller drei Wafer und entsprechende Linien-Scans. Auf allen Oberflächen sind Hügel erkennbar. Auf dem ersten Wafer sind sie bis zu 40 nm hoch und 100-150 nm breit, auf dem zweiten ebenso breit und bis zu 45 nm hoch, auf der oxidbedeckten Oberfläche bis zu 60 nm hoch und 150-300 nm breit. Auf der unbehandelten Oberfläche sind außerdem Löcher zu sehen, die bis zu 10 nm tief und 50-100 nm breit sind. Die meisten Löcher liegen neben einem Hügel.

Nicht gezeigt sind hier AFM-Bilder von größeren Flächen, die benutzt wurden, um die Hügeldichte zu bestimmen. Teilt man die mit TRFA gemessenen Metallkonzentrationen durch die so ermittelten Hügeldichten, erhält man die Größe der Hügel in Atomen. Für Kupfer steigt dieser Wert von $3 \cdot 10^6$ at/Hügel für den ungetemperten Wafer auf $5 \cdot 10^6$ at/Hügel für getemperte bzw. oxidbedeckte Wafer. Die Zahl der Platinatome pro Hügel liegt bei $5 \cdot 10^5$ at/Hügel auf dem ungetemperten Wafer und $1 \cdot 10^6$ at/Hügel auf den anderen beiden.

5.3.2. TEM-ERGEBNISSE

Um die Natur der Hügel zu bestimmen, wurden im TEM Querschnittsaufnahmen gemacht. Die TEM-Bilder zeigen die Hügel als unregelmäßig geformte Partikel, die auf der Oberfläche liegen, einige über einem Loch (Abbildung 15 a). Die Vergrößerung bei der Oxidabscheidung (Abbildung 15 b) ist auf konformes Überwachsen der Partikel durch das

**Abbildung 14**

AFM-Bilder (links) und Linienscans durch die gezeigten Gebiete (rechts) a) frisch kontaminierte Oberfläche, b) nach simulierter Oxidabscheidung (Temperung), c) nach Abscheidung von 200 nm Siliziumdioxid. Die Markierungen links entsprechen den Markierungen in den zugehörigen Linienscans rechts. Helle Stellen links bedeuten Hügel, dunkle Vertiefungen. In c) ist auch der kritische Winkel der Totalreflexion θ_c maßstabsgerecht eingezeichnet.

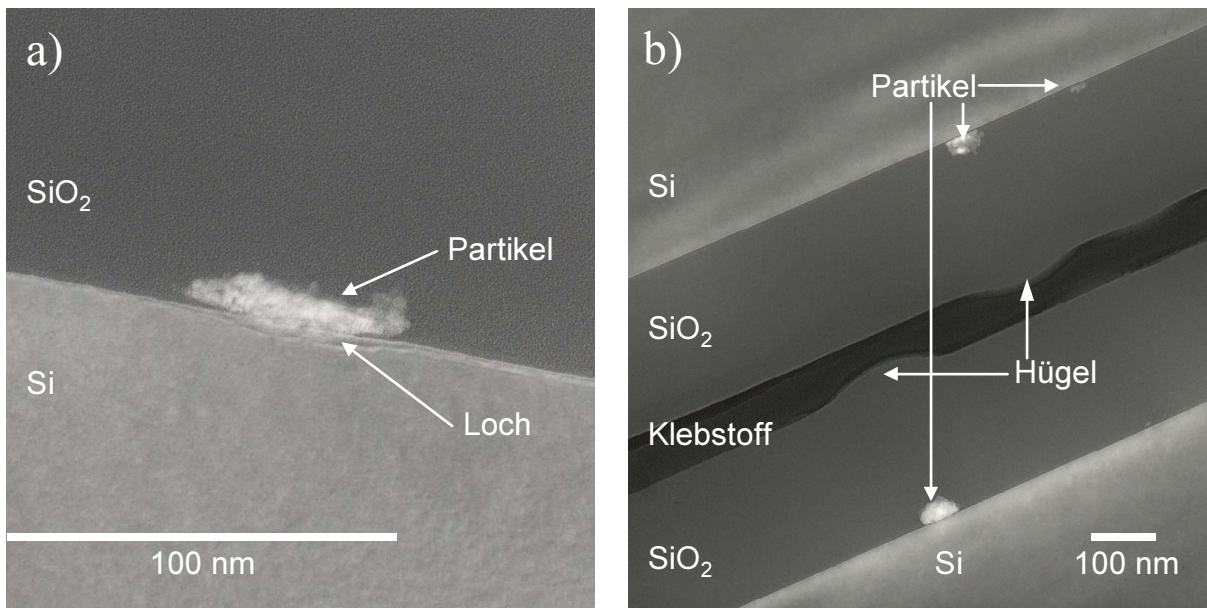


Abbildung 15

TEM-Querschnitte: a) Partikel über einem Loch auf der frisch kontaminierten Oberfläche, b) überwachsene Partikel nach Abscheidung von 200 nm Siliziumdioxid. Die Oberflächen zweier Probenstücke wurden zusammen geklebt.

Siliziumdioxid zurückzuführen. Obwohl die Oxidschicht viermal so dick wie die Partikelgröße ist, sind die Hügel deutlich zu sehen.

5.3.3. AES-ERGEBNISSE

Pro Wafer wurde ein flacher Krater durch das Oxid (natürliches/thermisches/CVD) gesputtert. An der Kraterwand in Höhe der Silizium/Oxid-Grenzfläche wurde AES durchgeführt. Für Kupfer wurde die Konzentrationsverteilung gemessen und mit einem im gleichen Gerät aufgenommenen REM-Bild der gleichen Stelle verglichen. Für Platin konnte die Verteilung nicht gemessen werden, weil die Nachweisgrenze zu hoch war. Aber lokale AES wurde einmal auf einem Partikel und einmal im Bereich zwischen Partikeln durchgeführt.

Abbildung 16 zeigt die mit AES gemessene Kupfer-Konzentrationsverteilung (a) und ein REM-Bild des gleichen Bereichs (b). Man kann erkennen, dass Kupfer nur in den Partikeln konzentriert ist, dazwischen ist kein Kupfer nachweisbar. Lokale AES zeigt, dass Platin in den gleichen Partikeln gemischt mit Kupfer vorkommt, auch Platin ist außerhalb der Partikel nicht nachweisbar.

5.4. Diskussion

Kupfer liegt in der Lösung als Cu^{2+} , Platin als Pt^{4+} -Ionen vor. Durch ihr höheres Redoxpotential als Silizium werden diese Ionen an der Oberfläche zu neutralen Atomen reduziert und scheiden sich ab. Das Silizium wird dabei oxidiert und von der Flusssäure weggeätzt. So bilden sich die Löcher.

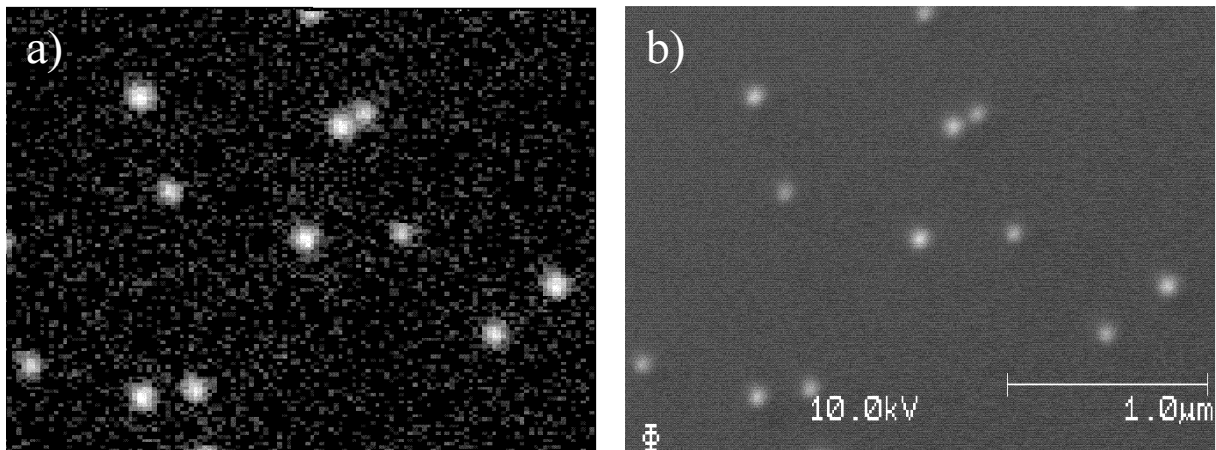


Abbildung 16

a) AES-Kupfer-Mapping und b) REM-Aufnahme des gleichen Bereichs der frisch kontaminierten Oberfläche. Helle Stellen in a) bedeuten hohe Kupfer-Konzentration, in b) sind helle Stellen Erhebungen.



Da Kupfer und Platin elektronegativer als Silizium sind (Si: 1,8; Cu: 1,9; Pt: 2,2 [53]), entziehen die auf der Oberfläche abgeschiedenen Atome dem Silizium Elektronen und werden negativ geladen. Die negativ geladenen Partikel wachsen, indem sie weitere Kationen aus der Lösung anziehen, die am umgebenden Silizium reduziert werden. [133-136]

Platin formt allein mehr Keime als Kupfer, die aber später zusammenwachsen. Kupferpartikel dagegen wachsen schneller und sind stabiler. Da die Platinkeime auch Kupferionen anziehen, wird das Zusammenwachsen verhindert. So wird die Kupferabscheidung durch die höhere Anzahl an Keimen erhöht. Da die Keime stabil bleiben und auch Platinionen anziehen, wird auch die Platinabscheidung erhöht. Beim Tempern erhöht sich die Oberflächenbeweglichkeit und die Hügel lagern sich zusammen, übrig bleiben etwa halb so viele etwas größere Hügel.

Während der Oxidabscheidung werden die Partikel konform überdeckt, so dass sich die Hügel bilden, die in Abbildung 14 c) und Abbildung 15 b) zu sehen sind. Die Hügelbildung wird begünstigt durch die Tatsache, dass sowohl Kupfer als auch Platin die Siliziumoxidation katalysieren [137-139]. Im PECVD-Reaktor wird die Kammer mit Precursorgas gefüllt, bevor das Plasma gezündet wird und die Abscheidung beginnt. Durch die katalytische Wirkung der Metalle wächst schon in dieser Zwischenzeit eine dünne Siliziumdioxidschicht, die die Partikel überdeckt.

Die Flanken der Hügel sind wesentlich steiler (etwa 20°) als der kritische Winkel der Totalreflexion ($0,094^\circ$). Röntgenstrahlen, die auf einen Hügel treffen, werden nicht totalreflektiert, sondern dringen wie bei herkömmlicher RFA in das Material ein. In Abbildung 13 fällt die Intensität für dünnes Oxid auf etwa 45% der Intensität ohne Oxid. Daraus folgt, dass der Rest (55%) totalreflektiert wird, also nicht in das Material eindringt und somit kein Metall detektiert. Das Metallsignal kommt von den 45%, die in die Tiefe eindringen und dort das Metall anregen. Die Abklinglänge von 900 nm stimmt gut mit der Austrittstiefe von etwa $1 \mu\text{m}$ überein, die man bei herkömmlicher RFA findet. [117] Die

Hügel nehmen zwar weniger als 45% der Oberfläche ein, aufgrund des flachen Einfalls der Röntgenstrahlen werfen sie aber lange Schatten, die diesen Wert erklären können.

5.5. Zusammenfassung

Wenn Kupfer und Platin gemeinsam auf Siliziumoberflächen abgeschieden werden, formen sie Partikel, die aus beiden Metallen bestehen. Während der CVD-Oxid-Abscheidung werden diese Partikel konform überwachsen und bilden Hügel. Die Flanke dieser Hügel ist steiler als der kritische Winkel der Totalreflexion für Röntgenstrahlen. Dadurch wird nur rund die Hälfte der Röntgenstrahlung totalreflektiert, die andere Hälfte dringt wie bei herkömmlicher RFA ins Material ein und regt das Metall auch unter einer Oxidschicht an, deren Dicke ein Vielfaches der Eindringtiefe bei Totalreflexion ist. Das angeregte Metall sendet dann charakteristische Röntgenstrahlung aus und wird deshalb auch unter der Oxidschicht detektiert.

Sind sowohl Kupfer als auch Platin in der Kontaminationslösung enthalten, bleibt wesentlich mehr von beiden Metallen auf der Siliziumoberfläche zurück, als aus einer Lösung, die nur ein Metall in der gleichen Konzentration enthält. In der Halbleitertechnologie muss also besonders dann auf Kontamination geachtet werden, wenn beide Metalle verwendet werden, wie z. B. bei der Herstellung von FeRAM aus SBT mit Platinelektroden und Kupferleiterbahnen.

5.6. Folgen für die Diffusionsuntersuchungen

Auch bei SBT-Schichten, die von 500 nm Siliziumdioxid bedeckt waren, wurden bereits vor dem Tempern mit TRFA Strontium, Wismut und Tantal detektiert (Abbildung 9 b). Deshalb wurden die Experimente mit TRFA aufgegeben und die Diffusion mit SIMS untersucht.

Um beim SIMS nicht von hoher Konzentration zu niedriger messen zu müssen, wurde die Matrix als oberste Schicht auf die Diffusionsquelle aufgebracht. Die Diffusion erfolgt also von unten her in Richtung Oberfläche. Dieser Aufbau ist in Abschnitt 4.1 beschrieben. Die folgenden Kapitel beziehen sich auf diese Art von Proben.

6. Diffusionsquellen

6.1. XRD

Um Informationen darüber zu bekommen, in welcher Modifikation das SBT vor dem Start der Diffusionstemperung vorliegt, wurde an einer Probe mit und einer ohne Ferro-Anneal Röntgenbeugungs-Untersuchungen durchgeführt. Außerdem wurden Proben gemessen, die 15 Minuten lang im RTP bei 600, 800 oder 1000°C getempert worden waren, um die Veränderung des SBT durch das Tempern zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 dargestellt.

Abbildung 17 a) zeigt die Proben mit Ferro-Anneal. Wie erwartet ist die ungetemperte Probe vollständig in der Perowskitphase. Nach Tempern bei 600°C kommt etwas elementares Wismut dazu, mehr noch bei 800°C. Dabei nimmt die Intensität des Perowskitpeaks immer weiter ab. Bei 1000°C ist reines Wismut die dominante kristalline Phase, neben Resten der Perowskitphase bildet sich in wismutarmen Bereichen ein Strontium-Tantal-Silikat: $\text{Sr}_3\text{Ta}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$.

Die ungetemperte Probe ohne Ferro-Anneal, dargestellt in Abbildung 17 b), ist hauptsächlich amorph, nur etwas SBT in der Kalziumfluoritphase ist zu finden. Wie bei den Proben mit Ferro-Anneal kommt durch Tempern bei 600°C elementares Wismut dazu, während der Kalziumfluorit-Peak stärker wird. Bei 800°C ist Wismut die dominante Phase, begleitet von ein wenig Wismutoxid. Die Kalziumfluoritphase ist verschwunden; dies ist die einzige Probe ohne Ferro-Anneal, die SBT in der Perowskitphase enthält, teilweise liegt es aber auch in der Pyrochlorphase vor. Bei 1000°C sind hauptsächlich Wismut und Wismutoxid kristallin zu finden, SBT zeigt sich nur in geringen Mengen in der Pyrochlorphase.

Der Anteil der verschiedenen Phasen an den Proben ist noch einmal schematisch in Abbildung 18 dargestellt. Diese Abbildung dient nur der Veranschaulichung und ist nicht quantitativ gemeint.

6.2. TEM-Querschnitte

Ergänzend zur Strukturuntersuchung mit XRD wurden von einigen im RTP getemperten Proben Querschnitte angefertigt und im TEM betrachtet. Ohne Ferro-Anneal und ohne weiteres Tempern liegt das SBT als feinkörniger Film vor, die Körner haben unregelmäßige Form und Größen von 3 - 30 nm. Amorphe Bereiche und kristalline Körner sowie Löcher in der gleichen Größe liegen zufällig verteilt durcheinander. Der maximale Höhenunterschied an der Oberfläche beträgt 6 nm (Abbildung 19 a).

Nach Tempern bei 800°C (Abbildung 19 b) sind die Körner rundlicher und größer, 15 - 60 nm. Immer noch liegen amorphe und kristalline Bereiche und Löcher durcheinander. Die großen, besonders dunkel wirkenden Körner bestehen in Übereinstimmung mit den XRD-Resultaten wahrscheinlich hauptsächlich aus Wismut. Die Oberflächenrauigkeit beträgt hier bis zu 30 nm.

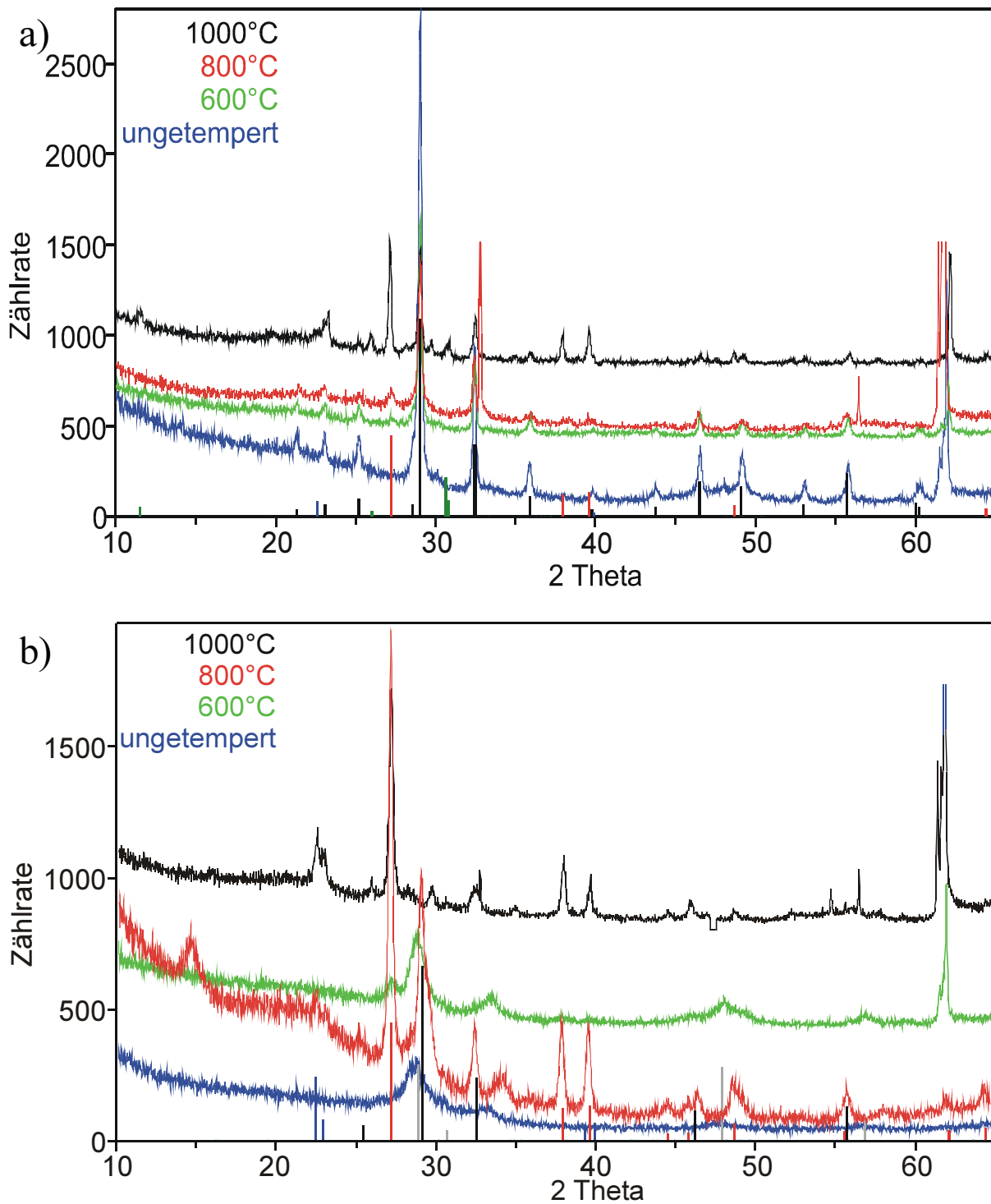
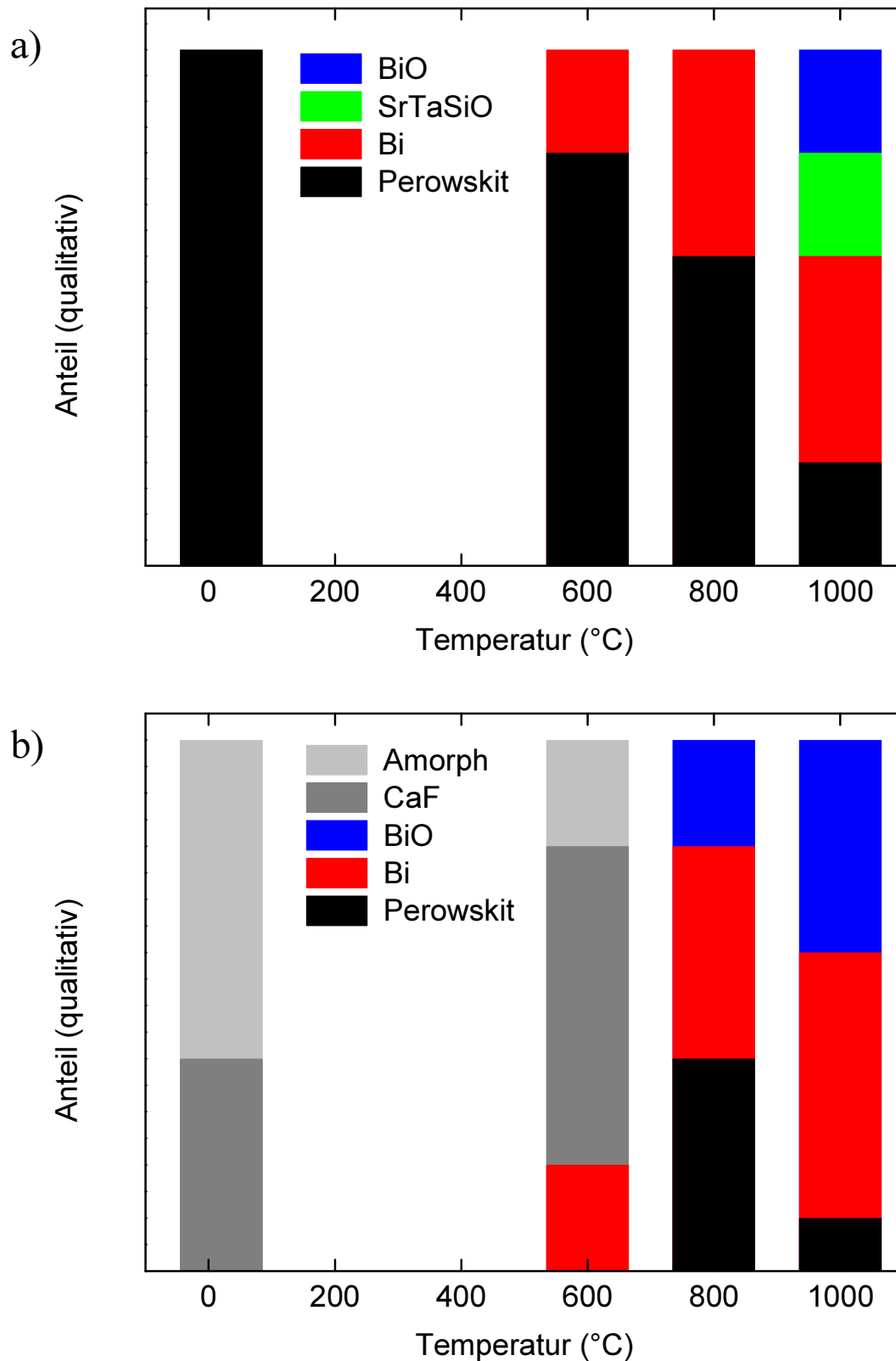


Abbildung 17

XRD-Ergebnisse für Proben, die bei den angegebenen Temperaturen im RTP getempert wurden. a) SBT mit Ferro-Anneal, b) SBT ohne Ferro-Anneal. Die senkrechten Striche am unteren Rand geben jeweils Lage und relative Intensität der Peaks für eine Phase an. Dabei stehen schwarze Striche für die Perowskitphase, rote für kristallines Wismut, blaue für Wismutoxid, grüne für Strontium-Tantal-Silikat (nur in a) und graue für die Kalziumfluoritphase (nur in b).

**Abbildung 18**

Schema: Anteil der verschiedenen Phasen am SBT nach RTP-Temperungen bei verschiedenen Temperaturen.

