

Chemische Gasphasenabscheidung von Germanium-Chalkogen-
Verbindungen für die Verwendung in nichtflüchtigen
Festkörperspeichern

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)**

von Dipl.-Ing. Denis Reso

geb. am 12.03.1979 in Magdeburg

genehmigt durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Edmund P. Burte

Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank T. Edelmann

Promotionskolloquium am 24.01.2013

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Menschen bedanken, die mit ihrem Interesse, ihrem Engagement und ihrer Hilfsbereitschaft das Entstehen dieser Arbeit erst möglich gemacht haben.

So möchte ich zuallererst meinen großen Dank und Respekt an meinen Doktorvater Prof. Edmund Burte richten. Als Leiter des Lehrstuhls für Halbleitertechnik am Institut für Mikro- und Sensorsysteme (IMOS) der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg hat er mir den Weg für diese Arbeit geebnet. Für das damit in mich gesetzte Vertrauen danke ich ihm sehr. Seine fachliche Begleitung, seine Hinweise und seine Denkanstöße waren mir eine unschätzbare wertvolle Hilfe bei der Bewältigung dieses umfangreichen Projektes.

Mein aufrichtiger Dank gilt außerdem meinen jetzigen und früheren Kollegen am IMOS, die mir während der gesamten Zeit mit Rat und Tat zur Seite standen. Insbesondere danken möchte ich Dr. Mindaugas Šilinskas, Dr. Marco Lisker, jetzt Mitarbeiter am IHP, Frankfurt, Dr. Bodo Kalkofen und Dr. Reinhard Mikuta. Sie alle ließen mich an ihrem umfassenden Wissen und ihrer langjährigen praktischen Erfahrung bereitwillig teilhaben. Damit haben sie einen bedeutenden Beitrag zur Entwicklung der hier dargelegten Resultate geleistet.

Ebenso danke ich Annika Gewalt für die vielen Messungen am AFM, Nancy Frenzel für ihren ausdauernden Einsatz bei den Versuchen zur Bestimmung der Proben temperatur. Unserem Reinraumleiter Jörg Vierhaus danke ich für die freundliche Bereitstellung und die Unterstützung bei der Nutzung aller notwendigen Technik, Dr. Cornelia Haase für die zahlreichen Messungen am Profilometer und Axel Köllner, Jens Briesemeister, Ulrich Petzold und Thomas Wiegand für die Präparation der Wafer.

Ein großer Dank gilt auch den hilfsbereiten Kollegen am Institut für Experimentelle Physik der OvGU: Dr. Bernd Garke, für die XPS-Untersuchungen, Dr. Jürgen Bläsing für die XRD-Messungen und Dr. Thomas Hempel für Untersuchungen am REM.

Nach Frankfurt ans IHP geht mein herzliches Dankeschön an Gabriele Morgenstern für die hervorragenden Querschnittsaufnahmen am REM und Dr. Andreas Schubert für die aufwendigen TEM-Untersuchungen. Insgesamt möchte ich mich beim IHP für die freundliche Bereitstellung strukturierter Proben bedanken, deren Herstellung von Dr. Marco Lisker koordiniert wurde.

Schließlich danke ich auch Dr. Tomas Grinys von der Universität Vilnius für die Laserversuche und den engagierten Praktikanten am IMOS Ankit Tharwani und David Ricardo González Cortés für ihre Hilfe bei den anspruchsvollen elektrischen Messungen an GST-Schichten.

Inhalt

Abkürzungen	iii
Formelzeichen	iv
1 Einleitung.....	1
2 Vorbetrachtung	5
2.1 Konzepte für nichtflüchtige Speicher.....	5
2.1.1 Phasenwechselspeicher	5
2.1.2 Festelektrolytspeicher	12
2.2 Chalkogenide als Materialien für nichtflüchtige Speicher	23
2.2.1 Materialien für Phasenwechselspeicher	23
2.2.2 Materialien für Festelektrolytspeicher	36
2.3 Chemische Gasphasenabscheidung und Gasphasenaktivierung	42
3 Experimentelle Grundlagen.....	48
3.1 Die CVD Anlage	48
3.1.1 Bestimmung der Proben temperatur	50
3.1.2 Katalytische Aktivierung der Gasphase mittels Heizdraht	54
3.2 Präkursoren.....	55
3.2.1 Präkursoren für Germanium.....	56
3.2.2 Präkursoren für Antimon	61
3.2.3 Präkursoren für Tellur.....	65
3.2.4 Präkursoren für Selen.....	69
3.3 Bestimmung von Zusammensetzung, Dicke und Struktur der Schichten.....	70
3.3.1 Untersuchungen mit Hilfe von Elektronenmikroskopen	71
3.3.2 Untersuchungen mit Hilfe von Röntgenstrahlen.....	77
3.3.3 Untersuchungen mittels Ellipsometrie	80
3.3.4 Untersuchungen mit tastenden Verfahren.....	81
3.4 Proben für die CVD Versuche.....	84
4 CVD einzelner Elemente	88
4.1 Germanium	88
4.1.1 Konventionelle CVD.....	88
4.1.2 CVD mit aktivierter Gasphase	91
4.2 Antimon	93
4.3 Tellur und Selen	95

5	CVD von Germanium-Antimon-Tellurid Verbindungen	98
5.1	Konventionelle CVD	98
5.2	Katalytische CVD	107
5.2.1	Schichtzusammensetzung und Wachstumsrate	110
5.2.2	Der Einfluss des Prozessgases Wasserstoff	119
5.2.3	Kombiniert aktivierte CVD mit Katalysator und Glimmentladung	122
5.2.4	Phasenwechsel an CVD-GST-Schichten	125
6	CVD von Germaniumselenid-Verbindungen	133
6.1	Konventionelle CVD	133
6.2	Katalytische CVD	139
6.2.1	Schichtzusammensetzung und Wachstumsrate	140
6.2.2	FE-Speicherzellen auf der Basis von CVD-Germaniumselenid	151
7	Zusammenfassung	159
	Literaturverzeichnis	164

Abkürzungen

AE	Arbeitselektrode
AFM	Atomic Force Microscope – Rasterkraftmikroskop
ALD	Atomic Layer Deposition – Atomlagenabscheidung
CAS	Chemical Abstracts Service
CHEMAPH	Chemical Vapor Deposition of Chalcogenide Materials for Phase-Change Memories – Chemische Gasphasenabscheidung von Chalkogenidmaterialien für Phasenwechselfpeicher
CMP	Chemisch-Mechanisches Planarisieren
CVD	Chemical Vapor Deposition – Chemische Gasphasenabscheidung
DiPTe	Diisopropyltellur – $(C_3H_7)_2Te$
DMTe	Dimethyltellur – $(CH_3)_2Te$
DtBSe	Di-tert-butylselen – $(C_4H_9)_2Se$
DtBTe	Di-tert-butyltellur – $(C_4H_9)_2Te$
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis – Energiedispersive Röntgenanalyse
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FE	Festelektrolyt, z. B. in FE-Speicher
GE	Gegenelektrode
GST	Germanium-Antimon-Tellurid
HMDGe	Hexamethyldigermanium – $(CH_3)_6Ge_2$
IHP	Innovations for high performance microelectronics – Leibnitz-Institut für innovative Mikroelektronik in Frankfurt/Oder
MFC	Mass Flow Controller – Massendurchflussregler
PECVD	Plasma Enhanced CVD – plasmaunterstützte CVD
PVD	Physical Vapor Deposition – Physikalische Gasphasenabscheidung
PW	Phasenwechsel, z. B. in PW-Material
REM	Rasterelektronenmikroskop
SI	Le Système internationale d'unités – Internationales Einheitensystem
TAGe	Tetraallylgermanium – $(C_3H_5)_4Ge$

TEGe	Tetraethylgermanium – $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEtBGe	Triethyl-tert-butylgermanium – $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Ge}$
TiPGe	Tetraisopropylgermanium – $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Ge}$
TiPSb	Triisopropylantimon – $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Sb}$
TMGe	Tetramethylgermanium – $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$
TMSb	Trimethylantimon – $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$
TPGe	Tetra-n-propylgermanium – $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Ge}$
XPS	X-Ray Photoelektron Spectroscopy – Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-Ray Diffraction – Röntgenbeugung
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

Formelzeichen

Im Folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Formelzeichen nebst Erläuterung und ihrer Einheit aufgeführt. Die Einheiten orientieren sich an den Konventionen des Internationalen Einheitensystems SI (Le Système internationale d'unités) [1]. Jedoch wurde in einigen Fällen von den genannten Vereinbarungen abgewichen, um die Vergleichbarkeit der hier angegebenen Werte mit den abgelesenen Messwerten zu wahren. So wird als Einheit für den Druck für Messwerte 1 hPa = 100 Pa verwendet, da so die Zahlenwerte mit den am Messgerät in Millibar abgelesenen Werten übereinstimmen. Volumenflüsse werden entsprechend der Anzeige der eingesetzten Massendurchflussregler in $\text{ml}_n \cdot \text{min}^{-1}$ angegeben, wobei ml_n für Milliliter bei Standardbedingungen steht.

Im Fall der Einheit Elektronenvolt wurde jedoch im Sinne der SI-Konventionen auf das oft verwendete Präfix „Kilo“ bei größeren Energien verzichtet, sodass stattdessen für 1000 eV geschrieben wurde 10^3 eV.

α	Anodischer Durchtrittsfaktor, einheitenlos
β_1	Konstante, einheitenlos
η	Überspannung in V
η_{Anode}	Überspannung an der Anode in V
η_{Kathode}	Überspannung an der Kathode in V
θ	Einfallswinkel in $^\circ$
ϑ	Temperatur in $^\circ\text{C}$

ϑ_G	Glasübergangstemperatur in °C
ϑ_K	Kristallisationstemperatur in °C
ϑ_{Kat}	Katalysatortemperatur in °C
ϑ_P	Temperatur der Probe auf dem Trägerwafer in °C
ϑ_M	Schmelztemperatur in °C
ϑ_{SH}	Temperatur des Substratheizers in °C
λ	Wellenlänge in 10^{-9} m
λ_D	Debye-Länge in 10^{-9} m
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit in $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
ν	Frequenz in $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$
ρ	Dichte in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ oder $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$
σ	Elektrische Leitfähigkeit in $\text{S} \cdot \text{m}^{-1} = \text{A} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
φ	Winkel in °
ϕ_s	Austrittsarbeit in eV
A	Fläche in m^2 Allgemeiner Parameter
B	Anpassungsparameter, Ratenkonstante
a	Gitterkonstante in nm
c	Spezifische Wärmekapazität in $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ Gitterparameter im hexagonalen Kristallgitter in nm
c_R	Konzentration einer reaktiven Spezies in m^{-3}
D_K	Knudsen-Diffusionskoeffizient in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
d	Abstand paralleler Gitterebenen in nm Schichtdicke in nm
E	Energie in eV
E_a	Aktivierungsenergie in eV
E_B	Bindungsenergie in eV
E_F	Niveau der Fermienergie
E_G	Energie der Bandlücke in eV
E_{kin}	Kinetische Energie in eV
E_L	Energieniveau der Leitungsbandunterkante
E_V	Energieniveau der Valenzbandoberkante
E	Elektrische Feldstärke in $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$
F	Faraday-Konstante: $9,649 \times 10^4 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$
F	(Gas-)Strom in $\text{ml}_n \cdot \text{min}^{-1}$

	ml_n beschreibt ein Volumen von einem ml bei Standardbedingungen ($p_n = 1013,25$ hPa, $T_n = 273,15$ K).
h	Plancksches Wirkungsquantum: $4,136 \times 10^{-15}$ eV·s
I	Elektrische Stromstärke in A
I_{lim}	Maximaler Strom aufgrund einer Begrenzung in A
I_R	Lesestrom in A
I_{RES}	Strom beim Rücksetzen einer Speicherzelle in A
I_{SET}	Strom beim Setzen einer Speicherzelle in A
J	(konstante) Elektrische Stromdichte in $A \cdot m^{-2}$
j	(variable) Elektrische Stromdichte in $A \cdot m^{-2}$
j_0	Austauschstromdichte in $A \cdot m^{-2}$
k_B	Boltzmann-Konstante: $8,617 \times 10^{-5}$ eV·K
k_s	Ratenkonstante einer Oberflächenreaktion in $m^{-2} \cdot s^{-1}$
l	Länge in m
l_V	Tiefe eines Kontaktlochs in m
N	Teilchenanzahl
N_A	Avogadro-Konstante: $6,022 \times 10^{22}$ mol ⁻¹ (Teilchen pro Mol)
n	Stoffmenge in mol
	Brechungsindex
P	Leistung in W
p	Druck in Pa oder hPa, Einheit hPa wurde gewählt um die Vergleichbarkeit zur Einheit 1 mbar = 100 Pa zu wahren
	Löcherkonzentration in cm^{-3}
p_k	Druck in der Prozesskammer in Pa oder hPa
Q	Thermische Energie (Wärme), Elektrische Ladung in C = A·s
q	Elementarladung: $1,602 \times 10^{-19}$ As
R	Elektrischer Widerstand in $\Omega = V A^{-1}$
R_0	Anfängliche Reflektivität
R_N	Reflektivität bei der Messung N
r_V	Öffnungsradius eines Kontaktlochs in m
T	Absolute Temperatur in K
T_P	Probentemperatur in K
t	Zeit in s
t_0	Charakteristische Zeit in s

t_1	Einschaltzeit einer Festelektrolytzelle in s
t_{on}	Öffnungszeit des ALD-Ventils in ms
t_{Per}	Periodendauer des Dosiervorgangs in s
U	Spannung in V
U_1	Kontaktspannung bei Festelektrolytspeicherzellen in V
U_2	Übergangsspannung bei Festelektrolytspeicherzellen in V
U_3	Unterbrechungsspannung bei Festelektrolytspeichern in V
U_{D}	Spannung über dem Heizdraht in V
U_{R}	Lesespannung in V
U_{RES}	Rücksetz- oder Ausschaltspannung in V
U_{S}	Schwellspannung in V
U_{SET}	Setz- oder Einschaltspannung in V
U_{Z}	Zellspannung in V
u	Angabe eines Anteils in einer chemischen Verbindung
V	Volumen in m^3
v	Heterogene Reaktionsrate in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
W	Wachstumsrate in $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$
x	Angabe eines Anteils in einer chemischen Verbindung
y	Angabe eines Anteils in einer chemischen Verbindung
z	Anzahl der beteiligten Elektronen

1 Einleitung

Die Verfügbarkeit nichtflüchtiger Datenspeicher stellt für die Informationstechnologie ein wichtiges Kriterium dar. Nichtflüchtige Speicher gestatten den einfachen Austausch von Daten und deren fortwährende Erhaltung ohne sich kontinuierlich wiederholende Refreshzyklen und der dafür erforderlichen schaltungstechnischen Infrastruktur sowie Energieversorgung.

Sind bestimmte Voraussetzungen erfüllt, können auch mobile Geräte mit ausschließlich diesen Speichern betrieben werden. So sollte ein nichtflüchtiger Speicher nicht fest programmiert sein, sondern die Änderung der in ihm gesicherten Informationen erlauben. Die Änderung sowie das Lesen beliebiger Teile der Informationen müssen zudem jederzeit mit geringem Zeit- und Energieaufwand erfolgen können. Weiterhin soll der Speicher möglichst klein und leicht sein, gleichzeitig aber eine große Menge an Daten aufnehmen können, also eine große Speicherdichte aufweisen.

Die zurzeit am weitesten verbreiteten Speicher, die diese Kriterien weitgehend erfüllen, basieren auf der Flash-Technik. Flash-Speicher werden in einer Vielzahl von Geräten eingesetzt. Beispiele finden sich in Mobiltelefonen, digitalen Fotoapparaten, Musikspielern, Mikrocontrollern, Festkörperlaufwerken, Speicherkarten und vielen mehr. In der Flash-Technik wird Information mit Hilfe elektrischer Ladung gespeichert.¹ Die Speicherzellen bestehen aus einem speziellen Feldeffekttransistor, der zwischen Gate und Kanal einen weiteren Bereich aus leitfähigem Material besitzt, das „floating gate“. Dieser Bereich weist aber keinen elektrischen Anschluss auf, er ist vollständig in isolierendes Material eingebettet. Elektrische Ladung kann dem floating gate nur durch bestimmte Mechanismen zugeführt oder entzogen werden. Dies geschieht entweder durch energiereiche Elektronen, die in der Lage sind den Potenzialwall des Isolators zu überwinden, oder durch Elektronen, die aufgrund des Fowler-Nordheim-Effektes durch ebendiesen Potenzialwall tunneln. Liegen die Gegebenheiten für diese Mechanismen, d. h. große elektrische Feldstärken, nicht vor, kann sich die Ladung des floating gate im Wesentlichen nicht ändern. Da die Ladung des floating gate die Höhe der Schwellspannung des Transistors beeinflusst, können durch das Prüfen der Kanalleitfähigkeit bei einer bestimmten Gate-Source-Spannung zwei oder mehrere Zustände voneinander unterschieden werden.

Mit dieser Technik kann eine Aufrechterhaltung der gespeicherten Informationen über mindestens zehn Jahre gewährleistet werden, während eine erwünschte Änderung

¹ Eine Beschreibung des Prinzips von Flash-Speichern findet sich z. B. in [2] Brewer et al. 2008 S. 1 bis 12.

derselben innerhalb von Mikrosekunden vorgenommen werden kann.² Die Anzahl der möglichen Änderungen eines Zellzustandes ohne Defekt der Zelle liegt über 10^5 .³ Allerdings muss mit der Rechengeschwindigkeit eines Datenverarbeitungssystems auch die Zugriffsgeschwindigkeit auf dessen Speicher sowie die Speicherkapazität steigen, damit ein leistungsstarkes Gerät entsteht. Dafür ist die Verkleinerung der Flash-Speicherzellen notwendig.

Dabei entstehen jedoch durch das Speicherprinzip bedingte Probleme. So bewirkt die Verkleinerung des Speichertransistors auch die Verkleinerung des floating gate und des Tunneloxids, der isolierenden Barriere. Die Reduzierung des Volumens des floating gate vermindert auch dessen elektrische Kapazität, wohingegen die Mechanismen für Ladungsverluste gleich bleiben.⁴ Entsprechend wirkt sich der Verlust einzelner Ladungen stärker aus. Die Verringerung der Dicke des Tunneloxids erhöht gleichzeitig die Rate, mit der Ladungen aus dem floating gate verloren gehen. Zudem wird die isolierende Wirkung des Oxids während der Übertragung der Ladungen mit hohen Feldstärken geschädigt, was die Verlustrate der Ladungen weiter erhöht.⁵ Auf diese Weise wird die Aufrechterhaltung der gespeicherten Informationen beeinträchtigt. Abgesehen von den Problemen bei der Zellverkleinerung ist die oben genannte Zeit, die für die Änderung des Zellzustands benötigt wird, im Allgemeinen zu groß, um eine Nutzung von Flash-Speichern als änderbare Arbeitsspeicher mit wahlfreiem Zugriff zu erlauben.

Darum ist es notwendig alternative Speicherkonzepte zu entwickeln, mit denen die Grenzen der durch die Flash-Speicher gegebenen Möglichkeiten überwunden werden können. Wichtig ist dabei vor allem ein äußerst geringer Platzbedarf der Zellen, wobei auch bei dessen weiterer Reduzierung die Stabilität der unterscheidbaren Zustände nicht beeinträchtigt werden darf. Gleichzeitig sollte jedoch eine noch schnellere Änderung der Zustände möglich sein, als von der Flash-Technik gestattet. Im günstigsten Fall lässt sich die Schreibgeschwindigkeit des aktuell gemeinhin als Arbeitsspeicher in Datenverarbeitungssystemen verwendeten dynamischen (flüchtigen) Speichers erreichen.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung alternativer Speicherkonzepte haben bestimmte chalcogenide Gläser große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Diese Materialien besitzen besondere Eigenschaften. Erkennbar ist das an über 40 physikalischen

² Vgl. [2] Brewer et al. 2008 S. 25 und [3] Micheloni et al. 2010 S. 4.

³ Vgl. [2] Brewer et al. 2008 und [4] Ielmini et al. 2005.

⁴ Vgl. [5] Lai 2008.

⁵ Vgl. [4] Ielmini et al. 2005.

Effekten, die in derartigen Verbindungen entdeckt wurden.⁶ Einige dieser Effekte bieten interessante Möglichkeiten für die nichtflüchtige aber änderbare Speicherung von Informationen. Insbesondere sind hier die reversible Umschaltung des spezifischen Widerstandes bei bestimmten Tellurverbindungen⁷ und die hohe ionische Leitfähigkeit einiger Schwefel- und Selenverbindungen⁸ hervorzuheben. Beide Eigenschaften basieren auf der Neuordnung des atomaren Aufbaus der Materialien, unterliegen jedoch sehr unterschiedlichen Mechanismen. Aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften können mit Hilfe dieser Materialien Speicherzellen hergestellt werden, deren elektrischer Widerstand auf elektrischem Wege gezielt änderbar ist und nach der Änderung erhalten bleibt. Der Vorteil gegenüber der Flash-Speicherzelle besteht darin, dass eine weitere Verkleinerung der Zellen der Funktion der beschriebenen Speicher mit schaltbarem Widerstand nicht abträglich ist.⁹ Zudem wird im Vergleich zur Flash-Zelle für die Änderung der Zustände eine erheblich geringere Zeit benötigt, die im unteren Nanosekundenbereich liegt.¹⁰ Insbesondere erlaubt die nichtflüchtige, sehr schnelle Speicherung von Informationen den Aufbau von Datenverarbeitungssystemen mit nur einem universellen Speicher für die Ablage der Daten und die Programmbearbeitung.¹¹ Ein derartiger universeller Speicher würde nicht nur eine enorme Beschleunigung von Datenverarbeitungssystemen bewirken, sondern durch seine Nichtflüchtigkeit auch einen erheblichen Beitrag zu ihrer Energieeffizienz leisten.

Das Augenmerk soll hier auf zwei Arten von Speicherkonzepten liegen, die sich als besonders vielversprechende Alternativen zur Flash-Technik erwiesen haben.¹² Zum einen handelt es sich um Phasenwechselspeicher, deren charakteristische resistive Zustände auf dem reversiblen Wechsel zwischen amorpher und kristalliner Phase des verwendeten Materials beruhen. Zum anderen sind das Festelektrolytspeicher, bei denen zwischen zwei Elektroden ein leitfähiges Filament aufgebaut oder abgetragen wird. Dabei sind die Elektroden durch einen Festelektrolyten gegeneinander isoliert.

Für die Herstellung integrierter Speicherschaltungen, die die beschriebenen Konzepte nutzen, ist die Einbindung der neuen Materialien in den Fertigungsprozess notwendig. Es zeigt sich, dass die Erzeugung schmaler, vertikaler Strukturen sowohl für Phasenwechselspeicher als auch für Festelektrolytspeicher erforderlich ist. Derartige Strukturen lassen sich am günstigsten herstellen, indem vorbereitete Vertiefungen kon-

⁶ Vgl. [6] Popescu 2006.

⁷ Vgl. [7] Ovshinsky 1968.

⁸ Vgl. [8] Hirose 1976 und [9] Kozicki et al. 2002.

⁹ Vgl. [10] Raoux et al. 2008.

¹⁰ Vgl. [11] Loke et al. 2012 und [12] Aratini et al. 2007.

¹¹ Vgl. [13] Salinga et al. 2011.

¹² Vgl. [14] Burr et al. 2008.

form mit dem betreffenden Material beschichtet werden. Ein in der Halbleitertechnik etabliertes Verfahren, das die Möglichkeit zur konformen Beschichtung bietet, ist die chemische Gasphasenabscheidung. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Prozessen nach diesem Abscheidungsverfahren für die Materialien, die für die Anwendung in Phasenwechselspeichern oder Festelektrolytspeichern geeignet sind.

Der erste Teil der Arbeit in Kapitel 2 bietet einen Überblick über die beiden Speicherkonzepte, Phasenwechselspeicher und Festelektrolytspeicher, sowie die dazugehörigen Materialien. Es werden günstige Formen der Speicherzellen nebst der mit diesen bisher erreichten Kenndaten vorgestellt. Anschließend werden die Eigenschaften der jeweils besonders geeigneten funktionellen Materialien, Germanium-Antimon-Tellurid und Germanium-Selenid, erläutert. Dies geschieht besonders im Hinblick auf die Mechanismen, die jeweils die nichtflüchtige Informationsspeicherung erlauben. Dabei wird deutlich, dass die Eigenschaften der Materialien wie auch die Mechanismen sich trotz der Ähnlichkeit der beteiligten chemischen Elemente wesentlich voneinander unterscheiden. Abschließend erfolgt ein Überblick über das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung. Ein Schwerpunkt liegt auf der Anregung der Gasphase als Möglichkeit zur Senkung der Substrattemperatur.

Im Anschluss zeigt das dritte Kapitel die experimentellen Bedingungen, unter denen Versuche zur Abscheidung der zuvor beschriebenen Materialien durchgeführt wurden. Nach der Vorstellung der verwendeten Beschichtungsanlage und ihrer Besonderheiten werden die untersuchten Präkursoren beschrieben. Das Augenmerk liegt dabei auf deren Zersetzungsmechanismen und den dafür notwendigen Temperaturen. Das Kapitel schließt mit einer Darstellung der Methoden, die bei der Charakterisierung der beschichteten Proben Anwendung finden.

Der dritte Teil in den Kapiteln 4 bis 6 umfasst die Entwicklung der Abscheidungsprozesse für die beiden in Kapitel 2 beschriebenen Materialien. Diese Entwicklung führt, ausgehend von der konventionellen Abscheidung der einzelnen Elemente, bis zur konformen Beschichtung strukturierter Oberflächen mit den angestrebten Speichermaterialien unter Nutzung der katalytischen Gasphasenaktivierung. Den Abschluss bildet für jedes Material die Prüfung der Speicherfunktion.

2 Vorbetrachtung

2.1 Konzepte für nichtflüchtige Speicher

2.1.1 Phasenwechselspeicher

In Phasenwechselspeichern wird Information mit Hilfe der Änderung des atomaren Aufbaus eines Materials und der damit verbundenen Änderung der physikalischen Eigenschaften festgehalten. Entsprechend ist die Speicherung der Information weitgehend unabhängig von einer äußeren Einwirkung, bedarf für ihre Aufrechterhaltung keiner Energiezufuhr und ist somit nichtflüchtig. Für elektronische Festkörperspeicher ist die ausschlaggebende Materialeigenschaft der spezifische Widerstand bzw. die elektrische Leitfähigkeit. Phasenwechselmaterialien können in (mindestens) einem kristallinen Zustand mit geordnetem atomaren Aufbau und einem amorphen, glasartigen Zustand mit eher, ungeordnetem Aufbau vorliegen. Im kristallinen Zustand weist das Material einen wesentlich geringeren spezifischen Widerstand als im amorphen Zustand auf.

Die beiden Zustände (Phasen) können reversibel ineinander überführt werden. Dies kann durch Erhitzen, also den Eintrag thermischer Energie, erreicht werden. Liegt das Material im kristallinen Zustand vor, wird es bis über die Schmelztemperatur ϑ_M erhitzt und anschließend schnell abgekühlt, sodass es im amorphen Zustand erstarrt. Wird das amorphe Material bis auf eine Kristallisationstemperatur ϑ_K zwischen der Glasübergangstemperatur ϑ_G und ϑ_M erhitzt und ausreichend lange gehalten, geht der atomare Aufbau in den energetisch günstigeren kristallinen Zustand über. Dieser bleibt auch nach der Abkühlung unter ϑ_G erhalten.