Zusätzlich gibt es nur bei dieser Probe noch Strukturen im Oxid nahe der Oberfläche, die nur im Fresnelkontrast (vgl. Abschnitt 4.3.6) sichtbar sind. Auch dann sind sie nur schwer zu erkennen, wie im oberen Teil von Abbildung 19 c) zu sehen. Diese Strukturen sind dichter als das umgebende Material und wirken grob ringförmig, das deutet auf Kugeln hin. Einige haben einen deutlichen Streifen in der Mitte. Der Durchmesser beträgt 20 - 40 nm. Analyse mit EDX war aufgrund der geringen Größe und Dichte nicht möglich. Diese Strukturen sind nur in den obersten 150 nm des Oxids zu finden, ihre Dichte nimmt nach innen hin ab.

Bei 1000°C getemperte Proben ohne Ferro-Anneal ähneln den bei 800°C getemperten bis auf die Fresnelkontrast-Strukturen, die hier nicht zu sehen sind.

Das SBT in der Probe mit Ferro-Anneal ohne weiteres Tempern besteht aus Körnern, die so dick sind wie die Schicht, also etwa 100 nm, und auch etwa so breit. Die Form ist unregelmäßig, aber grob würfelförmig. Die Oberfläche ist aufgrund der größeren Körner rauher als ohne Ferro-Anneal, die Rauigkeit beträgt 30 nm. Zwischen den Körnern befinden sich immer noch Löcher, deren Form sich gegenüber der Schicht ohne Ferro-Anneal nicht geändert hat (Abbildung 19 d).

Durch Tempern bei 1000°C (Abbildung 19 e) ändert sich die Korngröße und -form nicht, allerdings bilden sich kugelförmige Ausbuchtungen auf beiden Seiten der Schicht. Diese haben einen Durchmesser von bis zu 180 nm und ragen weit ins Oxid hinein; das entspricht der doppelten Schichtdicke. Weiterhin sind Hohlräume sichtbar, viele von ihnen liegen neben einer Kugel oder zwischen SBT und Oxid. EDX zeigt, dass die Kugeln viel Wismut enthalten, während der restliche Film wismutarm ist, in guter Übereinstimmung mit den XRD-Resultaten. Ähnliche Strukturen wurden für SBT auf Siliziumdioxid nach Tempern unter Formiergas (95% N₂, 5% H₂) beobachtet. Die Kugeln dort bestehen aus elementarem Wismut, das bei der Reduktion von Wismutoxid durch Wasserstoff entstand. [140-142] Der Wasserstoff könnte in diesem Fall aus der Siliziumdioxidschicht stammen, die nach Abschnitt 2.4 etwa 5% Wasserstoff enthält.

Aus den EDX-Ergebnissen ist nicht ersichtlich, ob die Kugeln aus reinem Wismut bestehen. Wismut schmilzt bei 271°C [44]. Es ist denkbar, dass das flüssige Wismut die Hohlräume im Oxid wie einen Schwamm füllt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass das Wismut das bei dieser Temperatur schon recht weiche Oxid [143] verdrängt. Schließlich kann Wismut auch mit Siliziumdioxid reagieren und Wismutoxid bilden, das bei dieser Temperatur ebenfalls flüssig ist (Schmelzpunkt von Bi₂O₃: 817°C [44]). Die Kugelform spricht für ein flüssiges Material, das Tropfen bildet, die beim Abkühlen in dieser Form erstarren.

Der bei 900°C getemperte Film sieht ähnlich aus, allerdings haben die Kugeln hier einen Durchmesser von maximal 120 nm.

6.3. REM-Querschnitte

Um die Schichtdicke der Strontium-, Wismut- und Tantal-Schichten zu messen, wurden die Proben gebrochen und die Bruchquerschnitte im REM betrachtet. Die Strontium- und Wismut-Schichten wurden vor Abscheiden der oberen Oxidschicht betrachtet, beim Tantal wurde die fertige Probe betrachtet.

Die Strontium-Schicht hat eine Dicke von etwa 100 nm und besteht aus Körnern der gleichen Größe, ähnlich wie die SBT-Schichten mit Ferro-Anneal. Dadurch entsteht auch hier eine sehr hohe Oberflächenrauigkeit von 30 nm. Zwischen Strontium und der unteren Oxidschicht ist eine helle Schicht unbekannter Natur mit einer Dicke von 4 nm zu erkennen (Abbildung 20 a).

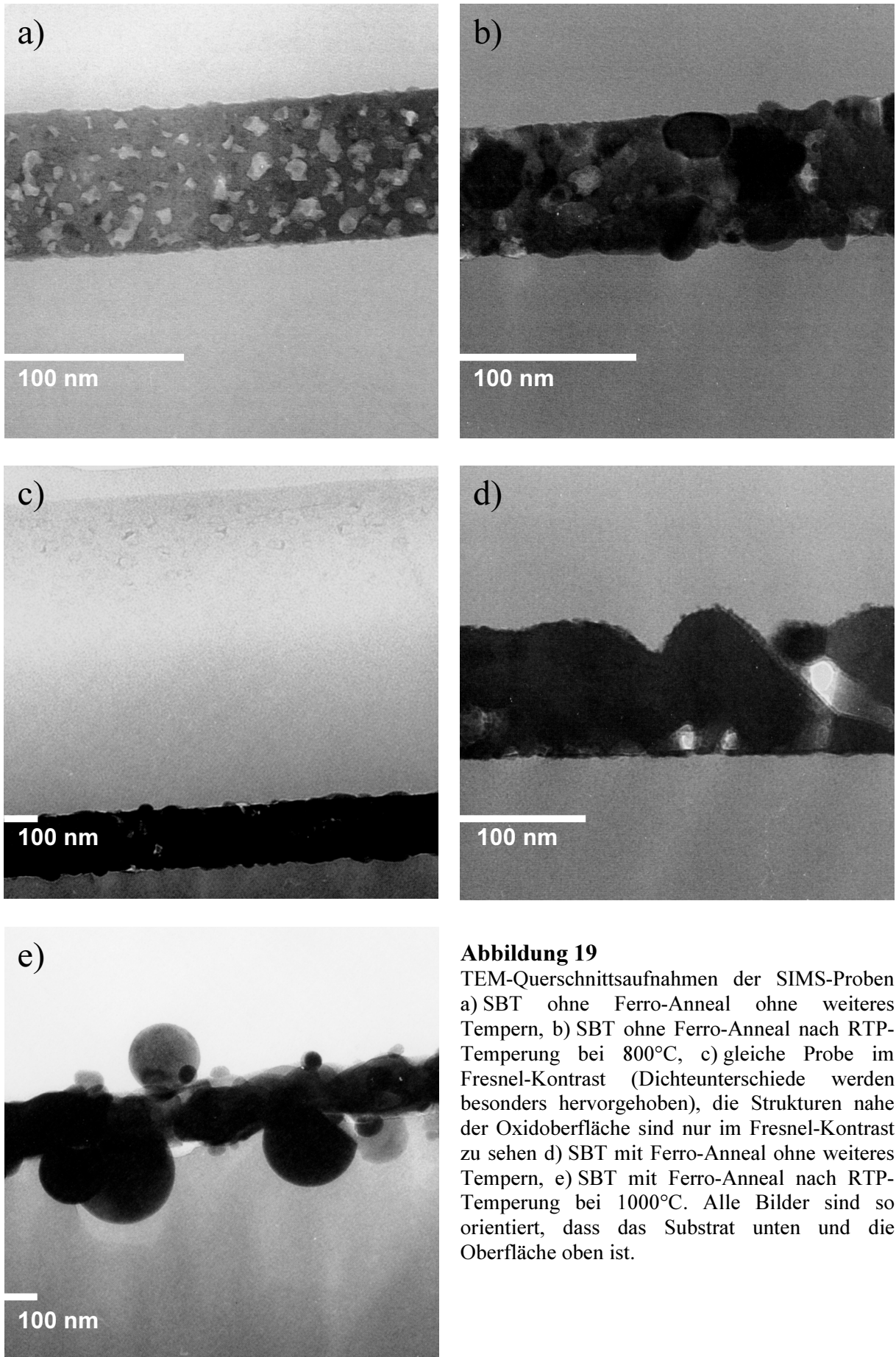


Abbildung 19

TEM-Querschnittsaufnahmen der SIMS-Proben a) SBT ohne Ferro-Anneal ohne weiteres Tempern, b) SBT ohne Ferro-Anneal nach RTP-Temperung bei 800°C, c) gleiche Probe im Fresnel-Kontrast (Dichteunterschiede werden besonders hervorgehoben), die Strukturen nahe der Oxidoberfläche sind nur im Fresnel-Kontrast zu sehen d) SBT mit Ferro-Anneal ohne weiteres Tempern, e) SBT mit Ferro-Anneal nach RTP-Temperung bei 1000°C. Alle Bilder sind so orientiert, dass das Substrat unten und die Oberfläche oben ist.

Die Dicke der Wismut-Schicht in Abbildung 20 b) beträgt nur etwa 20 nm, eine Struktur ist nicht zu erkennen. Die Oberfläche ist leicht gewellt mit einer Wellenlänge im μm -Bereich und einer Amplitude von wenigen nm.

Die Tantal-Schicht ist sehr glatt und 100 nm dick (Abbildung 20 c). Die Struktur scheint kolumnar zu sein. Allerdings hat sich die obere Oxidschicht teilweise vom Tantal abgelöst, wodurch Hohlräume entstehen, die mehrere μm breit und 200 nm hoch sein können. Ob die Ablösung bei der Herstellung oder beim Brechen passierte, ist unbekannt. Zwischen Tantal und dem unteren Oxid wurde keine Ablösung beobachtet. Ablösung einer Tantal-Schicht von einer Siliziumdioxidschicht wurde auch in der Literatur beobachtet [144].

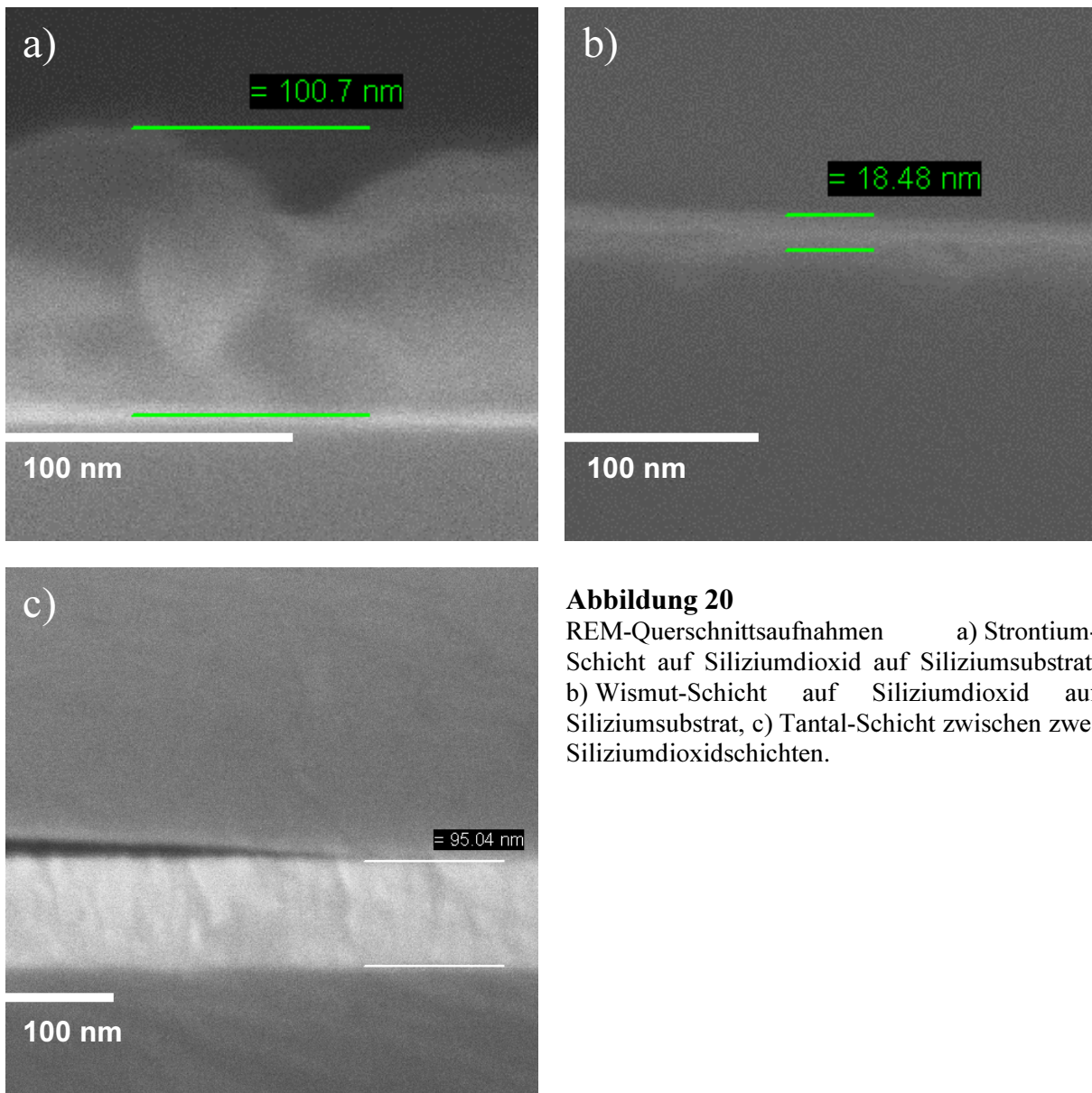


Abbildung 20

REM-Querschnittsaufnahmen a) Strontium-Schicht auf Siliziumdioxid auf Siliziumsubstrat, b) Wismut-Schicht auf Siliziumdioxid auf Siliziumsubstrat, c) Tantal-Schicht zwischen zwei Siliziumdioxidschichten.

7. Strontium

7.1. Allgemeines zu den SIMS-Profilen

In diesem und den beiden folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der SIMS-Untersuchungen vorgestellt. Da die Diffusion in diesen Proben von rechts nach links verläuft, ist auch die Beschreibung so aufgebaut. So wird z. B. an der SBT/Oxid-Grenzfläche von einem Konzentrationsabfall gesprochen. Anhand des in Abbildung 21 dargestellten, typischen SIMS-Profiles werden die verschiedenen, in den meisten Profilen zu findenden Bereiche erläutert.

Die Konzentration des gemessenen Elements ist über die Tiefe aufgetragen. Ganz rechts befindet sich die Diffusionsquelle. In einer Tiefe von rund 500 nm ist am steilen Abfall

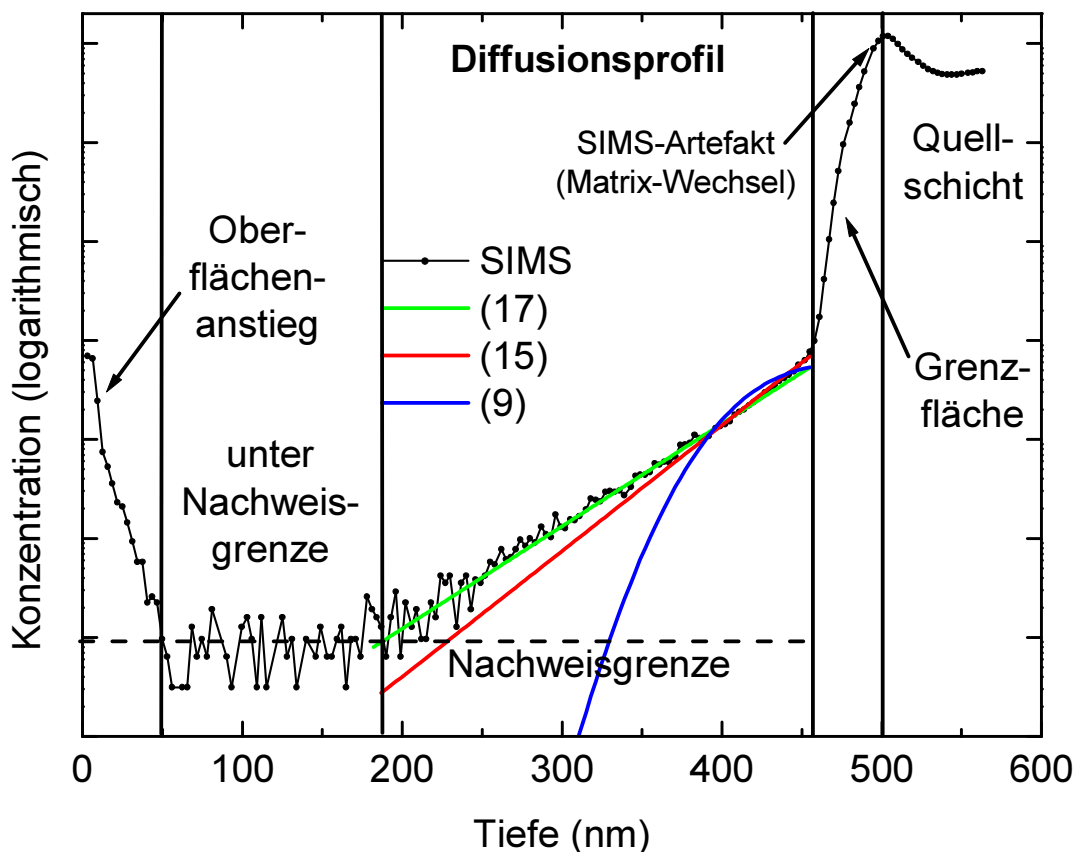


Abbildung 21

Typisches SIMS-Profil. Eingezeichnet sind die in den meisten Profilen zu sehenden Bereiche. Im Bereich des Diffusionsprofils sind neben dem gemessenen Profil (SIMS) noch ein exponentieller Fit nach Gleichung (17), einer nach Gleichung (15) und ein Fehlerfunktionsfit nach Gleichung (9) eingezeichnet.

der Konzentration die Grenzfläche zwischen Quelle und Siliziumdioxid zu erkennen. Die Steigung ist durch die Tiefenauflösung des SIMS-Gerätes begrenzt, bei einigen Proben auch durch die Rauigkeit der Grenzfläche. Das dort sichtbare Maximum ist ein SIMS-Artefakt, das durch den Wechsel der Matrix beim Sputtern hervorgerufen wird (vgl. Abschnitt 4.3.1). Am unteren Ende dieses Abfalls gibt es einen Knick, links davon ist das Profil zu sehen, dass durch Diffusion erzeugt wurde. Nur dieser Teil wird gefittet und für die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten benutzt. In vielen Profilen fällt die Konzentration dann unter die Nachweisgrenze. Links, in einer Tiefe von 0 ist die Oxidoberfläche. Im Bereich der Oberfläche ist in vielen Proben noch eine Anreicherung des Elements zu beobachten. Der steile Anstieg, der in den meisten Proben wenige nm vor der Oberfläche zu beobachten ist, ist ein SIMS-Artefakt und rührt daher, dass sich zuerst ein Sputter-Gleichgewicht einstellen muss.

Zusätzlich zum gemessenen Profil sind in Abbildung 21 noch drei Fitprofile nach den in Abschnitt 3.4 beschriebenen Gleichungen eingezeichnet, die versucht wurden, an das Profil anzupassen. Man erkennt deutlich, dass in diesem Fall das exponentielle Profil nach Gleichung (17) am besten passt. Das Fehlerfunktionsprofil nach Gleichung (9) passt überhaupt nicht, das Profil nach Gleichung (15) liegt dazwischen. Daraus kann erkannt werden, dass der Diffusionsmechanismus am Werk ist, der in der Beschreibung in Abschnitt 3.4 zu einem exponentiellen Profil führt. Entsprechend wurde bei allen gemessenen Profilen probiert, welches errechnete Profil sich am besten anpassen lässt und daraus auf den Diffusionsmechanismus geschlossen.

7.2. SIMS-Ergebnisse

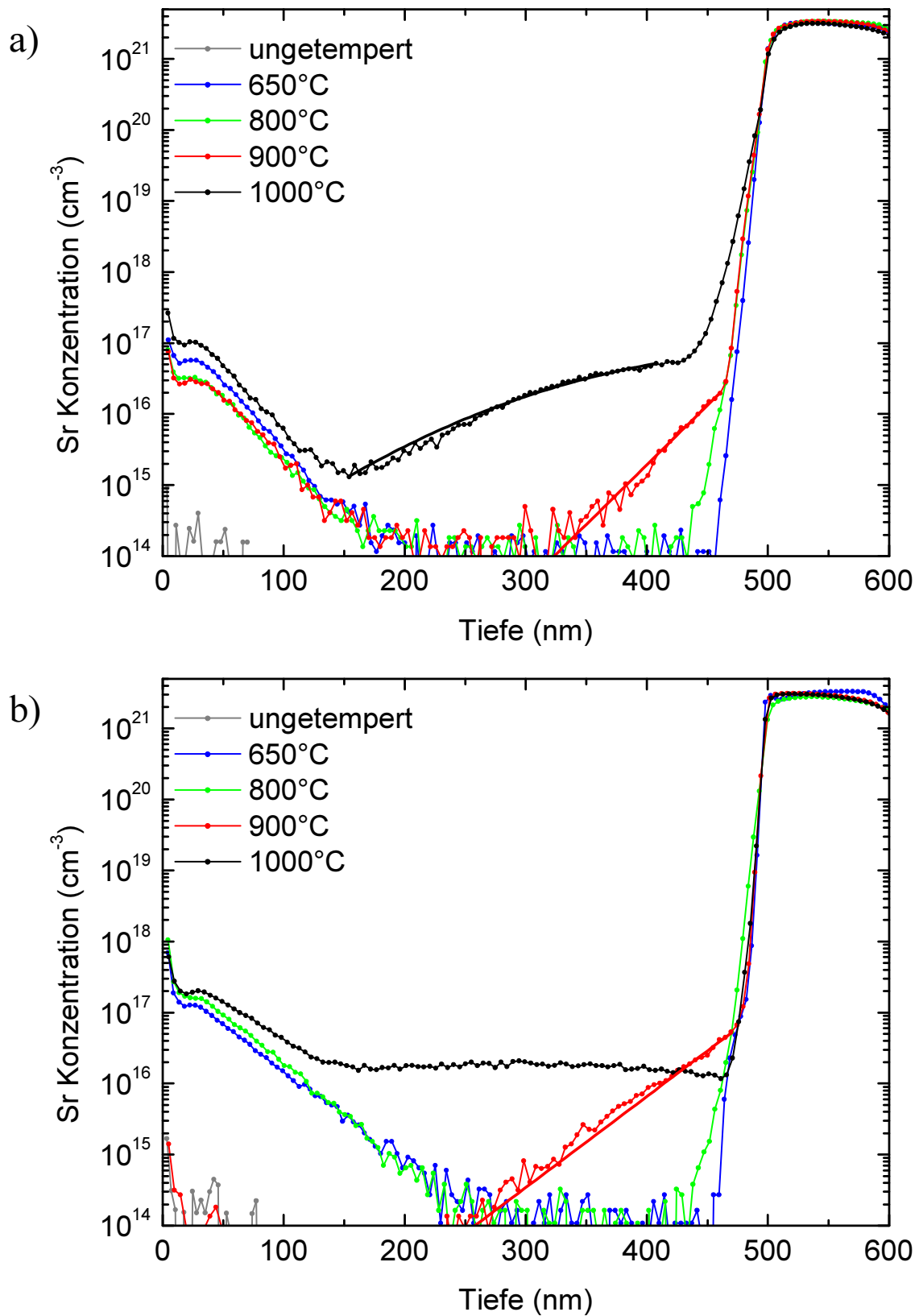
7.2.1. RTP-GETEMPERTE SBT-PROBEN

In Abbildung 22 sind die Konzentrationsprofile für Strontium im Oxid nach Temperung der SBT-Proben im RTP dargestellt. Abbildung 22 a) zeigt die Profile für SBT mit Ferro-Anneal, Abbildung 22 b) ohne Ferro-Anneal.

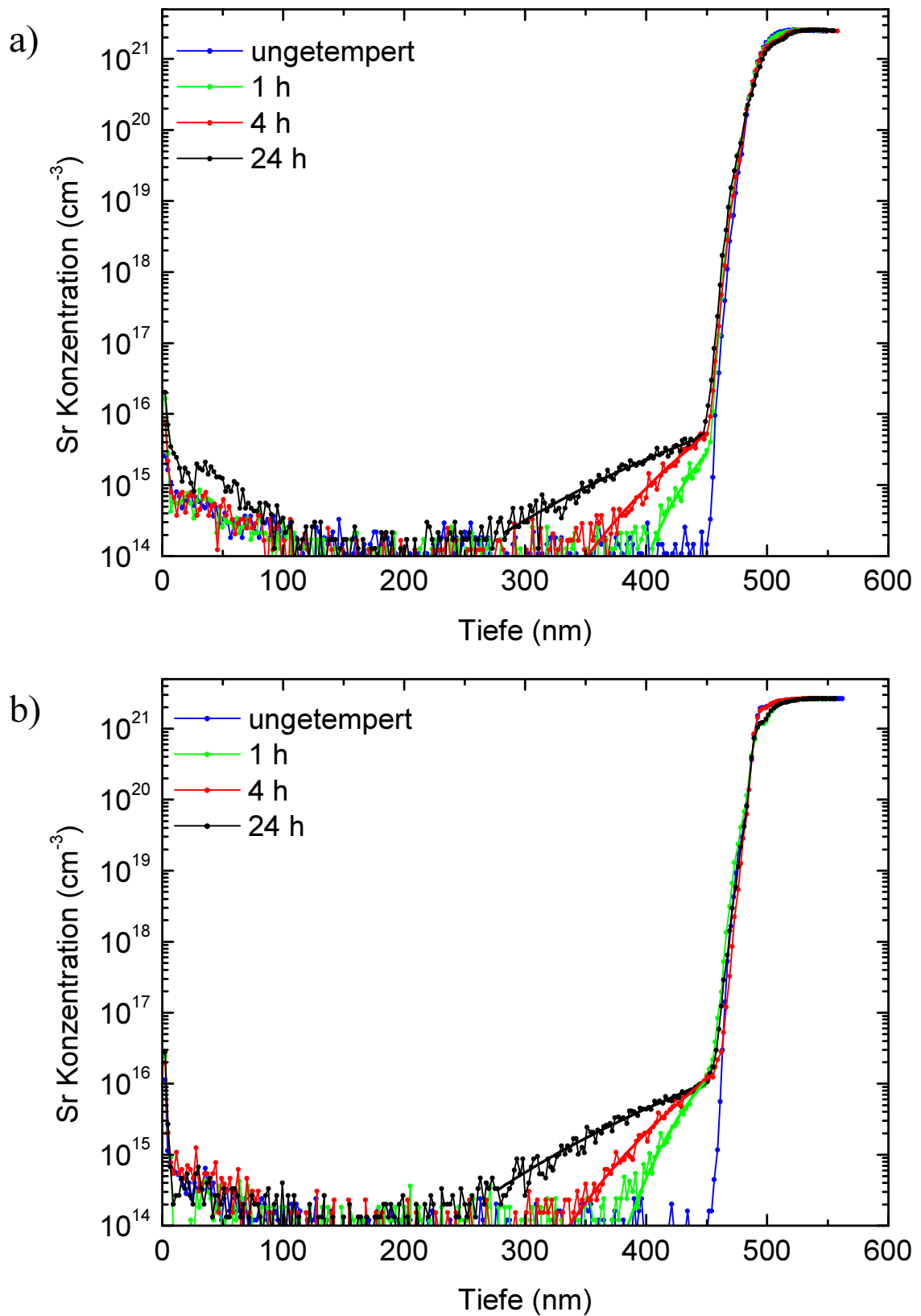
In einer Tiefe von rund 500 nm liegt die SBT/Oxid-Grenzfläche. Der Übergang ist für alle Proben sehr steil, im obersten Bereich aber etwas abgerundeter für Proben mit Ferro-Anneal, während in Proben ohne Ferro-Anneal ein scharfer Knick erkennbar ist.

Links davon fallen die 650°C-Kurven steil bis unter die Nachweisgrenze, mit zunehmender Temperatur ist eine diffusionsbedingte Verbreiterung der Profile zu sehen. Auch die 800°C-Profile sind zu steil, um sinnvoll gefittet zu werden. Die 900°C-Profile sowohl mit als auch ohne Ferro-Anneal lassen sich am besten durch Exponentialfunktionen nach Gleichung (25) fitten. Das 1000°C-Profil mit Ferro-Anneal kann nach Gleichung (15) gefittet werden. Die Fitkurven sind ebenfalls in der Abbildung gezeigt. Bei der 1000°C-Kurve ohne Ferro-Anneal ist die Strontium-Konzentration zwischen der Grenzfläche und der Anreicherung nahe der Oberfläche fast konstant bei $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

In fast allen Profilen sieht man links an der Oxidoberfläche eine breite Strontiumverteilung. Diese erreicht Konzentrationen von $3 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und ist 150 nm breit in Proben mit Ferro-Anneal und 250 nm ohne Ferro-Anneal. Nur in der 900°C-Probe ohne Ferro-Anneal und in den ungetemperten Referenzproben tritt diese Verteilung nicht auf.

**Abbildung 22**

Strontium-Konzentrationsprofile im Siliziumdioxid nach Diffusion aus SBT a) mit Ferro-Anneal, b) ohne Ferro-Anneal im RTP für 15 min bei den angegebenen Temperaturen. Außerdem sind die exponentiellen Fits nach Gleichung (17) für die 900°C-Profilе und Fits nach Gleichung (15) die 1000°C-Profilе eingezeichnet.

**Abbildung 23**

Strontium-Konzentrationsprofile im Siliziumdioxid nach Diffusion aus SBT a) mit Ferro-Anneal, b) ohne Ferro-Anneal im Ofen bei 800°C für die angegebenen Zeiten. Für alle Profile außer den ungetemperten Referenzkurven sind Fits nach Gleichung (15) eingezeichnet.

7.2.2. OFENGETEMPERTE SBT-PROBEN

Auch bei diesen Proben, die in Abbildung 23 gezeigt werden, sind die Profile mit Ferro-Anneal (a) an der Grenzfläche abgerundeter als ohne (b).

Mit zunehmender Zeit diffundiert mehr Strontium ins Oxid, die Breite der Profile nimmt zu. Die Konzentration an der Grenzfläche bleibt für alle Zeiten gleich und ist für Proben ohne Ferro-Anneal höher als mit Ferro-Anneal. Alle Profile können nach Gleichung (15) gefittet werden, wie in der Abbildung gezeigt.

Auch bei diesen Proben ist ein Anstieg der Konzentrationen in der Nähe der Oberfläche zu beobachten, allerdings beträgt die maximale Konzentration hier nur $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (abgesehen von den SIMS-Artefakten), und die Breite der Verteilungen weniger als 100 nm.

7.2.3. STRONTIUM-PROBEN

Die Proben, in denen Strontium einzeln diffundiert, sind in Abbildung 24 gezeigt. Die Grenzfläche zwischen Oxid und Strontium ist hier wesentlich weniger steil als die Grenzfläche zwischen Oxid und SBT, sondern in allen Profilen sehr rund. In der ungetemperten Probe tritt zudem eine Schulter bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf.

Wie in den SBT-Proben nimmt hier die Breite der Strontiumverteilung im Oxid mit zunehmender Temperatur zu. Die 650 und 800°C-Profil sind zu steil zum fitten, das 900°C-Profil fällt exponentiell ab. Das 1000°C-Profil fällt von einer Konzentration von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ an der Grenzfläche flach ab bis auf $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in einer Tiefe von 150 nm um dann wieder bis auf $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in einer Tiefe von 50 nm anzusteigen, bevor es zur Oberfläche hin steil abfällt.

Das Profil nach einer Stunde Ofentemperung kann nach Gleichung (15) gefittet werden, das Profil nach vier Stunden mit einer Exponentialfunktion. Das Profil nach 24 Stunden ähnelt dem bei 1000°C. Die Konzentration fällt von $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ an der Grenzfläche exponentiell ab bis auf $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ in 110 nm Tiefe. Nach einem ganz flachen Maximum fällt sie steil zur Oberfläche hin ab. Der Abfall wurde exponentiell gefittet.

Insgesamt sind die Profile nach Ofentemperung wesentlich breiter und die Strontium-Konzentrationen im Oxid höher als bei den SBT-Proben. Die Proben nach RTP-Temperung ähneln den SBT-Proben, übertreffen diese aber in Breite und Konzentration.

Auch hier gibt es Anreicherungen an der Oberfläche, die bis auf die 1000°C- und die 24 h-Kurve, wo das Diffusionsprofil bis zur Oberfläche reicht, denen bei SBT nach der Ofentemperung ähnlich sind.

7.3. Diskussion

7.3.1. GRENZFLÄCHE

In allen SBT-Proben ohne Ferro-Anneal tritt ein scharfer Knick zwischen SBT und dem Konzentrationsabfall an der Grenzfläche auf. Mit Ferro-Anneal ist dieser Übergang etwas abgerundeter, bei den Strontium-Proben erstreckt sich der Übergangsbereich über eine Breite von mehr als 100 nm. Der Grund dafür ist auf den TEM- bzw. REM-Aufnahmen in Abbildung 19 und Abbildung 20 leicht zu erkennen. Die SBT-Schichten sind aufgrund der größeren Körner mit Ferro-Anneal deutlich rauer als ohne. Da die Korngröße immer noch wesentlich kleiner ist als die SIMS-Messfläche, wird über viele Körner gemittelt, wodurch ein allmählicher Übergang entsteht, der ein abgerundetes SIMS-Profil ergibt. Ist dagegen die

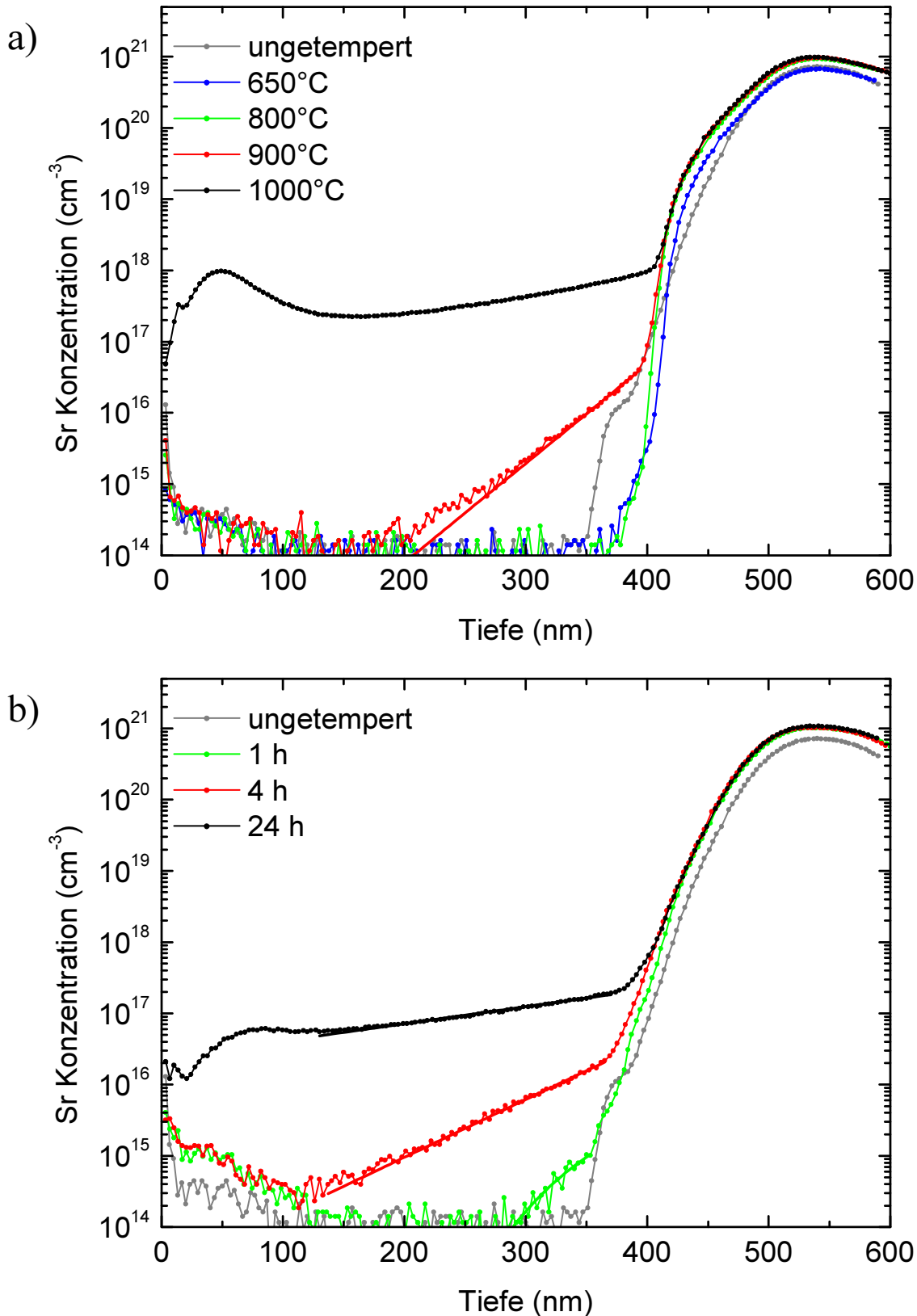


Abbildung 24

Strontium-Konzentrationsprofile im Siliziumdioxid nach Diffusion aus der Strontium-Schicht a) im RTP für 15 min bei den angegebenen Temperaturen, b) im Ofen bei 800°C für die angegebenen Zeiten. In a) ist ein exponentieller Fit nach Gleichung (17) für das 900°C-Profil eingezeichnet, in b) ein Fit nach Gleichung (15) für das 1 h-Profil und exponentielle Fits nach Gleichung (17) für das 4 h und 24 h-Profil.

Rauhigkeit nicht viel größer als die SIMS-Tiefenauflösung, erhält man einen scharfen Knick im Profil wie bei den SBT-Proben ohne Ferro-Anneal. Bei der Strontium-Schicht ist die Grenzfläche sehr rau, wodurch sich ein abgerundetes Profil ergibt.

Die Schulter in der ungetemperten Strontium-Probe ist wahrscheinlich auf ein besonders großes, weit herausragendes Korn zurückzuführen. Da die Konzentration in der Schulter etwa 10^{-5} der maximalen Konzentration beträgt und sie 50 nm breit ist, muss dieses Korn eine Fläche von 10^{-5} der Messfläche, also rund $0,03 \mu\text{m}^2$, haben und 50 nm weit aus der Schicht ragen.

7.4. Diffusion

7.4.1. 800°C

7.4.1.1. SBT-Proben

Die Profile der ofengetemperten SBT-Proben (Abbildung 23) lassen sich alle nach Gleichung (15) fitten, die Konzentration an der Grenzfläche bleibt dabei konstant. Dieses Verhalten lässt sich nach Abschnitt 3.4 damit erklären, dass neben der Diffusion des Strontiums noch eine Reaktion mit dem Siliziumdioxid stattfindet, in der das Strontium in eine andere Form umgewandelt wird, die schnell wegdiffundiert. Denkbar wäre dafür z. B. der Übergang von substitutionellem zu interstitiellem Strontium. Dieses schnelle Strontium verteilt sich entweder gleichmäßig, so dass die Konzentration unter der Nachweisgrenze bleibt, oder es reichert sich an der Ober- und Grenzfläche an, mehr dazu in Abschnitt 7.6. Weder in der Literatur noch bei den selbst durchgeführten Simulationen wurde ein anderer Mechanismus entdeckt, der diese Profilform erklären kann.

Als Fitparameter erhält man den Diffusionskoeffizienten D , die Reaktionsrate R sowie die Konzentration an der Grenzfläche C_0 . Die Fitparameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Zusätzlich sind hier noch die Werte für die eine Stunde im Ofen getemperte Strontium-Probe (Abbildung 24 b) aufgenommen, die auch nach Gleichung (15) gefittet wurden.

Quelle	Temperatur	Zeit	D (cm^2/s)	R (s^{-1})	C_0 (cm^{-3})
SBT ohne Ferro-Anneal	800°C	1 h	$8,7 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{16}$
	800°C	4 h	$8,6 \cdot 10^{-16}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{16}$
	800°C	24 h	$5,0 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{16}$
SBT mit Ferro-Anneal	800°C	1 h	$8,0 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{15}$
	800°C	4 h	$8,3 \cdot 10^{-16}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{15}$
	800°C	24 h	$5,1 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{15}$
Strontium	800°C	1 h	$2,2 \cdot 10^{-15}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{15}$

Tabelle 3

Fitparameter der Fits nach Gleichung (15) für Profile des Perowskit-Typs.

Die Veränderung des Diffusionskoeffizienten und der Reaktionsrate über die Zeit ist in Abbildung 25 dargestellt. Der Diffusionskoeffizient nimmt mit zunehmender Zeit leicht ab. Das entspricht der in Abschnitt 3.3 bereits geäußerten Erwartung durch die Veränderung des Oxids beim Tempern. Das Ausheilen der größten Abweichungen von der normalen

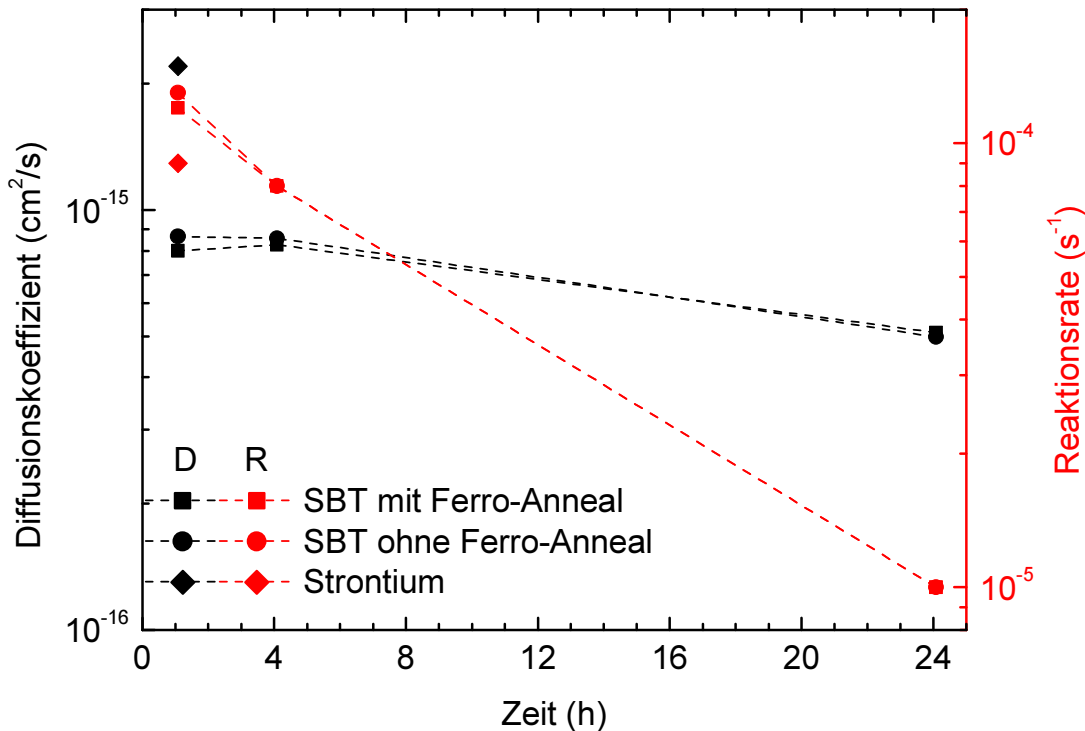


Abbildung 25

Diffusionskoeffizient (links, schwarz) und Reaktionsrate (rechts, rot) beim Perowskit-Typ über die Zeit.

Bindungslänge und –energie sowie die Verringerung der Leerstellenkonzentration tragen zu dieser Entwicklung bei.

Die Reaktionsrate nimmt zwischen einer und 24 Stunden um mehr als einen Faktor zehn ab. Nach Gleichung (12) ist die Reaktionsrate proportional zur Konzentration der an der Reaktion beteiligten Punktdefekte. Geht man davon aus, dass für den Übergang vom langsam zum schnell diffundierenden Strontium eine Reaktion mit Leerstellen stattfindet, lässt sich die beobachtete Abnahme der Reaktionsrate leicht durch die Abnahme der Leerstellenkonzentration beim Tempern erklären.

Die stattfindende Reaktion lautet demnach:



7.4.1.2. Strontium-Proben

Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, gehen die Profile nach Gleichung (15) in exponentielle Profile nach Gleichung (17) über, wenn die Reaktionsrate groß genug ist. Das scheint bei den Strontium-Proben nach vier Stunden der Fall zu sein, denn die Profile nach vier und 24 Stunden (Abbildung 24 b) lassen sich am besten mit einer Exponentialfunktion nach Gleichung (25) fitten, während die eine Stunde getemperte Probe nach Gleichung (15) gefittet wurde.

Die Funktion, die für die Exponentialfits benutzt wurde, lautet

$$C = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{x_0 - x}{x_1}\right), \quad (25)$$

wobei x_1 ein Fitparameter ist, für den nach Gleichung (17) gilt:

$$x_1 = \sqrt{\frac{D}{R}} \quad (26)$$

x_0 ist die Tiefe der Grenzfläche und trägt, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, der Tatsache Rechnung, dass die Diffusion von rechts nach links verläuft. Bei diesen Profilen lassen sich Diffusionskoeffizient und Reaktionsrate also nicht mehr unabhängig voneinander bestimmen. Die Fitparameter für die Fits dieses Abschnitts sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Quelle	Temperatur	Zeit	x_1 (cm)	C_0 (cm ⁻³)
Strontium	800°C	4 h	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{16}$
Strontium	800°C	24 h	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{17}$

Tabelle 4

Fitparameter für exponentielle Fits der Profile der Strontium-Proben bei 800°C.

Für die eine Stunde getemperte Probe lässt sich x_1 nach Gleichung (26) aus den Werten in Tabelle 3 berechnen, man erhält dann den Wert $x_1=4,9 \cdot 10^{-6}$ cm. Wie man aus diesem Wert und Tabelle 4 erkennt, nimmt x_1 mit der Zeit zu. Auch dieses Verhalten lässt sich nach Gleichung (26) durch konstanten Diffusionskoeffizienten und sinkende Reaktionsrate erklären. Also deutet auch das Verhalten der Strontium-Proben auf eine Reaktion mit Leerstellen hin, deren Konzentration mit zunehmender Dauer des Tempens abnimmt.

7.4.1.3. Unterschied zwischen SBT- und Strontium-Proben

Bleibt noch zu erklären, warum die Reaktionsrate für die SBT-Proben kleiner ist als für die Strontium-Proben. Wie in Kapitel 8 gezeigt wird, findet auch bei der Wismut-Diffusion eine Reaktion statt, an der Leerstellen beteiligt sind. Wenn Strontium und Wismut gleichzeitig diffundieren, konkurrieren sie also um Leerstellen. Dadurch ist die Konzentration der Leerstellen, die für Strontium zur Verfügung stehen, geringer, wenn gleichzeitig Wismut diffundiert. Nach Gleichung (12) bedeutet diese geringere effektive Konzentration eine niedrigere Reaktionsrate. Wenn Strontium alleine diffundiert, stehen dagegen alle Leerstellen zur Verfügung, was zu einer höheren Reaktionsrate führt.

7.4.2. 900°C

Alle Profile bei 900°C (Abbildung 22 und Abbildung 24 a) lassen sich am besten mit Exponentialfunktionen nach Gleichung (17) fitten. Die dabei erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5 angegeben. Aus diesen Fits lassen sich ohne weitere Informationen Diffusionskoeffizient oder Reaktionsrate nicht einzeln bestimmen.

Quelle	Temperatur	Zeit	x_1 (cm)	C_0 (cm ⁻³)
SBT mit Ferro-Anneal	900°C	15 min	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{16}$
SBT ohne Ferro-Anneal	900°C	15 min	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{16}$
Strontium	900°C	15 min	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{16}$

Tabelle 5

Fitparameter für exponentielle Fits der Profile bei 900°C.

7.4.3. 1000°C

Die bei 1000°C getemperte SBT-Probe ohne Ferro-Anneal (Abbildung 22 b) zeigt eine fast konstante Strontium-Konzentration zwischen Grenz- und Oberfläche, bei der Strontium-Probe (Abbildung 24 a) ist sogar der Ansatz eines U-förmigen Profils zu erkennen. Ein U-förmiges Profil deutet nach Abschnitt 3.2.2 auf Diffusion nach Art des Kick-Out- oder Frank-Turnbull-Mechanismus hin. In der bisherigen Betrachtung wurde die Rückreaktion nach Gleichung (11) vernachlässigt. Da aber Reaktionskonstanten mit der Temperatur steigen, ist es möglich, dass bei 1000°C die Rückreaktion durchaus eine Rolle spielt. Es läge dann eine Mischung vor aus normaler Diffusion und einem hybriden Mechanismus, bei dem Strontium hauptsächlich in der schnellen Form diffundiert, aber in der langsamen Form gelöst ist. Bei der Strontium-Probe und der SBT-Probe ohne Ferro-Anneal würde letzterer Mechanismus überwiegen.

Bei diesen beiden Proben ist kein Wismut im Oxid nachweisbar. Bei der SBT-Probe mit Ferro-Anneal (Abbildung 22 a) ist allerdings die Wismut-Konzentration im Oxid (Abbildung 27 a) mindestens einen Faktor zehn größer als die Strontium-Konzentration. Die Reaktion des Strontiums wird hier unterdrückt, weil das Wismut die Leerstellen verbraucht. Diffusion ohne Reaktion mit der Matrix führt zu dem in dieser Probe beobachteten Fehlerfunktions-Profil. Aus dem Fit nach Gleichung (9) erhält man die in Tabelle 6 angegebenen Werte. Da das Strontium in diesem Fall nicht in die schnelle Form umgewandelt werden kann, verläuft die Diffusion effektiv langsamer als ohne Wismut.