Der Wärmeeintrag kann von außen erfolgen, etwa in einem Ofen, aber auch in dem Material selbst, durch das Einbringen eines elektrischen Stromes. Werden geeignete Werte für die Stromstärke und die Dauer des Stromflusses gewählt, ist es möglich über die Wandlung elektrischer Leistung in einen Wärmestrom den für die Phasenumwandlung notwendigen Energieeintrag zu erzeugen. Ein Bauelement, das den Phasenwechsel eines Materials ausnutzt, benötigt somit nur zwei Anschlüsse und kann unabhängig von der Richtung des durchfließenden Stromes rein elektrisch programmiert und ausgelesen werden. Unter Programmierung ist die Umwandlung der Zustände zu verstehen; das Auslesen erfolgt durch die Ermittlung des aktuellen elektrischen Widerstandes, bspw. durch Anlegen einer Lesespannung U_R und die Messung des resultierenden Stromes I_R . Die beiden Zustände des Bauelementes werden als AUS-Zustand und EIN-Zustand bezeichnet. Der AUS-Zustand steht dabei für einen hohen elektrischen Wider-

stand des Bauelementes aufgrund des Vorliegens der amorphen Phase des Phasenwechselmaterials. Entsprechend steht der EIN-Zustand für einen geringen Widerstand aufgrund der kristallinen Phase oder zumindest eines ausschließlich kristallinen Pfades.

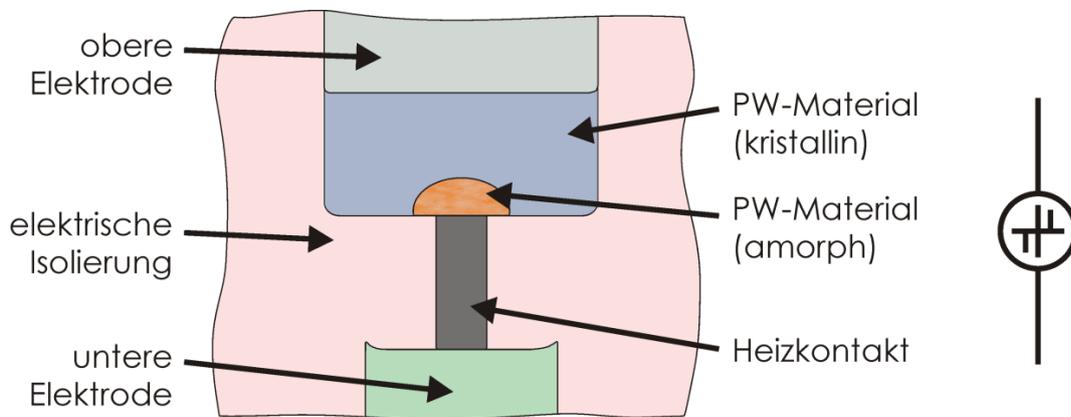


Abb. 2.1: Querschnittsschema einer einfachen Zelle eines Phasenwechspeichers. Die funktionsbestimmenden Teile sind auf der rechten Seite beschriftet. Diese Zelle befindet sich im AUS-Zustand mit hohem Widerstand. Auf der rechten Seite ist das Schaltzeichen für das Bauelement abgebildet.

In Abb. 2.1 ist eine einfache Zelle eines Phasenwechspeichers so dargestellt, wie sie als Teil einer integrierten Schaltung aufgebaut sein könnte.¹³ Die wesentlichen Bestandteile des Speicherbauelementes sind auf der rechten Seite der Skizze beschriftet: das Phasenwechselmaterial (PW-Material) und der direkt daran angeschlossene Heizkontakt oder Heizwiderstand. Im Ausgangszustand ist das PW-Material in dieser Zelle (poly-)kristallin und die Zelle somit im EIN-Zustand. Dies ist unabhängig vom Zustand des PW-Materials bei seiner Abscheidung, da bei den nachfolgenden Fertigungsschritten (Abscheidung von Isolierschichten, Tempern von Metallschichten) die Kristallisationstemperatur des PW-Materials überschritten wird. In diesem Zustand ist der linsenförmige amorphe Bereich vorhanden. Wird ein ausreichend starker elektrischer Strom durch die Zelle erzeugt, wird das PW-Material an der Grenzfläche zwischen Heizkontakt und PW-Material geschmolzen und erstarrt nach der abrupten Unterbrechung des Stromes im amorphen Zustand. Diese Bauform wird oft als „Mushroom Cell“¹⁴ bezeichnet, wegen des pilzförmigen Aussehens der Region amorphen PW-Materials mit dem darunter liegenden Heizkontakt im AUS-Zustand (vgl. Abb. 2.1). Aufgrund der schnellen Abnahme der Stromdichte mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche zwischen Heizkontakt und PW-Material wird bei dieser

¹³ Schema erstellt, basierend auf der Vorlage in [15] Lai et al. 2001.

¹⁴ Vgl. [10] Raoux et al. 2008.

Bauforn nicht das gesamte PW-Material zwischen Heizkontakt und oberer Elektrode in den amorphen Zustand versetzt. Dies ist günstig, da durch das begrenzte Volumen des PW-Materials, das einem Phasenwechsel unterzogen wird, der zum Programmieren notwendige Energieeintrag gering gehalten werden kann. Die benötigte Energie zur Erwärmung eines bestimmten Volumens eines Materials ist:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta\mathcal{G} = \rho \cdot lA \cdot c \cdot \Delta\mathcal{G} \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet Q die aufzuwendende thermische Energie, c die spezifische Wärmekapazität, ρ die Dichte des PW-Materials, l die Länge und A die (Grund-) Fläche des betrachteten Volumenelementes. Die Gleichung zeigt, dass für ein größeres Materialvolumen ein höherer Energieaufwand für die Erwärmung von der Umgebungstemperatur auf die gewünschte Temperatur ($\Delta\mathcal{G}$) benötigt wird. Die Energie wird nach dem Jouleschen Gesetz über den elektrischen Strom durch das betrachtete Volumen eingebracht:

$$Q = P \cdot t = R \cdot I^2 \cdot t = \frac{l}{\sigma \cdot A} I^2 \cdot t \quad (2.2)$$

Hier steht P für die elektrische Leistung, t für die Dauer der Leistungsapplikation, R für den elektrischen Widerstand des Volumens, σ für die elektrische Leitfähigkeit des PW-Materials sowie I für die elektrische Stromstärke. Auffällig ist in Abb. 2.1 der vergleichsweise kleine Durchmesser des Heizkontaktes gegenüber dem des PW-Materials. Die Ursache dafür liegt in einer bestimmten Stromdichte, die wenigstens aufgebracht werden muss, um die benötigte Temperaturdifferenz erreichen zu können. Werden die Gleichungen (2.1) und (2.2) gleichgesetzt, zeigt sich:

$$\Delta\mathcal{G} = \frac{1}{\rho \cdot \sigma \cdot c} \cdot \left(\frac{I}{A}\right)^2 \cdot t = \frac{1}{\rho \cdot \sigma \cdot c} \cdot J^2 \cdot t \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet J die elektrische Stromdichte. Gleichung (2.3) verdeutlicht, dass eine gewünschte Temperaturdifferenz eine bestimmte Stromdichte erfordert. Nach der Gleichung ließe sich zwar eine zu geringe Stromdichte mit einer längeren Dauer der Einwirkung kompensieren, jedoch ist dies durch die gleichzeitige Abkühlung des Volumens über die umgebenden Gebiete nur begrenzt möglich. Weiterhin kann eine gegebene Stromdichte bei kleiner Stromstärke nur auf einer hinlänglich kleinen Fläche erreicht werden. Kleine Stromstärken und damit ein kleiner Leistungsbedarf sind generell erwünscht oder notwendig für den sinnvollen Betrieb elektronischer Speichergeräte. Folglich erfordert das Prinzip des Phasenwechselfspeichers den Entwurf von Speicherzellen mit möglichst kleinen Volumina und sehr kleinen Querschnittsflächen des

aktiven PW-Materials. Insbesondere ergibt sich diese Notwendigkeit im Hinblick auf den maximal benötigten Strom. Die größte Temperaturdifferenz ist für den Übergang aus dem EIN-Zustand in den AUS-Zustand erforderlich, da hierbei die Schmelztemperatur des PW-Materials erreicht oder überschritten werden muss¹⁵. Zudem ist die Leitfähigkeit des Materials im EIN-Zustand sehr hoch. Entsprechend muss für das Rücksetzen der Zelle der größte Strom fließen. So wurde für eine „Mushroom“-Zelle mit einer lithographischen Strukturgröße von 90 nm und einem Heizkontaktdurchmesser weit unterhalb dieser Strukturgröße ein Wert von 300 μA berichtet.¹⁶ Zusammen mit der dazu notwendigen Spannung von 1,6 V musste somit eine Leistung von ca. 0,5 mW für das Löschen einer Zelle aufgewandt werden.

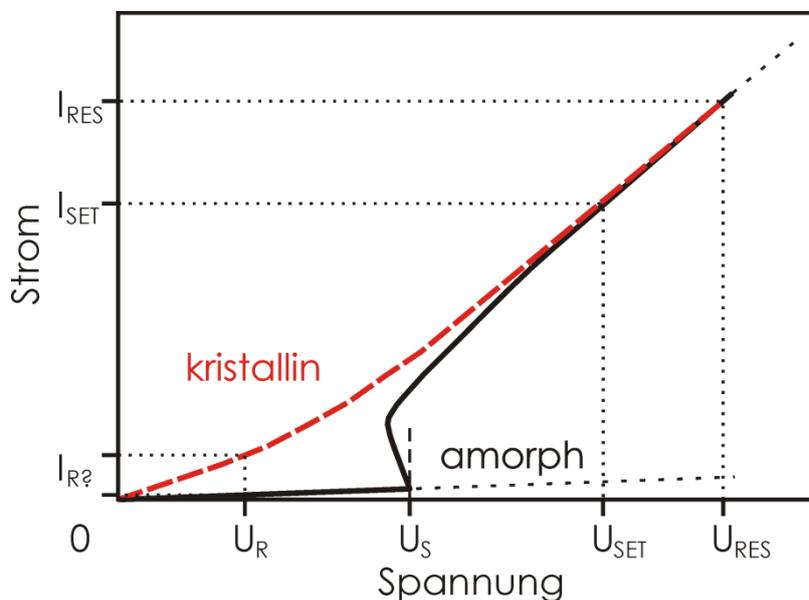


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Verlaufes von Strom und Spannung beim Umschalten einer Zelle eines Phasenwechselfspeichers. Die schwarze, durchgehende Kurve zeigt den amorphen Ausgangszustand, die rote, unterbrochene Kurve den kristallinen Zustand des Phasenwechselfmaterials.¹⁷

In Abb. 2.2 ist die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung beim Umschalten dargestellt. Ausgehend von einer rückgesetzten Zelle mit amorphem PW-Material wird die Spannung erhöht (schwarze Kurve). Entsprechend dem hohen Widerstand des amorphen Bereiches kann dabei nur ein kleiner Strom fließen. Wird eine bestimmte Spannung U_S erreicht, steigt der Strom jedoch abrupt an. Es ist sogar ein Bereich mit einem negativen differentiellen Widerstand zu beobachten. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um den Phasenübergang des Materials, sondern um einen „threshold swit-

¹⁵ Möglicherweise muss die Schmelztemperatur nur annähernd erreicht werden. Vgl. Abschnitt 2.2.1 S. 23 und Abschnitt 2.2.1.1 S. 28.

¹⁶ Vgl. [16] Pirovano et al. 2008.

¹⁷ Schema wurde erstellt, basierend auf [16] Pirovano et al. 2008.

ching¹⁸ genannten Effekt. Dieser Effekt ist typisch für PW-Materialien und resultiert aus dem Leitungsmechanismus in der amorphen Phase unter Einwirkung großer elektrischer Feldstärken. Wird in dem Bereich mit negativem differentiellem Widerstand und auch kurz darüber die Spannung abgeschaltet, steigt der Widerstand wieder auf den hohen Wert des amorphen Materials. Die Phasenumwandlung erfolgt erst bei höheren Spannungen als U_S und damit verbundenen höheren Strömen aufgrund der Erhitzung des PW-Materials durch Joulsche Wärme. Der dazugehörige Bereich ist mit U_{SET} und I_{SET} markiert. Wird die Spannung nach der Phasenumwandlung reduziert, folgt der Strom der roten, unterbrochenen Kurve. Die Zelle befindet sich somit im nichtflüchtigen EIN-Zustand mit geringem Widerstand. Für das Rücksetzen der Zelle in den AUS-Zustand und das damit verbundene Schmelzen des PW-Materials ist ein noch höherer Strom als I_{SET} erforderlich. Dieser ist im Bild mit I_{RES} angedeutet. Für das Rücksetzen der Zelle aus dem EIN-Zustand muss entsprechend für eine kurze Zeit die Spannung U_{RES} angelegt und dann unvermittelt abgeschaltet werden, um das PW-Material zu schmelzen und dann im amorphen Zustand erstarren zu lassen. Die beiden Zustände EIN und AUS können aufgrund ihres sehr unterschiedlichen elektrischen Widerstandes leicht voneinander unterschieden werden. Dazu müssen die vergleichsweise kleine Lesespannung $U_R < U_S$ angelegt und der dazugehörige Strom ausgewertet werden. Der Wert des AUS-Widerstandes lässt durch die Einwirkzeit der Rücksetzspannung U_{RES} in gewissem Maße einstellen, was in einer jeweils anderen Größe des amorphen Gebietes begründet ist. Dadurch besteht die Möglichkeit, mehrere Bits in nur einer Speicherzelle abzubilden.¹⁹

Nach Abb. 2.2 ist eine Reduzierung des Rücksetzstromes I_{RES} möglich, indem der Widerstand der Zelle im EIN-Zustand erhöht wird. Dies kann einerseits durch die Verminderung der Leitfähigkeit σ des PW-Materials erfolgen, etwa durch geeignete Auswahl des Materials²⁰ oder durch Dotierung²¹, oder andererseits durch eine veränderte Geometrie der Zelle. Aus letzterem Grund wurden alternative Zellentwürfe entwickelt, bspw. solche mit einem lateralen Aufbau. Dabei sitzt das PW-Material in Form einer sehr schmalen Leiterbahn zwischen zwei Kontakten.²² Dazu werden alle Teile der Zelle erst ganzflächig abgeschieden und anschließend strukturiert.

¹⁸ Vgl. [17] Ielmini 2008.

¹⁹ Vgl. [18] Pantazi et al. 2009.

²⁰ Eine Möglichkeit ist bspw. Indium-Antimon-Tellurid als Ersatz für Germanium-Antimon-Tellurid, wie in [19] Ahn et al. 2011 berichtet. Allerdings ist die Leitfähigkeit nicht die einzige zu beachtende Materialeigenschaft (vgl. Abschnitt 2.2.1).

²¹ Eine Dotierung von Germanium-Antimon-Tellurid mit Stickstoff oder Sauerstoff führt zu einer Verminderung der Leitfähigkeit, sowohl im amorphen, als auch im kristallinen Zustand. Vgl. [20] Privitera et al. 2004.

²² Vgl. [21] Haring Bolívar et al. 2004 und [22] Lankhorst et al. 2005.

Der Aufbau einer solchen Zelle im AUS-Zustand ist in Abb. 2.3 schematisch in der Aufsicht dargestellt. Im EIN-Zustand ist der schmale Steg vollständig kristallin. Mit dieser Art von Zellen konnten im Experiment deutlich kleinere Werte für den Rücksetzstrom I_{RES} von $100 \mu\text{A}$ erzielt werden, was einem Zehntel des Wertes von „Mushroom“-Zellen mit vergleichbarer Strukturgröße entspricht.²³ Zudem werden weitere Vorteile genannt. So ist der Heizkontakt in der „Mushroom“-Zelle nicht nur in direktem Kontakt mit dem PW-Material, sondern auch den hohen Temperaturen beim Umschalten ausgesetzt, was zu einer chemischen Reaktion mit dem PW-Material oder einer mechanischen Ablösung an der Grenzfläche führen kann.²⁴

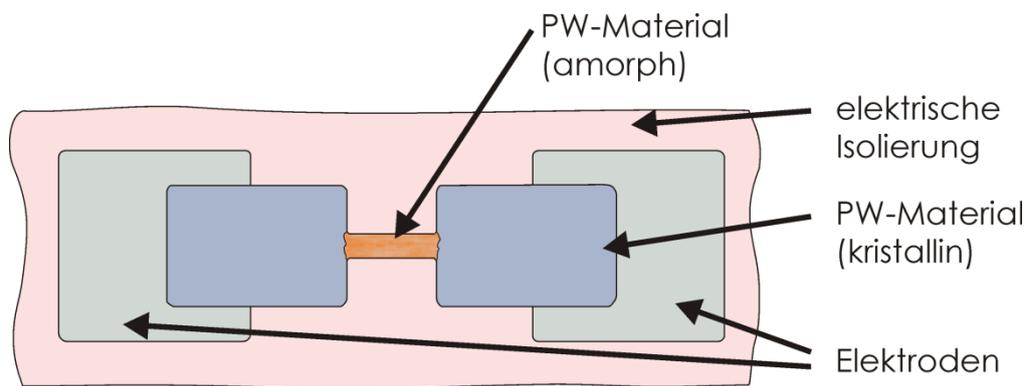


Abb. 2.3: Aufsicht auf eine lateral aufgebaute PW-Speicherzelle im AUS-Zustand. Das PW-Material benötigt bei diesem Aufbau keinen Heizkontakt.

Im Fall der lateralen Zelle treten diese Effekte nicht auf, da die Region mit hoher Temperatur nur mit umliegendem PW-Material und der elektrischen (und thermischen) Isolierung in Kontakt steht. Insgesamt zeigen die Vorteile der lateralen Zelle, welche Form das PW-Material idealerweise haben sollte: die einer Leiterbahn oder eines Drahtes mit deutlich größerer Länge verglichen mit der Breite. Jedoch besitzt der laterale Aufbau auch einen wichtigen Nachteil: den erheblich höheren Flächenbedarf verglichen mit der „Mushroom“-Zelle. Der Flächenbedarf der Speicherzellen ist ausschlaggebend für die erreichbare Speicherdichte. Da diese so groß wie möglich sein soll, ist eine andere Zellgeometrie notwendig. Sollen die Vorteile des lateralen Zellaufbaus erhalten bleiben, muss ein vertikaler Entwurf mit ähnlichen Proportionen des programmierbaren Bereiches des PW-Materials gewählt werden.

Eine Möglichkeit dies umzusetzen bietet die „Pillar“-Zelle bei der das PW-Material als schmale Säule aufrecht zwischen den Elektroden steht.²⁵ Auch hier kann bei vergleichbarer minimaler Strukturgröße von 180 nm ein gegenüber der „Mushroom“-Zelle geringerer Rücksetzstrom von $900 \mu\text{A}$ erzielt werden. Jedoch ist

²³ Vgl. [21] Haring Bolívar et al. 2004 und [23] Lai 2003.

²⁴ Vgl. [22] Lankhorst et al. 2005.

²⁵ Vgl. [24] Happ et al. 2006.

das in [24] beschriebene Verfahren nur bedingt geeignet, um die gewünschte Säulenform des PW-Materials zu erhalten, weil dieses hierbei erst ganzflächig abgeschieden und danach um die Säulen herum abgetragen wird (siehe Abb. 2.4 a–d). Ein solches Vorgehen ist erforderlich, da die Kathodenzerstäubung als Abscheidungsverfahren für das PW-Material ein Auffüllen von Strukturen aufgrund der physikalischen Natur der Abscheidung nur in geringem Maße zulässt.

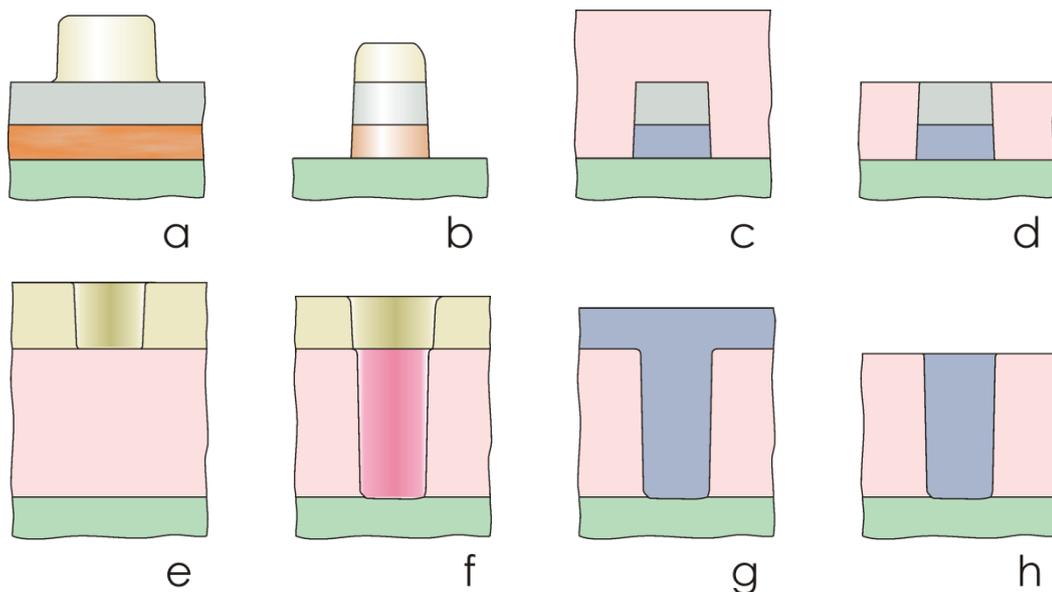


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Prozessführung zur Herstellung säulenförmiger PW-Speicherzellen unter Verwendung nicht konformer (a-d) und konformer (e-h) Beschichtungsverfahren. a: auf der unteren Elektrode wurden erst das PW-Material (amorph) und dann der obere Kontakt (z. B. TiN) plan abgeschieden. Auf dem Stapel befindet sich die schon strukturierte Ätzmaske. b: Der Ätzschritt wurde ausgeführt. c: Die Ätzmaske wurde entfernt. Anschließend erfolgte die CVD von Isolationsmaterial (z. B. SiO_2). Das PW-Material kristallisierte durch die erhöhten Temperaturen. d: Nach der chemisch-mechanischen Planarisierung (CMP) ist die Zelle bereit für die weitere Verdrahtung. e, f: Durch eine Isolationsschicht wurde ein schmaler Durchgang zur unteren Elektrode geätzt. g: Nach Entfernung der Ätzmaske wurde der Durchgang konform mit PW-Material gefüllt. h: Anschließend erfolgte die Entfernung des überschüssigen PW-Materials durch CMP. Das Material für den oberen Kontakt kann anschließend abgeschieden werden.

Eine weitaus günstigere Variante der Herstellung von Säulen aus PW-Material ist darum das Auffüllen von geätzten Kontaktlöchern mit dem PW-Material und anschließender Planarisierung (siehe Abb. 2.4 e–f). Für das Auffüllen bedarf es eines Verfahrens, das nicht durch Abschattungseffekte beeinträchtigt wird. Dies kann prinzipiell mit der chemischen Gasphasenabscheidung erreicht werden. Entsprechend müssen CVD-Verfahren für geeignete PW-Materialien entwickelt werden.

2.1.2 Festelektrolytspeicher

Auch in Festelektrolytspeichern (FE-Speicher) wird Information auf den veränderlichen Widerstand der Speicherzelle abgebildet. Ähnlich wie bei den Phasenwechselfestspeichern gibt es auch hier vor allem zwei Zustände der zweipoligen Zelle, einen mit sehr niedriger Leitfähigkeit (AUS) und einen mit deutlich höherer (EIN), die sehr leicht unterschieden und auf elektrischem Weg ineinander überführt werden können. Jedoch basiert die Änderung der Leitfähigkeit auf einem anderen Mechanismus. Im Gegensatz zu den PW-Speichern wird bei den FE-Speichern die Phase des funktionellen Materials der Zelle nicht geändert. Stattdessen wird ein hochleitfähiges Filament zwischen den beiden Elektroden der Zelle aus- oder zurückgebildet.

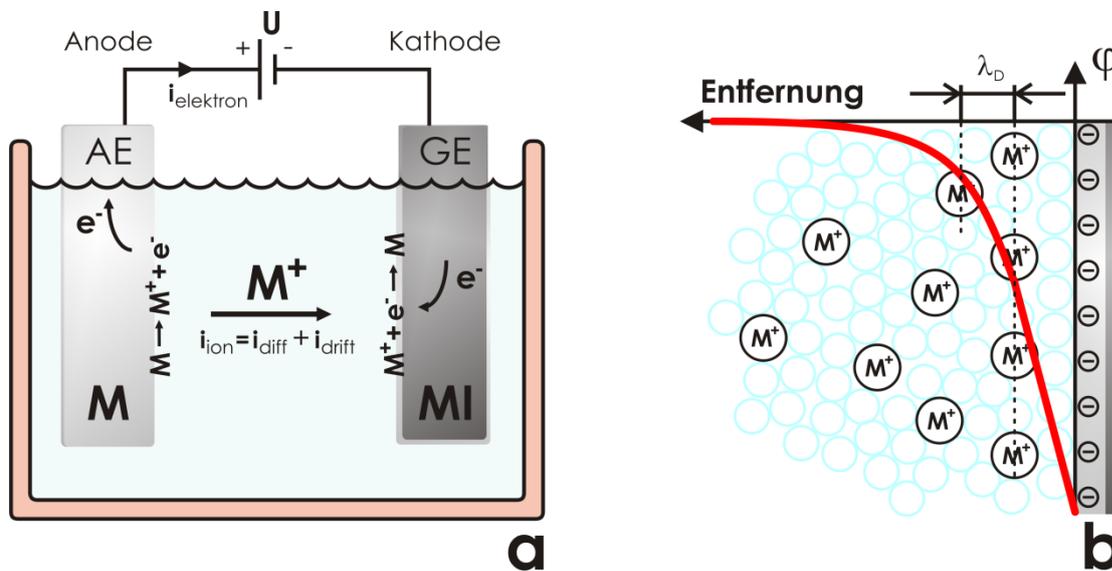


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus einer Elektrolysezelle mit flüssigem Elektrolyten und den beiden Elektroden Arbeitselektrode (AE) und Gegenelektrode (GE) (a) sowie der vergrößerten Darstellung der Grenze zwischen Elektrolyt und negativ geladener Gegenelektrode (b).

Prinzipiell lässt sich eine FE-Speicherzelle mit einer Elektrolysezelle vergleichen, in der zwei Metallelektroden in einen flüssigen Elektrolyten getaucht sind. Ein entsprechender Aufbau ist in Abb. 2.5a schematisch dargestellt. Dabei soll die linke Elektrode (hier: Arbeitselektrode) bestehend aus dem Metall M oxidierbar und im Elektrolyten löslich sein, die rechte Elektrode (hier: Gegenelektrode) bestehend aus einem anderen Metall MI dagegen aber inert. Zwischen beiden Elektroden ist in Abb. 2.5a eine ausreichende Spannung angelegt – die Arbeitselektrode ist bei der gezeigten Polarität die Anode, die Gegenelektrode die Kathode. Auf der Gegenelektrode ist bereits das Metall M abgeschieden worden, sodass die Übergänge zwischen Metall und Elektrolyt bei beiden Elektroden ähnlich sind. Durch die gezeigte Zelle fließt ein elektrischer Strom teils in Form von Elektronen und teils in Form von Ionen. Elektronischer Stromfluss

besteht innerhalb der Zuleitungen von der Spannungsquelle und innerhalb der Metallelektroden. Innerhalb des Elektrolyten jedoch erfolgt der Stromfluss durch Ionen. Der Übergang zwischen diesen Arten des Stromflusses findet an den Grenzflächen der Metallelektroden zum Elektrolyten in Form von Redoxreaktionen statt. Im oben gezeigten Beispiel laufen diese Reaktionen ab:



Nach dem Beispiel und den beiden Reaktionen wird das Metall M der Anode auf dem Metall MI der Kathode abgeschieden. Dabei fließen ein Strom von M^+ -Ionen im Elektrolyten und ein Strom von Elektronen über die Zuleitungen in Richtung der Kathode. Der ionische Strom wird von einem Gradienten der Konzentration der Metallionen M^+ und dem vorherrschenden elektrischen Feld angetrieben. Die beiden Teilströme werden entsprechend als Diffusionsstrom und Drift- oder Migrationsstrom bezeichnet. Mit dem Ionenstrom ist ein Stofftransport verbunden, der die Abscheidung des Metalls M ermöglicht. Die abgeschiedene Stoffmenge n ist proportional zu der übertragenen Ladung Q (Faradaysches Gesetz²⁶):

$$Q = n \cdot z \cdot q \cdot N_A \quad (2.6)$$

Die Größe z steht für Zahl der Elektronen, die M bei der Oxidation abgibt, q ist die Elementarladung und N_A die Avogadro-Konstante. Die Konstanten q und N_A werden oftmals zu der Faraday-Konstanten F zusammengefasst.