Quelle	Temperatur	Zeit	D (cm ² /s)	C ₀ (cm ⁻³)
SBT mit Ferro-Anneal	1000°C	15 min	9,1·10 ⁻¹⁴	6,1·10 ¹⁶

Tabelle 6

Fitparameter für Fehlerfunktionsfits des Profils der bei 1000°C getemperten SBT-Probe mit Ferro-Anneal.

7.4.4. SCHNELLES STRONTIUM

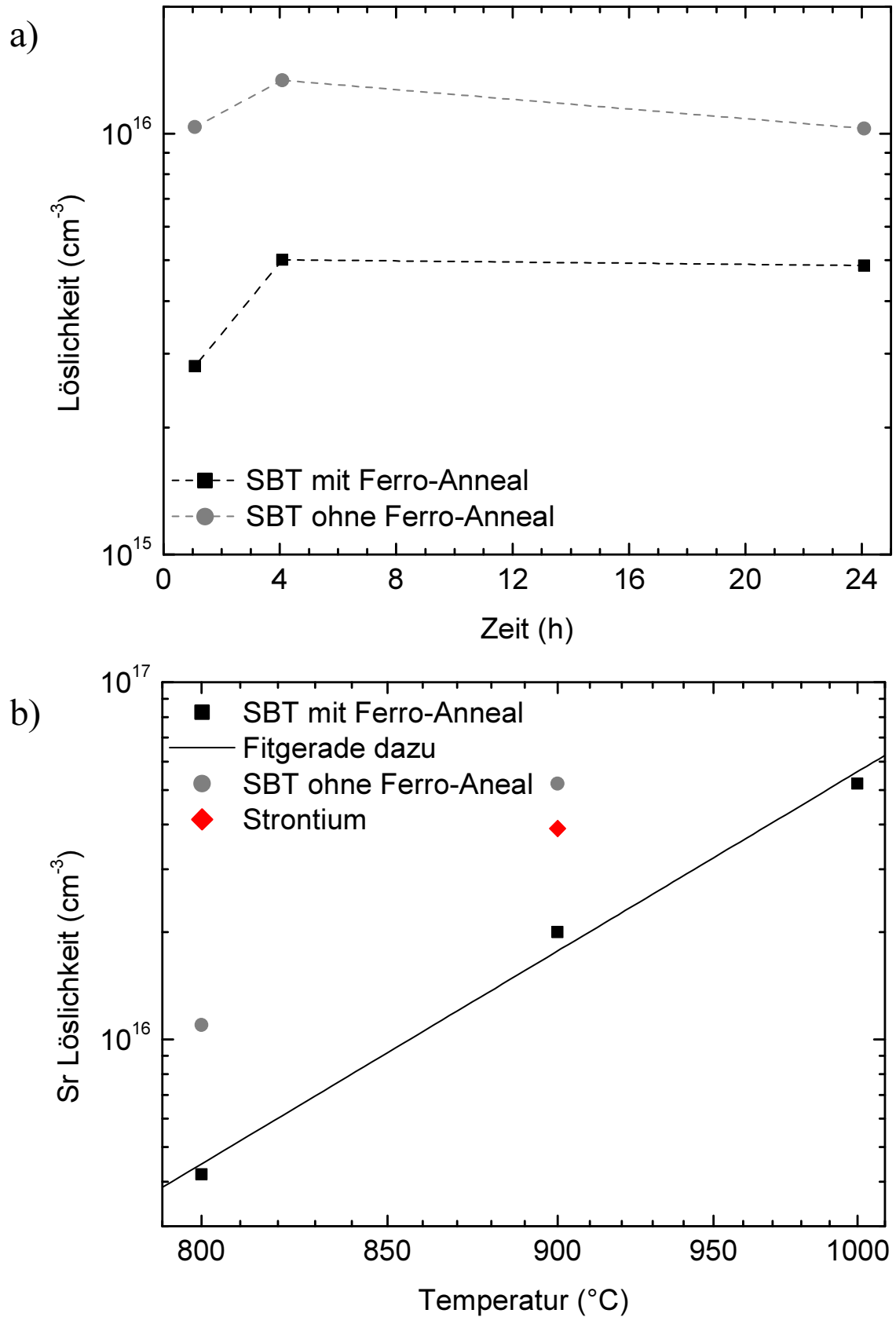
Die bisher berechneten Diffusionskoeffizienten beziehen sich alle auf die langsame Form des Strontiums. Das schnelle Strontium soll sich gleichmäßig verteilen bzw. an den Grenzflächen anreichern. Der Diffusionskoeffizient des schnell diffundierenden Strontiums lässt sich also abschätzen, wenn man davon ausgeht, dass spätestens nach 15 Minuten die gegenüberliegende Grenzfläche erreicht sein soll. Aus der Abschätzung [70]

$$D = \frac{x^2}{2 \cdot t} \quad (27)$$

erhält man also mit $t=900$ s und $x=500$ nm das Ergebnis, dass

$$D_{\text{schnell}} \geq 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$$

sein muss, also mindestens drei Größenordnungen schneller als langsames Strontium bei 800°C und immer noch mindestens eine Größenordnung schneller bei 1000°C. Der Diffusionskoeffizient von Sr²⁺ in Kalium-Strontium-Silikatglas wurde in Abschnitt 2.3 mit 10⁻¹⁰ cm²/s angegeben.

**Abbildung 26**

Fitparameter C_0 (Löslichkeit) a) über die Zeit, b) über die Temperatur in inverser Auftragung (Arrhenius-Plot). In b) ist auch die Fitgerade für SBT mit Ferro-Anneal eingezeichnet.

7.5. Löslichkeit

In allen Fits des vorangegangenen Abschnitts kam der Parameter C_0 vor, die maximale Konzentration an der Grenzfläche zwischen Quelle und Oxid. Wenn es keine Barriere gibt, die den Übergang des Strontiums von der Quelle ins Oxid erschwert, dann entspricht diese Konzentration gerade der Löslichkeit von Strontium im Siliziumdioxid.

In Abbildung 26 a) ist C_0 bei 800°C über die Zeit aufgetragen. Er ändert sich kaum, die Löslichkeit ist also unabhängig von der Veränderung des Oxids oder des SBT beim Tempern. Das ist nicht überraschend, da die Umwandlung des SBT nach einer Stunde abgeschlossen ist. Allerdings liegt die Löslichkeit für SBT ohne Ferro-Anneal etwa dreimal so hoch wie mit Ferro-Anneal, es muss also doch noch Unterschiede in der Aktivität des Strontium in den beiden Quellen geben.

Anders verhält sich die Löslichkeit bei den Strontium-Proben, hier nimmt die Löslichkeit zwischen einer und 24 Stunden um zwei Größenordnungen zu. Die Strontium-Quellschicht muss sich also während des Temprens grundlegend verändern, um diese Erhöhung zu erklären. Leider liegen keine Daten darüber vor, in welcher Form Strontium vor bzw. nach dem Tempern in der Schicht vorliegt.

In Abbildung 26 b) ist C_0 über die Temperatur in inverser Auftragung gezeichnet, die Werte bei 800°C sind dabei Mittelwerte aus den in Teil a) gezeigten Werten (für die Strontium-Probe wurde keine Mittelwert gebildet). Auch bei 900°C liegt die Löslichkeit für SBT ohne Ferro-Anneal etwa dreimal so hoch wie mit Ferro-Anneal. Der Wert für die Strontium-Probe liegt dazwischen. Für die Löslichkeit erwartet man eine Arrhenius-Abhängigkeit von der Temperatur:

$$S = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right) \quad (28)$$

Dabei ist S_0 ein Vorfaktor und E_A die Aktivierungsenergie.

Nur für SBT mit Ferro-Anneal liegen drei Werte bei verschiedenen Temperaturen vor, deshalb wurden nur diese Daten nach Gleichung (28) gefittet. Die eingezeichnete Fitgerade ergibt die folgenden Werte:

$$S_0 = 4,3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ (} 1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ - } 2 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{)}$$

$$E_A = 1,49 \text{ eV} \pm 0,14 \text{ eV}$$

Die Werte in Klammern hinter S_0 geben den Fehlerbereich an.

Die Strontium-Konzentrationen in der bei 1000°C getemperten Strontium-Probe (Abbildung 24 a) liegen deutlich über diesem Wert, hier scheint also schon nach 15 Minuten die Aktivität in der Strontium-Schicht deutlich höher zu sein als in der SBT-Schicht und so eine höhere Löslichkeit zuzulassen.

7.6. Anreicherung an der Oberfläche

Bei allen getemperten Proben (mit einer Ausnahme) tritt an der Oberfläche eine Strontiumanreicherung auf. Die Konzentration ist bei den SBT-Proben, die kurz nacheinander im RTP getempert wurden, sehr hoch, bei allen anderen Proben deutlich niedriger.

Eine mögliche Ursache dieser Anreicherung ist, dass schnelles Strontium zur Oberfläche diffundiert und dort entweder wieder in langsames Strontium umgewandelt wird

oder Ausscheidungen bildet, auf jeden Fall seine schnelle Beweglichkeit verliert. Um festzustellen, ob das schnelle Strontium allein für die Anreicherung verantwortlich sein kann, wurde abgeschätzt, wie viel schnelles Strontium maximal gebildet wurde und diese Menge mit der Menge oberflächennahen Strontiums verglichen.

Die Menge des an einem Ort gebildeten schnellen Strontiums kann nach Gleichung (19) berechnet werden. Die Gesamtmenge ist dann das Integral über die Oxiddicke:

$$C_{\text{gebildet}} = R \cdot \int_0^{x_0} \int_0^t C_s(x, \tau) d\tau dx \quad (29)$$

Dabei ist t die Temperzeit, x_0 die Tiefe der Grenzschicht, also die Oxiddicke, für C_s wird die entsprechende Fitfunktion genommen. Dann wird numerisch integriert und mit R multipliziert.

Die exponentiellen Fits nach Gleichung (17) sind zeitunabhängig. Aus der Integration über die Zeit in Gleichung (29) wird also eine einfache Multiplikation:

$$C_{\text{gebildet}} \leq R \cdot t \cdot \int_0^{x_0} C_s(x) dx \quad (30)$$

Das Gleichheitszeichen aus Gleichung (29) wurde hier durch das \leq -Zeichen ersetzt, weil sich auch in diesen Proben das Diffusionsprofil aus einem schmaleren Profil entwickelt hat, die Gleichung aber vom fertigen, zeitunabhängigen Profil ausgeht. Außerdem ist R hier nicht bekannt. Da dies eine obere Abschätzung des maximal gebildeten Materials ist, wurde für R der größte bei 800°C vorkommende Wert, $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, benutzt.

Die Menge des oberflächennahen Strontiums wurde abgeschätzt, indem das gemessene Konzentrationsprofil von der Oberfläche bis zum ersten Minimum numerisch integriert wurde:

$$C_{\text{Oberfläche}} = \int_0^{\text{Minimum}} C_{\text{gemessen}}(x) dx \quad (31)$$

Anschließend wurden C_{gebildet} und $C_{\text{Oberfläche}}$ verglichen. Wenn die Anreicherung an der Oberfläche von der Diffusion des schnellen Strontiums herrührt, dann darf $C_{\text{Oberfläche}}$ nicht größer als C_{gebildet} sein. Es zeigt sich aber, dass insbesondere bei den RTP-getemperten SBT-Proben sowie bei den eine Stunde im Ofen getemperten Proben $C_{\text{Oberfläche}}$ teilweise um Größenordnungen über C_{gebildet} liegt. In anderen Proben dagegen, z. B. in allen Strontium-Proben ist $C_{\text{Oberfläche}}$ tatsächlich kleiner als C_{gebildet} . Dieses uneinheitliche Bild besagt, dass die Anreicherung an der Oberfläche möglicherweise zum Teil durch schnelle Diffusion entstanden ist, diese aber nicht allein dafür verantwortlich sein kann.

Ein weiterer Grund, der gegen die Diffusion als Ursache der Oberflächenanreicherung spricht, ist die Tatsache, dass die Anreicherungen im Wesentlichen temperaturunabhängig sind. Dies deutet eher auf Kontamination hin.

Bei den RTP-getemperten SBT-Proben tritt die stärkste Oberflächenanreicherung auf, bei den ungetemperten Referenzproben dagegen gar keine (Abbildung 22). Da die Proben bis auf die Temperung gemeinsam prozessiert wurden, muss die Kontamination im RTP aufgetreten sein. Dort wurden in früheren Versuchen schon Proben, die Strontium enthielten, getempert. Dabei kann sich Strontium auf den Wänden des RTP niedergeschlagen haben. Obwohl die Konzentration nahe der Oberfläche im SIMS sehr hoch erscheint, liegt sie in der Größenordnung der Nachweisgrenze der TRFA, könnte also bei den routinemäßig

durchgeführten Kontaminationstests übersehen worden sein. Zwischen dem Tempern der SBT-Proben und der Strontium-Proben wurde der RTP gründlich gereinigt, das erklärt die niedrigere Oberflächenkonzentration bei den RTP-getemperten Strontium-Proben (Abbildung 24 a). Hier ist die Oberflächenkonzentration nur wenig höher als bei der ungetemperten Probe.

Die Proben für die Ofentemperatur und die Strontium-Proben wurden erst später, getrennt von den SBT-Proben für die RTP-Temperatur, hergestellt. All diese Proben, auch die ungetemperten zeigen ein ähnliches Kontaminationsniveau (Abbildung 23 und Abbildung 24 b). Das deutet darauf hin, dass die Kontamination nicht beim Tempern, sondern schon früher im Herstellungsprozess aufgetreten ist. Die genaue Quelle lässt sich im Nachhinein nicht mehr feststellen.

7.7. Zusammenfassung

Bei der Strontium-Diffusion in Siliziumdioxid findet zusätzlich zur Diffusion eine Reaktion zwischen der diffundierenden Strontium-Spezies und Leerstellen im Oxid statt, die das Strontium in eine schneller diffundierende Spezies umwandelt, die dann schnell wegdiffundiert und sich wahrscheinlich an den Grenzflächen anreichert.

Der Diffusionskoeffizient der langsamen Spezies liegt bei 800°C zwischen $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$, bei 1000°C bei $9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. Der Diffusionskoeffizient der schnellen Spezies wird abgeschätzt auf $\geq 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Reaktionsrate ist bei der Diffusion aus SBT niedriger als bei der Diffusion aus Strontium, weil das Strontium im ersten Fall mit Wismut um Leerstellen konkurrieren muss. Da das Strontium so nicht in die schnelle Form umgewandelt werden kann, wird die Strontium-Diffusion durch Wismut verlangsamt. Bei 900°C ist die Reaktionsrate bereits so hoch, dass die Profile ein zeitunabhängige Exponentialform zeigen. Bei 1000°C tritt in den wismutfreien Proben eine Mischform aus normaler Diffusion und einem hybriden Mechanismus auf, bei dem das Strontium in der schnellen Form diffundiert aber hauptsächlich in der langsamen gelöst ist. In der Probe mit einer hohen Wismut-Konzentration ist keine Reaktion mit dem Oxid mehr zu beobachten, da alle Leerstellen vom Wismut verbraucht werden.

Die Löslichkeit hängt stark von der Quelle ab. Für SBT mit Ferro-Anneal beträgt sie bei 800°C etwa $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit einer Aktivierungsenergie von 1,5 eV. Für SBT ohne Ferro-Anneal liegt sie etwa dreimal so hoch und für Strontium ja nach Temperzeit zwischen $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Die in vielen Proben erkennbare Anreicherung von Strontium nahe der Oberfläche wird hauptsächlich durch Kontamination verursacht. Eine mögliche Anreicherung der schnellen Strontium-Spezies in Oberflächennähe wird dadurch überdeckt.

8. Wismut

8.1. SIMS-Ergebnisse

8.1.1. RTP-GETEMPERTE SBT-PROBEN

Abbildung 27 zeigt die Wismut-Konzentrationsprofile nach Temperung der SBT-Proben im RTP, Abbildung 27 a) mit und Abbildung 27 b) ohne vorangegangenen Ferro-Anneal. Im Gegensatz zu allen anderen Proben wurde bei diesen mit Cs^+ -Primärionen gesputtert und SiBi^- -Sekundärionen detektiert. Links scheinen einige Profile nicht bis zur Oberfläche zu reichen, das liegt daran, dass die Profile so verschoben wurden, dass die Hälfte der maximalen Konzentration bei allen in der gleichen Tiefe liegt, um die Profile besser miteinander vergleichen zu können (vgl. Abschnitt 4.3.1).

An der Grenzfläche werden die Profile mit Ferro-Anneal mit zunehmender Temperatur breiter, das 1000°C -Profil reicht sogar bis zur Oberfläche. Außerdem tritt nur in diesem Profil eine Schulter bei einer Konzentration von $8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf. Alle Profile erscheinen in der logarithmischen Darstellung linear, fallen also exponentiell ab und sind mit Exponentialfunktionen nach Gleichung (25) gefittet worden, die ebenfalls in der Abbildung gezeigt sind.

Ohne Ferro-Anneal fallen alle Profile sehr steil ab, nur bei 800°C ist eine messbare Menge Wismut ins Oxid gelangt. Auch dieses Profil wurde mit einer Exponentialfunktion gefittet.

Ähnlich wie beim Strontium gibt es auch hier an der Oberfläche aller Proben eine temperaturunabhängige Anreicherung von Wismut, die nur zum Teil durch SIMS-Effekte erklärt werden kann. Die Breite beträgt rund 50 nm und die maximale Konzentration (ohne SIMS-Artefakt) $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

8.1.2. OFENGETEMPERTE SBT-PROBEN

Die Wismut-Profile der im Ofen getemperten SBT-Proben sind in Abbildung 28 dargestellt. Bei diesen Proben und den Wismut-Proben wurden wie bei den anderen Elementen O_2^+ -Primär- und Bi^+ -Sekundärionen verwendet, dadurch ist die Nachweisgrenze und Tiefenauflösung deutlich besser als für die RTP-Proben.

Die Grenzfläche zwischen Oxid und SBT erscheint in den Profilen mit Ferro-Anneal etwas abgerundeter, ohne dagegen sehr scharf. Die Maxima an der Grenzfläche entstehen, weil sich beim Übergang vom Oxid zum SBT die Sputterrate und Ionenausbeute ändert und sich erst ein neues Gleichgewicht im SBT einstellen muss.

Ansonsten sind die Profile mit und ohne Ferro-Anneal sehr ähnlich, für alle Zeiten erfolgt ein exponentieller Abfall, der wie in der Abbildung gezeigt gefittet wurde. Die Profile für vier und 24 Stunden mit Ferro-Anneal sowie 24 Stunden ohne Ferro-Anneal reichen bis zur Oberfläche. Allgemein sind die Profile mit Ferro-Anneal etwas breiter als ohne.

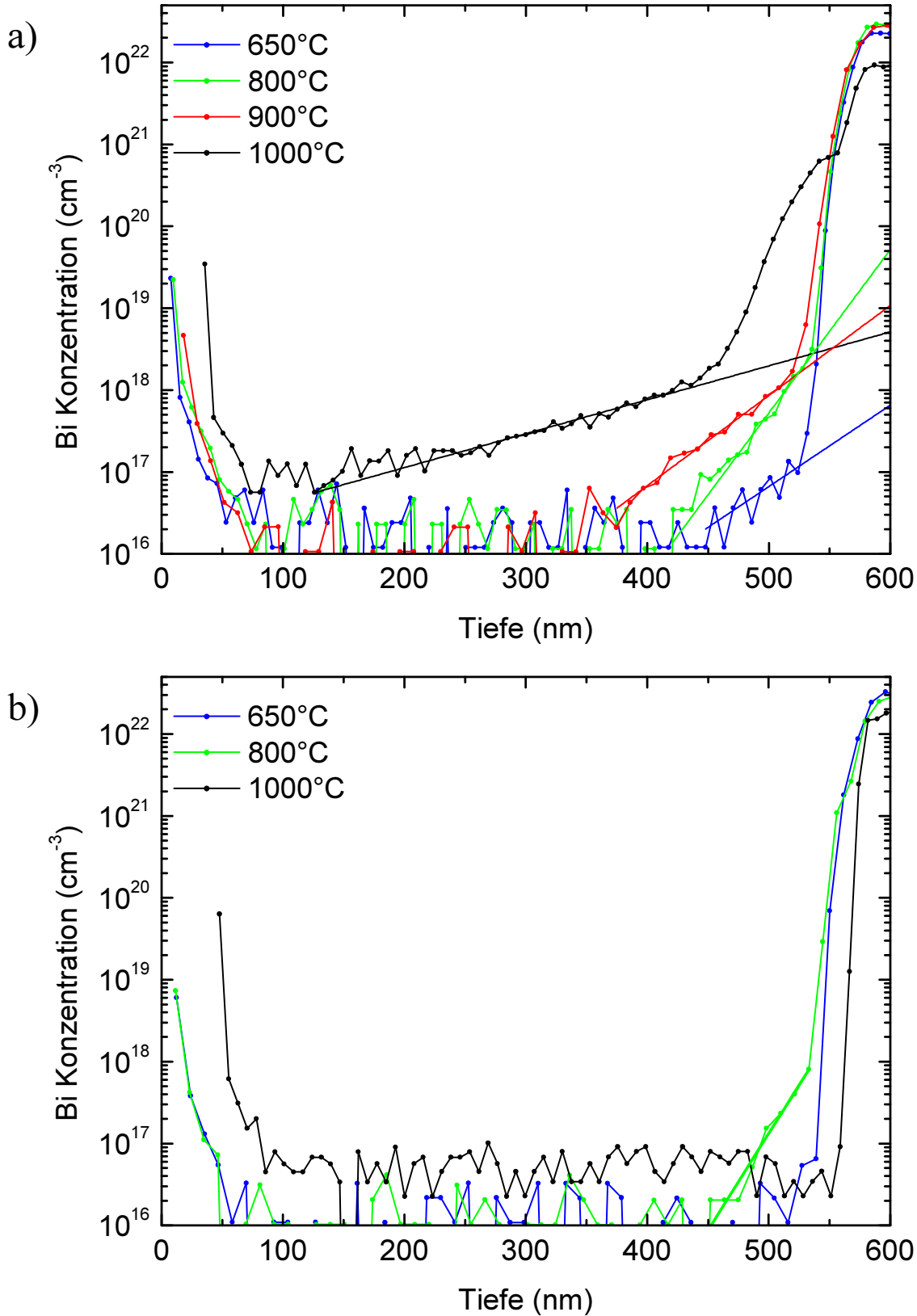
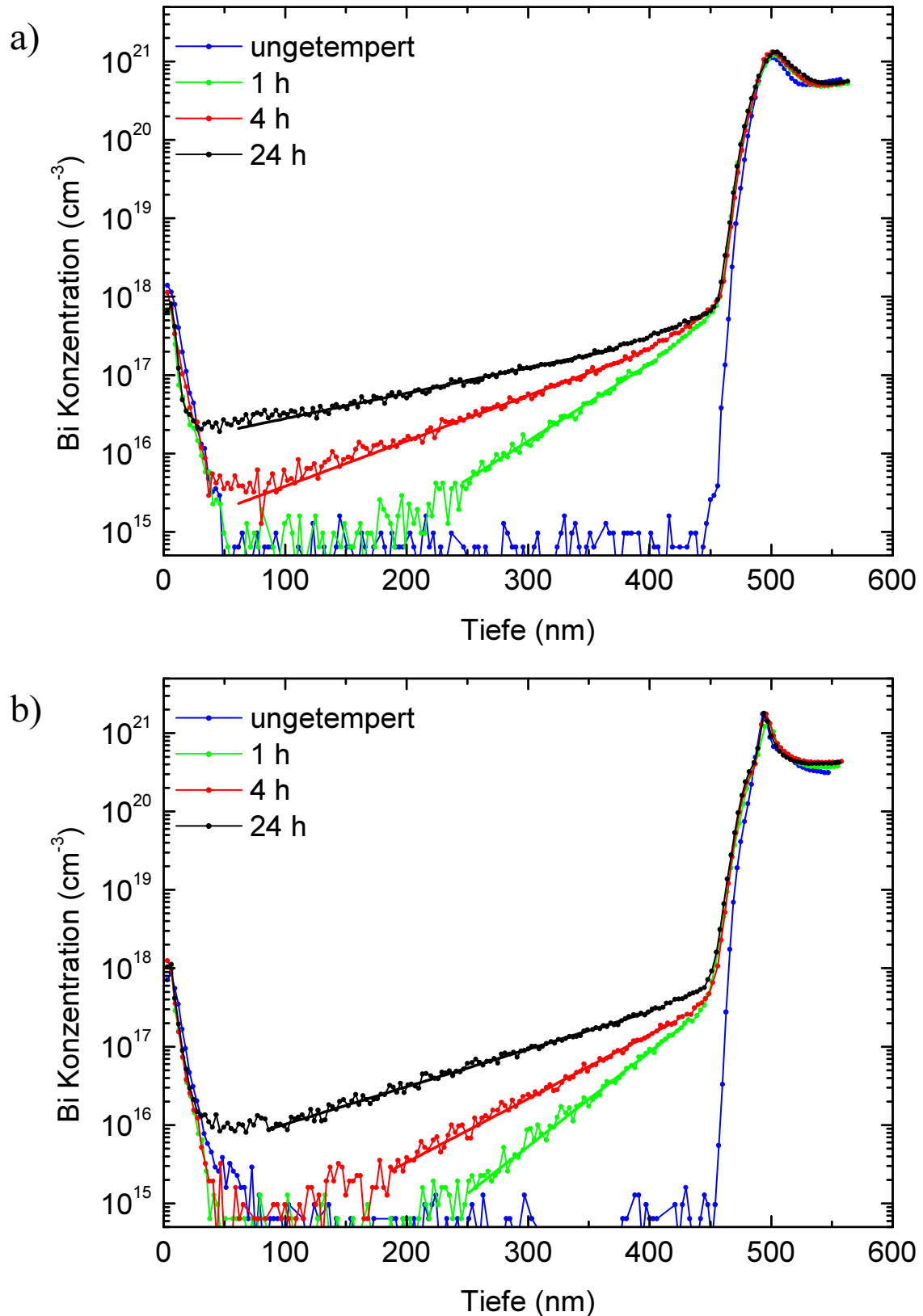


Abbildung 27

Wismut-Konzentrationsprofile im Siliziumdioxid nach Diffusion aus SBT a) mit Ferro-Anneal, b) ohne Ferro-Anneal im RTP für 15 min bei den angegebenen Temperaturen. Außerdem eingezeichnet sind exponentielle Fits nach Gleichung (25) in a) für alle Profile, in b) nur für das 800°C-Profil.

**Abbildung 28**

Wismut-Konzentrationsprofile im Siliziumdioxid nach Diffusion aus SBT a) mit Ferro-Anneal, b) ohne Ferro-Anneal im Ofen bei 800°C für die angegebenen Zeiten. Außerdem eingezeichnet sind exponentielle Fits nach Gleichung (25) für alle Profile bis auf die ungetemperten Referenzkurven.

Auch hier ist in allen Proben an der Oberfläche eine Wismut-Anreicherung mit einer Breite von 50 nm und eine maximalen Konzentration von $1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ sichtbar.

8.1.3. WISMUT-PROBEN

Konzentrationsprofile für Diffusion aus Wismut-Schichten sind in Abbildung 29 a) für Tempern im RTP und in Abbildung 29 b) für Tempern im Ofen dargestellt.

Die Grenzfläche erscheint für die RTP-Temperungen bei 650°C genau so steil wie ohne Tempern, bei 800°C etwas flacher. Bei 900 und 1000°C ist das Profil hier deutlich abgerundeter und die maximale Konzentration nimmt gegenüber den anderen Kurven ab. Die beiden Profile ähneln hier der Schulter im SBT-Profil mit Ferro-Anneal nach Temperung bei 1000°C. Bei Ofentemperung ist ebenfalls ein Verbreiterung des Grenzflächenbereichs zu beobachten, die mit der Zeit zunimmt. Gleichzeitig nimmt die maximale Wismut-Konzentration in der Schicht ab.

Die RTP-Profile sind alle exponentiell fitbar, allerdings ist der Abfall der 1000°C-Kurve nahe der Oberfläche deutlich steiler als die Fitkurve. Die Ofenprofile wurden ebenfalls mit Exponentialfunktionen gefittet, auch hier ist der Abfall nach 24 Stunden überexponentiell.

Die maximale Konzentration an der Grenzfläche nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Da ein Teil der Profile aber durch den breiten Grenzflächenbereich überdeckt wird, ist die maximale Konzentration an der Grenzfläche höher als am Knick im SIMS-Profil. Wenn man die Fitkurven, wie in der Abbildung gezeigt, extrapoliert, schneiden sie sich in einer Tiefe von 480 – 520 nm, also nahe der Grenzfläche, bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{18}$ bis $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Das ist der Bereich, in dem sich auch die Fitkurven für die ofengetemperten SBT-Proben schneiden, nur die Konzentration ist bei den Wismut-Proben höher.

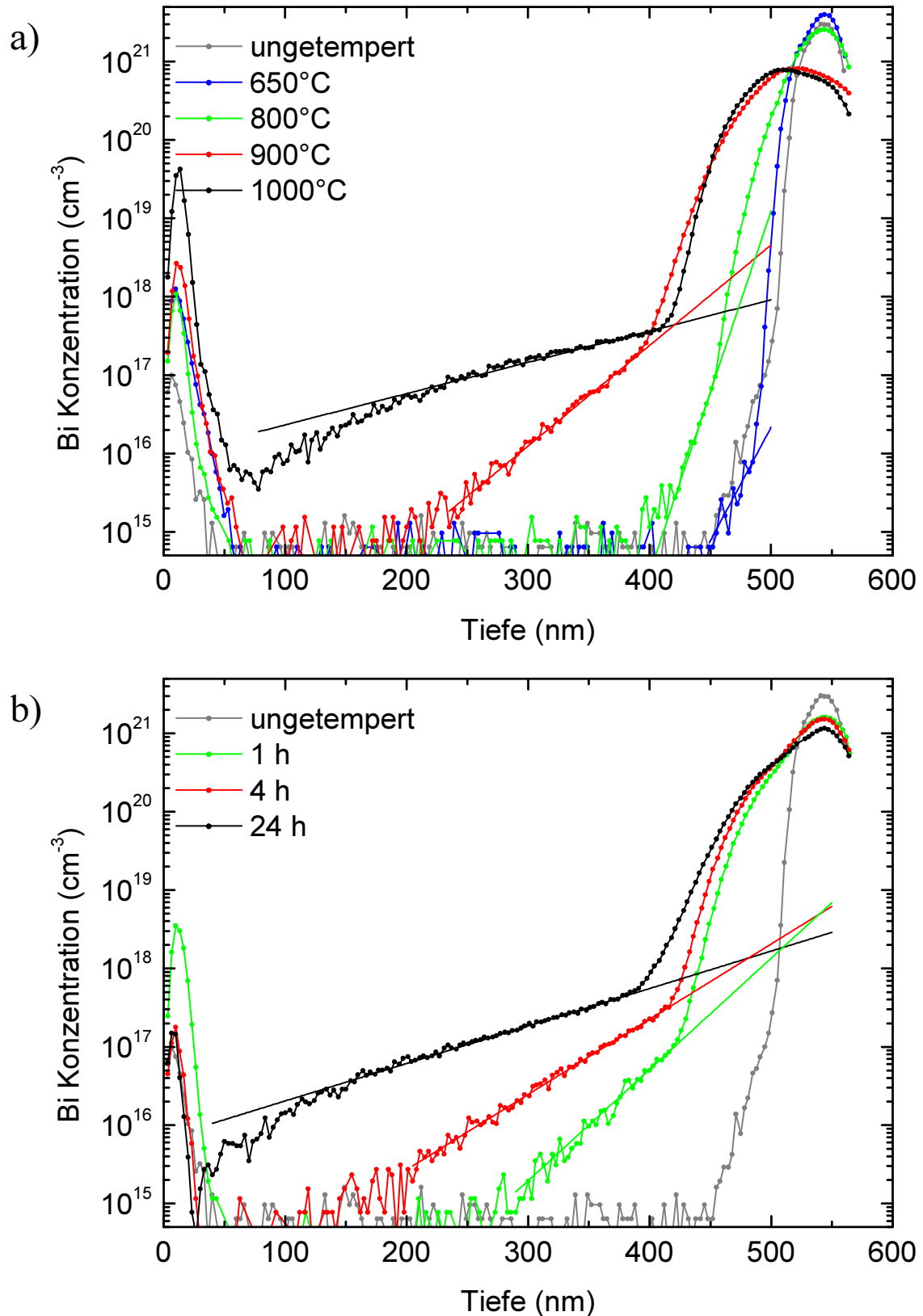
Insgesamt ähneln diese Profile den ofengetemperten SBT-Profilen. Bis auf die Form der Grenzfläche ähneln auch die RTP-Profile den entsprechenden Profilen für SBT mit Ferro-Anneal.

Auch hier treten, wie bei den SBT-Proben, Wismutanreicherungen nahe der Oberfläche auf. Bei den RTP-Proben steigt die maximale Konzentration mit der Temperatur, das entspricht der Reihenfolge, in der die Proben getempert wurden.

8.2. Diskussion

8.2.1. GRENZFLÄCHE

Der Grund für die unterschiedliche Form der Grenzfläche in den ofengetemperten SBT-Proben mit und ohne Ferro-Anneal liegt wieder in der Rauigkeit der Grenzfläche (siehe Abschnitt 6.2). Die Schulter im 1000°C-SBT-Profil mit Ferro-Anneal wird durch die Wismut-Kugeln, die im TEM-Bild (Abbildung 19 e) zu sehen sind, hervorgerufen. Ein ähnlicher Effekt ist für die Verbreiterung der Grenzfläche in den Wismut-Proben bei 900 und 1000°C verantwortlich. Da die Größe der Kugeln die Dicke der Wismut-Schicht übersteigt, ist es nicht verwunderlich, dass die Wismut-Konzentration in der Schicht abnimmt, weil ein großer Teil in den Kugeln konzentriert ist. Gleiches gilt für die abnehmende Konzentration bei der Verbreiterung der Grenzfläche bei den ofengetemperten Wismut-Proben. Trotzdem kann die Schicht bzw. die Kugeln für Diffusionszwecke immer noch als unendliche Quelle angesehen werden, da die Wismut-Konzentration dort drei Größenordnungen höher ist, als in dem Teil des Profils, der durch Diffusion verursacht wird.

**Abbildung 29**

Wismut-Konzentrationsprofile im Siliziumdioxid nach Diffusion aus der Wismut-Schicht a) im RTP für 15 min bei den angegebenen Temperaturen, b) im Ofen bei 800°C für die angegebenen Zeiten. Außerdem eingezeichnet sind exponentielle Fits nach Gleichung (25) für alle Profile bis auf die ungetemperte Referenzkurve, die in a) und b) die gleiche ist.

8.2.2. EINFLUSS DER QUELLE

Wismut diffundiert in allen Proben relativ stark, mit Ausnahme der bei 650 und 1000°C im RTP getemperten SBT-Proben ohne Ferro-Anneal (Abbildung 27 b). In allen anderen SBT-Proben liegt laut XRD-Ergebnissen in Abschnitt 6.1 zumindest ein Teil des SBT in der Perowskitphase vor, nur in diesen beiden Proben nicht. Die Diffusionsquelle ist allerdings nicht das Perowskit selber. In der Precursorlösung liegt Wismut im Überschuss vor (Abschnitt 4.1.3). Bei der Umwandlung in die Perowskitphase bildet dieses überschüssige Wismut mobile Cluster, aus denen das Wismut leicht ins Oxid gelangen kann [11,36,140,145]. In den Precursoren bzw. den Phasen, die nach Tempern bei 1000°C vorliegen, ist das Wismut dagegen fest gebunden und kann deshalb nur schwer ins Oxid gelangen, so dass keine Diffusion zu beobachten ist. Die Cluster sind wahrscheinlich identisch mit den in den TEM-Aufnahmen zu sehenden Kugeln.

Da die Profile für die Wismut-Proben (Abbildung 29) und für SBT mit Ferro-Anneal (Abbildung 27 a) ähnlich sind, ist davon auszugehen, dass das Wismut dort in ähnlicher Form vorliegt. Die SIMS-Profile legen auch in den Wismut-Proben die Bildung von Kugeln nahe.

8.3. Diffusion

Aus der Exponentialform der Profile wird geschlossen, dass es bei der Wismut-Diffusion wie bei einigen Strontium-Proben zu einer Reaktion mit der umgebenden Matrix kommt. Das dabei gebildete Produkt muss sich schnell verteilen, weil es mit SIMS nicht detektiert wurde. Es gibt zwar andere Diffusionsmechanismen, die auf eine Exponentialform führen, bei allen müsste sich aber die Konzentration an der Grenzfläche mit der Zeit verändern. Aus den Profilen der ofengetemperten Proben ist deutlich zu erkennen, dass das nicht der Fall ist.

Die Parameter x_1 und C_0 , die man aus den Fits nach Gleichung (25) erhält, sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

8.3.1. ZEITABHÄNGIGKEIT

In Abbildung 30 a) sind die Werte für x_1 aus Tabelle 7 für alle bei 800°C getemperten Proben eingezeichnet. Für alle drei Probentypen steigt x_1 proportional zur dritten Wurzel aus der Zeit:

$$x_1 \propto \sqrt[3]{t} \quad (32)$$

Vergleicht man Gleichungen (32) und (26), erkennt man, dass entweder der Diffusionskoeffizient mit der Zeit zu- oder die Reaktionsrate mit der Zeit abnehmen muss, damit x_1 zunimmt. Ersteres ist schwer zu erklären, da nach der Argumentation in Abschnitt 3.3 der Diffusionskoeffizient in Siliziumdioxid beim Tempern abnimmt. Die Abnahme der Reaktionsrate lässt sich dagegen zwanglos qualitativ erklären, wenn man analog zum Strontium annimmt, dass an der Reaktion Leerstellen beteiligt sind:



Wie in Abschnitt 2.3 bereits erwähnt, bildet Wismut im Silizium Komplexe aus einem Wismut-Atom und einer Leerstelle, die schneller diffundieren als das substitutionell gelöste Wismut [51]. Hier scheint ein ähnlicher Mechanismus vorzuliegen. Da die Leerstellenkonzentration C_V mit der Zeit abnimmt, sinkt auch die Reaktionsrate $R=C_V \cdot R_v$, damit steigt x_1 .

Quelle	Temperatur	Zeit	x_1 (cm)	C_0 (cm ⁻³)
SBT mit Ferro-Anneal	650°C	15 min	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{17}$
SBT mit Ferro-Anneal	800°C	15 min	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{18}$
SBT mit Ferro-Anneal	900°C	15 min	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{18}$
SBT mit Ferro-Anneal	1000°C	15 min	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{17}$
SBT mit Ferro-Anneal	800°C	1 h	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{17}$
SBT mit Ferro-Anneal	800°C	4 h	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{17}$
SBT mit Ferro-Anneal	800°C	24 h	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{17}$
SBT ohne Ferro-Anneal	800°C	15 min	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{17}$
SBT ohne Ferro-Anneal	800°C	1 h	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{17}$
SBT ohne Ferro-Anneal	800°C	4 h	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{17}$
SBT ohne Ferro-Anneal	800°C	24 h	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{17}$
Wismut	650°C	15 min	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{15}$
Wismut	800°C	15 min	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{16}$
Wismut	900°C	15 min	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{17}$
Wismut	1000°C	15 min	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{17}$
Wismut	800°C	1 h	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{16}$
Wismut	800°C	4 h	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{17}$
Wismut	800°C	24 h	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{17}$

Tabelle 7

Fitparameter x_1 und C_0 für exponentielle Fits der Wismut-Konzentrationsprofile nach Gleichung (25).

8.3.2. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT

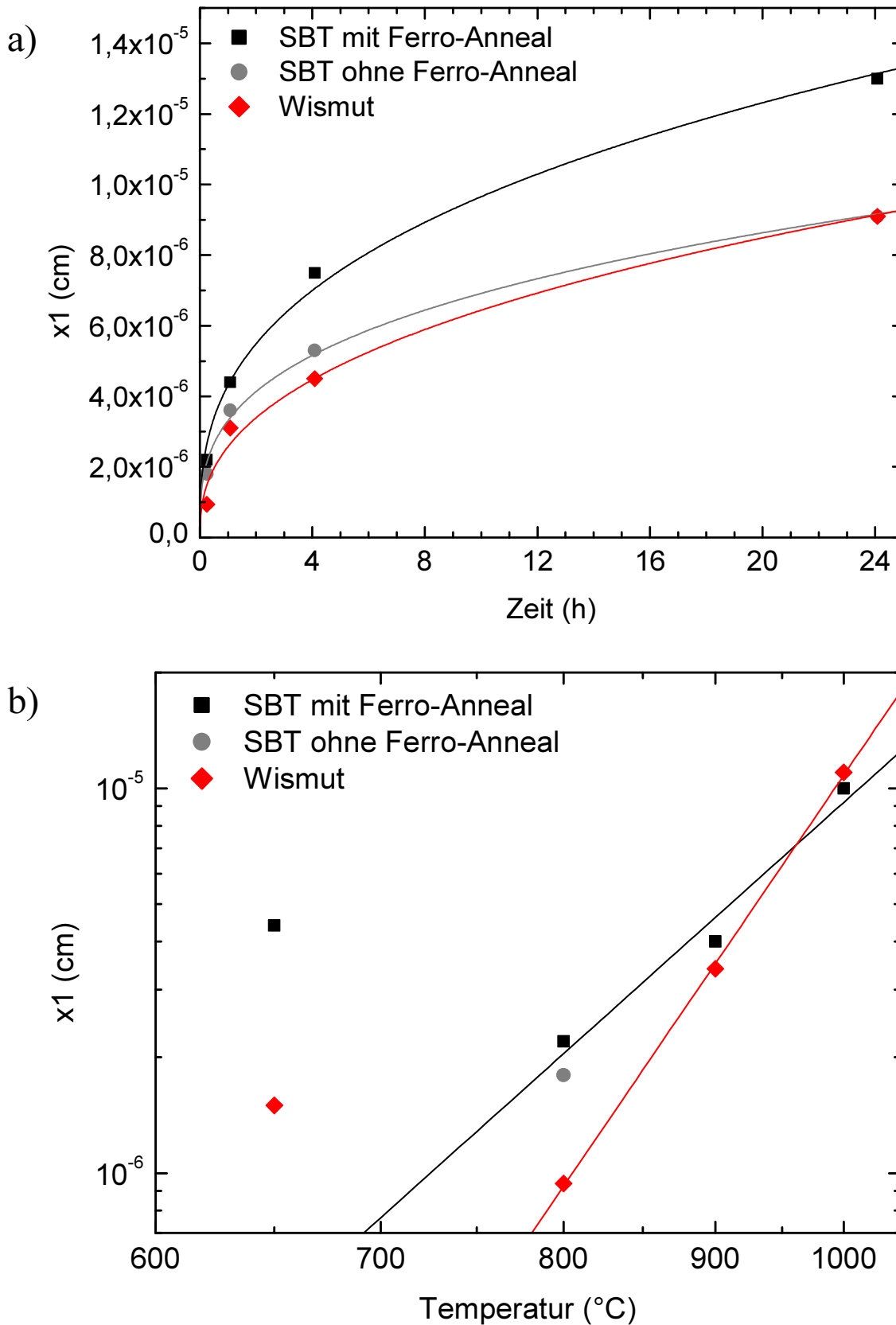
Für Reaktionsraten gilt im Allgemeinen wie für Diffusionskoeffizienten eine Arrhenius-Abhängigkeit von der Temperatur:

$$R = R_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_R}{k \cdot T}\right) \quad (34)$$

Zusammen mit Gleichungen (4) und (26) folgt:

$$x_1 = \sqrt{\frac{D}{R}} = \sqrt{\frac{D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k \cdot T}\right)}{R_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_R}{k \cdot T}\right)}} = \sqrt{\frac{D_0}{R_0}} \cdot \exp\left(-\frac{\left(\frac{E_D - E_R}{2}\right)}{k \cdot T}\right) \quad (35)$$

Demnach ist x_1 in Arrheniusform von der Temperatur abhängig. Die zugehörige „Aktivierungsenergie“ ist die Hälfte der Differenz aus der Aktivierungsenergie für die Diffusion E_D und für die Reaktion E_R . Der Vorfaktor ist die Wurzel aus dem Quotienten der beiden Vorfaktoren der Arrheniusgleichungen für Diffusionskoeffizient und Reaktionsrate, D_0 und R_0 .

**Abbildung 30**

Fitparameter x_1 a) über die Zeit, b) über die Temperatur in inverser Auftragung (Arrhenius-Plot). Außerdem sind eingezeichnet in a) die Fits nach Gleichung (32), in b) die Fitgeraden für SBT mit Ferro-Anneal und Wismut.

In Abbildung 30 b) ist die Temperaturabhängigkeit von x_1 für SBT mit Ferro-Anneal und für Wismut in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Wie man sieht, liegen jeweils die Werte für 800 bis 1000°C gut auf einer Geraden, nur die Werte für 650°C fallen heraus. Da für die Fits bei dieser Temperatur jeweils nur ein kurzes Profilstück mit wenigen Messpunkten zur Verfügung stand, sind sie naturgemäß mit einem großen Fehler behaftet. Das sieht man auch daran, dass sich die Fits für 800 bis 1000°C in Abbildung 27 a) fast in einem Punkt treffen, während der Fit für 650°C weit daran vorbei geht. Deshalb wurden die Punkte für 650°C bei der Ermittlung der Fitgeraden in Abbildung 30 b) nicht berücksichtigt. Bezeichnet man in Anlehnung an die anderen Arrheniusfunktionen den Vorfaktor mit x_{10} und die „Aktivierungsenergie“ mit E_A , so erhält man für SBT mit Ferro-Anneal:

$$x_{10} = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm } (6 \cdot 10^{-3} \text{ cm} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ cm})$$

$$E_A = 0,88 \text{ eV} \pm 0,18 \text{ eV}$$

Und für Wismut-Proben erhält man:

$$x_{10} = 5,7 \text{ cm} \pm 2,2 \text{ cm}$$

$$E_A = 1,45 \text{ eV} \pm 0,04 \text{ eV}$$

Die Werte in Klammern hinter x_{10} geben den Fehlerbereich an.

Die Tatsache, dass E_A positiv ist, bedeutet, dass die Aktivierungsenergie für die Diffusion größer ist als für die Reaktion. Bei steigender Temperatur steigt der Diffusionskoeffizient also schneller als die Reaktionsrate. Daraus folgt, dass bei hohen Temperaturen die Reaktionsrate weniger wichtig wird im Vergleich mit dem Diffusionskoeffizienten. Besonders groß sollte dieser Effekt bei den Wismut-Proben sein, weil dort der Unterschied zwischen den beiden Energien den obigen Ergebnissen zufolge besonders groß ist. Und tatsächlich erkennt man, wenn man das Profil der bei 1000°C getemperten Wismut-Probe in Abbildung 29 a) betrachtet, dass die Kurve leicht gekrümmt ist, wie man es von einer komplementären Fehlerfunktion erwartet.

8.3.3. ABSCHÄTZUNG DES DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

Man kann zwar aus den exponentiellen Fits keinen Diffusionskoeffizienten berechnen, da aber die Fits nach Gleichung (15) mit zunehmender Reaktionsrate und Diffusionskoeffizienten den exponentiellen Fits immer ähnlicher werden, kann man eine untere Grenze für den Diffusionskoeffizienten angeben, ab dem die Fits nach Gleichung (15) nicht mehr von den exponentiellen Fits unterscheidbar sind. Man erhält dann bei 800°C Werte, die in der Größenordnung von $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegen. Die im vorangegangenen Abschnitt angesprochene bei 1000°C getemperte Wismut-Probe wurde versuchsweise einmal mit einer Fehlerfunktion nach Gleichung (9) gefittet (in Abbildung 29 nicht gezeigt). Der Fit passt sich der Kurve besser an als die Exponentialfunktion und liefert einen Diffusionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Löslichkeit, die sich aus diesem Fit ergibt, liegt bei $3,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, also fast genau dem Wert aus dem exponentiellen Fit ($3,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ laut Tabelle 7).

8.3.4. SCHNELLES WISMUT

Der Diffusionskoeffizient des schnellen Wismut kann auf die gleiche Weise abgeschätzt werden, wie der des schnellen Strontiums in Abschnitt 7.4.4. Da die Bedingungen die gleichen sind, erhält man auch den gleichen Wert von $D_{\text{schnell}} \geq 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Das ist zwei Größenordnungen über der Abschätzung für 800°C und eine über dem Wert bei 1000°C.

8.4. Löslichkeit

8.4.1. ZEITABHÄNGIGKEIT

Die Löslichkeit wird wie beim Strontium aus der maximalen Konzentration an der Grenzfläche bestimmt, die in allen Fits auftaucht. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 7 angegeben.

Abbildung 31 a) zeigt die Zeitabhängigkeit der Löslichkeit. Alle Werte von SBT-Proben, die im Ofen getempert wurden, liegen nahe beieinander, nur die RTP-Werte (15 min) für SBT liegen deutlich höher. Wie auch in Abschnitt 8.3.2 hängen die für diese Werte verantwortlichen Fits von deutlich kürzeren Profilstücken ab als die anderen und sind entsprechend unsicherer. Wichtiger aber ist die Tatsache, dass für die RTP-Proben beim SIMS Cs^+ -Primärionen verwendet wurden, während die Ofenproben mit O_2^+ -Primärionen gemessen wurden. Obwohl die Zählraten jeweils für Siliziumdioxid kalibriert wurden, kann im Bereich der Grenzschicht, wo die Wismut-Konzentration zunimmt, die Ionenausbeute für verschiedene Primärionen unterschiedlich sein. Diese Annahme wird unterstützt durch die Tatsache, dass die angegebene Wismut-Konzentration in der SBT-Schicht für die RTP-Proben bis zu einer Größenordnung über den angegebenen Konzentrationen für die Ofenproben liegt. Wie in Abschnitt 4.3.1 gesagt, sind diese Konzentrationen nicht quantitativ. Lässt man die Werte nach 15 min außer acht, dann liegt die Wismut-Löslichkeit zwischen $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $3,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, wobei die Löslichkeit ohne Ferro-Anneal etwa 30% über der mit Ferro-Anneal liegt.