In Abb. 2.5b ist das Gebiet um die Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und der Gegenelektrode schematisch dargestellt. Im Elektrolyten sind die Metallionen M^+ zu erkennen, die Elektrode ist negativ geladen, was durch Ladungssymbole an ihrer Oberfläche verdeutlicht wird. Die Metallionen können sich der Elektrode aufgrund ihrer Solvathülle vor dem Adsorptionsvorgang nur bis auf eine bestimmte Entfernung nähern. Sie akkumulieren in der Nähe der Elektrodenoberfläche, um deren Ladung auszugleichen. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der solvatisierten Ionen kann jedoch nicht die gleiche Ladungsdichte direkt an der Oberfläche erreicht werden. Es werden auch Ionen in größerer Entfernung innerhalb des Elektrolyten für den Ladungsausgleich benötigt. Auf diese Weise bildet sich eine Raumladungszone im Elektrolyten aus (elektrochemische Doppelschicht). Diese besteht in jeweils entsprechender Ausprägung um jede Phasengrenze mit unterschiedlichen beweglichen Ladungen herum – auch ohne angelegte Spannung. Der Verlauf des Potentials über die Raumla-

²⁶ Vgl. [25] Brdička et al. 1988 S. 552.

dungszone hinweg ist in Abb. 2.5b durch die rote Kurve angedeutet. Er folgt dem Modell von Stern²⁷, demzufolge die Raumladungszone aus einem kompakten Bereich in der unmittelbaren Nähe der Elektrodenoberfläche (Helmholtz-Schicht) und einem daran angrenzenden diffusen Teil (Gouy-Chapman-Schicht) besteht. Im kompakten Bereich ändert sich das Potenzial linear, im diffusen Bereich exponentiell, wobei die charakteristische Länge die Debye-Länge λ_D ist. Aufgrund der Raumladungszone besitzt der Übergang zwischen Elektrolyt und Elektrode eine Kapazität.

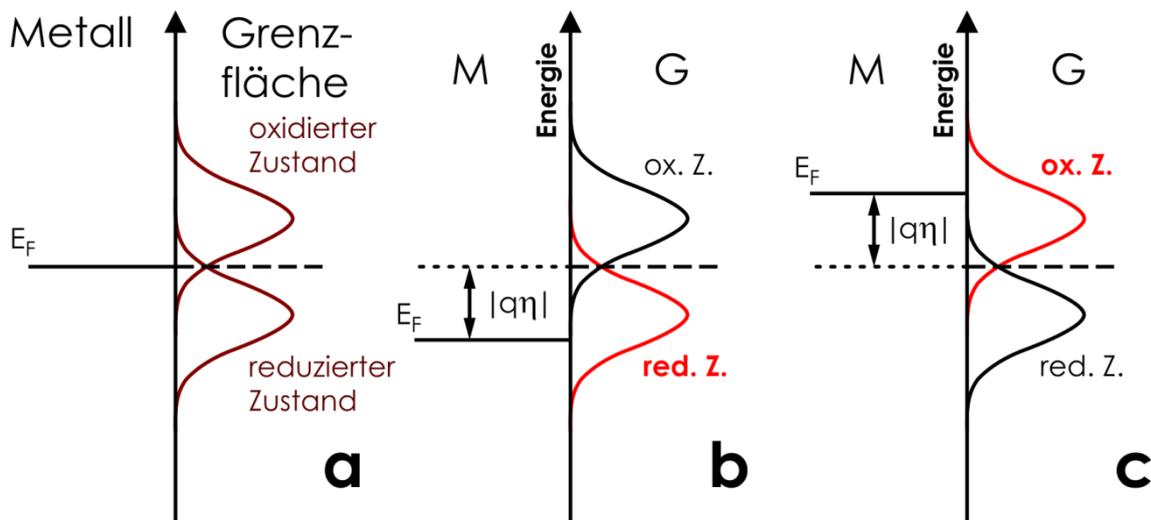


Abb. 2.6: Veranschaulichung der Beeinflussung der ablaufenden Teilreaktionen an einer Elektrode durch die Änderung des an dieser anliegenden Potentials und folglich des Energieniveaus.²⁸ Die Ordinate zeigt hier die Energie von Elektronen. In (a) liegt keine äußere Spannung an der Zelle, in (b) ist die Elektrode mit einer positiven Überspannung aus dem Gleichgewicht ausgelenkt, in (c) mit einer negativen.

Grundsätzlich können durch Änderung der Polarität an der Spannungsquelle die Richtungen der Reaktionen, wie sie in Abb. 2.5a veranschaulicht sind, sowie auch die der Stromflüsse umgekehrt werden. Die Arbeitselektrode wäre in dem Fall die Kathode und es erfolgte eine Abscheidung von M an dieser – zumindest solange, bis die zuvor an der Gegenelektrode abgeschiedene Schicht aufgebraucht wäre. Ist keine Spannung angelegt, findet auch kein gerichteter Stromfluss statt. Dies gilt im Speziellen für das hier gezeigte Beispiel bei dem beide Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt gleich sind. Im Allgemeinen ist der Gleichgewichtspunkt erreicht, wenn die Gesamtstromdichte null ist, wobei die dazu notwendige Spannung gegenüber einer Referenzelektrode als Gleichgewichtspotenzial²⁹ bezeichnet wird. Im Gleichgewicht können

²⁷ Vgl. [26] Stern 1924, [27] Gamburg et al. 2011 S. 27 bis 36 und [25] Brdička et al. 1988 S. 657 bis 661.

²⁸ Abbildung nach [28] Schmickler et al. 1996 S. 82, beziehend auf [29] Gerischer 1960.

²⁹ Vgl. [28] Schmickler et al. 1996 S. 28.

Oxidation und Reduktion in gewissem Maße aufgrund der verfügbaren thermischen Energie an den Elektroden ablaufen, wobei im Mittel keine der Reaktionen bevorzugt wird. Die Wirkung einer ausreichend hohen angelegten Spannung und ihrer Polarität ist in Abb. 2.6 veranschaulicht. Entlang der Ordinate ist die Energie von Elektronen aufgetragen. Das Fermi-niveau der Oberfläche einer Metallelektrode ist markiert. Die Abszisse zeigt jeweils auf der rechten Seite die Verteilungen der Zustandsdichten an der Grenzfläche. Liegt, bezogen auf das obige Beispiel in Abb. 2.5a, keine Spannung an, ist das System im Gleichgewicht und beide Teilreaktionen laufen mit gleicher Wahrscheinlichkeit ab (Abb. 2.6a).

Wird die Elektrode durch eine ausreichende Spannung aus dem Gleichgewicht ausgelenkt (Überspannung η), wobei der positive Pol an der betrachteten Elektrode anliegt (Teilbild b), wird das Fermi-niveau des Metalls entsprechend der angelegten Spannung nach unten verschoben.³⁰ Das Fermi-niveau des Metalls und die maximale Wahrscheinlichkeit einen besetzten (reduzierten) Zustand an der Grenzfläche vorzufinden liegen jetzt dicht beieinander. So wird ein Elektronentransfer in Richtung des Metalls begünstigt, wodurch die Oxidation bevorzugt abläuft. Im Teilbild c ist schließlich die gleiche Spannung mit entgegengesetzter Polarität angelegt, was die Reaktionsrate der Reduktion an der Elektrode erhöht.

Die heterogene Reaktionsrate ν der Teilreaktionen beschreibt den Stoffumsatz pro Zeiteinheit und Fläche. Die Reaktionsrate der Gesamtreaktion ist die Differenz der Raten der Teilreaktionen Oxidation und Reduktion.³¹ Dies spiegelt sich in der resultierenden Stromdichte j wider. Diese hängt somit von der Überspannung η an der betrachteten Elektrode ab:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha q}{k_B T} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)q}{k_B T} \eta\right) \right] \quad (2.7)$$

Diese Gleichung ist eine einfache Form der Butler-Volmer-Gleichung. In dieser Darstellung beschreibt q die Elementarladung, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur in Kelvin. Die Größe j_0 heißt Austauschstromdichte; sie ist ein Maß für die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen im Gleichgewicht (bei $\eta = 0$ V).³² Der anodische Durchtrittsfaktor α repräsentiert die Symmetrie der Teilreaktionen. Im betrachteten Beispiel ist sein Wert 0,5 und es gibt keine Asymmetrie zwischen Oxidation und Reduktion. Gleichung (2.7) wird vor allem durch die beiden Exponentialterme bestimmt. Der erste Term beschreibt den Beitrag der Oxidation, der zweite den der Re-

³⁰ Vgl. [30] Gerischer 1960.

³¹ Vgl. [28] Schmickler et al. 1996 S. 66.

³² Vgl. [25] Brdička et al. 1988 S. 773.

duktion, so dass positive Überspannungen an einer Elektrode zur Oxidation und einem positiven Strom führen und negative entsprechend zur Reduktion bei negativem Strom.³³ Der Verlauf von Gleichung (2.7) ist in Abb. 2.7 durch die durchgezogene, rote Kurve dargestellt. Die Stromdichte j ist hier auf die Austauschstromdichte j_0 normiert. Die Beiträge der beiden Teilströme von Oxidation und Reduktion sind gestrichelt eingefügt. Es wird deutlich, dass die Teilströme bei einer Überspannung $\eta = 0$ V jeweils den Betrag $|j_0|$ haben, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, wodurch die Gesamtstromdichte null wird.

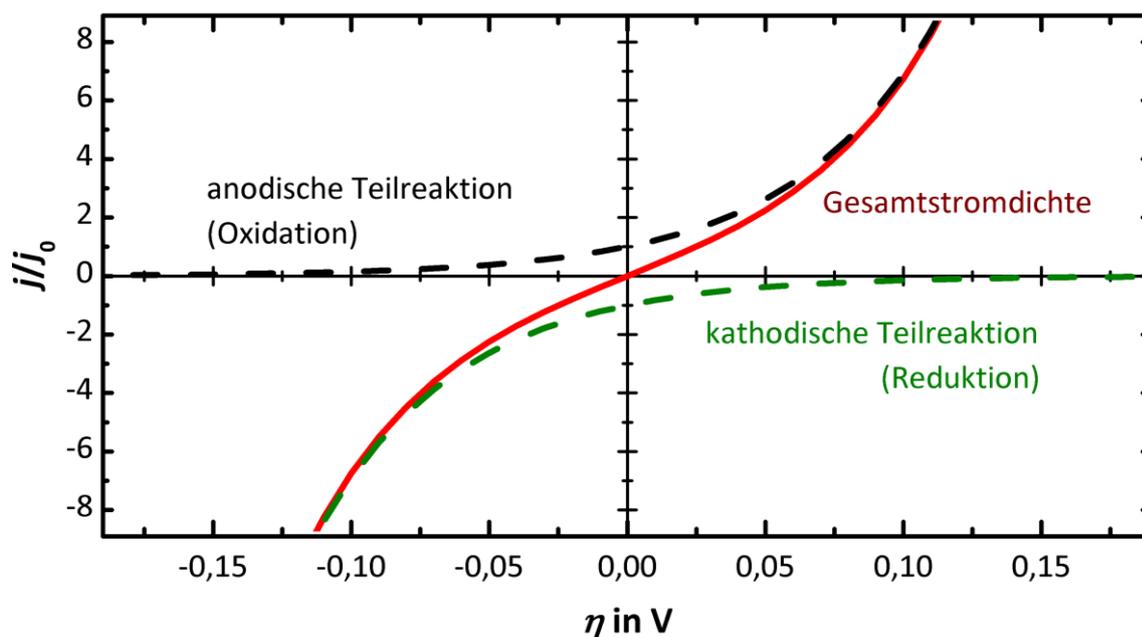


Abb. 2.7: Verlauf der Gleichung (2.7) für einen anodischen Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0,5$. Die Beiträge der Teilreaktionen sind gestrichelt dargestellt.

Ein kontinuierlicher Stromfluss zwischen beiden Elektroden erfolgt, wenn auf einer Seite die Oxidation und auf der anderen Seite die Reduktion bevorzugt abläuft. Die dafür notwendige Spannung U setzt sich in diesem Beispiel wie folgt zusammen:³⁴

$$U = |\eta_{\text{Anode}}| + |\eta_{\text{Kathode}}| + R \cdot I \quad (2.8)$$

Dabei ist η_{Anode} die Überspannung, die für die Oxidation aufgewendet wird und η_{Kathode} die Überspannung für die Reduktion, während $R \cdot I$ den Spannungsabfall aufgrund des ohmschen Widerstandes im Elektrolyten beschreibt. Die Beträge der beiden Überspannungen sind hier ungefähr gleich groß – sie können jedoch in anderen Systemen auch voneinander abweichen.

³³ Vgl. [28] Schmickler et al. 1996 S. 66.

³⁴ Vgl. [27] Gamburg et al. 2011 S. 9.

Die beschriebenen Eigenschaften gelten auch für Festelektrolyten. In Festelektrolyten ist mindestens eine der ionischen Strukturkomponenten nicht fest an bestimmte Positionen in der Struktur des Materials gebunden, sondern kann sich nach Zufuhr einer vergleichsweise geringen Aktivierungsenergie frei im Material bewegen.³⁵ Dafür ist eine große Anzahl an freien besetzbaren Positionen im Material notwendig. Im Falle eines kristallinen Materials bedarf es einer großen Zahl von Defekten in der Kristallstruktur. Die Struktur besteht insgesamt aus einem stabilen, unbeweglichen Grundgerüst in dem freie Kanäle oder Ebenen für die Bewegung der mobilen Ionen vorhanden sind. Der mobile Teil des Festelektrolyten befindet sich hingegen nach Überschreiten der für die Aktivierungsenergie notwendigen Temperatur in einem „geschmolzenen“ Zustand.³⁶

Auch innerhalb von Festelektrolyten existieren Raumladungszonen an Phasengrenzen, beispielsweise zu einer Metallelektrode. Dagegen können die beweglichen Ionen in einem Feststoff nur bestimmte diskrete Positionen in der Struktur einnehmen. Die Debye-Länge, die charakteristische Länge für den Verlauf des Potentials über die Raumladungszone im Elektrolyten, liegt im Bereich der Gitterkonstanten. Auch gibt es im Festelektrolyten keine Solvensmoleküle und somit keine Solvathülle um die mobilen Ionen herum.³⁷ Zudem ist mitunter nur eine Art mobiler Ionen vorhanden, z. B. Kationen.

Weil für eine Zelle im FE-Speicher eine sehr geringe Größe angestrebt wird, ergeben sich weitere Unterschiede zur klassischen Elektrolysezelle. So ändert sich der Elektrodenabstand während des Betriebs aufgrund der Aus- oder Rückbildung des leitfähigen Filaments, wohingegen der Elektrodenabstand in der Elektrolysezelle als konstant angenommen wird. Zudem muss, da im FE-Speicher letztlich ein Kurzschluss zwischen den Elektroden erzeugt wird, der Bereich der Raumladungszone ab einem Punkt den ganzen zwischen den Elektroden (AE und Filamentspitze) verbliebenen Elektrolyten überspannen³⁸.

Abb. 2.8 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer FE-Speicherzelle. Wie in der klassischen Elektrolysezelle sind auch hier die funktionsbestimmenden Elemente die beiden Elektroden und der dazwischen befindliche Elektrolyt. Die Zelle ist, trotz gewisser Ähnlichkeit, noch deutlich einfacher aufgebaut als die PW-Speicherzelle in Abb. 2.1. Hier ist für die Funktion kein zusätzlicher Heizkontakt notwendig. Auch sind die An-

³⁵ Vgl. [31] West 1985 S. 465.

³⁶ Vgl. [32] Maier 2004 S. 212 und S. 288.

³⁷ Vgl. [33] Armstrong et al. 1997.

³⁸ Ab einer Distanz, die unter etwa dem Vierfachen der Debye-Länge liegt, wird im Elektrolyten keine Ladungsneutralität mehr erreicht. Vgl. [34] Maier 1995 S. 239-241.

forderungen an die geometrischen Maße weitaus geringer als bei den PW-Zellen, da diese weniger stark mit den elektrischen Eigenschaften der Zelle verknüpft sind. So kann hier bedingt durch das Funktionsprinzip auch in Zellen mit größerer Fläche eine Umschaltung mit kleinem Strom realisiert werden.

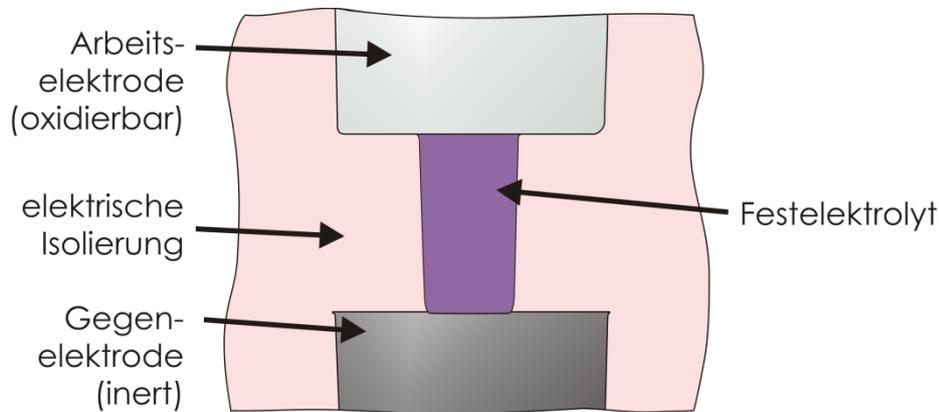


Abb. 2.8: Querschnittsschema einer einfachen Zelle eines Festelektrolytspeichers, bestehend aus den beiden Elektroden und den dazwischen liegenden Festelektrolyten, eingebettet in einem elektrisch isolierenden Material.

Das Funktionsprinzip der FE-Speicherzelle wird in Abb. 2.9 verdeutlicht. In den vier Teilabbildungen ist analog zu Abb. 2.8 jeweils oben die oxidierbare Arbeitselektrode dargestellt, deren Potenzial gegenüber der unteren, inerten Gegenelektrode verändert wird. In Teilbild a ist die Zelle im AUS-Zustand und es ist eine positive Spannung zwischen AE und GE angelegt. Die AE wird oxidiert und somit werden Metallionen M^+ erzeugt und in den Elektrolyten abgegeben. Im Elektrolyten befindliche Metallionen diffundieren und driften in Richtung der GE, an der sie reduziert und somit abgeschieden werden. Bei der Abscheidung ist das Wachstum nicht an allen Stellen gleich groß. Stark konvex gekrümmte Oberflächen (z. B. Spitzen) werden gegenüber flachen oder konkaven Bereichen für eine Anlagerung bevorzugt, da die Dichte der elektrischen Feldlinien an diesen Punkten größer ist und auf elektrische Ladungen folglich eine stärkere Kraft ausgeübt wird.³⁹

³⁹ Vgl. [27] Gamburg et al. 2011 S. 169 bis 170.

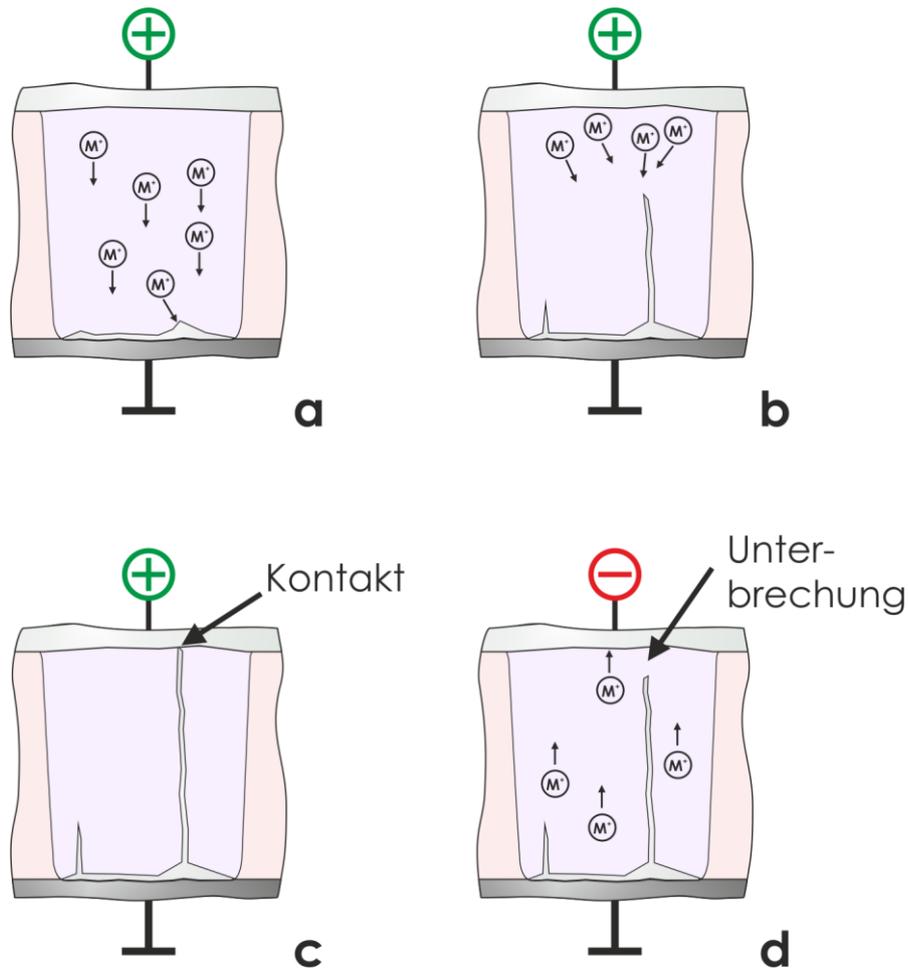


Abb. 2.9: Veranschaulichung der prinzipiellen Funktionsweise einer FE-Speicherzelle. In (a) ist die Zelle im AUS-Zustand und ein positives Potenzial ist an die oxidierbare AE angelegt. An dieser werden Ionen M^+ durch Oxidation erzeugt. Die Ionen bewegen sich im Festelektrolyten in Richtung der Gegenelektrode und werden dort reduziert. In (b) bildet sich ein Filament aus, da die Ionen den elektrischen Feldlinien folgen und die Bewegung somit besonders auf Punkte mit hoher Feldliniendichte gerichtet ist. In (c) berührt das Filament die AE – die Zelle ist kurzgeschlossen und daher im EIN-Zustand. In (d) ist ein negatives Potenzial an die AE gelegt. Die Oxidation findet jetzt an der GE statt; das Filament wird abgetragen.

Auf diese Weise kommt es in Teilbild b zum Wachstum eines sehr schmalen Metallfilaments, das direkt auf die AE ausgerichtet ist.⁴⁰ Die Spitze des Filaments befindet sich zudem näher an der AE, was bei ungefähr gleicher Spannung zwischen AE und Filamentspitze wie zwischen AE und GE zu einer noch größeren elektrischen Feldstärke führt. Infolge dessen wächst dieses Filament bis es, wie in Abb. 2.9c, zum Kontakt mit der AE kommt und beide Elektroden mit vergleichsweise hoher Leitfähigkeit

⁴⁰ Die Ausbildung eines Silberfilaments konnte in [8] Hirose 1976 für eine Ag/Ag₂S₃/Au-Zelle und in [35] Hsiung et al. 2010 für eine Ag/TiO₂/Pt-Zelle mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie dokumentiert werden.

verbunden sind. Die Zelle ist somit im EIN-Zustand. Wurde von der ansteuernden Schaltung zudem ein maximaler Strom vorgegeben, beispielsweise durch einen zur FE-Zelle in Reihe geschalteten Widerstand, fällt nun zudem die antreibende Spannung über der FE-Zelle, wodurch keine weitere Abscheidung mehr auftritt.

Wird die Polarität der Spannung wie in Abb. 2.9d geändert und ein ausreichender Betrag überschritten, kommt es zur Rückbildung des Filaments und die Zelle ist wieder im AUS-Zustand.

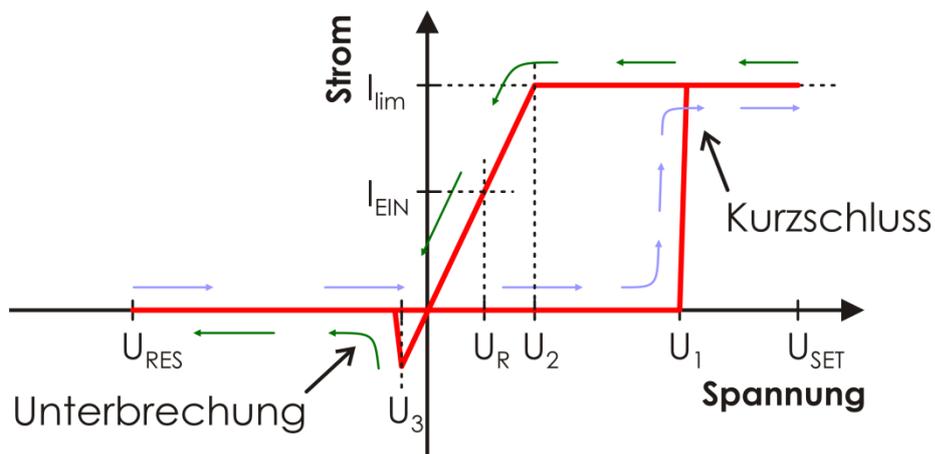


Abb. 2.10: Schematische Darstellung des Verlaufes von Strom und Spannung beim Umschalten einer Zelle eines Festelektrolytspeichers. Im Gegensatz zu PW-Speicherzellen sind FE-Speicherzellen bipolare Bauelemente. Das Einschalten der Zelle erfolgt entlang der blauen Pfeile, das Ausschalten entlang der grünen.

Ein typischer Verlauf des an einer FE-Zelle gemessenen Stromes in Abhängigkeit der angelegten Spannung ist in Abb. 2.10 dargestellt. In der Abbildung wird die Spannung zwischen oxidierbarer AE und inerte GE ausgehend von einem negativen Wert U_{RES} bis zu einem positiven Wert U_{SET} erhöht (blaue Pfeile) und danach wieder auf den negativen Wert U_{RES} abgesenkt (grüne Pfeile). Die Zelle befindet sich zu Beginn des Vorgangs im AUS-Zustand mit sehr geringer Leitfähigkeit, was nur einen sehr geringen Strom ermöglicht. Nach Erhöhung der Spannung in positiver Richtung werden in der Nähe von U_1 Oxidation und Reduktion möglich und ein Filament bildet sich zwischen beiden Elektroden wie in Abb. 2.9a-b. Der Kurzschluss zwischen den Elektroden wie in Abb. 2.9c erfolgt bereits an der markierten Stelle – gleichzeitig wird die Strombegrenzung wirksam, sodass der Strom nicht über den Wert I_{lim} steigt. Nach dem nominellen Erreichen⁴¹ der Spannung U_{SET} wird die Spannung reduziert. Bei der Spannung U_2 wird der limitierende Strom I_{lim} unterschritten und die Kurve folgt einer Geraden, sodass der Widerstand der Zelle an deren Anstieg abgelesen werden kann.

⁴¹ Tatsächlich wird von dem Mess- bzw. Steuergerät, das für eine Messung der gezeigten Art verwendet würde, nur die Spannung vorgegeben, die für das Erreichen der Grenzstromes I_{lim} notwendig ist.

Dieser Anstieg wird auch beibehalten, wenn der Nullpunkt unterschritten wird, da das Filament die beiden Elektroden immer noch leitend verbindet. Bei der Spannung U_3 ist das Filament so weit abgebaut worden, dass eine Unterbrechung zwischen AE und GE vorliegt, wie in Abb. 2.9d. Die Zelle ist wieder im AUS-Zustand. Durch eine höhere negative Spannung U_{RES} kann jedoch eine beschleunigte und dauerhafte Rückbildung des Filaments erreicht werden.⁴² Ein zerstörungsfreies Auslesen des Zustandes der Zelle kann z. B. bei der Spannung U_{R} erfolgen.

Für das Umschalten einer FE-Zelle ist verglichen mit PW-Zellen nur ein sehr geringer Stromfluss notwendig. Dieser wird durch die Strombegrenzung vorgegeben und kommt nur zum Tragen, wenn das Filament eine Verbindung der Elektroden erzeugt. Folglich kann auch ein sehr kleiner Strom vorgegeben werden. Es wurde bereits ein erfolgreiches Umschalten einer FE-Zelle mit einem Maximalstrom von nur einem Nanoampere berichtet.⁴³ Diese Zelle wies einen Durchmesser von $2,5 \mu\text{m}$ und eine Elektrolytdicke von 45 nm auf und war somit wesentlich größer als die unter Abschnitt 2.1.1 beschriebenen PW-Speicherzellen. Dennoch war für das Umschalten der FE-Zelle ein um fünf Größenordnungen geringerer Strom notwendig. Weiterhin erfolgten die Umschaltungen bei Spannungen unter $0,3 \text{ V}$, sodass die Umschaltleistung weniger als $0,3 \text{ nW}$ betrug.

Durch die Stärke des Grenzstromes kann die Dicke des ausgebildeten Filaments und damit auch dessen Widerstand beeinflusst werden. Durch den Grenzstrom kann somit der Widerstand des EIN-Zustandes variiert werden – ein höherer Grenzstrom führt zu einem geringeren EIN-Widerstand.⁴⁴ Entsprechend können auch höhere Ströme vorgegeben werden. Prinzipiell ermöglicht die Einstellung des Widerstandes ähnlich wie bei den PW-Speichern auch die Speicherung mehrerer Bits in nur einer Zelle.

Mit der angelegten Spannung werden, wie oben beschrieben, die Reaktionen an den Elektroden begünstigt. Eine höhere Spannung führt dabei nach Gleichung (2.7) zu höherem Strom und dieser nach Gleichung (2.6) wiederum zu höherem Stofftransport und letztlich zu einer schnelleren Ausbildung des Filaments, denn die Stromstärke entspricht einer pro Zeiteinheit übertragenen Ladungsmenge. Der Zusammenhang zwischen Strom und Stoffmenge in (2.6) ist linear, der zwischen Strom und Spannung in (2.7) exponentiell, sodass auch die zur Ausbildung des Filaments benötigte Zeit exponentiell von der Spannung abhängt. Diese Abhängigkeit wurde in [38] gezeigt. Für die

⁴² Vgl. [36] Kozicki et al. 2005.

⁴³ Vgl. [37] Schindler et al. 2009.

⁴⁴ Vgl. [38] Russo et al. 2009 und [39] Kamalanathan et al. 2011.

Messwerte oberhalb einer bestimmten Schwellspannung wurde folgende, empirische Gleichung ermittelt:

$$t_1 = t_0 \cdot \exp\left(-\beta_1 \frac{q}{k_B T} U_Z\right) \quad (2.9)$$

Hier bezeichnet t_1 die Zeit bis zur Ausbildung des Filaments beim ersten Einschalten der Zelle und U_Z die Spannung über die Zelle. t_0 und β_1 sind Konstanten für die Anpassung der Gleichung an die Messwerte. Folglich lässt sich die Schaltzeit der Zelle durch eine höhere Spannung wesentlich erhöhen. Auf diese Weise konnten Umschaltzeiten im einstelligen Nanosekundenbereich erreicht werden.⁴⁵

Zudem ist der Schaltvorgang oft wiederholbar. In [36] werden Ergebnisse gezeigt, nach denen bei den getesteten Zellen auch nach ca. 3×10^{10} Umschaltzyklen nur eine äußerst geringe Abweichung des Programmierstromes bzw. der Form der Programmierpulse von den Werten zu Beginn des Experiments auftrat.

Jedoch muss bei FE-Speichern ein besonderes Augenmerk auch auf die Stabilität der jeweiligen Zustände gelegt werden. So können, wie oben beschrieben, Oxidation und Reduktion in gewissem Maße auch ohne eine angelegte Spannung aufgrund der vorherrschenden Umgebungstemperatur ablaufen. Dies bedeutet beispielsweise, dass ein bereits erzeugtes, sehr feines Filament abgetragen werden kann und die Information des EIN-Zustandes dabei verloren geht.⁴⁶ Dem könnte mit der Ausbildung eines stärkeren Filaments zulasten des geringen Programmierstroms entgegengewirkt werden. Weiterhin könnte die Arbeitselektrode auch ohne angelegte Spannung Ionen in den Elektrolyten abgeben, wodurch dessen Leitfähigkeit erhöht wird und folglich der Unterschied zwischen den beiden Zuständen sinkt oder ganz schwindet. Eine solche Zelle wäre dauerhaft eingeschaltet und somit defekt. Jener Entwicklung ließe sich durch die Auswahl eines passenden Materialsystems und teils auch durch eine günstige geometrische Form der FE-Zellen (vgl. Abb. 2.8) entgegenwirken. Zudem kann durch die geometrische Form der Speicherzellen der AUS-Widerstand und damit auch das Verhältnis AUS- zu EIN-Widerstand vergrößert werden ohne die Speicherdichte zu reduzieren, indem der vertikale Elektrodenabstand vergrößert, die laterale Ausdehnung aber beibehalten wird.⁴⁷ Insofern ist auch für diese Speicherzellen ein konformes Abscheidungsverfahren für das Elektrolytmaterial notwendig.

⁴⁵ Vgl. [12] Aratani et al. 2007.

⁴⁶ Vgl. [40] Kamalanathan et al. 2009.

⁴⁷ Vgl. [41] Kozicki et al. 2006.

2.2 Chalkogenide als Materialien für nichtflüchtige Speicher

Ausgehend vom vorherigen Abschnitt stellt sich die Frage, welche konkreten Materialien für die Verwendung in den beschriebenen Speicherkonzepten geeignet sind und welche Eigenschaften diese besitzen. Dieser Frage wird im folgenden Abschnitt nachgegangen.

2.2.1 Materialien für Phasenwechselspeicher

Nach der Beschreibung in Abschnitt 2.1.1 muss ein Phasenwechselmaterial bei Zimmertemperatur in zwei Phasen vorliegen können, einer kristallinen und einer amorphen. Dabei wird die amorphe Phase durch sehr schnelles Abkühlen des geschmolzenen Materials erzeugt, sodass keine ausreichende Zeit für die Kristallisation besteht und der geschmolzene Zustand „eingefroren“ wird. Für die Verwendbarkeit in integrierten Schaltungen muss dieser Phasenwechsel bestimmte Anforderungen erfüllen.

So sollte die Schmelztemperatur \mathcal{G}_M nicht zu hoch sein, um die thermische Belastung der Zellen sowie den Strombedarf in Grenzen zu halten.⁴⁸ Sie sollte unterhalb von 1000 °C oder besser unter 800 °C liegen. Des Weiteren darf eine Kristallisation nicht bei zu niedrigen Temperaturen erfolgen, damit die amorphe Phase bei den auftretenden Betriebs- oder Lagertemperaturen des Speichergerätes stabil bleibt. Zudem müssen die Speicherzellen unempfindlich gegenüber den Programmiervorgängen und der damit verbundenen Wärmeabgabe in benachbarten Zellen sein. Die Kristallisation findet zwischen Glasübergangstemperatur \mathcal{G}_G und Schmelztemperatur statt. In einem geeigneten Material tritt unterhalb von \mathcal{G}_G keine oder vernachlässigbare Kristallisation auf. Grund ist die für die atomare Umordnung notwendige aber nicht zur Verfügung stehende Aktivierungsenergie.⁴⁹ Folglich muss \mathcal{G}_G oberhalb der für die Anwendung vorgesehenen Temperaturen liegen, wobei für eine industrielle Nutzung oftmals eine Stabilität über wenigstens zehn Jahre bei einer Temperatur von bis zu 85 °C gefordert wird. Außerdem darf durch die Phasenänderungen weitgehend keine Änderung der Zusammensetzung des Materials, etwa eine Separation der Komponenten, oder eine Diffusion in angrenzende Schichten auftreten, damit eine möglichst hohe Zahl von Schreibzyklen erreicht werden kann.

Für die reversible Phasenumwandlung ist neben dem Temperaturbereich auch die Geschwindigkeit wichtig, mit der diese vonstattengehen kann, da letztere maßgeblich für die erreichbaren Schreibraten ist. Damit diese in einem Bereich von einigen zehn

⁴⁸ Nach [42] Fons et al. 2010 und [43] Kolobov et al. 2011 muss, in Abhängigkeit zum gewählten Material und dessen Struktur, \mathcal{G}_M nicht notwendigerweise besonders niedrig sein, da eine Strukturänderung auch unterhalb von \mathcal{G}_M erzeugt werden kann.

⁴⁹ Vgl. [44] Lankhorst 2002.

bis einigen hundert Megabit pro Sekunde liegen können, muss die Phasenumwandlung schnell erfolgen, etwa im Bereich von einigen hundert oder besser einigen zehn Nanosekunden. Es zeigt sich, dass die Umwandlung von der kristallinen in die amorphe Phase diesbezüglich nicht entscheidend ist. Dieser Übergang, das Erstarren des geschmolzenen Materials, muss schneller erfolgen können als die Kristallisation, da andernfalls keine feste amorphe Phase erzeugt werden könnte. Infolge dessen ist die Geschwindigkeit, mit der das Material kristallisiert, ausschlaggebend für die Schreibrate des Speichers. Auch für diese Größe ist die Stabilität des Materials gegenüber der Separation von Phasen während der Kristallisation maßgeblich, da eine Phasenseparation die zeitaufwendige Diffusion von Teilchen erfordert und damit die Kristallisationsgeschwindigkeit begrenzt.⁵⁰

Schließlich ist ein ausreichend großer Unterschied in den Eigenschaften beider Phasen notwendig. So sollte das Verhältnis zwischen den Leitfähigkeiten der kristallinen und amorphen Phase mindestens eine, eher aber zwei, drei oder mehr Größenordnungen betragen. Durch die sehr kleine Leitfähigkeit im amorphen Zustand muss bei dem jeweiligen Material die Schwellwertumschaltung („threshold switching“) bei moderaten elektrischen Feldstärken auftreten, damit ein Wechsel in die kristalline Phase überhaupt möglich wird. Zudem ist, wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, im Hinblick auf einen möglichst geringen Strombedarf beim Wechsel von der kristallinen zur amorphen Phase eine möglichst geringe Leitfähigkeit der kristallinen Phase vorteilhaft. Andere Eigenschaften hingegen sollten bei beiden Phasen eher gleich sein, z. B. die Dichte des Materials.

Die Anzahl von Materialien, die diese Vorgaben teilweise erfüllen, ist relativ groß. Als Beispiel können die Elemente Antimon und Tellur dienen. Sie besitzen eine moderat hohe Schmelztemperatur von etwa 630 °C bzw. 450 °C, können in amorphem und kristallinem Zustand existieren, weisen eine recht hohe Kristallisationsgeschwindigkeit auf und zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten im kristallinen und amorphen Zustand über mehrere Größenordnungen.⁵¹ Weiterhin besteht bei einem elementaren Material keine Gefahr der Separation von Komponenten. Dennoch sind die reinen Elemente Antimon und Tellur als PW-Material für Festkörperspeicher wenig geeignet, da die Kristallisationstemperaturen noch unterhalb der Zimmertemperatur liegen und somit die amorphe Phase im Betrieb nicht sehr lange bestehen bleibt.⁵²

⁵⁰ Vgl. [45] Chen et al. 1986.

⁵¹ Vgl. Für Sb: Kristallisationsgeschwindigkeiten in [46] Hashimoto et al. 1982, Widerstandswerte in [47] Kinbara et al. 1976. Für Te in [48] Keller et al. 1965.

⁵² Vgl. [47] Kinbara et al. 1976 und [49] Trefny et al. 1984 für Sb sowie [48] Keller et al. 1965 für Te.

Eine deutlich höhere Kristallisationstemperatur kann bei einer Verbindung der beiden Elemente Antimon und Tellur festgestellt werden, dem Antimontellurid (Sb_2Te_3). Diese Phase tritt über ein weites Mischungsverhältnis der beiden Elemente mit Stoffmengenanteilen von Antimon von 40 % bis 89 % auf.⁵³ Für Sb_2Te_3 wurden Kristallisationstemperaturen von 97,39 °C bis 145,6 °C angegeben.⁵⁴ Entsprechend ist die amorphe Phase dieser Verbindung thermisch wesentlich stabiler als die der einzelnen Elemente. Auch die übrigen Eigenschaften des Materials liegen innerhalb der Forderungen. So betragen die Schmelztemperatur etwa 622 °C⁵⁵ und das Verhältnis zwischen den Leitfähigkeiten der kristallinen und amorphen Phase mindestens drei Größenordnungen.⁵⁶ Zudem kann die amorphe Phase innerhalb kürzester Zeit (ca. 30 ns) kristallisieren.⁵⁷ Allerdings ist die amorphe Phase trotz der höheren Kristallisationstemperaturen nicht stabil. Die Glasübergangstemperatur der Verbindung wurde mittels Berechnung auf etwa 20 °C geschätzt⁵⁸, wodurch eine Reorganisation der atomaren Struktur auch bei Zimmertemperatur stattfinden könnte, wenn auch mit weit reduzierter Geschwindigkeit. Entsprechend liegt die Lebensdauer amorpher Bereiche und somit auch der damit kodierten Informationen bei dieser Temperatur im Bereich nur weniger Tage⁵⁹.

Folglich sind eine höhere Glasübergangstemperatur und damit verbunden auch eine höhere Kristallisationstemperatur⁶⁰ notwendig, um die Stabilität einer amorphen Region auch über längere Zeiten hinweg gewährleisten zu können. Dies ist bei dem Material Germaniumtellurid (GeTe) der Fall. Kristallisationstemperatur und Glasübergangstemperatur liegen bei dieser Verbindung höher. Für die Kristallisationstemperatur wurden Werte von 170 °C bis 192 °C angegeben.⁶¹ Gleichzeitig liegt die Kristallisationsgeschwindigkeit jedoch unter der von Sb_2Te_3 .⁶²

Die Ursache für die höhere Kristallisationstemperatur ist die stärkere Bindung zwischen Germanium und Tellur.⁶³ Durch die Kombination der beiden Materialien Sb_2Te_3 und GeTe lassen sich in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses auch Verbindungen

⁵³ Vgl. [50] Brown et al. 1962.

⁵⁴ Vgl. [51] Yi-Ming Chen et al. 1998 und [52] Yu et al. 2007.

⁵⁵ Vgl. [53] Fujimori et al. 1988 und [54] Pashinkin et al. 2008.

⁵⁶ Vgl. [55] Damodara Das et al. 1987.

⁵⁷ Vgl. [56] Yamada et al. 1987.

⁵⁸ Vgl. [44] Lankhorst 2002.

⁵⁹ Vgl. [57] Yamada et al. 1991.

⁶⁰ Nach den Ergebnissen in [58] Kalb et al. 2007 ist bei auf Ge und Te basierenden PW-Materialien kein ausgeprägter Glasübergangsbereich zu beobachten. Glasübergangstemperatur und Kristallisationstemperatur liegen sehr dicht beieinander.

⁶¹ Vgl. [45] Chen et al. 1986 und [59] Siegrist et al. 2011.

⁶² Vgl. [56] Yamada et al. 1987.

⁶³ Vgl. [44] Lankhorst 2002.

mit Kristallisations- und Schmelztemperaturen sowie Kristallisationsgeschwindigkeiten zwischen den entsprechenden Werten der beiden Ausgangsmaterialien herstellen.⁶⁴ Auf diese Weise ergeben sich quasibinäre Verbindungen der Art $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{(100-x)}$ entlang einer Linie in einem ternären Phasendiagramm, wie in Abb. 2.11 dargestellt.

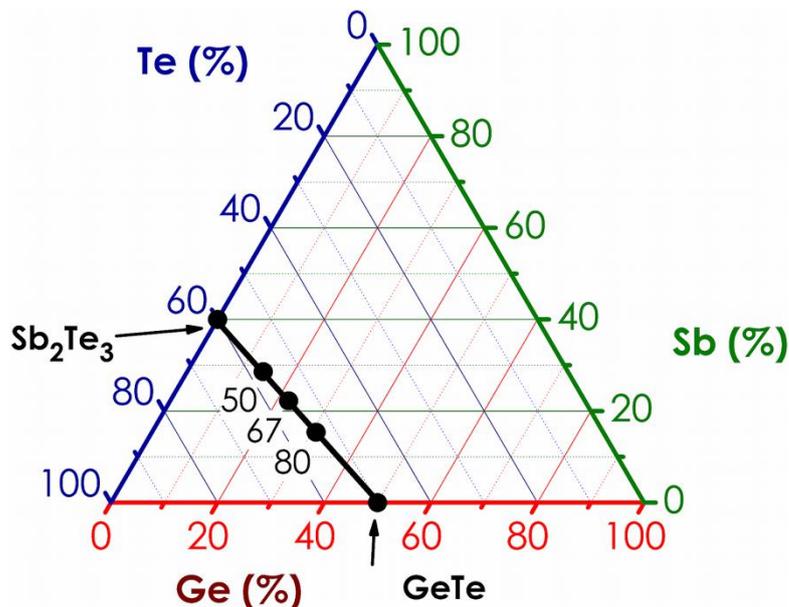


Abb. 2.11: Ternäres Diagramm für das Stoffsystem Ge-Sb-Te. Die quasibinäre Linie für die Mischungen der Verbindungen Sb_2Te_3 und GeTe ist schwarz eingezeichnet. Es sind die Positionen der drei Verbindungen GeSb_2Te_4 (50), $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (67) und $\text{Ge}_4\text{Sb}_2\text{Te}_7$ (80) markiert. Die zugeordneten Zahlen geben jeweils den Anteil x von GeTe in der quasibinären Verbindung $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{(100-x)}$ an.

Die in Abb. 2.11 markierten Verbindungen weisen mit Ausnahme von Sb_2Te_3 zwei kristalline Phasen auf, eine metastabile kubische und eine stabile hexagonale Phase. Die kubische Phase hat eine geringere Kristallisationstemperatur als die hexagonale Phase und geht in diese über, wenn die Temperatur weiter erhöht wird. Bei Sb_2Te_3 wird nur die hexagonale Phase beobachtet. Von den markierten Materialien ist besonders $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ($x = 67$, GST 225) hervorzuheben. Dieses bietet den zurzeit besten Kompromiss zwischen Stabilität der kristallinen Phase und Kristallisationsgeschwindigkeit. Das Material wurde ursprünglich für die Entwicklung wiederbeschreibbarer optischer Speichermedien ausgewählt.⁶⁵ Bei diesen Speichern wird der unterschiedliche Reflexionsgrad der amorphen und kristallinen Phasen ausgenutzt; die Phasenumwandlung sowie das Auslesen des aktuellen Zustandes erfolgen dabei per

⁶⁴ Vgl. Phasendiagramme in [60] Abrikosov et al. 1965 und [61] Legendre et al. 1984 sowie Kristallisationstemperaturen und -zeiten in [57] Yamada et al. 1991.

⁶⁵ Vgl. [56] Yamada et al. 1987.

Laser. Jedoch erfüllt GST 225 auch die oben genannten Anforderungen an PW-Materialien für den Einsatz in elektronischen Speichern bislang am besten. Folglich wurde diese Zusammensetzung als Ziel bei der Entwicklung des CVD-Prozesses für Ge-Sb-Te gewählt.

Tabelle 2-1 Kristallisations- und Schmelztemperaturen einiger Verbindungen auf der quasi-binären Linie zwischen GeTe und Sb_2Te_3 in Abb. 2.11. ⁶⁶

Verbindung	Kristallisations- temperatur 1 (in °C)	Kristallisations- temperatur 2 (in °C)	Schmelztemperatur (in °C)
Sb_2Te_3	–	94 [*]	≈610 [#]
GeSb_2Te_4	145 [*]	225 ⁺	≈610 [#]
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	157 [*]	310 [‡]	≈615...630 ^{*#}
$\text{Ge}_4\text{Sb}_2\text{Te}_7$	195 [◊]	unbekannt	626 [◊]
GeTe	192 ⁺	≈280 ⁺	≈715 [*]

2.2.1.1 Die atomare Struktur von GST 225

Kristallines GST 225 tritt in zwei Phasen auf, einer kubischen und einer hexagonalen (bzw. trigonalen). Die kubische Phase weist die geringere Kristallisationstemperatur auf und ist daher direkt am Wechsel amorph/kristallin beteiligt. Der Aufbau der kubischen Phase entspricht im Wesentlichen der Natriumchlorid-Struktur⁶⁷. Es handelt sich also um ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einer Basis aus zwei Atomen, von denen eins im Ursprung liegt und das zweite um die Hälfte der Gitterkonstanten a entlang der drei Raumachsen verschoben ist. Dies ist in Abb. 2.12 schematisch dargestellt. Tellur ist dabei das erste Atom der Basis. Die Position des zweiten Atoms wird zu gleichen Teilen von Germanium oder Antimon besetzt oder sie bleibt mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 20 % frei.⁶⁸ Die Leerstellen sind dabei ein notwendiger Bestandteil des Aufbaus in der NaCl-Struktur, denn in GST 225 sind mehr Te-Atome vorhanden als Ge- und Sb-Atome. Alternativ lässt sich der Aufbau auch als Überlagerung zweier kubisch-flächenzentrierter Gitter mit einatomiger Basis betrachten. Im ersten Gitter (Hauptgitter) sind alle Gitterpunkte mit je einem Telluratom besetzt. Das zweite Gitter (Subgitter) ist zum ersten in Richtung $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ verschoben.

⁶⁶ Vgl.: * – [62] Wuttig et al. 2006; ◊ – [63] Kojima et al. 2001; + – [59] Siegrist et al. 2011; * – [64] Kim et al. 2010; ‡ – [65] Friedrich et al. 2000; # – [44] Lankhorst 2002; ♣ – [60] Abrikosov et al. 1965.

⁶⁷ Vgl. [66] Yamada et al. 2000.

⁶⁸ Vgl. [67] Matsunaga et al. 2004.

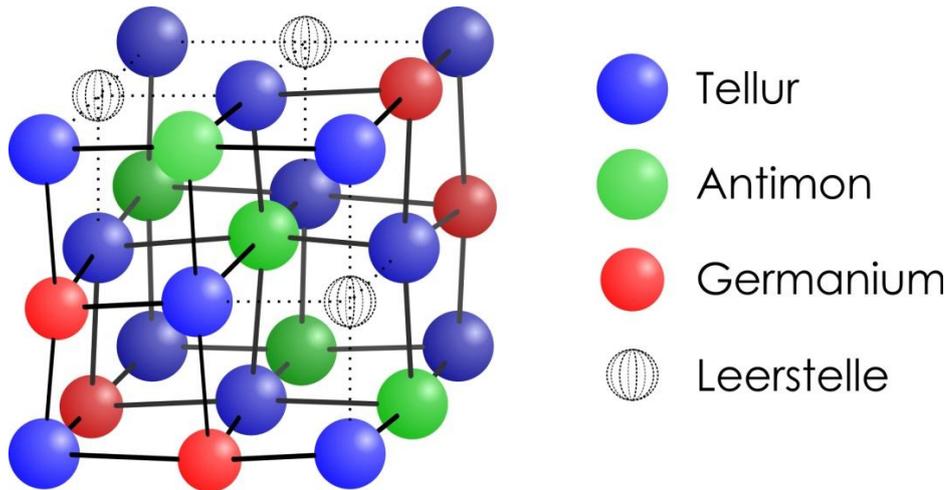


Abb. 2.12: Schematische Darstellung des kubischen Aufbaus von GST 225. Der Aufbau folgt im Wesentlichen der Struktur von Natriumchlorid, ist aber leicht verzerrt. Dabei ist Te das erste Atom in der Basis und besetzt alle Gitterpunkte des kubisch flächenzentrierten Gitters. Das zweite Atom der Basis wird zufällig von Ge, Sb oder mit einer Wahrscheinlichkeit von 20 % mit einer Leerstelle besetzt.

Hier sind alle Gitterpunkte entweder mit Germaniumatomen, Antimonatomen oder Leerstellen besetzt. Jedoch folgt die Kristallstruktur nicht exakt der Ordnung des Gitters, sondern ist leicht verzerrt. So sind die Abstände zwischen einem Ge- oder Sb-Atom und den sechs umliegenden Te-Atomen nicht gleich. Mit Hilfe der Riedvelt-Methode wurde bei Röntgendiffraktogrammen von Pulverproben festgestellt, dass die Atome aus den Positionen des NaCl-Gitters ausgelenkt sein müssen.⁶⁹ Unter Verwendung der EXAFS-Spektroskopie (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) konnte gezeigt werden, dass je zwei Gruppen von Bindungslängen existieren, sodass die Ge/Sb-Atome drei der umliegenden sechs Te-Atome näher sind als den übrigen.⁷⁰ Diese Auslenkung wird als (dreidimensionale) Peierls-Verzerrung bezeichnet und ist auch von anderen Chalkogeniden bekannt.⁷¹ Dabei sind vor allem die p-Orbitale an der Bildung der Bindungen beteiligt, sodass diese in den sechs Raumrichtungen möglichst weit überlappen. Allerdings sind durchschnittlich betrachtet nur drei Elektronen pro Atom in den p-Orbitalen vorhanden, wohingegen sechs Elektronen für die sechs Bindungen (Raumrichtungen) benötigt werden. Dies führt zur Ausbildung von resonanten Bindungen, bei denen zwei Richtungen mit nur einem Elektron gleichzeitig gesättigt sind.⁷² Die Existenz einer metastabilen Phase mit einem solchen Aufbau wird als Vo-

⁶⁹ Vgl. [68] Nonaka et al. 2000.

⁷⁰ Vgl. [69] Kolobov et al. 2005. Gitterkonstante: 0,602 nm, kurze Bindungen Ge-Te: 0,283 nm, Sb-Te: 0,291 nm. Bzgl. Versetzung der Ge-Atome siehe auch [70] Shamoto et al. 2005.

⁷¹ Vgl. [71] Gaspard et al. 1992.

⁷² Vgl. [72] Shportko et al. 2008. Allerdings sind die beiden Richtungen nicht gleichberechtigt, was sich in den unterschiedlichen Bindungslängen verdeutlicht – vgl. auch [43] Kolobov et al. 2011.

raussetzung für ein Material angesehen, das die Ansprüche an Phasenwechselfpeicher erfüllen kann.⁷³

Die atomare Struktur eines Materials führt zu einem charakteristischen Bild bei Röntgenbeugungsmessungen, wonach eine vorliegende Probe auf das Vorhandensein des jeweiligen Materials in der entsprechenden Phase untersucht werden kann. Für GST 225 wurde ein solches Bild nach den Angaben in [68] unter Verwendung des Programmes PowderCell (Version 2.3) erstellt (Abb. 2.13). Die Abweichung der Ge- und Sb-Atome von den idealen Gitterplätzen wird hier durch die Werte der isotropen Temperaturfaktoren ausgedrückt, die für diese Atome vergleichsweise hoch angenommen wurden. Im Gegensatz dazu wurde für Te ein deutlich kleinerer Temperaturfaktor angegeben, sodass die Te-Atome nicht über die Maße der temperaturbedingten Schwingungen aus den Gitterpositionen ausgelenkt sind.⁷⁴ Die Abb. 2.13 zeigt neben dem mit den Werten aus [68] berechneten Bild zum Vergleich auch die Positionen der Maximalintensitäten für den Fall, dass bei der Berechnung für die drei Temperaturfaktoren ein Wert von 1,0 verwendet wird. Die abweichende Intensitätsverteilung verdeutlicht, wie sich die Abweichung der Atome von den Gitterplätzen auf das Beugungsbild auswirkt.