Dagegen zeigen die errechneten Löslichkeiten für die Wismut-Probe eine deutliche Veränderung über die Zeit. In der Fitgleichung (25) kommt x_0 vor, der Parameter, der die Lage der Grenzfläche beschreibt. Wegen der Wismut-Kugeln, die weit ins Oxid hinein reichen, ist die Lage der Grenzfläche aber bei diesen Proben nicht genau bestimmt. Bei den Fits wurde für x_0 wie bei den Strontium-Fits die rechte Grenze des gefitteten Bereichs benutzt, das ist am Knick, wo der Konzentrationsabfall an der Grenzfläche in das durch Diffusion erzeugte Profil übergeht. Durch die Verbreiterung der Grenzfläche wird der Fitbereich aber immer weiter von der ursprünglichen Grenzfläche weg verschoben. Der Wert des Fitparameters C_0 hängt nun stark von x_0 ab, deshalb sind die in Tabelle 7 und Abbildung 31 angegebenen Werte für die Löslichkeit bei den Wismut-Proben mit einem systematischen Fehler behaftet. Beim anderen Fitparameter x_1 tritt dieses Problem nicht auf, da er nur schwach von x_0 abhängt.

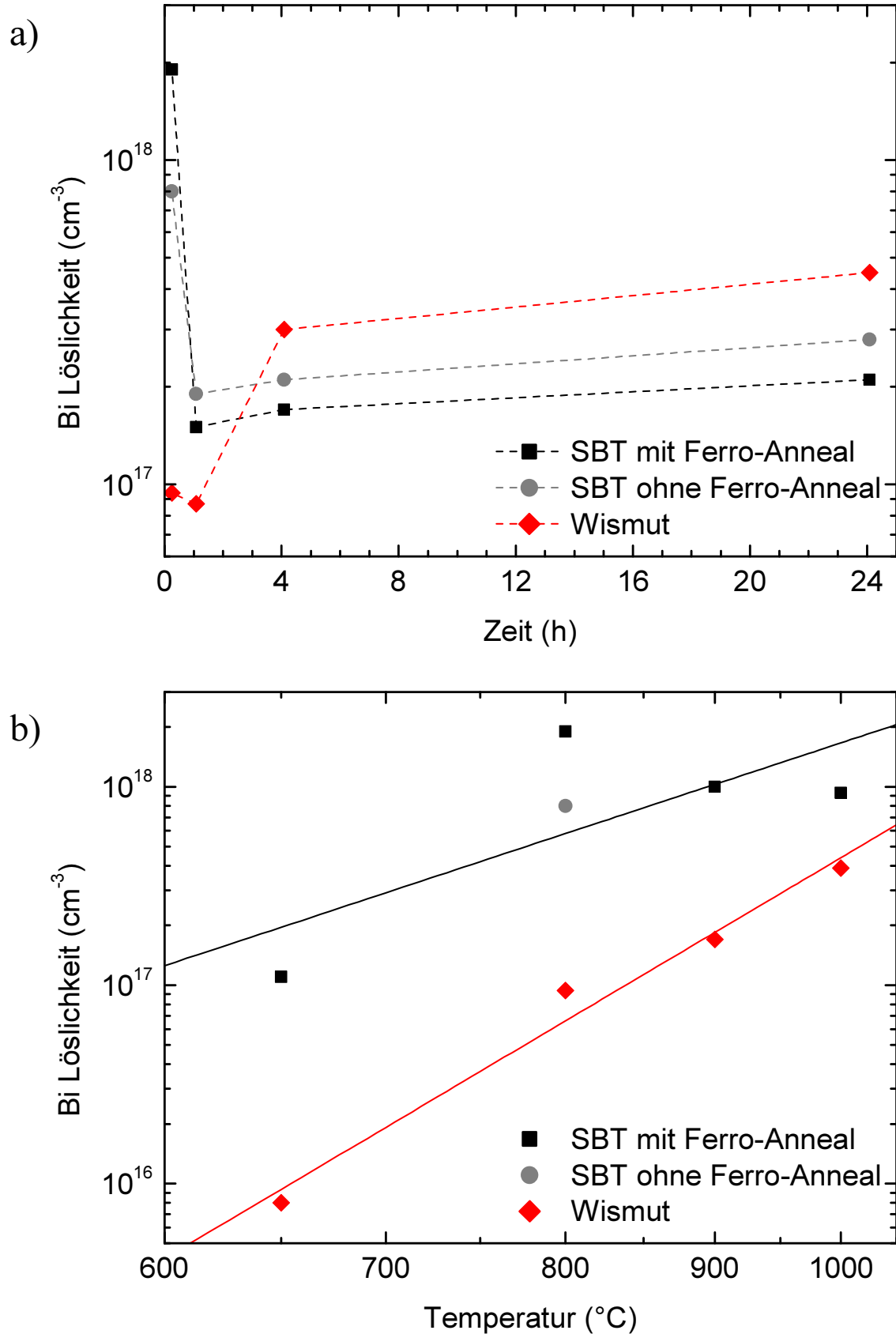
8.4.2. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ist in Abbildung 31 b) in Arrhenius-Auftragung dargestellt. Für SBT ohne Ferro-Anneal ist hier nur der Wert bei 800°C verfügbar weil bei anderen Temperaturen keine Diffusion stattfand. Die Werte für die Wismut-Proben liegen gut auf einer Geraden, die folgende Werte ergibt:

$$S_0 = 1,1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} (3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} - 4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3})$$

$$E_A = 1,11 \text{ eV} \pm 0,12 \text{ eV}$$

Dagegen zeigen die errechneten Löslichkeiten für SBT mit Ferro-Anneal ein weniger systematisches Verhalten. Trotzdem wurde auch hier eine Fitgerade eingezeichnet, die die folgenden Werte ergibt:

**Abbildung 31**

Löslichkeit von Wismut in Siliziumdioxid a) bei 800°C, aufgetragen über die Zeit, b) Löslichkeit über Temperatur in inverser Auftragung (Arrhenius-Plot). In b) sind auch die Fitgeraden für SBT mit Ferro-Anneal und Wismut eingetragen.

$$S_0 = 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} (7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} - 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3})$$

$$E_A = 0,62 \text{ eV} \pm 0,39 \text{ eV}$$

In beiden Fällen geben die Werte in Klammern hinter S_0 den jeweiligen Fehlerbereich an.

Wie schon bei der Zeitabhängigkeit liegen auch in Abbildung 31 b) die Werte für die mit Cs^+ -Primärionen gemessenen Proben (SBT mit Ferro-Anneal), deutlich über den mit O_2^+ -Primärionen gemessenen (Wismut).

8.5. Anreicherung an der Oberfläche

Die Anreicherung von Wismut nahe der Oberflächen ist auf Kontamination zurückzuführen. Saubere Scheiben, die nach jeder Temperung im RTP getempert wurden, wiesen anschließend an der Oberfläche so hohe Wismut-Konzentrationen auf, dass sie mit TRFA messbar waren. Durch die Proben wird der RTP kontaminiert und diese Kontamination schlägt sich auf den nachfolgenden Scheiben nieder. Dies ist zunächst überraschend, da alle getemperten Proben von einer Oxidschicht bedeckt waren, also kein Wismut direkt von der Oberfläche entweichen konnte. Da die Proben aber aus einer Scheibe gebrochen wurden, liegt an den Bruchkanten Wismut frei und kann entweichen, da es bei den benutzten Temperaturen leicht flüchtig ist (Abschnitt 2.3).

Bei den Wismut-Proben (Abbildung 29) zeigt auch die ungetemperte Referenzprobe eine (schwächere) Anreicherung an der Oberfläche, die an anderer Stelle bei der Probenherstellung entstanden sein muss. Das gleiche gilt für die ofengetemperten SBT-Proben (Abbildung 28). Hier ist die Oberflächenanreicherung für alle Temperaturen und Zeiten (auch ungetemperte Proben) gleich groß, stammt also ebenfalls nicht aus dem Ofen. Der Ofen ist wesentlich größer als der RTP und die Wände sind weiter von der Probe entfernt, deshalb ist der Kontaminationseffekt durch die Proben dort nicht so stark. Die scheinbare Breite der Verteilungen ist durch Durchmischungseffekte beim SIMS bestimmt (siehe Abschnitt 4.3.1).

Nach dem in Abschnitt 7.6 beschriebenen Verfahren wurde auch hier getestet, ob die Anreicherung an der Oberfläche durch das schnelle Wismut hervorgerufen sein kann, das sich dort möglicherweise anreichert. In fast allen Proben ist die Anreicherung an der Oberfläche aber deutlich größer als die Menge des gebildeten Wismuts. Es kann also höchstens einen Beitrag dazu liefern, aber nicht verantwortlich sein.

8.6. Zusammenfassung

Wismut diffundiert aus SBT nur, wenn dieses als Perowskit kristallisiert ist. Dann bilden sich aus dem Wismut-Überschuss in der Schicht mobile Cluster, aus denen das Wismut ins Siliziumdioxid gelangen kann. Aus amorphem SBT dagegen, in dem Wismut noch in Form des Precursors vorliegt, ist keine Diffusion zu beobachten.

Bei hohen Temperaturen zersetzt sich das SBT, es bildet sich flüssiges metallisches Wismut oder Wismutoxid. Dieses bildet kugelförmige Auswüchse, deren Größe die Dicke der SBT-Schicht übertreffen kann und die ebenfalls als Diffusionsquelle dienen. Bei den Wismut-Schichten tritt der gleiche Effekt auf.

Alle Diffusionsprofile können mit Exponentialfunktionen gefittet werden. Also findet zusätzlich zur Diffusion noch eine Reaktion statt, bei der das diffundierende Wismut in eine andere Form umgewandelt wird, die sich schnell verteilt und so unter der

Nachweisgrenze bleibt. Analog zum Strontium sind Leerstellen an dieser Reaktion beteiligt, deshalb nimmt die Reaktionsrate mit der Zeit ab. Das erkennt man daran, dass der Parameter $x_1=(D/R)^{1/2}$ proportional zur dritten Wurzel der Zeit zunimmt. Auch mit zunehmender Temperatur nimmt x_1 zu, daraus kann man schließen, dass die Aktivierungsenergie der Diffusion höher ist als die der Reaktion.

Obwohl der Diffusionskoeffizient nicht direkt bestimmt werden kann, ergeben Abschätzungen für langsames Wismut bei 800°C $D \geq 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ und ein Fit bei 1000°C $D = 1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Für schnelles Wismut gilt wie für schnelles Strontium $D \geq 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die Löslichkeit von Wismut in Siliziumdioxid bei 800°C beträgt zwischen $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $3,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ für SBT mit Ferro-Anneal. Die Löslichkeit aus SBT ohne Ferro-Anneal liegt immer etwa 30% darüber. Die Aktivierungsenergie beträgt 0,6 eV. Aus der Wismut-Quelle liegt die Löslichkeit bei $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ mit einer Aktivierungsenergie von 1,1 eV.

Die Anreicherung an der Oberfläche ist in erster Linie auf Kontamination von außen zurückzuführen. Beim Tempern abdampfendes Wismut schlägt sich auf den Wänden des Ofens nieder und gelangt von da aus auf die Probenoberfläche. Falls es eine Anreicherung des schnell diffundierenden Wismut an der Oberfläche geben sollte, dann wird sie von der Kontamination überdeckt.

9. Tantal

9.1. SIMS-Ergebnisse

9.1.1. RTP-GETEMPERTE SBT-PROBEN

In Abbildung 32 sind die Tantal-Tiefenprofile nach Tempern der SBT-Proben im RTP dargestellt, in Abbildung 32 a) mit und in Abbildung 32 b) ohne Ferro-Anneal.

Die Grenzfläche ist in allen Fällen sehr steil, deshalb wurde der Bereich um die Grenzfläche in Abbildung 33 noch einmal gestreckt dargestellt. Es fällt auf, dass die Form der Profile mit Ferro-Anneal in Abbildung 33 a) abgerundeter ist als die ohne in Abbildung 33 b).

Bei Proben, die bei Temperaturen bis 900°C getempert wurden, ist praktisch kein Unterschied zum Profil der ungetemperten Probe zu erkennen. Nur die 1000°C-Proben zeigen eine breitere Form. Das Profil mit Ferro-Anneal unterscheidet sich unterhalb von $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ vom ungetemperten, das entsprechende Profil ohne Ferro-Anneal zeigt nur unterhalb von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ einen Unterschied zum ungetemperten.

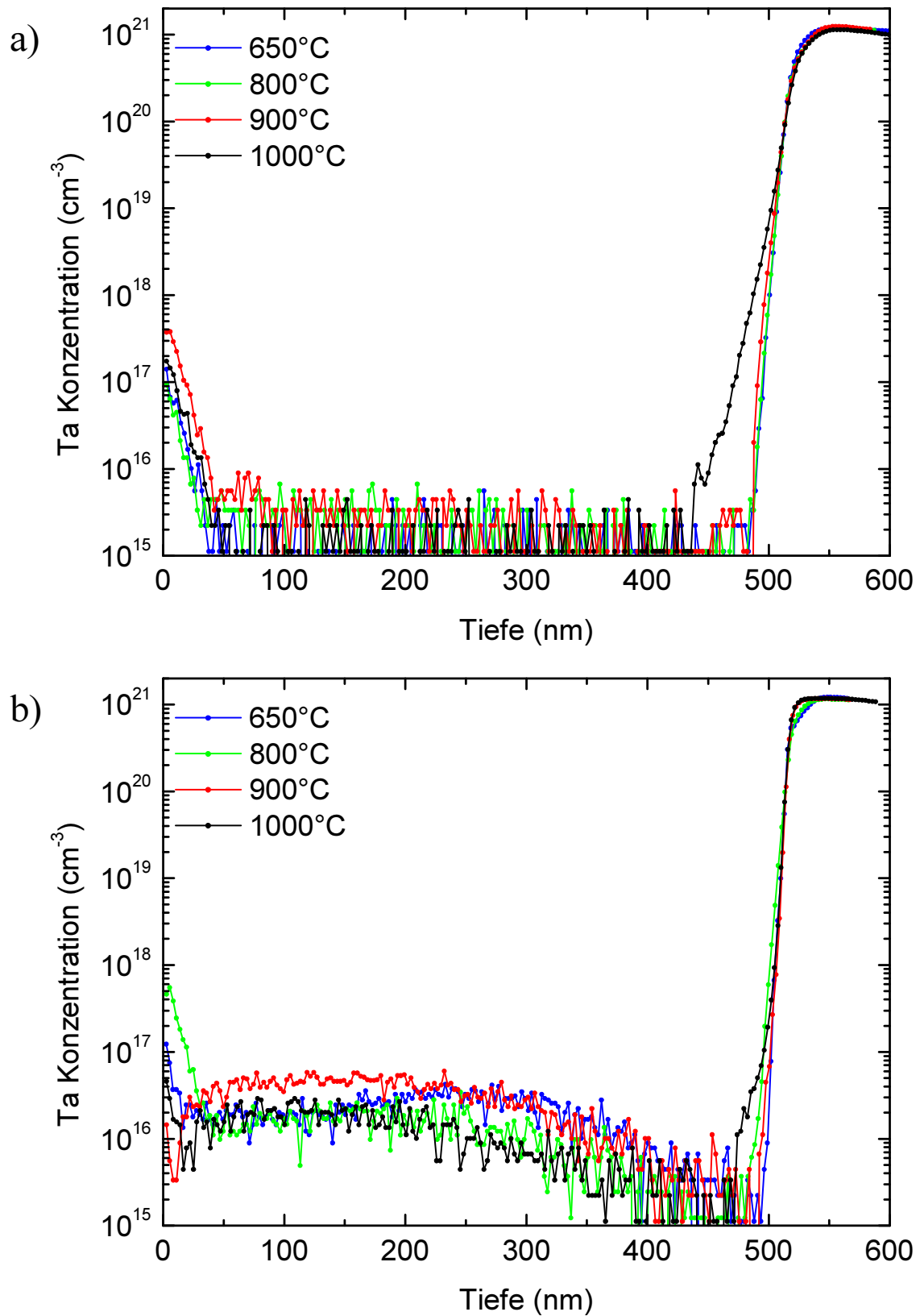
Beim ungetemperten Profil sowie bei den 650 und 800°C-Profilen ohne Ferro-Anneal ist im SBT nahe der Grenzfläche eine Vertiefung zu sehen, die Tantal-Konzentration nimmt dort gegenüber der Schichtmitte und gegenüber den anderen beiden Proben ab. Allerdings liegt diese Stelle im Bereich des Matrixübergangs, dort können auch SIMS-Effekte eine Rolle spielen.

Bei allen getemperten Proben ohne Ferro-Anneal (Abbildung 32 b) beobachtet man jeweils eine sehr breite Tantal-Verteilung, die fast die ganze Breite zwischen Oberfläche und Grenzfläche einnimmt, bis auf ein Minimum, in dem die Konzentration unter die Nachweisgrenze sinkt, direkt vor der Grenzfläche. Diese Verteilungen zeigen keine erkennbare Temperaturabhängigkeit, die maximalen Konzentrationen liegen zwischen $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bei 800 und 1000°C und $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bei 900°C. Die schwach ausgeprägten, breiten Maxima liegen in einer Tiefe zwischen 100 nm für 1000°C und 300 nm für 650°C.

Wie bei den anderen Elementen gibt es auch hier eine Anreicherung an der Oberfläche. Die maximalen Konzentrationen liegen bei $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mit und $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ohne Ferro-Anneal, die Breite wird wie beim Wismut durch die SIMS-Verschleppung bestimmt.

9.1.2. OFENGETEMPERTE SBT-PROBEN

Abbildung 34 zeigt die Tantal-Profile der im Ofen getemperten Proben, Teil a) zeigt jeweils die Proben mit Ferro-Anneal, Teil b) die Proben ohne. Hier ist bei keiner Probe an der Oberfläche etwas zu sehen, was über reine SIMS-Artefakte hinausgeht. Auch zwischen Oberfläche und Grenzfläche sind keinerlei Strukturen zu sehen, deshalb ist der gesamte Bereich jeweils nur klein als Einschub dargestellt, während die großen Abbildungen den Bereich um die Grenzfläche vergrößert zeigen.

**Abbildung 32**

Tantal-Konzentrationsprofile im Siliziumdioxid nach Diffusion aus SBT a) mit Ferro-Anneal, b) ohne Ferro-Anneal im RTP für 15 min bei den angegebenen Temperaturen.

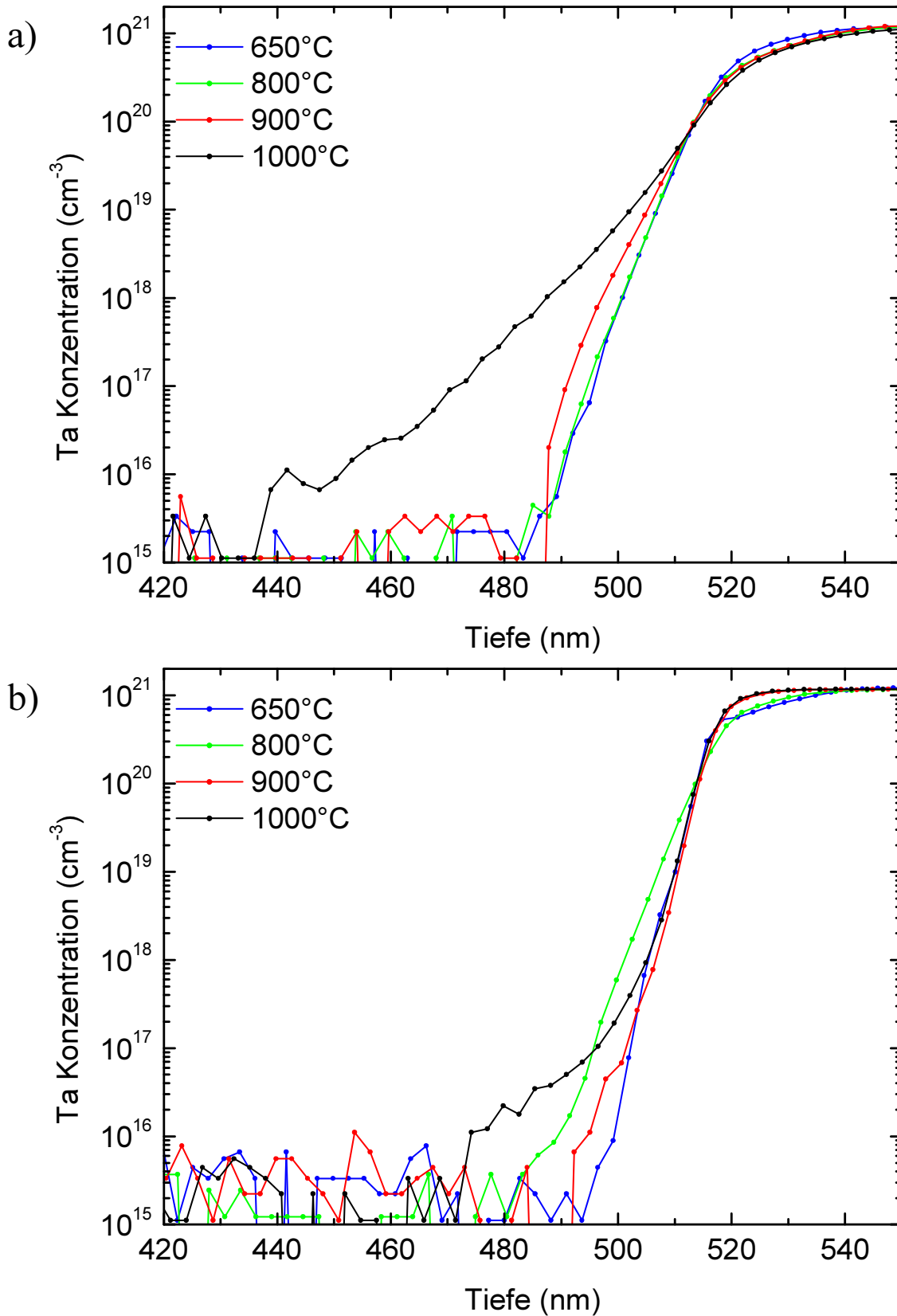


Abbildung 33

Grenzflächenbereich der Profile aus Abbildung 32: Tantal-Konzentrationsprofile im Siliziumdioxid nach Diffusion aus SBT a) mit Ferro-Anneal, b) ohne Ferro-Anneal im RTP für 15 min bei den angegebenen Temperaturen.

Selbst in der gestreckten Darstellung erscheint die Grenzfläche noch sehr steil. Wie üblich sind die Profile mit Ferro-Anneal abgerundeter als ohne. In beiden Fällen ändert sich die Profilform beim Tempern kaum. Die Profile nach einer und nach vier Stunden fallen fast zusammen, auch die Profile nach 24 Stunden unterscheiden sich fast nicht von den anderen. Um trotzdem den Diffusionskoeffizienten abschätzen zu können, wurde das 24 h-Profil mit Ferro-Anneal in Abbildung 34 a) mit einer Fehlerfunktion gefittet.

In den Profilen ohne Ferro-Anneal ist wie schon bei einigen RTP-Profilen eine Vertiefung im SBT nahe der Grenzfläche zu sehen, die mit der Zeit an Tiefe zunimmt.

9.1.3. TANTAL-PROBEN

Die Profile für die Diffusion von Tantal-Einzelschichten sind in Abbildung 35 a) dargestellt. Wie schon bei den Ofen-Proben gibt es hier kein Tantal an der Oberfläche und auch keine Strukturen zwischen Ober- und Grenzfläche. Die Grenzfläche ist wie bei den SBT-Proben sehr steil und wird deshalb in Abbildung 35 b) noch einmal gestreckt dargestellt. Die Profile der ungetemperten und der 650°C-Probe fallen fast zusammen. Das 1000°C-Profil ist genau so steil, hat aber eine etwa 5 nm breite Schulter bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und läuft von da ab parallel zu den anderen beiden Profilen.

Das ausgeprägt Maximum, das in allen drei Profilen in der Tantal-Schicht zu sehen ist, rührt vom Übergang von Oxid zu Tantal her. Durch den Matrixwechsel ändern sich Sputterrate und Ionenausbeute und es muss sich erst ein neues Gleichgewicht einstellen.

Da selbst nach Temperung bei 1000°C keine Diffusion sichtbar war, wurden keine weiteren Profile gemessen und auch keine Temperungen im Ofen durchgeführt.

9.2. Diskussion

Im Unterschied zu den anderen beiden Elementen gab es nur geringe bis gar keine Tantal-Kontamination auf der Oberfläche. Das liegt daran, dass Tantal wesentlich weniger flüchtig ist als Strontium oder Wismut und so kaum Tantal aus der Probe in den Ofen gelangt, das sich anschließend auf der Oberfläche niederschlagen könnte.