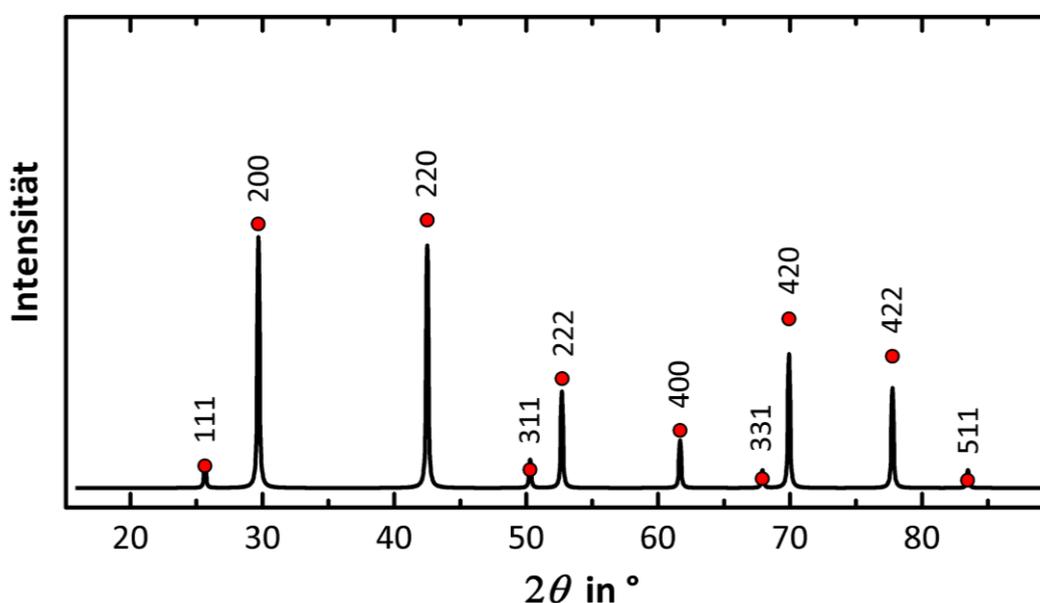


Abb. 2.13: Berechnetes Röntgenbeugungsbild für GST 225 in der metastabilen NaCl-Struktur. Die durchgezogene Linie zeigt das Bild nach den Angaben in [68] für die Struktur mit Peierls-Verzerrungen. Die Dreiecke zeigen die Peak-Höhen für eine Berechnung mit dem Wert 1 für die drei isotropen Temperaturfaktoren.

⁷³ Vgl. [73] Lencer et al. 2008 und [74] Welnic et al. 2005.

⁷⁴ Vgl. [68] Nonaka et al. 2000 und [69] Kolobov et al. 2005.

In der amorphen Phase herrschen im Vergleich zur kubischen kristallinen Phase kürzere Bindungen vor; generell ist nur noch je eine Bindungslänge für Ge-Te und Sb-Te messbar.⁷⁵ Gleichzeitig liegt die Koordinationszahl für Ge mit 3,85 niedriger als im kubischen kristallinen Zustand (6,0)⁷⁶. Die Koordinationszahl 3,85 entspricht weitgehend der Anzahl der sp^3 -Hybridorbitale über die Germanium in elementarer Form Bindungen eingeht und letztlich im Diamantgitter kristallisiert. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zur kristallinen Phase von GST dar, die auf resonanten Bindungen durch die p-Orbitale basiert. In Abb. 2.14 wird verdeutlicht wie bei einem durch ausreichend hohe Energiezufuhr ausgelösten Übergang von der kubisch kristallinen in die amorphe Phase die längeren der sechs Bindungen eines Germaniumatoms brechen, die drei kürzeren sich weiter verkürzen und eine neue, vierte Bindung zu einem Telluratom aufgebaut wird. Auch im Fall von Antimon brechen die drei längeren Bindungen während die kürzeren verstärkt werden. Allerdings wird keine vierte Bindung aufgebaut, wodurch die Antimonatome sich weniger weit als die Germaniumatome aus den Positionen der NaCl-Struktur bewegen.⁷⁷

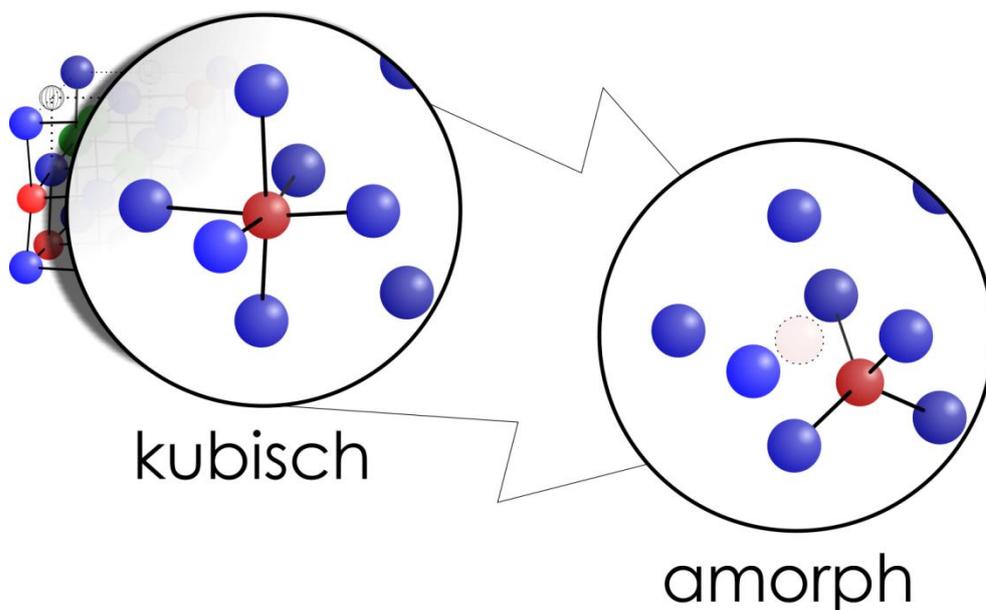


Abb. 2.14: Möglicher Übergang von GST aus der kubischen in die amorphe Phase. Die drei längeren der sechs p-Bindungen eines Ge-Atoms brechen. Stattdessen werden vier Bindungen über sp^3 -Hybridorbitale aufgebaut. Abbildung erstellt nach der Darstellung in [75].

⁷⁵ Vgl. [75] Kolobov et al. 2004. Ge-Te: 0,261 nm, Sb-Te: 0,285 nm. Es wird betont, dass es sich um *erneut* amorphisiertes Material handelt, nicht um durch PVD frisch abgeschiedenes.

⁷⁶ Koordinationszahlen: amorph vgl. [76] Cho et al. 2010, kristallin vgl. [77] Im et al. 2009.

⁷⁷ Vgl. [75] Kolobov et al. 2004.

Somit wird bei der Umwandlung in die amorphe Phase zwar die kristalline Fernordnung aufgelöst, die Nahordnung aber nicht vollständig verändert, sodass sowohl oktaedrale als auch tetraedrale Teilstrukturen vorliegen.⁷⁸ Diese Ähnlichkeit der Phasen wird als eine Ursache für die sehr schnelle Ausbildung der kristallinen Phase bei GST angesehen.⁷⁹ Zudem wird angenommen, dass ein Schmelzen des GST im Sinne des Verflüssigens bei der Ausbildung der amorphen bzw. Auflösung der kristallinen Phase nicht notwendigerweise auftritt oder auftreten muss.⁸⁰ Demzufolge reicht die Erzeugung einer ausreichenden Menge Unordnung (Brechen von hinreichend vielen längeren Bindungen), um die Fernordnung kollabieren zu lassen.

Der Wert der Aktivierungsenergie für die Umwandlung der amorphen in die kubisch kristalline Phase wurde auf ca. 2,23 eV bis 2,24 eV bestimmt.⁸¹ Für die zweite, bei einer höheren Temperatur ablaufende strukturelle Umwandlung, die Ausbildung der hexagonalen aus der kubischen Phase, wurde eine höhere Aktivierungsenergie von 3,64 eV angegeben. In [79] wird argumentiert, dass bei dieser Umwandlung, da sie leicht herbeigeführt werden kann, keine großen Umlagerungen von Atomen stattfinden können. Folglich muss auch die hexagonale Phase eine strukturelle Ähnlichkeit zur kubischen Phase aufweisen. In [80] wurde die hexagonale Phase untersucht und ein geschichteter Aufbau von Atomlagen der beteiligten Elemente vorgeschlagen, wobei die Bindungen Ge–Te und Sb–Te als Mischung zwischen kovalent und metallisch bestimmt wurden. Weiterhin war auch eine Doppellage von Te in der Mitte der Elementarzelle vorgesehen. Die Bindungen zwischen den Te-Lagen wurden als Zwischenstufe von kovalenter und van-der-Waals-Bindung charakterisiert. Dieser Aufbau wurde in [78] weiterentwickelt – insbesondere wurden Lagen von Ge und Sb gemäß den Schichtfolgen in GeTe und Sb₂Te₃ getauscht und die Gitterkonstanten korrigiert⁸². Der Aufbau des hexagonalen GST 225 ist demnach eine sich wiederholende Abfolge dieser Schichten: [Te–Ge–Te–Sb–Te · Te–Sb–Te–Ge–]. Dabei werden die beiden mittleren Tellurschichten nur durch vergleichsweise schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, was durch den Punkt verdeutlicht werden soll.⁸³

Mittels Berechnungen der Gesamtenergie basierend auf der Dichtefunktionaltheorie wurden mehrere Strukturvarianten für den hexagonalen Aufbau von GST 225 ver-

⁷⁸ Die lokale Ordnung des amorphen (reamorphen) GST wurde in [74] Welnic et al. 2005 als Spinell-Struktur identifiziert.

⁷⁹ Vgl. [75] Kolobov et al. 2004 und [74] Welnic et al. 2005.

⁸⁰ Vgl. [42] Fons et al. 2010 und [43] Kolobov et al. 2011.

⁸¹ Vgl. [57] Yamada et al. 1991 und [65] Friedrich et al. 2000.

⁸² Vgl. [78] Kooi et al. 2002: hexagonale Einheitszelle, Raumgruppe P3m1 mit $a = 0,425$ nm und $c = 1,827$ nm.

⁸³ Vgl. [67] Matsunaga et al. 2004 und [81] Sa et al. 2010.

glichen, wobei der oben beschriebene Aufbau der energetisch günstigste war.⁸⁴ Es wird dabei angenommen, dass bereits innerhalb der kubischen Phase die Gitterplätze des Subgitters nicht zufällig mit Ge- oder Sb-Atomen besetzt sind, sondern sich gleiche Atome in (111)-Ebenen anordnen. Zudem ordnen sich bei der Umwandlung in die hexagonale Phase auch die Leerstellen in Ebenen an. Dieser Aufbau wird in Abb. 2.15 veranschaulicht.

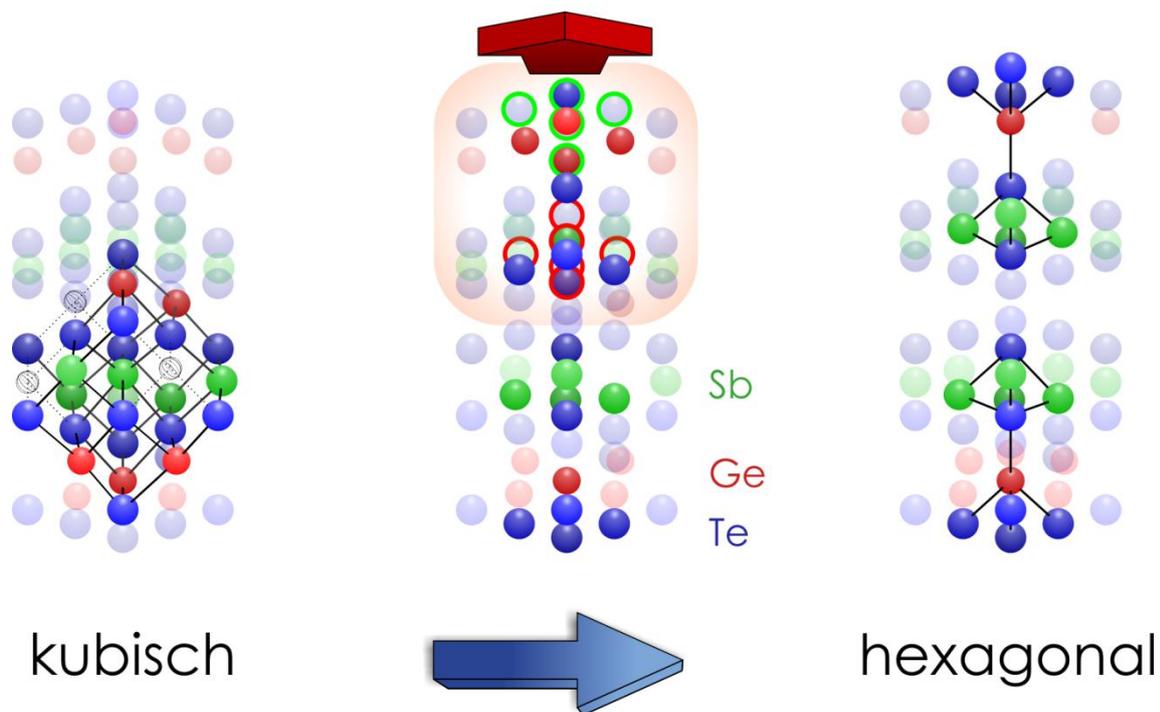


Abb. 2.15: Veranschaulichung der Umwandlung der metastabilen kubischen Phase von GST 225 in die hexagonale Phase. Links ist die kubische Phase abgebildet; die Atome der Einheitszelle sind hervorgehoben. Die kubische Zelle entspricht Abb. 2.12. In der Mitte sind die Atome hervorgehoben, die bereits den Aufbau der hexagonalen Phase erkennen lassen. Beim Übergang zum rechten Teilbild ist schließlich die obere, markierte Teilzelle etwas auf den Betrachter zu verschoben worden, sodass die hexagonale Zelle nach [78] entstanden ist.⁸⁵ Die Atome, die nach der Verschiebung zu der hexagonalen Zelle gehören, sind im mittleren Teilbild zusätzlich durch einen Ring markiert. Die Leerstellen bilden jetzt eine eigene Ebene in der Mitte. Für die Telluratome in der Mitte ist keine Bindung eingezeichnet – diese Atomlagen werden durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten.

Jedoch weichen die Ergebnisse in [67] von denen in [78] ab. Zum einen wurden andere Gitterkonstanten bestimmt, die im Wesentlichen mit den in den Berechnungen in [79] ermittelten übereinstimmen, zum anderen ergab die Analyse eine gemischte Besetzung der Ge- und Sb-Lagen durch die beiden Elemente. Dabei beträgt das Verhält-

⁸⁴ Vgl. [79] Sun et al. 2006. Allerdings wurden in der Berechnung abweichende Gitterkonstanten ermittelt: $a = 0,4295$ nm und $c = 1,6977$ nm.

⁸⁵ Vgl. [79] Sun et al. 2006.

nis Ge:Sb = 0,559:0,441 in den oben ausgewiesenen Ge-Lagen und den Kehrwert dieses Verhältnisses Ge:Sb = 0,441:0,559 in den Sb-Lagen. Unterstützt wird diese Darstellung durch Berechnungen in [82]. Auch hier wurden Berechnungen der Gesamtenergie für unterschiedliche hexagonale Konfigurationen durchgeführt. Für GST 225 wurde dabei ein Aufbau ermittelt, bei dem jedes Te-Atom von möglichst drei Ge-Atomen und drei Sb-Atomen umgeben sein sollte, was etwa dem Bild der gemischt besetzten Lagen in [67] entspricht. Insgesamt führen die Unterschiede in [67] zu einem etwas veränderten Beugungsbild, in dem Reflexe etwas verschoben und die Intensitäten ein wenig anders verteilt sind. Das in Abb. 2.16 gezeigte Röntgenbeugungsbild wurde nach den Angaben in [79] für den Aufbau nach [78] erstellt. Es zeigt somit das Messergebnis für stabiles, kristallines GST 225 mit der nach [79] geringsten Gesamtenergie. Jedoch wird jede Abweichung der Zusammensetzung und jede Abweichung von diesem idealen Aufbau mit vollständig entmischten Atomlagen zu einem etwas veränderten Beugungsbild führen. Insgesamt müssen Unterschiede bei der vorhergehenden Behandlung einer vorliegenden Probe beachtet werden. So wird der Aufbau einer mehrfach neu kristallisierten Probe etwas von dem nach der ersten Kristallisation beobachteten abweichen. Ebenso wird sich der Aufbau von durch Kathodenzerstäubung neu erzeugtem amorphem GST 225 von dem nach Umwandlung aus der kristallinen Phase unterscheiden.

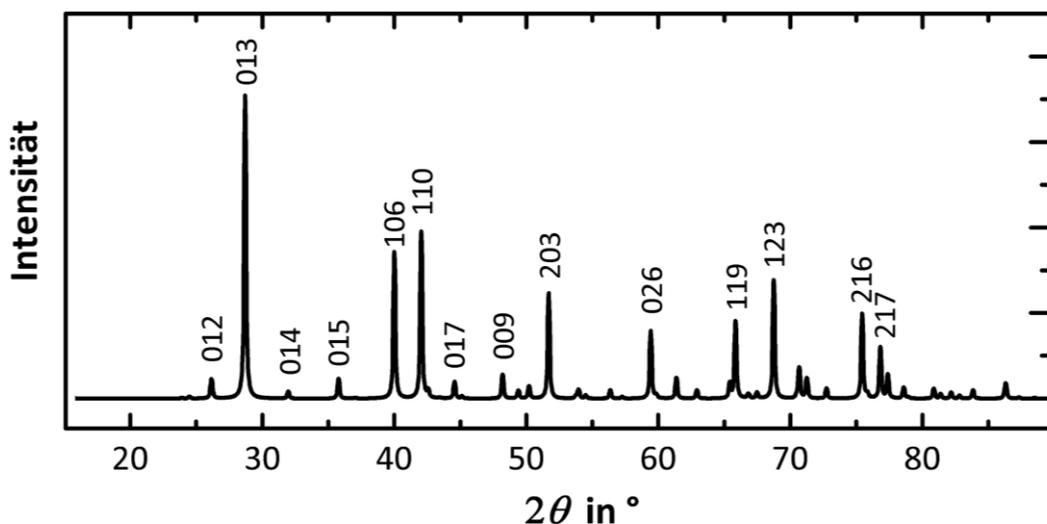


Abb. 2.16: Berechnetes Röntgenbeugungsbild für GST 225 in der hexagonalen Struktur nach [78]. Die verglichen mit kubischem GST 225 weniger symmetrische Struktur führt zu einer Vielzahl zusätzlicher Reflexe.

2.2.1.2 Die elektrischen und elektronischen Eigenschaften von GST 225

Insgesamt betrachtet sind die für die grundsätzliche Funktion eines PW-Speichers bedeutsamen Phasen die amorphe und die metastabile kubisch flächenzentrierte Phase. Durch die Veränderung der Bindungsverhältnisse entstehen die starken Unterschiede

bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit und des optischen Reflexionsvermögens. Jedoch kann auch bei der Umwandlung von der metastabilen in die stabile Phase eine deutliche Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet werden.

In amorphem GST 225 sind die Atome weitgehend der Anzahl der fehlenden Außenelektronen entsprechend gebunden: Germanium vierfach, Antimon dreifach und Tellur zweifach. Das Material besitzt eine (optische) Bandlücke von 0,7 eV bis 0,74 eV zwischen Valenzband und Leitungsband.⁸⁶ Bei Zimmertemperatur ist das Leitungsband fast vollständig leer. Durch die nur zweifache Bindung besitzen die Telluratome ein nicht bindendes, freies Elektronenpaar, denn ein p-Orbital ist auch ohne Bindung schon voll besetzt. Die nichtbindenden Elektronenpaare sind die Ursache für eine große Anzahl von Störstellen, da sie bei Zimmertemperatur nicht gleichmäßig auf die Telluratome verteilt sind, sondern letztere teilweise eine zusätzliche Bindung (Donatorstörstelle) oder eine Bindung weniger (Akzeptorstörstelle) aufweisen.⁸⁷

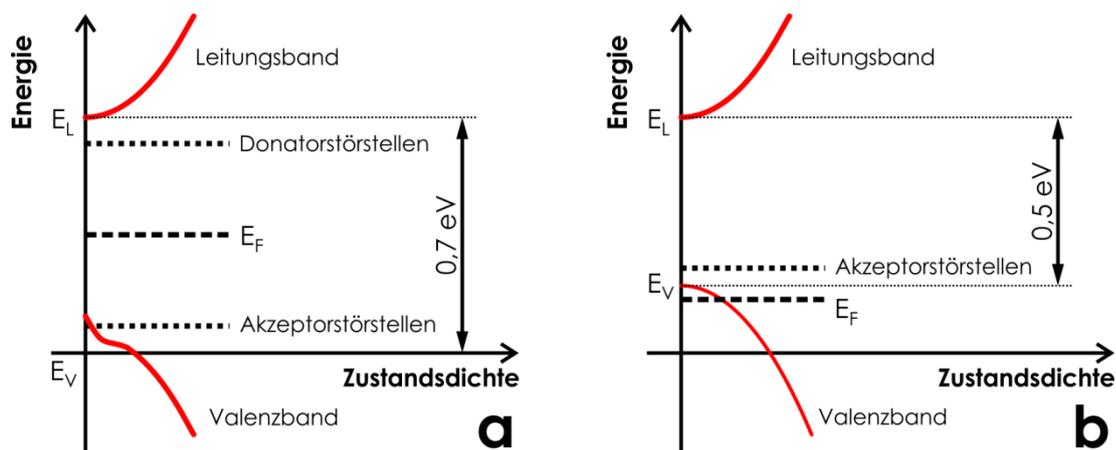


Abb. 2.17: Schematische Energiebanddiagramme von GST 225 in der amorphen (a) und der metastabilen kristallinen Phase (b).⁸⁸ In (a) sind die Störstellenpositionen markiert. In (b) liegt das Fermi-niveau (E_F) aufgrund der sehr hohen Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Valenzbandes.

Das vereinfachte Bänderschema des amorphen GST 225 ist in Abb. 2.17a dargestellt. Darin sind die Positionen der beiden Störstellenarten markiert. Das Fermi-niveau (E_F) liegt aufgrund der symmetrischen Ausbildung der Störstellen zwischen diesen Positionen und ungefähr in der Mitte der Bandlücke. Die Störstellendichte liegt für beide Arten im Bereich von 10^{17} cm^{-3} bis 10^{20} cm^{-3} . Dieser großen Konzentration steht allerdings eine sehr geringe Ladungsträgermobilität von nur etwa $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot (\text{Vs})^{-1}$ gegenüber, was letztlich zu einer nur sehr kleinen elektrischen Leitfähigkeit von ca. 10^7

⁸⁶ Vgl. [83] Pirovano et al. 2004 und [84] Kato et al. 2005.

⁸⁷ Vgl. [83] Pirovano et al. 2004 und [85] Lacaita et al. 2009.

⁸⁸ Bandstruktur der amorphen Phase nach [83] Pirovano et al. 2004 und der metastabilen kristallinen Phase nach [59] Siegrist et al. 2011.

$4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ führt.⁸⁹ Die sehr kleine Mobilität weist auf einen Leitungsmechanismus durch thermisch aktivierte Sprünge der Ladungsträger von Potenzialtopf zu Potenzialtopf hin.⁹⁰ Weiterhin charakteristisch ist die gestreckte Bandkante des Valenzbandes, die durch die örtlich festen, nichtbindenden Elektronenpaare des Tellurs erzeugt wird.⁹¹

In seiner metastabilen kristallinen Phase weist GST 225 eine weit größere Leitfähigkeit von etwa $22 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bis $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf.⁹² Es besitzt eine indirekte Bandlücke von 0,5 eV und aufgrund der Bindungsverhältnisse eine große Löcherkonzentration von etwa $1,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ist also ein stark dotierter p-Typ Halbleiter.⁹³ Abb. 2.2 zeigt einen leicht nichtlinearen Verlauf der Strom-Spannungskennlinie für den kristallinen Zustand, um den halbleitenden Charakter des Materials zu verdeutlichen. In Abb. 2.17b ist das Banddiagramm für GST 225 skizziert. Das Fermi-niveau (E_F) liegt durch die hohe Ladungsträgerkonzentration und die aufgrund der Leerstellen im Gitteraufbau große Anzahl von örtlich gebundenen Haftstellen innerhalb des Valenzbandes.⁹⁴

In [59] wird gezeigt, dass bei dem Wechsel von der metastabilen, kubischen in die stabile, hexagonale Phase nicht nur die elektrische Leitfähigkeit des Materials erhöht wird, sondern sich auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ändert. So steigt die Leitfähigkeit von kubischem GST mit steigender Temperatur an, während sie für hexagonales GST sinkt, d. h. kubisches GST verhält sich wie ein Halbleiter, während hexagonales GST sich wie ein Metall verhält. Jedoch besitzt auch hexagonales GST 225 eine Bandlücke von 0,5 eV und eine mit kubischen GST 225 vergleichbar große Löcherkonzentration von $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Allerdings besitzen die Ladungsträger in hexagonalem GST 225 eine deutlich höhere Mobilität aufgrund der größeren Ordnung in der Kristallstruktur, was als Ursache für die höhere Leitfähigkeit und den Übergang zum metallartigen Verhalten betrachtet wird.⁹⁵

⁸⁹ Mobilität und Leitfähigkeit in [86] Baily et al. 2006. Leitfähigkeit für $T \approx 300 \text{ K}$.

⁹⁰ Vgl. [86] Baily et al. 2006 und [17] Ielmini 2008.

⁹¹ Vgl. [83] Pirovano et al. 2004. Auf diese erweiterte Valenzbandkante weist die Fähigkeit des amorphen GST hin, in gewissem Maße auch Photonen mit etwas kleinerer Energie als der Bandlücke zu absorbieren.

⁹² Vgl. [87] Lyeo et al. 2006. Werte für $T \approx 300 \text{ K}$.

⁹³ Bandlücke und Ladungsträgerkonzentration vgl. [84] Kato et al. 2005 und [88] Lee et al. 2005. Bandstruktur in [89] Park et al. 2009.

⁹⁴ Vgl. [88] Lee et al. 2005 und [59] Siegrist et al. 2011.

⁹⁵ Vgl. [59] Siegrist et al. 2011. Bandlücke in [88] Lee et al. 2005. Ladungsträgerdichte und Hall-Mobilitäten in [87] Lyeo et al. 2006. Bei $T \approx 300 \text{ K}$: $1,0 < \mu_{\text{kubisch}} < 3,9 \text{ cm}^2 \cdot (\text{Vs})^{-1}$, $\mu_{\text{hexagonal}} = 30 \text{ cm}^2 \cdot (\text{Vs})^{-1}$.

Tabelle 2-2 Zusammenfassung der Eigenschaften von GST 225 in seinen drei Phasen bei einer Temperatur von 300 K.

Eigenschaft	amorph	metastabil, kubisch	stabil, hexagonal
Leitfähigkeit σ in $S \cdot cm^{-1}$	10^{-4}	22...100	$1,7 \times 10^3$
Löcherkonzentration p in cm^{-3}	$\approx 10^{18}$ ⁹⁶	$1,6 \times 10^{20}$	$3,5 \times 10^{20}$
Beweglichkeit μ in $cm^2 \cdot (Vs)^{-1}$	10^{-3}	1,0...3,9	30
Dichte ρ in $g \cdot cm^{-3}$	5,87	6,27	6,39 ⁹⁷
Raumgruppe	–	<i>Fm3m</i> (225)	<i>P3m1</i> (164)
Gitterkonstante a in nm	–	0,602	0,4295
Gitterkonstante c in nm	–	–	1,6977
Bindungslänge Ge-Te in nm	0,261	0,283 (kurz)	0,285 ⁹⁸
Bandlücke E_G in eV	0,7...0,74	0,5	0,5

2.2.2 Materialien für Festelektrolytspeicher

Ähnlich wie bei den PW-Speichern müssen auch für FE-Speicher passende Materialien anhand bestimmter im Vorfeld festgelegter Kriterien gefunden werden. Benötigt wird zunächst ein Feststoff, da flüssige oder leicht verflüssigbare Stoffe nicht in Halbleiterstrukturen integriert werden können. Entsprechend ist auch eine gewisse Temperaturstabilität des betreffenden Materials notwendig. Für den Betrieb des Speichers ist diese zwar nicht unbedingt ausschlaggebend, denn auch hier gilt der Richtwert von 85 °C für industrielle Anwendungen, der sich auf die Systemtemperatur also vor allem auch die Fremderwärmung der Zellen bezieht. Jedoch sind während der Herstellung der integrierten Schaltungen auch nach der Abscheidung des Elektrolytmaterials höhere Temperaturen unumgänglich. Die elektrische Leitfähigkeit, die Leitfähigkeit für Elektronen, sollte sehr gering sein, sodass das Elektrolytmaterial selbst möglichst elektrisch isolierend wirkt.