9.2.1. URSACHE DER BREITEN VERTEILUNG

Nur in den RTP-getemperten SBT-Proben ohne Ferro-Anneal in Abbildung 32 b tritt eine breite Tantalverteilung im Oxid auf. Diffusion aus der SBT-Schicht scheidet als Ursache aus mehreren Gründen aus. Erstens ist die Verteilung weitgehend temperaturunabhängig, während die Diffusion im Allgemeinen immer eine Temperaturabhängigkeit zeigt und sich die Profile deshalb unterscheiden sollten. Zweitens gibt es ein deutliches Minimum zwischen SBT-Schicht und Verteilung, die Diffusion müsste also zumindest teilweise von Bereichen niedriger zu hoher Konzentration verlaufen sein. Solche „uphill diffusion“ läuft der Fickschen Diffusion entgegen und lässt sich nicht mit ihren Gesetzen beschreiben. Es ist zwar möglich, unter Zuhilfenahme von Punktdefekten im Oxid ein Modell zu konstruieren, in dem uphill diffusion auftreten könnte, dies wäre allerdings ziemlich spekulativ. Außerdem müsste noch erklärt werden, warum dieses Phänomen nur in diesen Proben auftritt. Selbst wenn man davon ausgeht, dass nur SBT ohne Ferro-Anneal als Quelle in Frage kommt, sollte bei den Ofentemperungen von SBT ohne Ferro-Anneal eine ähnliche Verteilung auftreten, da am Anfang noch nicht alles SBT umgewandelt ist. In der 15 Minuten bei 800°C getemperten Probe ist sie ja deutlich zu erkennen.

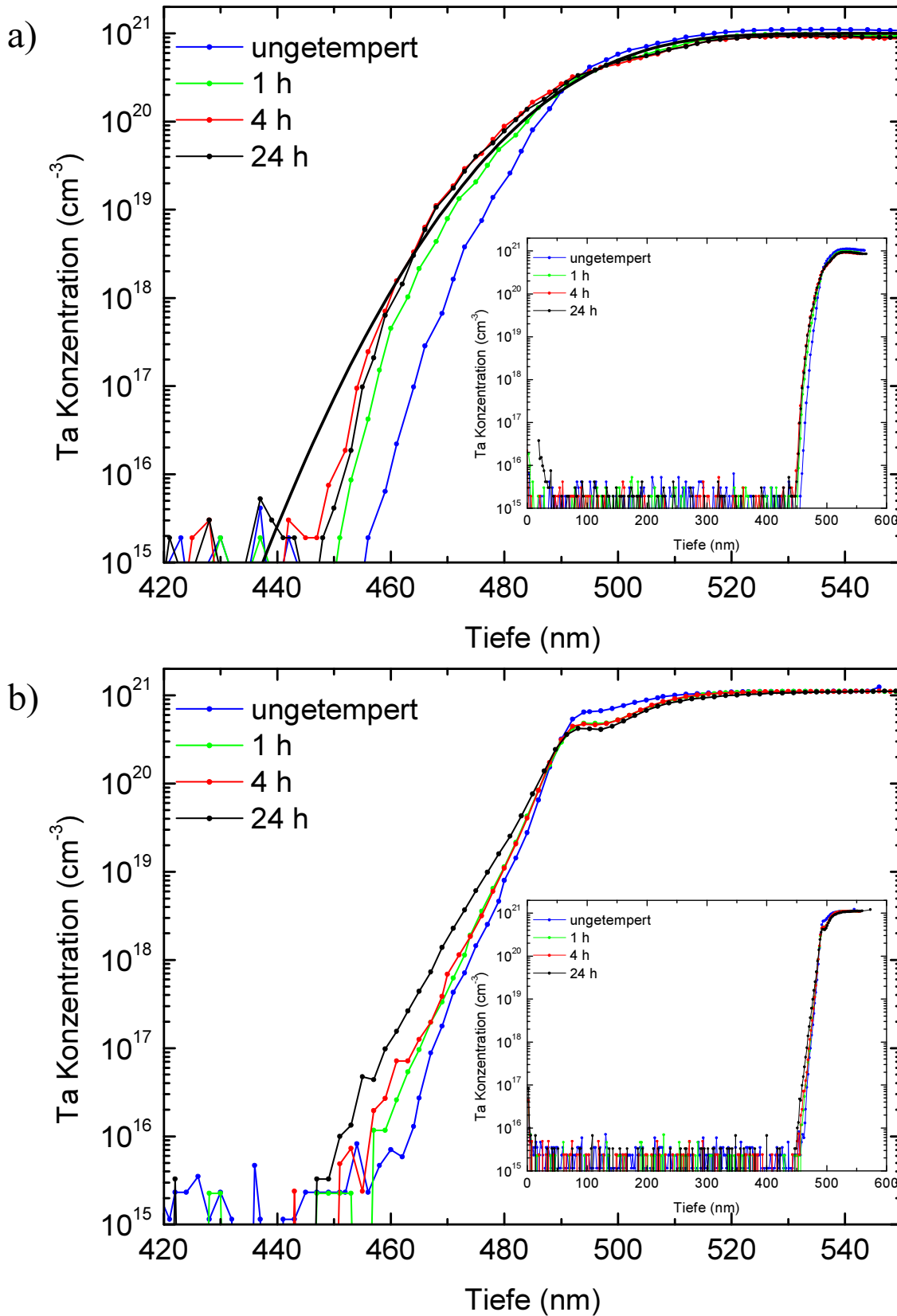
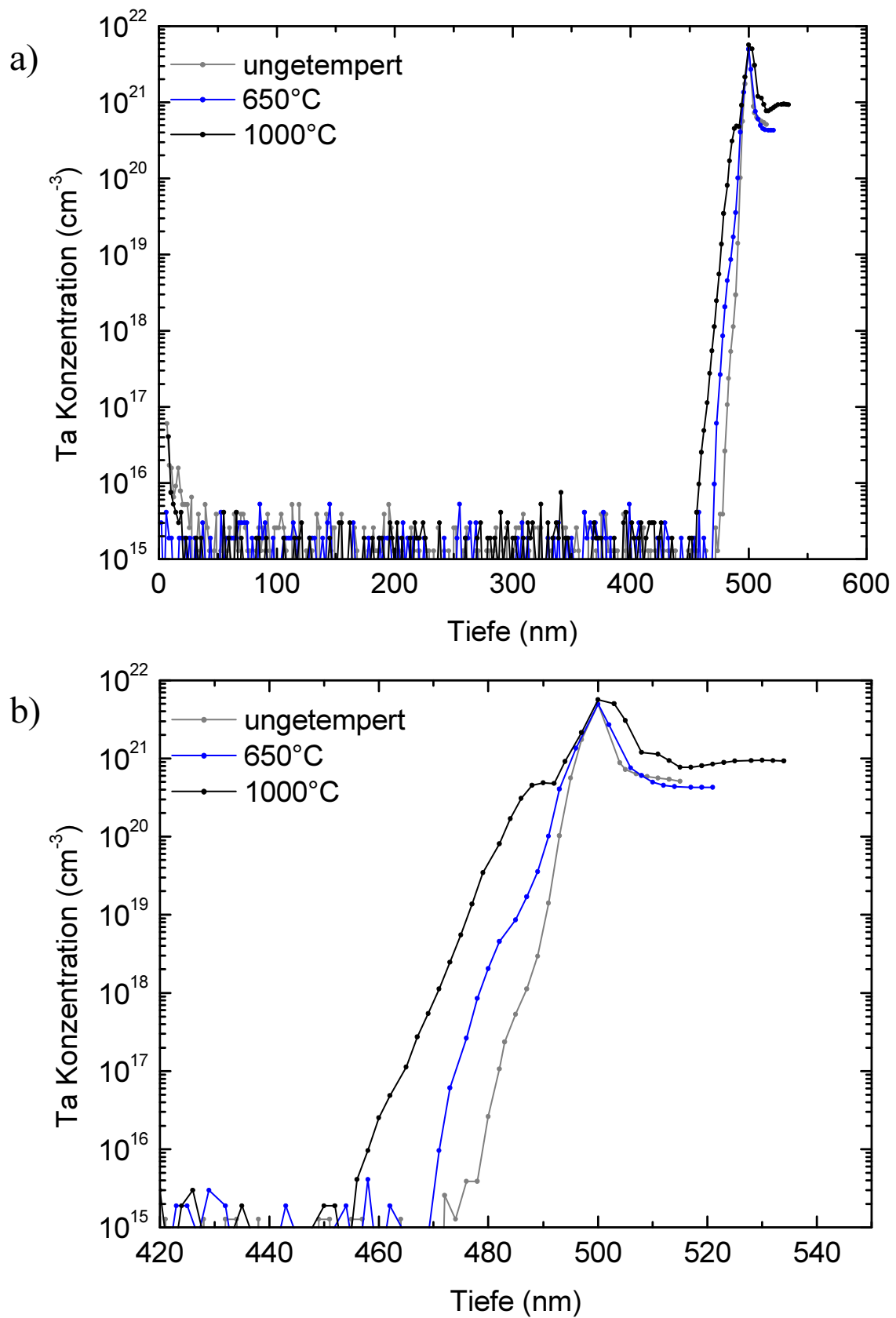


Abbildung 34

Tantal-Konzentrationsprofile im Siliziumdioxid nach Diffusion aus SBT a) mit Ferro-Anneal, b) ohne Ferro-Anneal im Ofen bei 800°C für die angegebenen Zeiten. Die kleinen Abbildungen zeigen jeweils die gesamte Oxiddicke, die großen den vergrößerten Grenzflächenbereich. In Teil a) ist das 24 h-Profil mit einer Fehlerfunktion gefittet worden.

**Abbildung 35**

a) Tantal-Konzentrationsprofile im Siliziumdioxid nach Diffusion aus der Tantal-Schicht im RTP für 15 min bei den angegebenen Temperaturen. b) Grenzflächenbereich der Profile aus a).

Andererseits gibt es auch keine Erklärung, wie eine Kontamination in diesem Bereich auftreten kann. Zwar ist vorstellbar, das beim Abscheiden der oberen Oxidschicht ein Teil des Tantals von der Oberfläche abgelöst und nach und nach ins Oxid eingebaut wird, aber auch hier gibt es zwei Probleme. Ersten sollte bei so einem Modell das Maximum entweder an der Grenzfläche sein, wenn Tantal während des Wachstums in die Schicht eingebaut wird, oder an der Oberfläche, wenn Tantal aufschwimmt und sich an der Oberfläche sammelt. Ein Maximum mitten in der Schicht kann damit nicht erklärt werden. Zweitens sollte in diesem Fall die Kontamination auch bei anderen Proben auftreten. Selbst wenn man annimmt, dass nur SBT ohne Ferro-Anneal dieses Verhalten zeigt, sollten zumindest die Ofen-Proben ohne Ferro-Anneal in gleicher Weise kontaminiert sein. Eine schlüssige Erklärung für diese Profilformen steht also noch aus.

9.3. Abschätzung des Diffusionskoeffizienten

Die Grenzfläche zeigt wieder die bekannten Unterschiede in der Form aufgrund der verschiedenen Rauigkeit des SBT mit und ohne Ferro-Anneal. Unabhängig davon ist das Profil aber in allen Fällen sehr steil. Dafür gibt es mehrere mögliche Erklärungen:

1. Die Diffusion ist relativ schnell, aber es gelangt nur sehr wenig Tantal aus der Quelle ins Oxid, das dann so schnell abtransportiert wird, dass die Konzentration immer unter der Nachweisgrenze bleibt.
2. Die Löslichkeit ist niedriger als die Nachweisgrenze. In diesem Fall würde Tantal ins Oxid gelangen und Diffusion stattfinden, allerdings nur in solch geringen Konzentrationen, dass sie mit SIMS nicht zu beobachten ist.
3. Die Diffusion ist so langsam, dass die Diffusionslänge für die betrachteten Temperaturen und Zeiten so niedrig ist, dass die Profile bei der gegebenen Auflösung nicht voneinander unterscheidbar sind.

Die ersten beiden Möglichkeiten werden ausgeschlossen, weil bei 1000°C Diffusion aus SBT beobachtbar ist. Wenn die Diffusion zu schnell wäre, müsste gerade bei dieser Temperatur das Tantal schnell abtransportiert werden und es dürfte nichts zu beobachten sein. Der Annahme, dass die Löslichkeit zu gering sei, widersprechen die relativ hohen Konzentrationen, die bei diesen Proben beobachtet wurden sowie die im vorangegangenen Abschnitt besprochenen breiten Verteilungen in den RTP-getemperten SBT-Proben ohne Ferro-Anneal in Abbildung 32 b).

Der Diffusionskoeffizient bei 800°C kann aus dem in Abbildung 34 a) eingezeichneten Fit bestimmt werden. Man erhält nach Gleichung (9):

$$D \cdot t = 9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$$

Da die Profile alle gleich aussehen, kann der Fit für alle benutzt werden, man kann für die Zeit t also alle Werte zwischen einer und 24 Stunden einsetzen und erhält dann:

$$1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s} < D < 2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Die Tatsache, dass die Profile fast zusammen fallen, bedeutet, dass ihre Form kaum durch Diffusion sondern vor allem durch die Grenzflächenbeschaffenheit bestimmt ist. Die oben angegebenen Werte für D sind deshalb nur eine obere Abschätzung, der wirkliche Wert liegt darunter, kann aber aus den vorliegenden Daten nicht bestimmt werden. Dafür wären längere Temperungen bei höherer Temperatur nötig, als mit den vorhandenen Geräten möglich waren. Da bei Temperung bei 1000°C nach einer Viertelstunde Diffusion beobachtbar war, sollten

nach längerer Temperung bei dieser Temperatur Profile entstehen, die die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten erlauben.

9.4. Löslichkeit

Da es keine Fitkurven für die Tantal-Profile gibt, kann auch die Löslichkeit nicht daraus bestimmt werden. Auch aus den Profilen selbst ist keine Löslichkeit zu entnehmen.

9.5. Zusammenfassung

Tantaldiffusion im Siliziumdioxid ist genau wie im Silizium sehr langsam. Aus den vorliegenden Profilen kann nur eine obere Abschätzung ermittelt werden:

$$D \leq 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ bei } 800^\circ\text{C}$$

Wegen der fehlenden Daten kann keine Aussage über mögliche Diffusionsmechanismen oder die Löslichkeit von Tantal in Siliziumdioxid gemacht werden. Dafür wären längere Temperungen bei 1000°C oder höheren Temperaturen notwendig. Für die breiten Tantalverteilungen im Oxid in den RTP-getemperten Proben ohne Ferro-Anneal fehlt noch eine schlüssige Erklärung.

10. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Diffusion von Strontium, Wismut und Tantal in amorphem Siliziumdioxid untersucht. Die Motivation für diese Untersuchung ist die geplante Nutzung von Strontium-Wismut-Tantalat (SBT) als Ferroelektrikum in künftigen nichtflüchtigen ferroelektrischen Speichern.

Zunächst wurde anhand von Kupfer und Platin eine vermeintlich einfache Untersuchungsmethode ausprobiert. Auf eine mit diesen Metallen kontaminierte Siliziumscheibe wurde eine Siliziumdioxidschicht mittels plasmaunterstützter chemischer Dampfphasenabscheidung (PECVD) aufgebracht. Anschließend sollte diese Probe getempert werden. Die Temperung sollte nach verschiedenen langen Zeiten unterbrochen und die Anreicherung von Metall, das durch die Siliziumdioxidschicht hindurch diffundiert war, an der Oberfläche mit einer oberflächenspezifischen Methode, der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA), gemessen werden. Allerdings wurde schon vor dem ersten Tempern ein Metallsignal festgestellt, obwohl mit anderen analytischen Techniken nachwiesen wurde, dass die Oberfläche sauber war und die Dicke der oberen Oxidschicht mit 200 nm deutlich über der Eindringtiefe der TRFA von etwa 3 nm lag.

Weitere Untersuchungen mit Hilfe von Atomkraftmikroskopie und Auger Elektronenspektroskopie zeigten Hügel auf der kontaminierten Oberfläche, die bei der Oxidabscheidung noch wuchsen. Das gesamte Metall war in diesen Hügeln konzentriert, die sich in der Querschnittes-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als Metallpartikel darstellten. Durch konformes Überwachsen bei der Oxidabscheidung wurde die Oberfläche so rau, dass Totalreflexion der Röntgenstrahlung nicht mehr überall stattfand, ein Teil der Strahlung drang in das Material ein und erzeugte Fluoreszenz in tieferen Schichten.

Deshalb wurde für die Untersuchungen an SBT ein anderer Ansatz gewählt: Eine Schichtstruktur bestehend aus einer Diffusionsquelle zwischen zwei jeweils 500 nm dicken PECVD-Siliziumdioxidschichten wurde auf Siliziumscheiben abgeschieden. Die Diffusionsquelle war zunächst eine SBT-Schicht, davon gab es zwei Varianten: In der ersten lag das SBT wie abgeschieden, also amorph vor, in der zweiten wurde es durch einen zusätzlichen Tempersschritt (Ferro-Anneal) in der ferroelektrischen Perowskitphase kristallisiert. So konnte der Einfluss der unterschiedlichen Quellenstruktur auf die Diffusion untersucht werden. In späteren Untersuchungen wurde SBT durch Schichten ersetzt, die nur Strontium, Wismut oder Tantal enthielten, um eine mögliche Interaktion zwischen den Elementen bei der Diffusion auszuschließen. Die Proben wurden dann bei verschiedenen Temperaturen zwischen 650 und 1000°C für Zeiten von 15 min bis zu 24 h getempert. Mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) wurden anschließend Konzentrationsprofile der drei interessierenden Elemente in der oberen Oxidschicht über die Tiefe gemessen.

Aus der Form dieser Profile können Rückschlüsse auf den Diffusionsmechanismus gezogen werden. Im theoretischen Teil der Arbeit wurden verschiedene Diffusionsmechanismen vorgestellt, die zu verschiedenen Profilformen führen. Für jeden Mechanismus wurde eine Gleichung errechnet, die das zu erwartende Profil beschreibt. Zu jedem

gemessenen Profil wurde die passende Gleichung gewählt und angefitet. Aus den Fitparametern wurde soweit möglich der Diffusionskoeffizient berechnet.

Die Strontium-Diffusion wird begleitet von einer Reaktion, in der die aus der Quelle austretende Form des Strontiums mit Leerstellen im Oxid reagiert und eine schneller diffundierende Form bildet, die sich schnell fort bewegt und an den Grenzflächen anreichert. In welcher Form das schnelle und langsame Strontium im Siliziumdioxid vorliegen, kann aus den vorliegenden Daten nicht erkannt werden. Denkbar ist, dass Strontiumatome langsam substitutionell diffundieren und mit einer Leerstelle einen schneller diffundierenden Komplex bilden können.

Die gemessenen Diffusionskoeffizienten liegen zwischen $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 800°C und $9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 1000°C für die langsame Spezies. Der Diffusionskoeffizient der schnellen Spezies wurde auf $\geq 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ abgeschätzt. Wenn Strontium und Wismut zusammen diffundieren, konkurrieren sie um Leerstellen, weil auch Wismut mit Leerstellen reagiert. Deshalb ist die Reaktionsrate bei Diffusion aus einer SBT-Quelle niedriger als bei Diffusion aus einer Strontium-Quelle. Wismut erschwert also die Reaktion vom langsamen zum schnellen Strontium und bremst so die Strontium-Diffusion.

Bei 1000°C wird auch die Rückreaktion wichtig, bei der schnelles Strontium wieder in langsames umgewandelt wird. Daraus folgt ein Mechanismus ähnlich dem Kick-Out- oder Frank-Turnbull-Mechanismus, bei dem Strontium zwar größtenteils in der langsamen Form gelöst ist, aber die Diffusion hauptsächlich in der schnellen Form stattfindet.

Die Strontium-Löslichkeit im Siliziumdioxid hängt stark von der Quelle ab. Die Löslichkeit aus SBT mit Ferro-Anneal liegt bei 800°C bei $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Sie zeigt eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit mit einer Aktivierungsenergie von 1,5 eV. Aus SBT ohne Ferro-Anneal ist die Löslichkeit rund drei Mal so hoch. Die Löslichkeit aus der Strontium-Quelle ändert sich mit der Zeit stark, sie liegt bei 800°C zwischen $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Die in den meisten Proben erkennbare Anreicherung von Strontium nahe der Oberfläche wird hauptsächlich durch Kontamination verursacht. Durch häufigen Kontakt mit strontiumhaltigen Proben sind der Ofen bzw. andere im Herstellungsprozess eingesetzte Geräte mit Strontium kontaminiert, das sich auf der Probenoberfläche niederschlägt. Die oben angesprochene mögliche Anreicherung des schnellen Strontiums an der Oberfläche wird dadurch überdeckt. Da die Strontium-Konzentration an der Oxid/Quelle-Grenzfläche sowieso sehr hoch ist, kann auch dort nicht festgestellt werden, ob sich schnelles Strontium anreichert.

Wismut diffundiert aus SBT-Quellen nur dann, wenn sie die Perowskitphase enthalten. Quelle ist hier allerdings nicht das Perowskit selber, sondern mobile Wismut-Cluster, die sich bei der Kristallisation bilden, weil der Precursor aus prozesstechnischen Gründen einen Überschuss an Wismut enthält. Bei Temperaturen ab 900°C zersetzt sich das SBT und es wird Wismut oder Wismutoxid frei, das bei diesen Temperaturen flüssig vorliegt. Es bildet kugelförmige Auswüchse, die im TEM zu sehen sind und ebenfalls als Diffusionsquelle agieren. Aus einer Wismut-Schicht diffundiert Wismut ebenfalls, auch die Auswüchse bilden sich dort.

Die Diffusion wird wie beim Strontium von einer Reaktion begleitet, bei der Wismut mit Leerstellen zu einem schnellen Wismut-Leerstellen-Komplex reagiert, analog zum Verhalten in kristallinem Silizium. Ein Effekt von Strontium auf die Wismut-Diffusion kann nicht beobachtet werden, weil die Wismut-Konzentrationen höher sind als die Strontium-Konzentrationen, wenn beide gemeinsam diffundieren.

Der Diffusionskoeffizient kann aus den Fits nicht direkt bestimmt werden. Es kann aber eine untere Grenze für den Diffusionskoeffizienten abgeschätzt werden. Demnach gilt

bei 800°C $D \geq 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. Bei 1000°C gibt es einen Fit, der $D = 1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt. Für schnelles Wismut gilt nach der gleichen Abschätzung wie beim Strontium $D_{\text{schnell}} \geq 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die Löslichkeit von Wismut in Siliziumdioxid bei 800°C beträgt zwischen $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $3,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ für eine Quelle aus SBT mit Ferro-Anneal. Die Löslichkeit aus SBT ohne Ferro-Anneal liegt etwa 30% höher. Die Aktivierungsenergie beträgt 0,6 eV. Aus einer Wismut-Quelle liegt die Löslichkeit bei $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ mit einer Aktivierungsenergie von 1,1 eV.

Wie schon im Silizium diffundiert Tantal auch im Siliziumdioxid sehr langsam. Sichtbare Diffusion fand nur bei 1000°C statt und auch dort nicht genug, um einen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Als obere Abschätzung kann gesagt werden $D \leq 1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$. Auch die Löslichkeit von Tantal in Siliziumdioxid konnte aus den vorhandenen Daten nicht ermittelt werden.

Zur Kontaminationsproblematik kann Folgendes gesagt werden: Nach einer einstündigen Temperung bei 800°C, die dem Ferro-Anneal entspricht, kann Strontium noch in einer Entfernung von mehr als 50 nm von der Quelle nachgewiesen werden (bei einer Nachweisgrenze von $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), Wismut sogar bis zu 250 nm weit (Nachweisgrenze $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Näher an der Quelle treten wesentlich höhere Konzentrationen auf. Deshalb reicht Siliziumdioxid als Zwischenschicht zwischen Ferroelektrikum und aktiven elektronischen Bauteilen nicht aus, eine zusätzliche Diffusionsbarriere zumindest für diese beiden Elemente ist unverzichtbar. Dazu kommt noch das Risiko der Querkontamination, wie man an der Anreicherung dieser beiden Elemente an der Oberfläche der meisten Proben sehen kann. Insbesondere Wismut ist wegen seiner Flüchtigkeit gefährlich. Tantal dagegen ist weder von der Diffusion noch von der Querkontamination her problematisch.

Abschließend bleibt zu sagen, dass die Diffusion von Metallen in amorphem Siliziumdioxid weitgehend unerforscht ist. Die in dieser Arbeit gemessenen Profile lassen sich aber mit Diffusionsmechanismen, die an die bekannten Mechanismen der Diffusion im Kristall angelehnt sind, beschreiben.

Um die Mechanismen und insbesondere die Art der diffundierenden Spezies genauer zu ergründen, sind weitere Untersuchungen nötig. So könnten Diffusionsmessungen bei angelegtem elektrischem Feld Aufschluss darüber geben, ob die diffundierenden Teilchen geladen sind. Auch der Bindungszustand der diffundierenden Teilchen bzw. die Form des postulierten Atom-Leerstellen-Komplexes sind Fragen, die in dieser Arbeit nicht behandelt werden konnten.

11. Literatur

- [1] International Technologie Roadmap for Semiconductors: <http://public.itrs.net/>
- [2] J. F. Scott, C. A. Paz de Araujo: *Science* **246** (1989) S. 1400-1405
- [3] M. Quirk, J. Serda: "Semiconductor Manufacturing Technology", Prentice Hall (Upper Saddle River 2001)
- [4] T. Sumi: *IEICE Trans. Electron.* **E79-C**, 6 (1996) S. 812-818
- [5] T. Sumi, Y. Judai, K. Hirano, T. Ito, T. Mikawa, M. Takeo, M. Azuma, S. Hayashi, Y. Uemoto, K. Arita, T. Nasu, Y. Nagano, A. Inoue, A. Matsuda, E. Fuji, Y. Shimada, T. Otsuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) S. 1516-1520
- [6] H. Koike, T. Otsuki, T. Kimura, M. Fukuma, Y. Hayashi, Y. Maejima, K. Amanuma, N. Tanabe, T. Matsuki, S. Saito, T. Takeuchi, S. Kobayashi, T. Kunio, T. Hase, Y. Miyasaka, N. Shohata, M. Takada: 1996 IEEE International Solid-State Circuits Conference, Digest of Technical Papers (1996) S. 368-369
- [7] W. Pamler, H. Boubekour: *Electrochem Soc. Proc.* **2001-29** (2001) S. 192-205
- [8] O. Auciello, J. F. Scott, R. Ramesh: *Physics Today* **51**, 7 (1998) S. 22-27
- [9] J. F. Scott: *Ferroelectrics Review* **1**, 1 (1998) S. 1-129
- [10] C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott: *Nature* **374** (1995) S. 627-629
- [11] C. D. Gutleben: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **433** (1996) S. 109-118
- [12] A. Ils, M. Cantoni, J.-M. Sallese, P. Fazan, J.-P. Han, X. Guo, T. P. Ma: *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 4 (2000) S. 1915-1918
- [13] J. F. Scott, M. Alexe, N. D. Zakharov, A. Pignolet, C. Curran, D. Hesse: *Int. Ferro.* **21** (1998) S. 1-14
- [14] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi: *Appl. Phys. L.* **74**, 13 (1999) S. 1904-1906
- [15] A. Pignolet, K. M. Satyalakshmi, M. Alexe, N. D. Zakharov, C. Harnagea, S. Senz, D. Hesse, U. Gösele: *Int. Ferro.* **26**, 1-4 (1999) S. 21-29
- [16] J. Valasek: *J. Phys. Rev.* **17** (1921) S. 475ff; **19** (1922) S. 478ff; **20** (1922) S. 639ff; **24**, (1924) S. 560
- [17] J. Valasek: *Science* **65** (1927) S. 235ff
- [18] B. Wul, I. M. Goldman: *Compt. rend. Acad. sci. U.R.S.S.* **46** (1945) S. 139ff
- [19] A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, L. Tisza: *Ind. Eng. Chem.* **38** (1946) S. 1097ff
- [20] F. Jona, G. Shirane: "Ferroelectric Crystals" Intern. series of monogr. in solid state physics Bd. 1, Pergamon Press (1962)
- [21] T. Fukushima, A. Kawahara, T. Nanba, M. Matsumoto, T. Nishimoto, N. Ikeda, Y. Judai, T. Sumi, K. Arita, T. Otsuki: 1996 Symposium on VLSI Circuits, Digest of Technical Papers (1996) S. 46-47
- [22] J. Yamada, T. Miwa, H. Koike, H. Toyoshima, K. Amanuma, S. Kobayashi, T. Tatsumi, Y. Maejima, H. Hada, H. Mori, S. Takahashi, H. Takeuchi, T. Kunio: 2000 IEEE International Solid-State Circuits Conference, Digest of Technical Papers (2000) S. 270-271
- [23] K.-S. Liu, T.-F. Tseng, I.-N. Lin: *Appl. Phys. L.* **72**, 10 (1998) S. 1182-1184

- [24] K. Yamakawa, O. Arisumi, O. Hidaka, T. Morimoto, I. Kunishima, S. Tanaka, T. Arikado: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **596** (2000) S. 247-252
- [25] G. Schindler: private Mitteilung
- [26] G. R. Fox, F. Chu, T. Davenport: *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 5 (2001) S. 1967-1971
- [27] T. Sumi, N. Moriwaki, G. Nakane, T. Nakakuma, Y. Judai, Y. Uemoto, Y. Nagano, S. Hayashi, M. Azuma, T. Otsuki, G. Kano, J. D. Cuchiaro, M. C. Scott, L. D. McMillan, C. A. Paz de Araujo: *Int. Ferro.* **6** (1995) S. 1-13
- [28] S. R. Summerfelt, T. S. Moise, G. Xing, L. Colombo, T. Sakoda, S. R. Gilbert, A. L. S. Loke, S. Ma, L. A. Wills, R. Kavari, T. Hsu, J. Amano, S. T. Johnson, D. J. Vestcyk, M. W. Russell, S. M. Bilodeau, P. van Buskirk: *Appl. Phys. L.* **79**, 24 (2001) S. 4004-4006
- [29] B. Aurivillius: *Arkiv Kemi* **1** (1949) S. 463ff; **2** (1950) S. 519ff
- [30] W. B. Stannard, P. N. Johnston, S. R. Walker, M. El Bouanani, I. F. Bubb, J. F. Scott, D. D. Cohen, N. Dytlewski, J. W. Martin: *Int. Ferro.* **16** (1997) S. 159-164
- [31] H. N. Lee, D. Hesse, N. Zakharov, U. Gösele: *Science* **296** (2002) S. 2006-2009
- [32] M. Tanaka, K. Watanabe, K. Katori, H. Yamoto, H. Yagi: *J. Korean Phys. Soc.* **32** (1998) S. S1504-S1505
- [33] M. A. Rodriguez, T. J. Boyle, C. D. Buchheit, R. G. Tissot, C. A. Drewien, B. A. Hernandez, M. O. Eatough: *Int. Ferro.* **14** (1997) S. 201-210
- [34] T. Osaka, A. Sakakibara, T. Seki, S. Ono, I. Koiwa, A. Hashimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) S. 597-601
- [35] H. Bachhofer, F. Hintermaier, M. Hauf, O. Spindler, T. Haneder, C. Dehm, H. von Philipsborn, R. Waser: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **596** (2000) S. 149-154
- [36] C. D. Gutleben, Y. Ikeda, C. Isobe, A. Machida, T. Ami, K. Hironaka, E. Morita: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **415** (1996) S. 201-206
- [37] H. Boubekur: Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (2002)
- [38] H. Boubekur, T. Mikolajick, J. Höpfner, C. Dehm, W. Pamler, J. Steiner, G. Kilian, B. O. Kolbesen, A. Bauer, L. Frey, H. Ryssel: *Solid State Phen.* **76-77** (2001), S. 9-14
- [39] T. Bearda, S. de Gendt, L. Loewenstein, M. Knotter, P. Mertens, M. Heyns: *Solid State Phen.* **65-66** (1999) S. 11-14
- [40] A. Mesarwi, W. C. Fan, A. Ignatiev: *J. Appl. Phys.* **68**, 7 (1990) S. 3609-3613
- [41] S. Yamamichi, Y. Muramatsu, P.-Y. Lesaichere, H. Ono: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) S. 5188-5192
- [42] W. C. Fan, A. Mesarwi, A. Ignatiev: *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 6 (1990) S. 4017-4020
- [43] A. K. Varshneya, A. R. Cooper: *J. Amer. Ceram. Soc.* **55**, 4 (1972) S. 220-223
- [44] M. Winter: <http://www.webelements.com>
- [45] F. A. Trumbore: *The Bell System Technical Journal* (1960) S. 205-233
- [46] Y. Ishikawa, K. Yazaki, I. Nakamichi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 7 (1989) S. 1272-1273
- [47] J. Falta, O. Miemann, T. Schmidt, A. Hille, C. Sánchez-Hanke, P. Sonntag, G. Materlik, F. Meyer zu Heringdorf, M. Kammler, M. Horn von Hoegen, M. Copel: *Appl. Surf. Science* **123/124** (1998) S. 538-541
- [48] S. T. Picraux, W. L. Brown, W. M. Gibson: *Phys. Rev. B* **6**, 4 (1972) S. 1382-1394
- [49] O. J. Marsh, R. Baron, G. A. Shifrin, J. W. Mayer: *Appl. Phys. L.* **13**, 6 (1968) S. 199-201
- [50] J. P. de Souza, P. F. P. Fichtner: *J. Appl. Phys.* **74**, 1 (1993) S. 119-122
- [51] R. N. Ghoshtagore: *Phys. Rev. B* **3**, 2 (1971) S. 397-403
- [52] S.-Q. Wang: *MRS Bulletin* **19**, 8 (1994) S. 30-40
- [53] S. P. Murarka, S. W. Hymes: *Critical Reviews in Solid State and Mat. Sciences* **20**, 2 (1995) S. 87-124

- [54] J. Baumann, M. Stavrev, M. Rennau, T. Raschke, S. E. Schulz, C. Wenzel, C. Kaufmann, T. Gessner: Proc. Advanced Metallization Conf. 1998 (1999) S. 321-327
- [55] J.-C. Lin, C. Lee: Electrochem. and Solid-State L. **2**, 4 (1999) S.181-183
- [56] D. Gupta, K. Vieregge, K. V. Srikrishnan: Appl. Phys. L. **61**, 18 (1992) S. 2178-2180
- [57] G. Raghavan, C. Chiang, P. B. Anders, S.-M. Tzeng, R. Villasol, G. Bai, M. Bohr, D. B. Fraser: Thin Solid Films **262** (1995) S. 168-176
- [58] K. Graff: "Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication" Springer Verlag (Berlin, Heidelberg 1999)
- [59] Y.-B. Park, S.-W. Rhee, Y. Imaizumi, T. Urisu: J. Appl. Phys. **80**, 2 (1996) S. 1236-1238
- [60] W. H. Zachariasen: J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932) S. 3841-3851
- [61] W. H. Zachariasen: Glastechn. Ber. **11**, 4 (1933) S. 120-123
- [62] P. H. Gaskell: J. Phys. C **12** (1979) S. 4337-4368
- [63] W. Vogel: "Strukturelemente der Silicate" in "Glaschemie", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1979) S. 53-60
- [64] P. Süptitz: "Herstellung und Struktur amorpher Festkörper" in "Festkörperphysik", Herausgeber: K. Unger, H. G. Schneider, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig KG (Leipzig 1979)
- [65] W. Beall Fowler: Reviews of Solid State Science **5**, 2 & 3 (1991) S. 375-388
- [66] F. Faupel: phys. stat. sol. (a) **134**, 9 (1992) S. 9-59
- [67] A. M. Nguyen, S. P. Murarka: J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 3 (1990) S. 533-539
- [68] J. L. Barton, M. Morain: J. Non-Crystalline Solids **3** (1970) S. 115-126
- [69] C. Kittel: "Einführung in die Festkörperphysik" 12. Auflage, R. Oldenbourg Verlag (München 1999)
- [70] J. Crank: "The Mathematics of Diffusion", Second Edition, Oxford University Press (Oxford 1975)
- [71] R. F. Scholz: "Untersuchungen zur Diffusion von Eigenpunktdefekten in Silizium und Galliumarsenid", Dissertation, Universität Halle (1999)
- [72] W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer, A. Seeger: "Diffusion in Silicon and Germanium" in "Diffusion in Crystalline Solids", Herausgeber: G. E. Murch, A. S. Nowick, Academic Press (London 1984) S. 63-142
- [73] H. Bracht: MRS Bulletin **25**, 6 (2000) S. 22-27
- [74] G. H. Frischat: "Ionic Diffusion in Oxide Glasses", Trans Tech Publications (Bay Village 1976)
- [75] U. Gösele, K.-Y. Ahn, B. P. R. Marioton, T. Y. Tan, S.-T. Lee: Appl. Phys. A **48** (1989) S. 219-228
- [76] U. M. Gösele: "Fast Diffusion in Semiconductors" in "Annual Review of Materials Science **18**" Herausgeber: R. A. Huggins, J. A. Giordmaine, J. B. Wachtman Jr. (Palo Alto 1988) S. 257-282
- [77] H. Bracht, N. A. Stolwijk, H. Mehrer: Phys. Rev. B **52**, 23 (1995) S. 16542-16560
- [78] A. Seeger: phys. stat. sol. (a) **61** (1980) S. 521-529
- [79] U. Gösele, W. Frank, A. Seeger: Appl. Phys. **23** (1980) S. 361-368
- [80] J. Baten, M. Offenbergh, U. Emmerichs, P. Balk, P. J. Grunthaler, S. Ewert: Appl. Surf. Science **39** (1989) S. 266-272
- [81] W. Frank, U. Hamlescher, H. Kronmüller, P. Scharwaechter, T. Schuler: Physica Scripta. **T66** (1996) S. 201-206
- [82] P. V. Danckwerts: Trans. Faraday Soc. **46** (1950) S. 300

- [83] A. R. Cooper: "Diffusion Processes in Glass" in "Introduction to Glass Science", Herausgeber: L. D. Pye, H. J. Stevens, W. C. LaCourse, Plenum Press (New York 1972) S. 563-581
- [84] K. Park, S. Batra, S. Banerjee, G. Lux, T. C. Smith: *J. Appl. Phys.* **70**, 3 (1991) S. 1397-1404
- [85] A. LaFerla, G. Galvagno, S. Rinaudo, V. Raineri, G. Franco, M. Camalleri, A. Gasparotto, A. Carnera, E. Rimini: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B* **116**, 1-4 (1996) S. 378-381
- [86] A. Ohsawa, K. Honda, N. Toyokura: *J. Electrochem. Soc.* **131**, 12 (1984) S. 2964-2969
- [87] H. G. Robinson, M. D. Deal, D. A. Stevenson: *Appl. Phys. L.* **56**, 6 (1990) S. 554-556
- [88] H. Wendt, H. Cerva, V. Lehmann, W. Pamler: *J. Appl. Phys.* **65**, 6 (1989) S. 2402-2405
- [89] J.-C. Chuang, S.-L. Tu, M.-C. Chen: *J. Electrochem. Soc.* **146**, 7 (1999) S. 2643-2647
- [90] C. Poisson, A. Rolland, J. Bernardini, N. A. Stolwijk: *J. Appl. Phys.* **80**, 11 (1996) S. 6179-6187
- [91] A. Atkinson, J. W. Gardner: *Corros. Sci.* **21** (1981) S. 49-58
- [92] R. Klockenkämper, A. von Bohlen: *Spectrochimica Acta B* **54** (1999) S. 1385-1392
- [93] R. Klockenkämper, A. von Bohlen: *Anal. Commun.* **36** (1999) S. 27-29
- [94] S. P. Mukherjee, P. E. Evans: *Thin Solid Films* **14** (1972) S. 299-303
- [95] T. Matsuura, J. Murota, N. Mikoshiba, I. Kawashima, T. Sawai: *J. Electrochem. Soc.* **138**, 11 (1991) S. 3474-3480
- [96] Y. Tsunashima, T. Nakao, K. Todor, K. Yamabe: *Ext. Abstr. 22nd Int. Conf. on Solid State Devices and Materials* (1990) S. 445-448
- [97] T. Nigam, M. Depas, M. Heyns, C. J. Sofield, L. Mapeldoram: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **473** (1997) S. 101-106
- [98] R. B. Fair, W. Richards: *Electrochem. Soc. Proc.* **96-4** (1996) S.179-194
- [99] S. Horiuchi, J. Yamaguchi: *Technol. Rep. Osaka Univ.* **12** (1962) S. 265-76
- [100] C. T. Sah, H. Sello, D. A. Tremere: *J. Phys. Chem. Solids* **11** (1959) S. 288-298
- [101] W. Vandervorst, F. R. Shepherd, R. G. Downing: *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 3 (1985) S. 1318-1321
- [102] M. Ghezzi, D. M. Brown, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1 (1973) S. 146-148
- [103] O. Kononchuk, K. G. Korablev, N. Yarykin, G. A. Rozgonyi: *Appl. Phys. L.* **73**, 9 (1998) S. 1206-1208
- [104] Y. Kamiura, F. Hashimoto, M. Iwami: *Appl. Phys. Lett.* **53**, 18 (1988) S. 1711-1713
- [105] J. D. McBrayer, R. M. Swanson, T. W. Sigmon: *J. Electrochem. Soc.* **133**, 6 (1986) S. 1242-1246
- [106] Y. Shacham-Diamand, A. Dedhia, D. Hoffstetter, W. G. Oldham: *J. Electrochem. Soc.* **140**, 8 (1993) S. 2427-2432
- [107] Y. T. Shy, S. P. Murarka, K. Singh, H. G. Bhimnathwala, J. M. Borrego, C. Shepard, W. A. Lanford: *Conf. Proc. ULSI-VII* (1992) S. 433-436
- [108] T. C. Nason, G.-R. Yang, K.-H. Park, T.-M. Lu: *J. Appl. Phys.* **70**, 3 (1991) S.1392-1396
- [109] A. Z. Badalov, V. B. Shuman: *Soviet Physics – Semicond.* **2**, 5 (1968) S. 615
- [110] D. R. Collins, D. K. Schroder, C. T. Sah: *Appl. Phys. L.* **8**, 12 (1966) S. 323-325
- [111] J. T. Mayer, R. F. Lin, E. Garfunkel: *Surface Science* **265**, 1-3 (1992) S.102-110
- [112] V. Joshi, N. Solayappan, W. Hartner, G. Schindler, C. Dehm, C. Mazuré, G. Derbenwick: *Int. Ferro.* **22** (1998) S. 75-81
- [113] Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.: *Material Safety Data Sheet* (1994)
- [114] E. Unger: private Mitteilung

- [115] W. Lerch, N. A. Stolwijk, H. Mehrer: Meas. Sci. Technol. **5** (1994) S. 835-841
- [116] R. Büngener, W. Pamler, F. Jahnel, B. Weidinger, U. Gösele: ECS Proc. **2001-29** (2001) S. 206-214
- [117] H. W. Werner: "Diagnostic Techniques" in "Microelectronic Materials and Processes", Herausgeber R. A. Levy, Kluwer Academic Publishers (1989) S. 845-979
- [118] W. Vandervorst, H. Bender: ECS Proceedings **90-11** (1989) S. 139-156
- [119] H. Oppolzer, K. Budde, H. Cerva, R. v. Criegern, F. Jahnel, R. Lemme: ECS Proceedings **97-22** (1997) S. 351-361
- [120] E. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme: "Secondary Ion Mass Spectroscopy" in "Particle Beam Microanalysis" VCH (Weinheim 1990) S. 315-362
- [121] P. N. K. Deenapanray, M. Petracic: J. Appl. Phys. **85**, 8 (1999) S. 3993-3998
- [122] F. Jahnel: private Mitteilung
- [123] R. Klockenkämper: "Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis" John Wiley & Sons (New York 1997)
- [124] M. Schuster: Advances in X-Ray Analysis **34** (1991) S. 71-80
- [125] P. Eichinger: Electrochem. Soc. Proc. **90-11** (1989) S. 227-237
- [126] V. Penka, W. Hub: Spectrochimica Acta **44B**, 5 (1989) S. 483-490
- [127] M. Schuster: "Oberflächenempfindliche Röntgenanalytik" Handbuch VDI Bildungswerk, BW **229** (1990)
- [128] J. Knoth, H. Schwenke, U. Weisbrod: Spectrochimica Acta **44B**, 5 (1989) S. 477-481
- [129] W. Hub, V. Penka: Microcontamination Conf. Proc. (1991) S. 266-279
- [130] J. Knoth, H. Schwenke, P. Eichinger: Proc. Second Int. Symp. Ultra-Clean Processing of Silicon Surfaces (1994) S. 107-110
- [131] W. Höslner: private Mitteilung
- [132] A. Ohsawa, K. Honda, N. Toyokura: J. Electrochem. Soc. **131**, 12 (1984) S. 2964-2969
- [133] H. Morinaga, M. Suyama, T. Ohmi: J. Electrochem. Soc. **141**, 10 (1994) S. 2834-2841
- [134] P. Gorostiza, J. Servat, J. R. Morante, F. Sanz: Thin Solid Films **275** (1996) S. 12-17
- [135] P. Gorostiza, J. Servat, R. Diaz, F. Sanz, J. R. Morante: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **451** (1997) S. 275-279
- [136] V. Bertagna, F. Rouelle, G. Revel, M. Chemla: J. Electrochem. Soc. **144**, 12 (1997) S. 4175-4182
- [137] M. Börner, S. Landau, S. Metz, B. O. Kolbesen: Electrochem. Soc. Proc. **97-22** (1997) S. 338-247
- [138] M. Börner, N. Junghans, S. Landau, B. O. Kolbesen: Solid State Phen. **65-66** (1999) S. 245-248
- [139] H. Kobayashi, Y. Yamashita, K. Namba, Y. Todokoro: Appl. Surf. Science **108** (1997) S. 433-438
- [140] W. Hartner, P. Bosk, G. Schindler, H. Schroeder, R. Waser, C. Dehm, C. Mazuré: Int. Ferro. **31** 1-4 (2000) S. 341-50
- [141] M. R. Tuzzolo, J. E. Shelby: J. Non-Crystalline Solids **143** (1992) S. 181-190
- [142] S. Zafar, V. Kaushik, P. Laberge, P. Chu, R. E. Jones, R. L. Hance, P. Zurcher, B. E. White, D. Taylor, B. Melnick, S. Gillespie: J. Appl. Phys. **82**, 9 (1997) S. 4469-4474
- [143] W. Rösner: private Mitteilung
- [144] M. Lane, R. Dauskardt, N. Krishna, I. Hashim: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **564** (1999) S. 281-286
- [145] C.-Y. Wen, C.-H. Lu: Ferroelectrics L. **26**, 5-6 (1999) S. 125-135

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. U. Gösele für die Betreuung meiner Arbeit und die fachlichen Diskussionen, die mich verstehen ließen, was ich gemessen hatte. Außerdem gab er mir die Gelegenheit, die Arbeit am Max-Planck-Institut fertig zu schreiben.

Dr. W. Pamler danke ich für die Betreuung in München. Sowohl bei fachlichen als auch bei organisatorischen Fragen stand er mir stets mit Rat und Tat zur Seite.

Dr. E. Unger danke ich für die theoretische und praktische Hilfe bei allen chemischen Fragen.

Dr. W. Hönlein und den Mitgliedern der Gruppe CPR NP danke ich für eine schöne Zeit in München und für Diskussionen, die mich fachlich voran gebracht haben.

Dr. F. Jahnel hat zusammen mit B. Weidinger die SIMS-Messungen durchgeführt und ausführlich mit mir die Ergebnisse diskutiert.

Ich danke Dr. W. Hösler für AES- und RBS-Messungen und die zugehörigen Diskussionen, B. Jobst für die XRD-Messungen und A. Olbrich für die AFM-Aufnahmen.

Die TEM-Bilder hat Dr. Roland Scholz aufgenommen und mit mir diskutiert, die Präparation dafür wurde von S. Hopfe und B. Lausch durchgeführt.

Für Ihre Einführung in die Geheimnisse der Diffusion danke ich Dr. René Scholz und N. Engler.

Meinen Kollegen am MPI danke ich für eine freundlich Aufnahme, wann immer ich nach Halle kam, sowie für Diskussionen, die oft neue Denkanstöße für mich brachten.

Ich danke der Firma Infineon Technologies AG für finanzielle Unterstützung und Bereitstellung der analytischen Möglichkeiten.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Büngener
Vorname: Ralf
Geburtstag: 01.11.1974
Geburtsort: Düsseldorf
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung:

1981 – 1982 Städtische Eichendorff-Schule Osterath
1982 – 1984 Grundschule Hambühren
1984 – 1986 Orientierungsstufe Hambühren
1986 – 1993 Hermann-Billing-Gymnasium Celle
05/1993 Abitur

10/1993 – 09/1994 Grundwehrdienst

10/1994 – 09/1997 Studium der Physik an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg
10/1996 Vordiplom
08/1997 – 08/1998 Studium der Physik an der University of Texas at Austin
Thesis „Si/Ge epitaxial growth surfaces monitoring by second harmonic
generation“
08/1998 Abschluss Master of Arts

seit 04/1999 Dissertation am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle in
Zusammenarbeit mit Infineon Technologies AG, München

Berufserfahrung:

09/1997 – 09/1998 Graduate Research Assistant an der University of Texas at Austin

04/1999 Doktorand am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle
05/1999 – 05/2001 Freier Mitarbeiter bei Infineon Technologies AG, München
06/2001 – 04/2002 Wissenschaftlicher Angestellter bei Infineon Technologies AG, München
05/2002 – 06/2002 Doktorand am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation

„Diffusion von Strontium, Wismut und Tantal in Siliziumdioxid“

selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Ralf Büngener
Halle, im Juni 2002