Weiterhin muss ein hochleitfähiges Material für die Arbeitselektrode verfügbar sein, das in dem Elektrolytmaterial gelöst werden kann. Entsprechend darf die energetische Barriere für die Oxidation des AE-Materials nicht zu hoch sein. Die hohe (elektronische) Leitfähigkeit ist günstig für ein hohes Verhältnis zwischen AUS- und EIN-Widerstand der Zelle. Im Elektrolyten muss zudem eine Leitfähigkeit für die Ionen des AE-Materials bestehen.

⁹⁶ Vgl. [86] Baily et al. 2006.

⁹⁷ Vgl. [90] Njoroge et al. 2002.

⁹⁸ Vgl. [91] Xu et al. 2011.

Das Material der Gegenelektrode muss eine besonders hohe Barriere aufweisen, darf also nicht oxidierbar sein. Dennoch muss der Elektrolyt gut auf dem Material haften können, damit eine definierte, möglichst unveränderliche Grenzfläche besteht. Das GE-Material sollte zudem auch keine Ionen der AE aufnehmen bzw. speichern können. Ferner muss auch das GE-Material eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Als Elektrodenmaterialien werden zunächst vor allem Metalle in Frage kommen, da diese generell über eine hohe elektrische Leitfähigkeit verfügen, einige gut und andere sehr schwer oxidierbar sind. So sind für die GE reaktionsträge Metalle interessant, wie z. B. Platin, Gold oder Iridium. Im Hinblick auf die Integration der Speicherzelle in bestehende Halbleiterfertigungsprozesse werden bei der Auswahl Einschränkungen auftreten, sodass etablierte Metalle wie Wolfram oder aber Verbindungen wie Tantalnitrid oder Titannitrid verwendet werden müssen.⁹⁹

Für die Arbeitselektrode sind gut oxidierbare Metalle notwendig, die dennoch eine möglichst hohe Beständigkeit aufweisen. Generell werden leicht oxidierbare und gut diffundierende Metalle in der Halbleiterfertigung vermieden, um eine innere Kontamination der integrierten Schaltungen zu verhindern. Für elektrische Verbindungen ist Kupfer jedoch mittlerweile etabliert, sodass es auch für FE-Zellen verwendet werden kann. Auch Silber ist, obwohl nicht in der Halbleitertechnik etabliert, ein geeignetes Material. Die Verwendbarkeit und Integrierbarkeit in die Prozesstechnik wurde in [94] durch die Herstellung eines Testschaltkreises mit einer Speicherkapazität von 1 MBit nachgewiesen.

Es wurden viele Materialien für den Einsatz als Festelektrolyt untersucht. Insgesamt lassen sich vor allem zwei Arten von Materialien unterscheiden: Festelektrolyten im engeren Sinne, in denen Ionen der AE (z. B. Ag oder Cu) bereits enthalten sind und Isolatoren wie Siliciumdioxid oder Ditantalpentoxid. Werden die Zellen mit letzteren hergestellt, muss ein Ausbildungsprozess (Forming) durchgeführt werden, bei dem Ionen der AE in den Isolator eingetrieben werden, sodass ein erstes Filament entsteht. Dabei wird ein Kanal in dem Isolator ausgebildet, entlang dessen auch in späteren Schaltprozessen die Filamente entstehen.¹⁰⁰ Das Isolatormaterial weist eine extrem geringe elektrische Leitfähigkeit auf wodurch ein sehr großes Verhältnis zwischen AUS- und EIN-Widerstand erreicht werden kann. Die Mobilität der AE-Ionen ist geringer als bei den Festelektrolytmaterialien, weshalb die unerwünschte Auflösung ei-

⁹⁹ Für Pt vgl. [37] Schindler et al. 2009, für Au vgl. [92] Stratan et al. 2006, für W vgl. [41] Kozicki et al. 2006, für TaN vgl. [93] Sang-Jun Choi et al. 2009, Ir und TiN in dieser Arbeit.

¹⁰⁰ Vgl. [95] Valov et al. 2011 S. 9.

nes feinen Filaments erschwert wird. Jedoch führt dies auch zu längeren Schaltzeiten.¹⁰¹ Die Injektion der Ionen in das Isolatormaterial kann zu dessen Beschädigung und folglich zu einer geringeren Lebensdauer der Zellen führen. Weiterhin besteht auch bei geringerer Mobilität der Ionen die Gefahr der Unterbrechung von zu feinen Filamenten, da solche der Plateau-Rayleigh-Instabilität folgend dazu tendieren in eine Reihe kleinerer Partikel zu zerfallen, wenn ein kritischer Wert des Verhältnisses der Oberfläche zum Volumen überschritten wird.¹⁰²

In dieser Arbeit soll daher der Schwerpunkt auf Festelektrolyte gelegt werden, in denen die Ionen der AE bereits enthalten sind. Unter diesen Materialien sind besonders silber- oder kupferdotierte Germaniumchalkogenide hervorzuheben und von diesen jeweils die dotierten Verbindungen von Germaniumselenid und Germaniumsulfid. Die Eignung dieser Elektrolyten für die Verwendung in FE-Speicherzellen wurde in zahlreichen Studien untersucht. So wurden mit experimentellen Speicherzellen, basierend auf Ag-Ge-Se, sehr kurze Umschaltzeiten, sehr viele Umschaltwiederholungen sowie äußerst geringe Umschaltströme und Spannungen erreicht.¹⁰³ Das Verhältnis zwischen AUS- und EIN-Widerstand kann, wenn auch kleiner als bei den Isolatormaterialien, mehr als drei Größenordnungen betragen, was eine signifikante Unterscheidung der beiden Zustände ermöglicht.¹⁰⁴

In Abb. 2.18 wird das ternäre Diagramm für das Stoffsystem Ag-Ge-Se gezeigt. Darin sind zwei Gebiete markiert, die Verbindungen enthalten, welche Gläser, also amorphe Festkörper, bilden. Bei einem ausreichend hohen Silberanteil und geringen Germaniumanteilen von 15 % bis 20 % vereinigen sich die beiden Gebiete, sodass ein Keil im Bereich von etwa $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ bis zu $\text{Ge}_{38}\text{Se}_{62}$ und Silberanteilen von 0 % bis 25 % besteht, in dem ein kristalliner Feststoff entsteht. Zusätzlich sind die Verbindungen GeSe_2 und Ag_2Se markiert. Diese Verbindungen und das Gebiet 1 haben eine besondere Bedeutung für die Verwendung in FE-Speicherzellen. Da für letztere ein möglichst großes Verhältnis zwischen AUS- und EIN-Widerstand benötigt wird, sind die glasbildenden Verbindungen zunächst von besonderem Interesse, denn hier kann eine geringe elektrische (elektronische) Leitfähigkeit erwartet werden.

¹⁰¹ Umschaltung in 1 μs für Cu/SiO₂ in [96] Schindler et al. 2007 verglichen mit wenigen Nanosekunden für Ag-Ge-Se in [97] Schindler 2009 S. 72 bis 74.

¹⁰² Vgl. [35] Hsiung et al. 2010.

¹⁰³ Umschaltzeiten von 1 ns in [12] Aratani et al. 2007, 3×10^{10} Umschaltungen in [36] Kozicki et al. 2005 und Umschaltstrom/-spannung von 1 nA und 0,3 V in [37] Schindler et al. 2009.

¹⁰⁴ Vgl. [36] Kozicki et al. 2005 und [98] Kozicki et al. 2003.

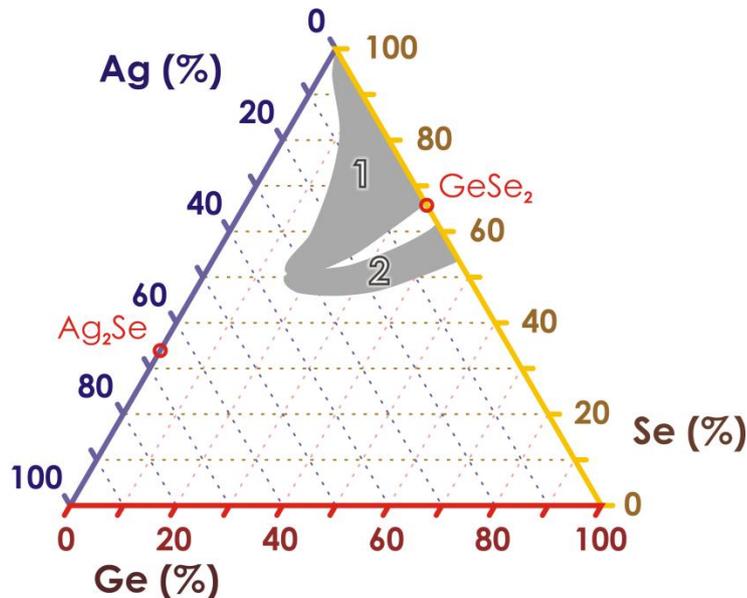


Abb. 2.18: Ternäres Diagramm für das Stoffsystem Ag-Ge-Se. Grau markiert sind die Gebiete 1 und 2 innerhalb derer Gläser ausgebildet werden. Zusätzlich ist die Position von Ag_2Se markiert, das als getrennte Phase auch in Zusammensetzungen aus den Gebieten 1 und 2 vorkommt.¹⁰⁵

Innerhalb dieser Zusammensetzungen existieren ausgehend von silberfreiem Ge-Se unterschiedliche Stabilitäten der zugrundeliegenden strukturellen Netzwerke.¹⁰⁶ So sind die sehr selenreichen Gläser vor allem aus Selenketten aufgebaut und daher vergleichsweise weich. Mit zunehmendem Germaniumanteil werden diese Ketten miteinander verbunden, was zu einer Versteifung des Netzwerkes und bei hohen Germaniumanteilen zu einer verspannten, starren Struktur bis hin zur Bildung entmischter Bereiche führt.¹⁰⁷ Die beiden Zustände, weich und starr, sind aufgrund des Ungleichgewichts der Bindungen in dem jeweiligen Netzwerk nicht stabil, sodass sie altern. Jedoch liegt zwischen ihnen ein Bereich mit Zusammensetzungen, die zwar starre aber unverspannte Gläser bilden, die nahezu gar nicht altern. Für Ge-Se liegt dieser Bereich bei einem Germaniumanteil von ca. 20 % bis 26 % (Gebiet 1 in Abb. 2.18). In diesem Bereich ist der feste Zustand der Verbindung dem flüssigen sehr ähnlich, sodass entgegen den Beschreibungen für PW-Materialien unter Abschnitt 2.2.1 hier auch ein amorpher Festkörper entsteht, wenn die Schmelze der Verbindung langsam abgekühlt wird.¹⁰⁸

Wird der Ge-Se-Verbindung nun Silber hinzugefügt, zeigt sich, dass die neu entstandene Verbindung nicht homogen aufgebaut ist, sondern aus zwei separaten Phasen

¹⁰⁵ Abbildung erstellt basierend auf [99] Mitkova et al. 1999.

¹⁰⁶ Vgl. [100] Feng et al. 1997 und [101] Chakravarty et al. 2005.

¹⁰⁷ Vgl. [100] Feng et al. 1997.

¹⁰⁸ Vgl. [102] Raoux et al. 2009 S. 54-55.

besteht. Dies ist aus der Existenz zweier Glasübergangsbereiche ableitbar.¹⁰⁹ Das Silber bildet mit dem Selen die Verbindung Ag_2Se , die sowohl große ionische Leitfähigkeit für Silberionen als auch große elektronische Leitfähigkeit aufweist.¹¹⁰ Entsprechend nimmt die Gleichstromleitfähigkeit der gesamten Verbindung mit zunehmendem Silberanteil zu.¹¹¹ Dennoch bleibt die elektronische Leitfähigkeit der Gesamtverbindung vergleichsweise gering, während die Mobilität der Silberionen hoch ist.¹¹² Das Ag_2Se reichert sich in kleinen, kristallinen Gebieten von etwa 2 nm bis 8 nm Größe an, die in einer umgebenden Matrix aus dem verbliebenen Ge-Se eingebettet sind.¹¹³ Diese Matrix gibt der Gesamtverbindung den isolierenden Charakter während durch die Ag_2Se -Gebiete eine große ionische Leitfähigkeit erzeugt wird.

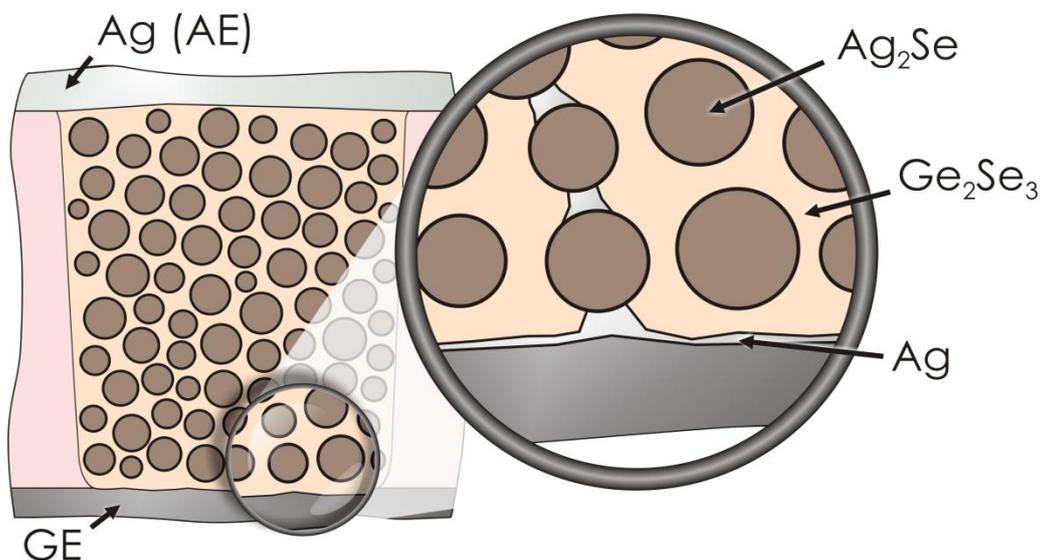


Abb. 2.19: Schematische Darstellung einer FE-Speicherzelle mit einem Elektrolyten aus Ag-Ge-Se. Das Silber bildet mit dem nicht an Germanium gebundenen Selen kristalline Bereiche aus ionisch und elektronisch leitfähigem Ag_2Se . Diese Bereiche sind in einer Matrix aus elektronisch isolierendem Ge_2Se_3 eingebettet. Die Vergrößerung zeigt das Wachstum eines Silberfilaments von der GE ausgehend, wenn ein positives Potenzial an der AE angelegt ist.

In der Abb. 2.19 ist dieser Aufbau des Elektrolyten schematisch für eine FE-Speicherzelle gezeigt. Die dunklen, kreisförmigen Gebiete stellen die Ag_2Se -Bereiche dar. Das Silber hat sich mit dem Selen verbunden, das keine Verbindung mit dem

¹⁰⁹ Vgl. [99] Mitkova et al. 1999.

¹¹⁰ Ionische Leitfähigkeit vgl. [99] Mitkova et al. 1999 und elektronische Leitfähigkeit vgl. [103] Ferhat et al. 2000.

¹¹¹ Vgl. [104] Kawaguchi et al. 1996.

¹¹² Elektronische Leitfähigkeit $1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ oder kleiner – vgl. [41] Kozicki et al. 2006 und [104] Kawaguchi et al. 1996. Ionenmobilität $10^{-3} \text{ cm}^2\cdot(\text{Vs})^{-1}$ – vgl. [41] Kozicki et al. 2006.

¹¹³ Vgl. [9] Kozicki et al. 2002 und [41] Kozicki et al. 2006.

Germanium hatte. Die zurückbleibende Verbindung, in der das Ag_2Se eingebettet ist, hat ungefähr die Zusammensetzung Ge_2Se_3 .¹¹⁴

Der Abstand zwischen den Ag_2Se -Bereichen beträgt etwa ein Fünftel ihres Durchmessers.¹¹⁵ Bei dieser Struktur des Elektrolyten muss ein Filament nicht den ganzen Weg zwischen GE und AE überbrücken, sondern nur die Abstände zwischen den Ag_2Se -Gebieten. Da diese auch als Ionenquelle während des Schaltvorgangs dienen, können mit den Ag-Ge-Se-Elektrolyten die in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen sehr kurzen Schaltzeiten erreicht werden.

Das Silber muss bei der Herstellung der Zelle nicht direkt mit den anderen beiden Elementen abgeschieden werden. Es ist möglich, es durch Diffusion in das Ge-Se-Grundmaterial einzutreiben. Das ist vorteilhaft, da die Arbeitselektrode ohnehin aus Silber besteht und somit ein Prozessschritt für die Abscheidung ausreicht. Das Eintreiben kann thermisch durch Ausheizen erfolgen oder auch durch Aktivierung mit ultraviolettem Licht.¹¹⁶ Die Menge des eingetriebenen Silbers muss nicht kontrolliert werden. Sie ist zunächst abhängig von der beim Eintreibeschritt vorherrschenden Temperatur oder der verwendeten Lichtleistung und -wellenlänge sowie der Zeit. Allerdings zeigt sich, dass eine Sättigungsgrenze existiert, bis zu der der Silberanteil steigen kann.¹¹⁷ Diese ist abhängig von der zugrundeliegenden Zusammensetzung des Ge-Se-Glases und des entsprechend vorhandenen, nicht mit Germanium gebundenen Selenanteils. Ausgehend von der Annahme, dass das Silber dreifach gebunden ist, kann die Verteilung auf die separierten Phasen mit folgender Formel beschrieben werden:¹¹⁸

$$(\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x})_{100-y}\text{Ag}_y = \left(\frac{3}{2}y\right)(\text{Ag}_{2/3}\text{Se}_{1/3}) + \left(100 - \frac{3}{2}y\right)(\text{Ge}_u\text{Se}_{100-u}) \quad (2.10)$$

Hier gibt die Variable $x < 33,33\%$ die Zusammensetzung des Ge-Se-Grundmaterials an und die Variable y die Zusammensetzung der quasibinären Mischung des Grundmaterials mit Silber. Die Variable u steht für den Germaniumanteil der zurückbleibenden Matrix und wird wie folgt ermittelt:

$$u = \frac{x(100-y)}{100 - \frac{3}{2}y} \quad (2.11)$$

Für eine Zusammensetzung des Grundmaterials $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ und einen maximalen Silberanteil von $y = 47,3\%$ ergibt sich für die Matrix ein Germaniumanteil von

¹¹⁴ Vgl. [99] Mitkova et al. 1999.

¹¹⁵ Vgl. [36] Kozicki et al. 2005 und [41] Kozicki et al. 2006.

¹¹⁶ Photoinduzierte Diffusion vgl. [105] Mitkova et al. 2002.

¹¹⁷ Vgl. [9] Kozicki et al. 2002.

¹¹⁸ Formeln (2.10) und (2.11) nach [99] Mitkova et al. 1999.

$u = 36,3 \%$.¹¹⁹ Nimmt man einen Germaniumanteil in der Matrix von $u \approx 40 \%$ als gegeben an, lässt sich der maximale Silberanteil y mit dieser Formel abschätzen. Für $\text{Ag}_y(\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75})_{100-y}$ beträgt er daher $y \approx 42,85 \%$.

Es ist außerdem nicht möglich, dauerhaft einen Silberanteil unterhalb der Sättigungsgrenze einzustellen, denn auch bei Zimmertemperatur erfolgt eine Diffusion, wenn auch stark verlangsamt. Die Zusammensetzung des Ag-Ge-Se-Elektrolyten wird somit durch die Zusammensetzung des Ge-Se bestimmt. Für die Herstellung von Speicherzellen ist daher vor allem die Abscheidung des Grundmaterials $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ mit einer Zusammensetzung in dem Bereich von $x = 20 \% \dots 26 \%$ entscheidend.

Allerdings wurde in [41] festgestellt, dass die Größe der Ag_2Se -Gebiete mit der Temperatur und der Zeit eines Ausheizprozesses zunimmt. Bezogen auf Abb. 2.19 wird deutlich, dass zu wenige elektrisch isolierende Abstände zwischen den Ag_2Se -Kristalliten zu einem Absinken des AUS-Widerstandes der Zelle führen und somit zu einer Verschlechterung der Speichercharakteristik beitragen. Im ungünstigsten Fall bildet sich eine dauerhaft elektronisch leitfähige Verbindung zwischen den beiden Elektroden, sodass die Zelle nicht mehr in den AUS-Zustand versetzt werden kann. Um die Eigenschaften der Speicherzelle beizubehalten, darf der fertige Ag-Ge-Se-Elektrolyt entsprechend nicht zu hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

2.3 Chemische Gasphasenabscheidung und Gasphasenaktivierung

Die chemische Gasphasenabscheidung ermöglicht die Erzeugung dünner Feststoffschichten auf einem Substrat aus gasförmigen Ausgangsstoffen. Die Ausgangsstoffe enthalten dabei ein oder mehrere Elemente des abzuscheidenden Materials und werden als Präkursor (engl. precursor, Vorläufer) bezeichnet. Enthalten die Gase keine Elemente des abzuscheidenden Materials, sind aber dennoch für den Ablauf des Prozesses notwendig, so handelt es sich um Hilfsgase. Die Ausgangsstoffe werden in einer Prozesskammer an dem zu beschichtenden Substrat vorbei geleitet. In der Nähe der Oberfläche des Substrates diffundieren die Moleküle der Gase durch eine unbewegliche Grenzschicht, um anschließend an der Oberfläche zu adsorbieren. Das Substrat ist erhitzt worden, sodass aufgrund seiner erhöhten Temperatur die Energie für chemische Reaktionen an seiner Oberfläche zur Verfügung steht. Auf diese Weise reagieren die Ausgangsstoffe mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit einerseits zu der erwünschten Feststoffschicht und andererseits zu gasförmigen oder leicht flüchtigen Nebenprodukten. Die Nebenprodukte desorbieren und diffundieren anschließend durch die Grenzschicht zurück in den Gasstrom. Dieser grundsätzliche Ablauf der CVD ist in

¹¹⁹ Vgl. [9] Kozicki et al. 2002.

Abb. 2.20 schematisch dargestellt. Durch die Diffusionsprozesse ist keine bestimmte Richtung für die Anlagerung der Ausgangsstoffe vorgegeben. In Folge dessen ist die Orientierung der mikroskopischen Substratoberfläche prinzipiell unerheblich und die gleichmäßige Beschichtung von unebenen oder fein strukturierten Oberflächen möglich.

Durch die chemische Natur des Beschichtungsverfahrens existieren jedoch viele Einschränkungen, die dessen universelle Anwendung verhindern. So soll die Temperatur des Substrates so gering wie möglich sein, damit es selbst möglichst überhaupt nicht verändert wird. In der Halbleitertechnik ist hier vor allem die thermische Stabilität bereits erzeugter Schichten und Strukturen zu berücksichtigen. Ist die Substrattemperatur begrenzt, schränkt dies zwangsläufig auch die Auswahl der verwendbaren Präkursoren ein. Zwar kann ein gewünschtes Material durch viele chemische Reaktionen erzeugt werden, jedoch werden dabei eher sehr hohe Temperaturen notwendig sein.

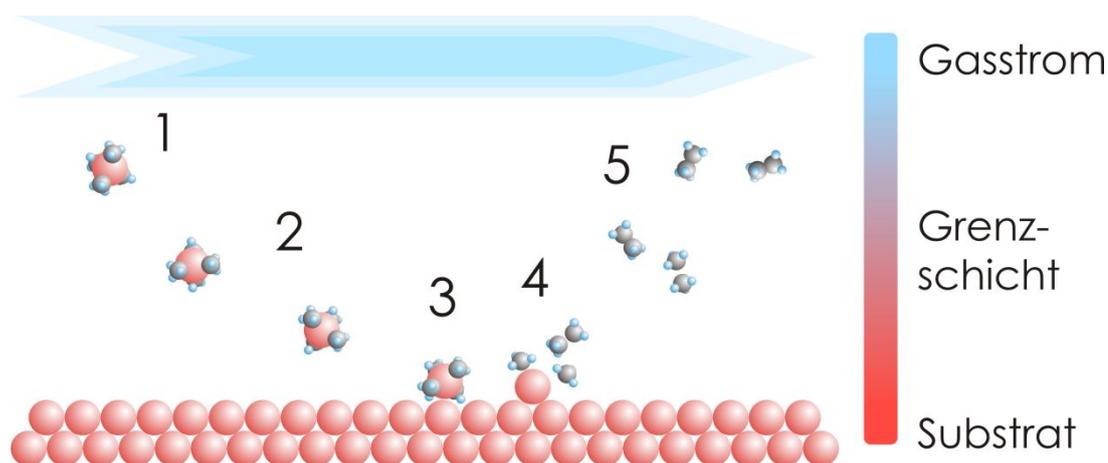


Abb. 2.20: Schematische Darstellung der grundlegenden Teilprozesse während einer chemischen Gasphasenabscheidung.¹²⁰ Das Präkursormolekül tritt aus dem Gasstrom in die Grenzschicht ein (1) und diffundiert zur Substratoberfläche (2), um an dieser zu adsorbieren (3). Aufgrund der Substrattemperatur kann eine chemische Reaktion ablaufen (4), durch die das gewünschte Element sich an das Substrat anlagert, während die flüchtigen Nebenprodukte zurück in den Gasstrom diffundieren (5).

Generell werden Präkursoren mit größeren Molekülen chemische Reaktionen, insbesondere Pyrolysereaktionen, bei geringeren Temperaturen eingehen. Allerdings liegen Verbindungen, die aus größeren Molekülen aufgebaut sind, bei Raumtemperatur eher flüssig vor. Dementsprechend wird ein anderes Zuführungssystem benötigt, damit diese Verbindungen in die Prozesskammer geleitet werden können und sich dort auf jeden Fall im gasförmigen Zustand befinden. Hier zeigt sich das Problem, dass die Präkursoren zwar während ihrer Lagerung und Zuführung stabil bleiben, am Substrat aber sehr

¹²⁰ Grundlegender CVD-Prozess erklärt z. B. in [106] Pierson 1992 S. 27 bis 36.

leicht reagieren sollen. Dieser Gegensatz erfordert einen hinreichenden Unterschied zwischen der Temperatur des gasförmigen Präkursors und der Reaktionstemperatur. Ebenfalls müssen die Nebenprodukte der Reaktion an der Substratoberfläche unbedingt flüchtig sein, damit diese nicht mit dem gewünschten Material abgeschieden werden. Im Gegensatz dazu sollen die Hauptprodukte gar nicht oder nur wenig flüchtig sein und auch keine Reaktionen mit den Nebenprodukten oder möglichen Zwischenprodukten eingehen.

Diese Bedingungen schränken die Möglichkeiten zur Erstellung eines CVD-Prozesses erheblich ein, sodass nicht für alle Materialien CVD-Prozesse zur Verfügung stehen. Allerdings kann dieser Umstand korrigiert werden, indem die Präkursoren schon vor dem Erreichen der Substratoberfläche für die dort erwünschte Reaktion konditioniert werden. Sie werden dabei durch eine Vorreaktion in der Gasphase in eine weniger stabile, reaktivere Form überführt, die anschließend in der Reaktion an der Substratoberfläche bei wesentlich geringerer Temperatur die gewünschten Produkte liefert.

Ein gängiges Verfahren ist die Aktivierung der Gasphase durch eine Glimmentladung (Plasma Enhanced CVD – PECVD). Hierbei werden durch Anlegen einer Spannung, zumeist einer hochfrequenten Wechselspannung, schnelle Elektronen in der Gasphase erzeugt, die genügend Energie besitzen, um bei Kollisionen mit Molekülen andere Elektronen aus den Atomorbitalen herauszulösen und chemische Bindungen zu brechen.¹²¹ Durch die Wirkung des Plasmas können aus den Präkursormolekülen die benötigten reaktiven Radikale erzeugt werden.

Ein anderes, in der Halbleitertechnik weniger etabliertes Verfahren beruht auf der Aufteilung der thermisch induzierten Reaktion auf zwei Oberflächen. Eine der Oberflächen ist die des Substrates, mit der gegenüber einem Prozess ohne Aktivierung deutlich reduzierten Temperatur. Die andere Oberfläche ist die eines Katalysators, der bei vergleichsweise hoher Temperatur betrieben wird. Der Katalysator befindet sich innerhalb des Präkursorgasstromes nahe vor der Substratoberfläche. Seine Temperatur liegt noch deutlich über der Temperatur, die für eine Oberflächenreaktion benötigt wird, wodurch alle Reaktionsprodukte leicht flüchtig sind. Der Katalysator wird daher nicht oder nur wenig beschichtet. Die desorbierenden Reaktionsprodukte hingegen sind wiederum reaktive Radikale der ursprünglichen Präkursormoleküle.

Beiden Varianten der Gasphasenaktivierung ist der Nachteil einer tendenziell geringeren Konformität der abgeschiedenen Schicht gemein. Diese resultiert aus der we-

¹²¹ Die freigewordenen Zustände von Atomen, insbesondere aus dem Trägergas, werden von anderen Elektronen unter der Abgabe von jeweils einem Photon besetzt, sodass das Plasma leuchtet.

sentlich höheren Reaktivität der erzeugten Radikale, bei denen die Wahrscheinlichkeit für die chemische Reaktion und damit einer permanenten Anhaftung an einer der ersten Berührungsstellen am Substrat wesentlich erhöht ist. Weiterhin weisen beide Arten der Aktivierung für sie spezifische Eigenschaften auf.

Die Plasmaaktivierung bietet eine Aktivierung der Gasphase in sich selbst, ohne weitere Bauteile in den Gasstrom einbringen zu müssen. Damit können eine sehr gleichmäßige Verteilung der Aktivierung und folglich auch eine homogene, kontinuierliche Konzentrationsverteilung der Radikale erreicht werden. Jedoch bringt dieses elektrische Prinzip der Anregung auch die dafür typischen Herausforderungen mit sich.¹²² Elektrische Felder, die benutzt werden, um freie Elektronen zu beschleunigen, wirken auch auf die nach Kollisionen entstandenen elektrisch geladenen Radikale.

Zwar sind diese aufgrund ihrer wesentlich höheren Masse zu träge, um der oben genannten hochfrequenten Wechselspannung zu folgen. Allerdings werden sie durch Gleichspannungen bzw. permanente Potenzialdifferenzen in den Raumladungszonen (Dunkelräume) an den Rändern des Plasmagebietes aus diesem hinaus beschleunigt. Dieses Ionenbombardement kann für die abgeschiedene Schicht durchaus positive Auswirkungen haben, indem eine poröse Struktur dichter und kompakter wird. Jedoch wirkt das Bombardement sehr gerichtet, wodurch parallel zur Bewegungsrichtung der Ionen liegende Flächen von der Wirkung weniger profitieren und dementsprechend Schichten auf strukturierten Oberflächen ungleichmäßige Eigenschaften erhalten.

Außerdem kann das Bombardement auch zum Abtrag (Sputtering) der neu gebildeten Schicht führen. Ein Materialabtrag durch das Ionenbombardement kann auch an allen anderen Oberflächen um das Plasma herum erfolgen, was schließlich einerseits zu einer Kontamination der CVD-Schichten mit unerwünschten Elementen und andererseits nach langer Zeit auch zur Beschädigung der Bauteile in der Prozesskammer führen kann.

Weiterhin können die Ionen eine Aufladung der oberen Substratschicht bewirken. Werden leitfähige Schichten ungleichmäßig aufgeladen, so ist eine Materialschädigung durch hohe Ausgleichsströme möglich. Bei Isolatoren können eingebaute Ladungen die Isolatoreigenschaften verschlechtern. Eine ähnliche Wirkung haben auch energiereiche Photonen, die Bindungen im Isolator brechen und somit feste positive Ladungen erzeugen. Nicht unerheblich ist zudem der instrumentelle Aufwand, der betrieben werden muss, um eine Prozesskammer für eine Plasmaaktivierung auszurüsten.

¹²² Die hier sinngemäß wiedergegebene Beschreibung der Komplikationen der Plasmaaktivierung ist in [107] Dobkin et al. 2003 S. 171 bis 178 zu finden.

Die Aktivierung der Gasphase mit Hilfe eines hoch erhitzten Katalysators basiert nicht auf der kinetischen Wirkung beschleunigter, geladener Teilchen. Zwar werden aus Materialien bei hohen Temperaturen auch Elektronen emittiert (z. B. bei Glühkathoden), jedoch weisen diese nur eine sehr geringe kinetische Energie auf und sind nicht in der Lage, Atome zu ionisieren.

Die katalytische Aktivierung wurde vor allem für die CVD von amorphem Silicium untersucht¹²³, wobei Schichten erzeugt werden konnten, die im Vergleich zu PECVD-Schichten deutlich bessere Eigenschaften aufwiesen¹²⁴, wie z. B. Ladungsträgermobilität, Lebensdauer der Minoritätsladungsträger und Wasserstoffgehalt. Gleichzeitig war die Abscheiderate jedoch bis zu fünfmal höher als bei der PECVD.¹²⁵ Die Ursache liegt in der um etwa eine Größenordnung höheren Zersetzungsausbeute Letztere resultiert aus der höheren Kollisionswahrscheinlichkeit der Präkursormoleküle mit der Oberfläche des Katalysators verglichen mit den punktförmigen freien Elektronen.¹²⁶

Auf einen katalytischen Charakter der Präkursorzersetzung wurde geschlossen, da die Änderung der Abscheiderate mit der Katalysatortemperatur \mathcal{G}_{Kat} abhängig von dem verwendeten Material ist. So wurde für die meisten Untersuchungen Wolfram verwendet, da es als Metall elektrisch leitfähig und daher durch Joulsche Wärme leicht erhitzbar ist und gleichzeitig eine sehr hohe Schmelztemperatur aufweist. In [113] wurde berichtet, dass nachdem der verwendete Wolframdraht mit einem Röhrchen aus Aluminiumoxid abgedeckt wurde, keine Abscheidung mehr zu beobachten war, bei einem mit Molybdän beschichteten Aluminiumoxidröhrchen hingegen schon. Jedoch zeigt sich auch bei der Verwendung von Molybdän eine andere Abhängigkeit der Abscheiderate von \mathcal{G}_{Kat} als bei Wolfram, ebenso wie bei Vanadium oder Silicium.¹²⁷

Im Allgemeinen reagiert die Abscheiderate sehr empfindlich auf Änderungen von \mathcal{G}_{Kat} , wobei ein größeres \mathcal{G}_{Kat} zu einer größeren Abscheiderate führt. Dies macht eine exakte Kontrolle dieser Größe notwendig. Zudem wurden zwei entscheidende Werte für \mathcal{G}_{Kat} identifiziert, ein höherer und ein tieferer, zwischen denen der Arbeitspunkt liegen sollte. Zum einen sollte eine zu starke Annäherung an die Schmelztemperatur des Katalysatormaterials vermieden werden, da sonst die Emission von Atomen und dadurch eine Kontamination der abzuschheidenden Schicht erfolgt.¹²⁸ Zum anderen

¹²³ Übersicht in [108] Schroeder 2003.

¹²⁴ Vgl. [109] Mahan et al. 1991 und [110] Matsumura 1986.

¹²⁵ Vgl. [111] Matsumura 1998.

¹²⁶ Vgl. [112] Matsumura et al. 2004.

¹²⁷ Vgl. [111] Matsumura 1998.

¹²⁸ Für Wolfram wurde in [113] Heintze et al. 1996 und [111] Matsumura 1998 eine maximale Temperatur von etwa 2000 °C ermittelt.

sollte eine minimale Temperatur überschritten werden, die sich an der Schmelztemperatur der abzuscheidenden Elemente orientiert, damit diese sich möglichst nicht auf dem Katalysator niederschlagen. Andernfalls würde die Oberfläche des Katalysators oder das ganze Bauteil verändert – der Name ‚Katalysator‘ wäre in diesem Fall nicht mehr vollständig zutreffend.¹²⁹ Außerdem würde die Verwendungsdauer des Katalysatorbauteiles eingeschränkt.

Für die Abscheidung von Silicium aus Silan wurde die Zersetzung des Präkursors am Katalysator intensiv untersucht. Es zeigte sich, dass bei einem \mathcal{G}_{Kat} innerhalb des günstigen Bereiches atomares Silicium erzeugt wird.¹³⁰ Ist gleichzeitig der Druck in der Prozesskammer p_k sehr klein (< 1 Pa) erfolgt die Schichtabscheidung auf dem Substrat durch eben diese Si-Atome.¹³¹ Die Eigenschaften dieser Schichten, wie das Verhältnis der Leitfähigkeiten der beleuchteten Schicht gegenüber der unbeleuchteten, werden eher negativ beurteilt. Wird p_k durch die Zugabe von H_2 als Prozessgas erhöht, steigt die Wahrscheinlichkeit für Reaktionen in der Gasphase, nachdem das Silan am Katalysator zersetzt wurde, aber bevor die Bestandteile das Substrat erreichen. Auf diese Weise werden SiH- und vor allem SiH₃-Radikale gebildet, die dann maßgeblich an der Schichtabscheidung beteiligt sind.¹³² Unter diesen Bedingungen können Schichten mit sehr guten Eigenschaften erzeugt werden, die aufgrund der höheren Oberflächenmobilität der Radikale eine sehr gute Kantenbedeckung aufweisen. Wird p_k weiter erhöht, werden auch größere Moleküle in der Gasphase gebildet bis hin zu der Reaktion zu Feststoffen und damit der Entstehung von Partikeln und Staub.¹³³

Verglichen mit der Plasmaaktivierung ist der instrumentelle Aufwand bei der Ausrüstung einer Prozesskammer für die katalytische Aktivierung sehr gering. Auch kann durch eine geeignete geometrische Form und Anordnung des Katalysators eine sehr gleichmäßige Schichtabscheidung erreicht werden.¹³⁴

In [116] wurde im Rahmen des CHEMAPH-Projektes (Chemical Vapor Deposition of Chalcogenide Materials for Phase-Change Memories)¹³⁵ erstmals über ein katalytisch aktiviertes CVD-Verfahren für GST berichtet. Die Arbeit demonstrierte die Verwendbarkeit der katalytischen Aktivierung für die CVD von GST.

¹²⁹ Für die Abscheidung von Silicium aus Silan mit einem Wolframkatalysator wurde in [112] Matsumura et al. 2004 eine minimale Temperatur von 1600 °C angegeben.

¹³⁰ Vgl. [112] Matsumura et al. 2004.

¹³¹ Vgl. [114] Molenbroek et al. 1997.

¹³² Vgl. [112] Matsumura et al. 2004.

¹³³ Vgl. [115] Molenbroek et al. 1996.

¹³⁴ Vgl. [114] Molenbroek et al. 1997.

¹³⁵ Ein Projekt der Europäischen Union: <http://chemaph.mdm.imm.cnr.it/>. Zuletzt geprüft am 20.09.2012.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Die CVD Anlage

Alle Versuche zur chemischen Gasphasenabscheidung wurden mit derselben Anlage durchgeführt. Es handelte sich dabei um eine Einzelscheibenanlage für Scheiben (Wafer) mit einem Durchmesser von 150 mm, die über eine zentrale Transportkammer an einen Verbund aus insgesamt drei Anlagen angeschlossen war. Die verwendete Anlage bestand im Wesentlichen aus dem Gaszuführungssystem, der Prozesskammer und einer Vakuumpumpe. Wie in der Prinzipskizze der Anlage in Abb. 3.1 erkennbar, war diese für die gleichzeitige Verwendung von bis zu drei Präkursoren ausgelegt. Das Zuführungssystem für die Präkursoren basierte auf dem Prinzip „vapor draw“, d. h. es wurden die Dämpfe von bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen verwendet. Entsprechend konnten nur Präkursoren verwendet werden, mit denen es möglich war einen Dampfdruck in einem bestimmten Bereich zu erzeugen.

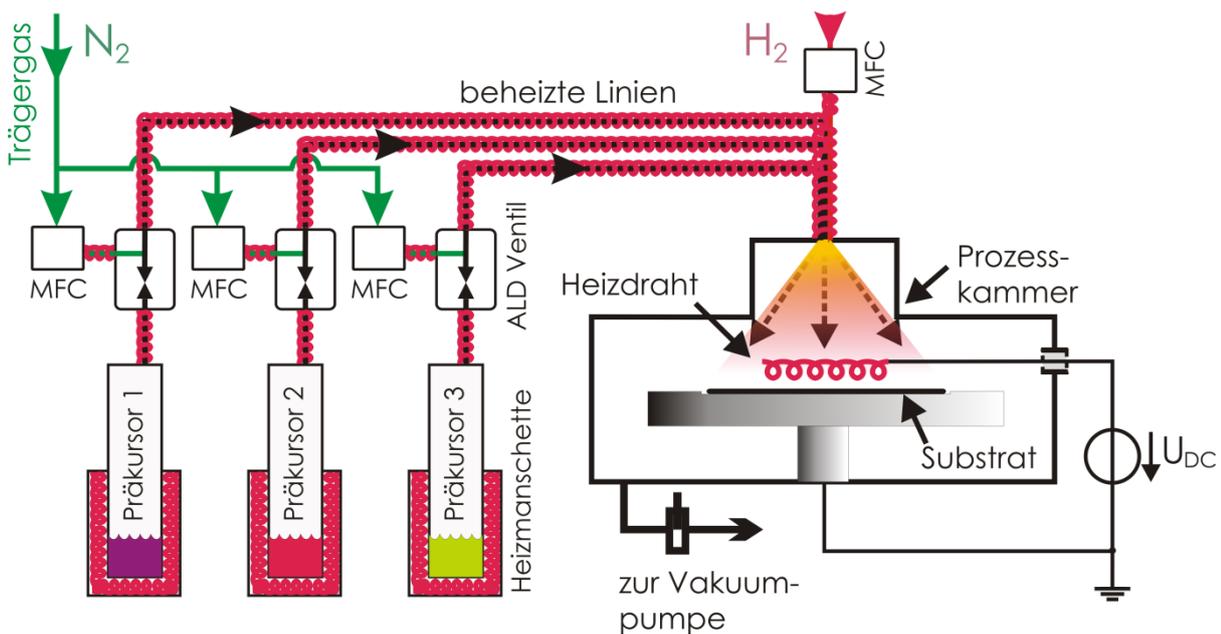


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten CVD-Systems

Denn zum einen musste der Dampfdruck deutlich größer sein als der Druck innerhalb der Prozesskammer. Zum anderen war es für die Reproduzierbarkeit der Prozesse günstig, wenn die Präkursoren über Raumtemperatur erwärmt wurden, um ihre Arbeitsdampfdrücke zu erreichen. Andernfalls war die stabile Regelung der Präkursor-temperaturen nicht gewährleistet, da die Anlage nicht über eine Kühlvorrichtung ver-

fügte.¹³⁶ Für die Versuche hatte sich ein Dampfdruckbereich von ca. 20 hPa bis 100 hPa als geeignet erwiesen.

Die Präkursordämpfe wurden über beheizte Rohrleitungen in die Nähe der Prozesskammer geführt. Die Temperatur der Leitungen lag dabei um einige 10 °C (ca. 50 °C) über der Temperatur des jeweiligen Präkursors, um eine Kondensation der Dämpfe innerhalb des Leitungssystems zu vermeiden. Um die gewünschte Präkursormenge exakt dosieren zu können, wurden schnell schaltende Pneumatikventile, sogenannte ALD-Ventile¹³⁷, verwendet. Mit Hilfe dieser Ventile wurden die Dämpfe in einen für jede Zuführungslinie separat einstellbaren Trägergasfluss injiziert. Die minimale Öffnungszeit der Ventile, bei der noch reproduzierbare Injektionsergebnisse erzielt werden konnten, lag bei $t_{\text{on}} = 6$ ms. Typische Öffnungszeiten während der Versuche lagen im Bereich von 10 ms bis 50 ms mit einer Abweichung unter 1 ms. Die Synchronisation der Ventile während eines Prozesses und die Bedeutung der verwendeten Bezeichnungen werden in Abb. 3.2 veranschaulicht. Die ALD-Ventile waren, wie auch andere ferngesteuerte Ventile im Zuführungssystem, pneumatisch zu betätigen. Dies diente der möglichst weitgehenden Trennung von Chemikalien und Elektrizität. Für die Gewährleistung der sehr kurzen Öffnungszeiten waren jedoch elektrisch betätigte Pilotventile neben den ALD-Ventilen angebracht, die der Steuerung des Zuflusses der Druckluft zu den ALD-Ventilen dienten. Die elektrische Ansteuerung der Pilotventile erfolgte über einen vom Hauptrechner der CVD-Anlage unabhängig arbeitenden Mikrocontroller und ermöglichte die Umsetzung der Zeitvorgaben im einstelligen Mikrosekundenbereich. Die Ansprechzeit der ALD-Ventile war mit unter 15 ms angegeben, was zwar eine Verschiebung der Öffnungszeiten erzeugte, nicht aber eine Verkürzung oder Dehnung.¹³⁸

Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Das Trägergas hatte die Aufgabe sicherzustellen, dass die pro Ventilöffnung injizierten, vergleichsweise geringen Präkursormengen verlässlich in die Prozesskammer und letztlich bis an die Substratoberfläche transportiert werden konnten. Das Trägergas selbst war jedoch nicht an den Oberflächenreaktionen beteiligt. Zudem konnte mit Hilfe der konstant gehaltenen Trägergasflüsse der Druck innerhalb der Prozesskammer sicher reguliert werden. Die Flüsse des Trägergases in den drei Linien wurden mittels Massendurchflussreglern (MFC)¹³⁹

¹³⁶ Die Temperatur der Präkursorbehälter sowie der Rohrleitungen wurde durch Heizmanschetten bzw. Heizleitungen und einen 6-Zonen-Temperaturregler vom Typ Horst R 2000 reguliert.

¹³⁷ ALD: Atomic Layer Deposition – Atomlagenabscheidung. In der Anlage wurden Ventile vom Typ ALD6 der Firma Swagelok verwendet.

¹³⁸ Vgl. [117] Swagelok Company 2004.

¹³⁹ MFC – Mass Flow Controller. Die verwendeten MFC waren vom Typ EL-Flow der Firma Bronkhorst.

konstant gehalten. Die verwendeten Trägergasflüsse lagen im Bereich $11 \text{ ml}_n \cdot \text{min}^{-1}$ bis $81 \text{ ml}_n \cdot \text{min}^{-1}$. Die Rohrleitungen der drei Präkursor/Trägergas-Gemische waren gemeinsam mit einer Rohrleitung für Wasserstoff über ein Doppelkreuzstück an die Prozesskammer angeschlossen, sodass die vier Gasströme miteinander vermengt gleichzeitig in die Prozesskammer gelangten. Wasserstoff wurde als Prozessgas beim überwiegenden Teil der Versuche verwendet. Der Druck innerhalb der Prozesskammer lag deutlich unterhalb der Drücke in den Zuleitungen. Die Einstellung des Druckes erfolgte über ein Schieberventil¹⁴⁰ am Gasauslass der Kammer. Damit konnte ein erhöhter Druck bei gleichbleibendem Durchfluss erzeugt werden. Die Position des Schieberventils wurde automatisch von einem Druckregler¹⁴¹ eingestellt. Für die Versuche wurden Drücke p_k im Bereich von 0,5 hPa bis 40 hPa verwendet.

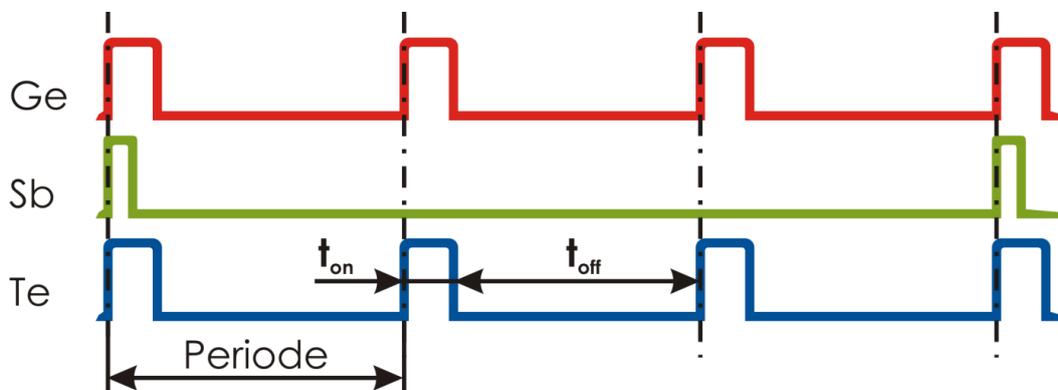


Abb. 3.2: Schema einer typischen Dosiersequenz während eines CVD-Prozesses für GST.

3.1.1 Bestimmung der Proben temperatur

Nahezu alle Experimente wurden bei gegenüber Raumtemperatur erhöhten Substrattemperaturen durchgeführt. Die Heizung erfolgte über drei in den Substrathalter eingebaute Heizelemente. Diese waren in ringförmigen Zonen konzentrisch angeordnet. Die innere Zone hatte dabei einen Durchmesser von ca. 150 mm, sodass ein 150 mm-Wafer im Wesentlichen von dieser Zone beheizt wurde. Die Temperatur der Zonen konnte mit Hilfe von drei ebenfalls in den Substrathalter eingebauten Thermoelementen bestimmt werden.¹⁴² Wie oben beschrieben, liefen alle Experimente bei reduziertem Druck ab.

¹⁴⁰ Es wurde ein Schieberventil mit Schrittmotor vom Typ 64 der Firma VAT verwendet.

¹⁴¹ Der verwendete Druckregler war vom Typ PM-5 der Firma VAT.

¹⁴² Die Regelung der Temperatur des Substratheizers erfolgte mit Hilfe eines Temperaturreglers vom Typ Eurotherm 2604.

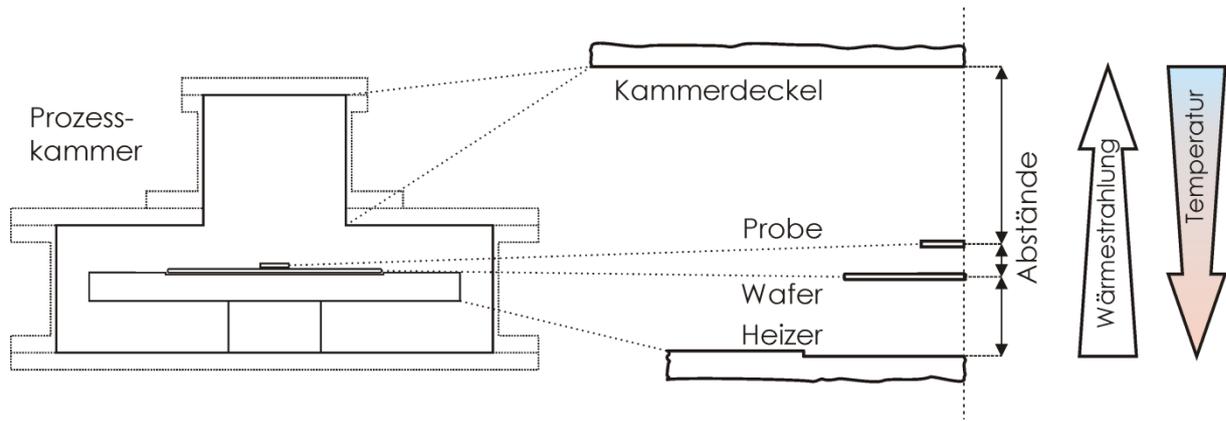


Abb. 3.3: Position der Proben während der Versuche. Zwischen Trägerwafer und Heizer sowie zwischen Probe und Trägerwafer bestehen sehr kleine Abstände, die aber für die Wärmeübertragung bei reduziertem Druck nicht vernachlässigbar sind.

Zudem handelte es sich bei der verwendeten Prozesskammer um einen Kaltwandreaktor, d. h. die Kammerwände wurden nicht beheizt. Daher kann die Temperatur der Substrate nicht mit der Temperatur des Substrathalters ϑ_{SH} gleichgesetzt werden.¹⁴³ Denn durch den reduzierten Druck verliert die Übertragung von Wärme durch Konvektion und Leitung beträchtlich an Bedeutung, da zum einen die Menge des beweglichen Mediums reduziert wurde und zum anderen die tatsächliche Kontaktfläche der Materialien durch die Rauheit der Oberflächen sehr gering ist. Die Erwärmung des Substrates kann bei sehr geringen Drücken letztlich fast ausschließlich durch die Wärmestrahlung der Heizerdeckplatte des Substrathalters erfolgen (vgl. Abb. 3.3). Gleichzeitig gibt das Substrat jedoch ebenfalls durch Wärmestrahlung Wärme in Richtung des Kammerdeckels ab. Wärmetransport tritt nur infolge eines Temperaturunterschiedes auf. Somit müssen die tatsächlichen Substrattemperaturen unter den im Substrathalter gemessenen Temperaturen liegen.

Alle Versuche wurden mit kleineren Proben durchgeführt, die auf einem als Träger verwendeten Siliciumwafer mit 150 mm Durchmesser platziert wurden (vgl. Abschnitt 3.4). Die korrekte Messung der Temperatur der Probe gestaltete sich sehr schwierig, da eine verlässliche Kontaktierung der (wechselnden) Proben mittels Thermoelement nicht möglich war. Ebenso war die berührungslose Messung mit einem Pyrometer aufgrund der verschiedenen Oberflächen der Proben und deren Veränderung während der Abscheidungsprozesse nicht geeignet.

Als Alternative wurde die Temperatur einer mit einem Thermoelement¹⁴⁴ präparierten Siliciumprobe bei unterschiedlichen konstanten Heizertemperaturen und Kammerdrücken sowie bei deren Änderung bestimmt. Das sehr feine Thermoelement wur-

¹⁴³ Vgl. [107] Dobkin et al. 2003 Seiten 87 bis 93.

¹⁴⁴ Verwendet wurde ein Thermoelement Typ K mit einem Drahtdurchmesser von 0,13 mm.

de dazu mit einem wärmeleitfähigen Keramikklebstoff¹⁴⁵ auf Basis von Aluminiumoxid (Al_2O_3) in eine kleine, in die Probenoberfläche geschliffene Vertiefung eingeklebt. Die Probe selbst war vergleichbar mit den während der Abscheidungsversuche verwendeten Siliciumproben. Die Thermoelementdrähte wurden über eine elektrische Durchführung des Kammeraufsatzes herausgeführt. Alle Versuche zur Temperaturmessung wurden sowohl mit als auch ohne Heizdraht durchgeführt, um dessen Einfluss auf die Probentemperatur ϑ_p zu bestimmen. Ergänzend fanden auch verschiedene Gasflüsse Berücksichtigung, da diese mitunter auch zum Abtransport von Wärme und somit zur Kühlung der Proben hätten beitragen können. Die durch den eingeschalteten Heizdraht verursachten Abweichungen über alle Temperaturen und Drücke betragen jedoch im Mittel $(0,044 \pm 0,86) \text{ }^\circ\text{C}$ und können damit vernachlässigt werden. Auch die Auswirkung unterschiedlicher Gasflüsse von Stickstoff und/oder Wasserstoff blieb innerhalb eines Rahmens von $\pm 3,0 \text{ }^\circ\text{C}$ und soll nicht weiter berücksichtigt werden.¹⁴⁶

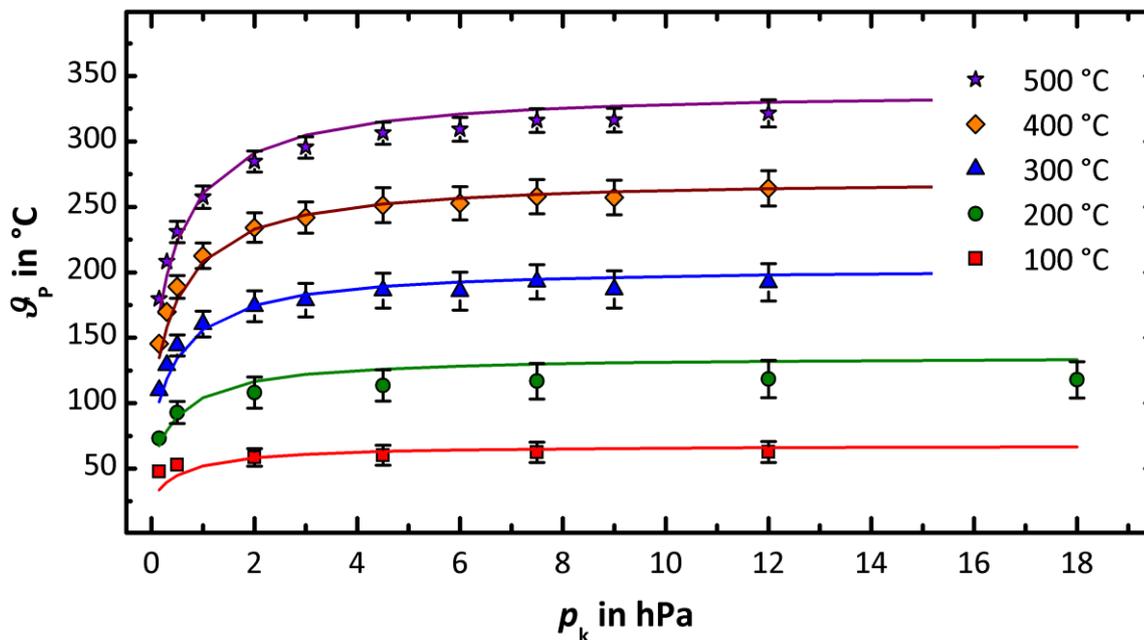


Abb. 3.4: Probentemperatur in Abhängigkeit des Kammerdruckes für verschiedene Heizertemperaturen. Die Punkte zeigen aus Messreihen ermittelte Werte mit dazugehörigen Fehlerbereichen. Die durchgehenden Kurven zeigen berechnete Werte nach der ermittelten Näherung.

Für jeden Druck wurde eine Temperaturreihe aufgezeichnet, indem der Substratheizer auf eine Temperatur eingestellt und der anschließende Temperaturanstieg der Probe zeitabhängig dokumentiert wurde. Nachdem der Heizer die vorgegebene Temperatur erreicht hatte, lief die Aufzeichnung so lange, bis keine signifikante Änderung der

¹⁴⁵ Der Klebstoff war das Produkt Resbond 903HP der Firma Cotronics.

¹⁴⁶ Der Gesamtfluss lag dabei im Bereich von $0 \text{ ml}_n \cdot \text{min}^{-1}$ bis $400 \text{ ml}_n \cdot \text{min}^{-1}$ und schloss somit den für Versuchsprozesse verwendeten Bereich von $200 \text{ ml}_n \cdot \text{min}^{-1}$ bis $250 \text{ ml}_n \cdot \text{min}^{-1}$ sicher ein.

Probentemperatur mehr erkennbar war. Die ersten fünf Minuten dieser Zeitspanne sind für die Abscheidungsversuche relevant, da diese mit Erreichen der vorgegebenen Heizertemperatur starteten und jeweils ungefähr die angegebene Dauer hatten. Die Mittelwerte dieser Messungen sind in Abb. 3.4 mit den dazugehörigen Abweichungen dargestellt. Für einen vorgegebenen Druck ist die Probentemperatur fast exakt proportional zur Heizertemperatur. Die resultierenden Proportionalitätsfaktoren sind abhängig vom Druck in Abb. 3.5 aufgetragen. Folgende Funktion lässt sich an den dargestellten Verlauf anpassen:

$$\frac{\vartheta_P}{\vartheta_{SH}} = c + \frac{b}{p_k + a} \quad (3.1)$$

Die Größen a , b und c sind anzupassende Parameter.¹⁴⁷ Die durchgezogene Kurve in Abb. 3.5 zeigt den mit Gleichung (3.1) angenäherten Verlauf. In den untersuchten Bereichen von Druck und Temperatur ist auf diese Weise eine sehr gute Approximation möglich.

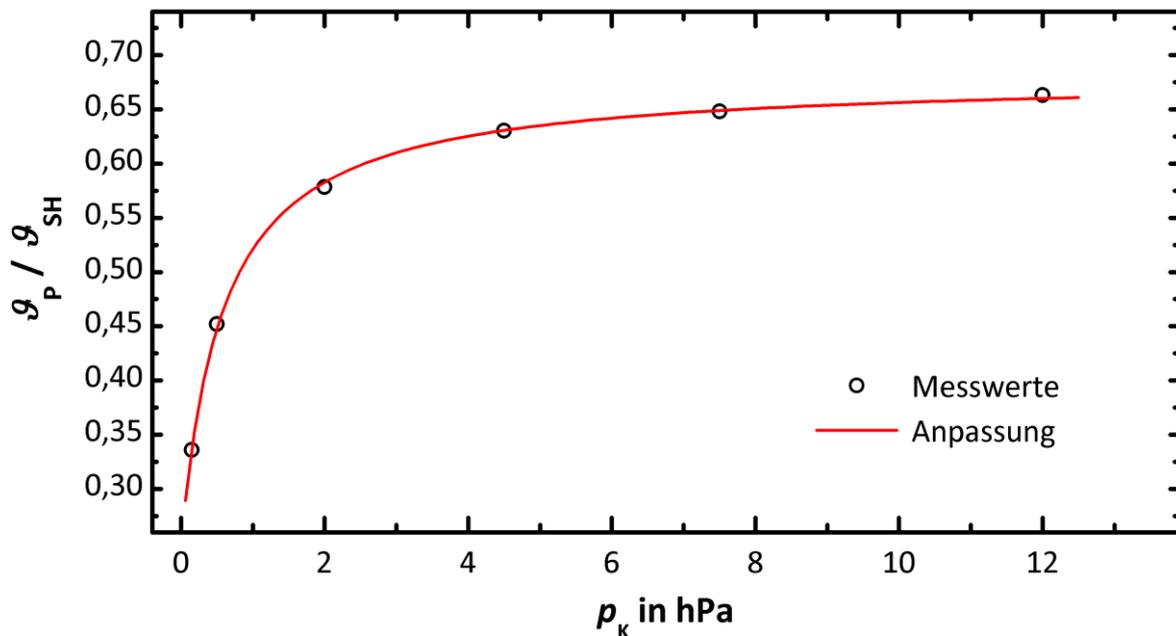


Abb. 3.5: Das Verhältnis aus gemessener Probentemperatur ϑ_P und eingestellter Substrattemperatur ϑ_{SH} in Abhängigkeit vom eingestellten Druck. Die Kreise stehen für aus Messungen ermittelte Werte, die rote, durchgehende Kurve wurde an diese angepasst.

¹⁴⁷ Für die Parameter wurden folgende Zahlenwerte ermittelt: $a = 0,58227$, $b = -0,25093$, $c = 0,67996$. Die Werte gelten für die verwendete Prozesskammer. Temperaturen sind in $^{\circ}\text{C}$ und Drücke in hPa einzusetzen.

Das zeigt sich auch in den berechneten Proben­temperatu­ren für unterschiedliche Drücke und Heizertemperaturen, die in Abb. 3.4 als durchgehende Kurven dargestellt sind. Diese liegen zumeist innerhalb der Fehlerbereiche der Messwerte. Abweichungen sind vor allem bei kleiner Heizertemperatur ($\vartheta_{\text{SH}} = 100\text{ °C}$) und geringem Kammerdruck ($p_{\text{k}} < 1\text{ hPa}$) erkennbar. Hier liefert die Annäherung zu geringe Proben­temperatu­ren, wobei die Abweichung (max. ca. 10 °C) jedoch vertretbar ist. Im Folgenden werden die berechneten Proben­temperatu­ren ergänzend zu den Heizertemperaturen angegeben. Sie sollen die Heizertemperaturen jedoch nicht vollständig ersetzen, da die Versuche ausnahmslos mit der Heizertemperatur als Parameter geplant und durchgeführt wurden.

3.1.2 Katalytische Aktivierung der Gasphase mittels Heizdraht

Der Großteil der Versuche wurde mit einer zusätzlichen Aktivierung der Gasphase direkt über der Oberfläche der Substrate durch einen Heizdraht (hot wire) durchgeführt. Dazu war ein spiralförmig gewundener Draht der Legierung NiCr 60/15 (60 % Nickel, 15 % Chrom, 25 % Eisen) in einem Abstand von ca. 2 cm von der Substratoberfläche angebracht. Dieser Abstand entsprach der geringsten Entfernung, die noch einen sicheren Transport der Substrate durch den Transportroboter ermöglichte. Größere Abstände von bis zu ca. 10 cm wurden ebenfalls getestet. Diese ergaben jedoch eine wesentlich geringere Abscheidungsrate, sodass der Abstand von 2 cm für nahezu alle Experimente Verwendung fand. Die Länge des Drahtes war 220 mm, sein Durchmesser 0,3 mm wonach ein ohmscher Widerstand von ca. $3,3\ \Omega$ an den Klemmpunkten gemessen wurde¹⁴⁸. Die Länge der eingebauten Spirale betrug ca. 5,5 cm (ohne Anschlussenden) bei elf Windungen mit einem Durchmesser von 5,2 mm bis 5,7 mm. Der Draht wurde während der Prozesse durch das Anlegen einer konstant gehaltenen Gleichspannung U_{D} im Bereich von 4,9 V bis 9,2 V beheizt.¹⁴⁹ Auf diese Weise wurden Drahttemperaturen bis zur Schmelztemperatur des Drahtmaterials (etwa 1380 °C bis 1400 °C)¹⁵⁰ erreicht. Die Drahttemperatur war jedoch nicht nur von der elektrischen Heizleistung abhängig, sondern auch von der Kühlung durch den Gasfluss sowie dem Kammerdruck. Sie wurde daher für die jeweiligen Betriebszustände über einen Farbvergleich eingestellt. Die dafür verwendeten Referenzen wurden mit Hilfe eines feinen, an die Mitte des Heizdrahtes geschweißten Thermoelementes in einem gesonderten Versuchsaufbau bestimmt.¹⁵¹

¹⁴⁸ Zweipunktmessung mit Keithley 2400 SourceMeter bei ca. 23 °C Umgebungstemperatur.

¹⁴⁹ Netzgerät: Statron 3230.1. Spannung am Netzgerät abgelesen.

¹⁵⁰ Vgl. [118] Ivers-Tiffée et al. 2007 S. 87.

¹⁵¹ Verwendet wurde ein Thermoelement Typ K mit einem Drahtdurchmesser von 0,13 mm.

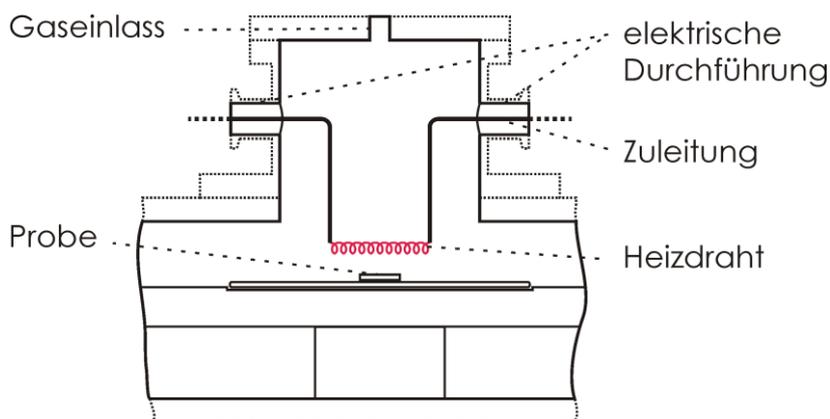


Abb. 3.6: Position des Heizdrahtes innerhalb der Prozesskammer. Der Heizdraht befand sich innerhalb des Gasstromes und etwa 2 cm über den Proben.

Der gesonderte Versuch wurde aufgebaut, um die Temperaturmessung möglichst unabhängig von der Atmosphäre in der Prozesskammer durchführen zu können. Entsprechend sollten z. B. die Beschichtung des Thermoelementes oder eine Korrosion am Thermoelement und der Verbindungsstelle zum Draht vermieden werden. Die Drahttemperatur ϑ_{Kat} wurde für die meisten Experimente auf ca. 750 °C bis 850 °C eingestellt.

Für einige Experimente wurde zudem mit Hilfe einer Gleichspannung¹⁵² eine Glimmentladung über den Substraten erzeugt. Der Heizdraht wurde dabei als positive Elektrode verwendet; das Massepotential lag auf dem Substrathalter und, bedingt durch die gegebene Konstruktion, auch auf der gesamten Prozesskammer. Die Gleichspannungen betragen 220 V bis 340 V. Glimmentladungen konnten nur bei Drücken im Bereich von 0,5 hPa bis 3,0 hPa kontinuierlich aufrechterhalten werden.

3.2 Präkursoren

Ziel der Arbeit war es, Abscheidungsprozesse für Germanium-Chalkogen-Verbindungen aus metallorganischen Quellen zu entwickeln. Die Bevorzugung von metallorganischen Verbindungen war vor allem zwei Eigenschaften dieser Stoffe geschuldet: Die Verbindungen liegen in den meisten Fällen flüssig vor, sodass sie verglichen mit gasförmigen Hydriden¹⁵³ der benötigten Halbmetalle (Ge, Sb, Te und Se) einfach und sicher gehandhabt werden können. Weiterhin bestehen die Liganden an den zentralen Halbmetallatomen ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen und können keine anderen Verunreinigungen als Kohlenstoff und Wasserstoff in die abgeschiede-

¹⁵² Die Gleichspannungen wurden aus der Netzspannung mit einem regelbaren Trenntransformator und einer nachfolgenden Greinacher-Schaltung gewonnen.

¹⁵³ Vgl. [119] Cardinaud et al. 1991.

nen Schichten transportieren.¹⁵⁴ Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber Halogeniden, bspw. Chloriden¹⁵⁵. Ein Nachteil von metallorganischen Verbindungen gegenüber den beiden anderen genannten Stoffgruppen, die prinzipiell auch verwendbare Präkursoren liefern können, ist die mitunter geringere Reaktivität. Dies äußert sich vor allem in der Notwendigkeit höherer Substrattemperaturen und Kammerdrücke im Falle der metallorganischen Präkursoren. Jedoch kann dem durch Änderungen des Anlagenaufbaus, insbesondere durch die Aktivierung der Gasphase, entgegengewirkt werden, so dass dieser Nachteil ausgeglichen wird, die Vorteile aber bestehen bleiben.

Entsprechend der Festlegung auf flüssige, metallorganische Präkursoren war die CVD-Anlage mit einem „vapor draw“-basierten Zuführungssystem ausgerüstet. Somit war die Verwendung einer Vielzahl von Verbindungen möglich, allerdings mit den im vorherigen Absatz 3.1 genannten Einschränkungen. Generell boten längerkettige und verzweigtere Liganden eine geringere Zersetzungstemperatur, gleichzeitig aber auch einen niedrigeren Dampfdruck bei gegebener Temperatur. Geringere Zersetzungstemperaturen waren für den CVD-Prozess grundsätzlich von Vorteil. Angestrebt wurden für die zu entwickelnden CVD-Prozesse Arbeitstemperaturen im Bereich von 300 °C oder besser darunter. Denn die Abscheidung der Speichermaterialien muss im Gesamtprozess nach dem Aufbau der Transistoren erfolgen, was ein Erhitzen der Bauelemente nur mit mäßigen Temperaturen erlaubt. Jedoch erforderten die jeweiligen Präkursoren gleichzeitig erhöhte Temperaturen für die Erzeugung eines ausreichenden Dampfdruckes, was schließlich auch zur unerwünschten Zersetzung des Stoffes bereits im Zuführungssystem hätte führen können. Demnach konnten keine Präkursoren mit beliebig verzweigten Liganden verwendet werden, sondern es musste ein Kompromiss zwischen Instabilität und Volatilität der Verbindungen gefunden werden.

3.2.1 Präkursoren für Germanium

Germanium besitzt vier Valenzelektronen und somit die Möglichkeit Bindungen mit maximal vier Liganden einzugehen, um eine stabile Edelgaskonfiguration zu erreichen. Entsprechend bestanden die verwendeten Präkursoren meist aus Molekülen mit einem zentralen Germaniumatom und vier gleichartigen daran gebundenen Liganden. Abweichend von dieser Beschreibung sind die Stoffe Triethyl-tert-butylgermanium (TEtBGe) und Hexamethyldigermanium (HMDGe) zu nennen. TEtBGe besitzt zwei verschiedene Liganden und bei HMDGe besteht eine Bindung zwischen zwei Germaniumatomen von denen jedes drei Liganden trägt.

¹⁵⁴ Vgl. [120] Avigal et al. 1975 S. 1226.

¹⁵⁵ Vgl. [121] Katsuyama et al. 1986 und [122] Ritala et al. 2009.

Allgemein bereitete die Suche nach einem geeigneten, metallorganischen Präkursor für Germanium weit größere Schwierigkeiten als die Suche nach denen für die anderen Elemente. Abb. 3.7 zeigt die Strukturformeln der bei den Experimenten getesteten Verbindungen. Von diesen sechs Stoffen konnte jedoch unter Verwendung von Tetramethylgermanium (TMGe) und HMDGe keine Abscheidung von Germanium erzielt werden. Sie sind daher lediglich zum Vergleich aufgeführt.

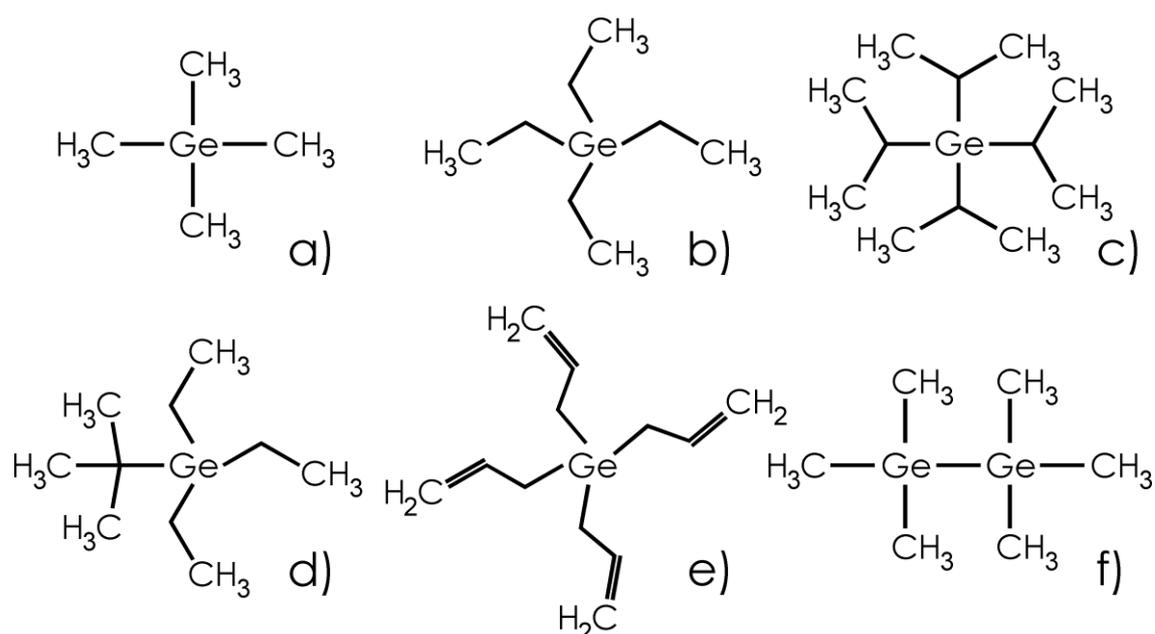


Abb. 3.7: Strukturformeln der getesteten Präkursoren für Germanium: a) Tetramethylgermanium (TMGe), b) Tetraethylgermanium (TEGe), c) Tetraisopropylgermanium (TiPGe), d) Triethyl-tert-butylgermanium (TEtBGe), e) Tetraallylgermanium (TAGe), f) Hexamethyldigermanium (HMDGe).

Die gezeigten Verbindungen liegen bei Zimmertemperatur als klare, farblose Flüssigkeiten vor. Ihr Brechungsindex bei 20 °C und einer Wellenlänge von 589,3 nm beträgt 1,44 bis 1,50.¹⁵⁶ Ihre Dichte bei derselben Temperatur liegt bei 0,94 g·ml⁻¹ bis 1,18 g·ml⁻¹.¹⁵⁷ Günstig ist die vergleichsweise geringe Gefährlichkeit der Verbindungen, die als reizend und entzündlich eingestuft sind.¹⁵⁸ Es ist somit eine leichte Handhabbarkeit bei geringen Sicherheitsvorkehrungen gegeben.

¹⁵⁶ Vgl. für TEGe [123] Mogul et al. 1974, für TAGe [124] Mazerolles et al. 1959, für HMDGe [125] Brown et al. 1958. Keine Messwerte verfügbar für TiPGe und TEtBGe.

¹⁵⁷ Vgl. für TEGe [123] Mogul et al. 1974, [126] House 1983, für TiPGe [127] Grant et al. 1969, für TAGe [124] Mazerolles et al. 1959, für HMDGe [128] Sigma-Aldrich 2011. Keine Messwerte verfügbar für TEtBGe.

¹⁵⁸ Vgl. [129] Sigma-Aldrich 2011, [130] Sigma-Aldrich 2011, [131] Merseburger Spezialchemikalien 2007, [132] Merseburger Spezialchemikalien 2008, [133] Merseburger Spezialchemikalien 2007, [128] Sigma-Aldrich 2011.

In Abb. 3.8 sind die Sättigungsdampfdruckkurven der Stoffe dargestellt. Es handelt sich hierbei um berechnete Kurven auf Grundlage der Antoine-Gleichung:

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{g + C} \quad (3.2)$$

Hierin beschreiben p den Dampfdruck in hPa und g die Temperatur in °C. Die Größen A , B und C sind stoff- und einheitenspezifische Parameter. Ungefähre Kurvenverläufe lassen sich ermitteln, wenn zumindest zwei hinreichend weit voneinander entfernte Temperatur-Dampfdruck Wertepaare für die jeweilige Verbindung bekannt sind. Bei den hier verwendeten Germaniumverbindungen waren das beispielsweise der Siedepunkt bei Normaldruck und der Druck bei Zimmertemperatur. Die auf diese Weise berechneten Dampfdruckkurven der Verbindungen aus Abb. 3.7 sind in Abb. 3.8 dargestellt. Die Kurve für TMGe verläuft fast vollständig oberhalb des gewählten Druckintervalls und ist daher nicht eingezeichnet. Für die Verwendung eines Präkursors im Zuführungssystem der Anlage stellten sich Dampfdrücke zwischen 30 und 70 hPa als besonders geeignet heraus. Innerhalb dieses Druckbereiches konnten die Dosierventile mit Öffnungszeiten von 10 ms bis 50 ms betrieben werden, und damit kurz genug, um eine Regeneration des Dampfdruckes innerhalb eines Schaltzyklus zu erlauben.

Anhand der Kurven in Abb. 3.8 kann die für den gewählten Druckbereich benötigte Temperatur abgeschätzt werden. Die mit Hilfe der Druckmessröhren des Zuführungssystems bestimmten Dampfdrücke lagen jedoch üblicherweise unterhalb der durch die Kurven angegebenen Werte. Allerdings war das Zuführungssystem nicht für eine präzise Bestimmung des Dampfdrucks optimiert. So kann trotz der sorgfältig installierten Rohrbegleitheizung nicht von einer vollkommen homogenen Temperaturverteilung über die gesamte Länge der Rohrleitungen hinweg ausgegangen werden. Ebenso lag bei Vergleichsmessungen die Temperatur der Heizmanschetten auch nach langen Vorheizzeiten leicht unter der Solltemperatur. Insgesamt ergab sich somit eine Verschiebung entlang der berechneten Kurven um ca. -10 °C.

Neben dem Dampfdruck ist die Zersetzungstemperatur einer Verbindung ein entscheidendes Kriterium für deren Verwendbarkeit als Präkursor. Im Gegensatz zu den Dampfdrücken, sind jedoch nur die Zersetzungstemperaturen einzelner Verbindungen verfügbar, sodass lediglich ein Anhaltspunkt für die zu erwartende Reaktivität der übrigen Verbindungen gefunden werden kann. So wurden für Tetraethylgermanium (TEGe) für die vollständige Zersetzung Temperaturen von 420 °C bis 450 °C bei reduziertem Druck von bis zu 93 hPa in einem abgeschlossenen Behälter berichtet.¹⁵⁹

¹⁵⁹ Vgl. [137] Geddes et al. 1930.

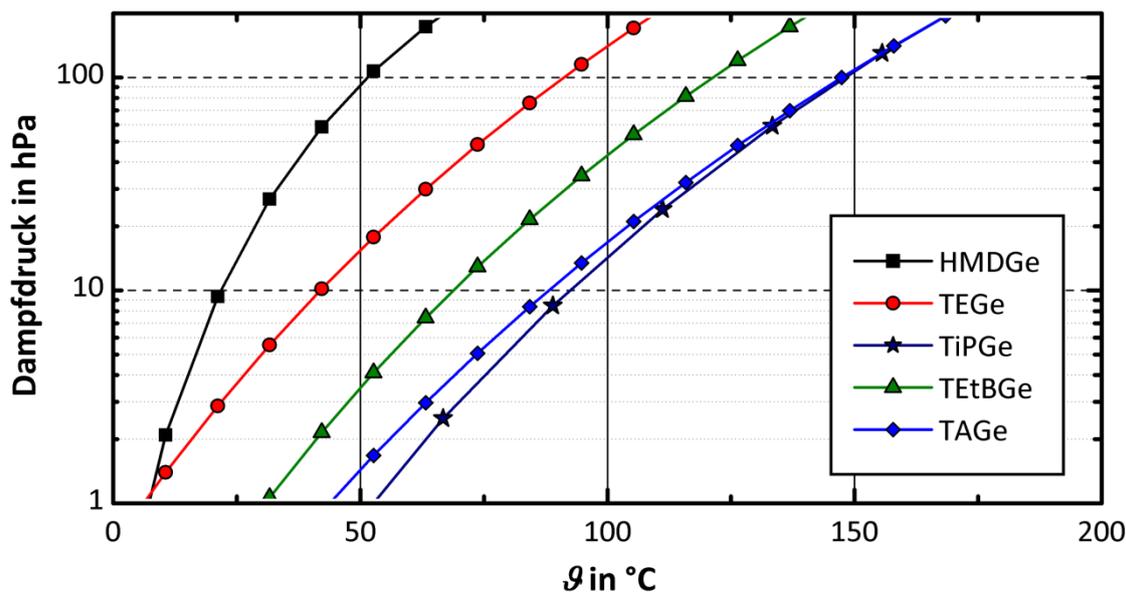


Abb. 3.8: Berechnete Sättigungsdampfdruckkurven der in Abb. 3.7 gezeigten Germaniumverbindungen HMDGe¹⁶⁰, TEGe¹⁶¹, TETBGe¹⁶², TAGe¹⁶³ und TiPGe¹⁶⁴.

Als Zersetzungsprodukte wurden dabei neben metallischem Germanium vor allem Ethan und Ethen (zusammen ca. 60 % bis 70 %), aber auch Methan, Wasserstoff, Propan und zu geringem Teil höhere Alkene bestimmt. Weiterhin führte eine anfängliche Zugabe von Wasserstoff zu einer erhöhten Bildung von Ethan und Methan zulasten von Ethen und Propan. Eine genauere Untersuchung der unmittelbaren Zersetzungsprodukte bei 450 °C mittels Massenspektrometer zeigte jedoch ausschließlich die Bestandteile H₂ (ca. 25 %), Ethan (ca. 13 %) und vor allem Ethen (ca. 61 %).¹⁶⁵ Auf Grundlage dieser Untersuchung wurde ein Mechanismus für die Zersetzung in der Gasphase vorgeschlagen. In dessen erstem Schritt bricht eine Kohlenstoff-Germanium Bindung unter Bildung zweier Radikale:¹⁶⁶



¹⁶⁰ Kurve berechnet basierend auf Messwerten aus [125] Brown et al. 1958 und [134] Soderquist 1978 sowie theoretischen Werten der CAS Registry (Zugang über SciFinder am 18.07.2011, CAS nutzte ACD/Labs Software V11.02).

¹⁶¹ Kurve erstellt nach Dampfdruckgleichung aus [135] Zablotna 1966.

¹⁶² Kurve berechnet basierend auf theoretischen Werten der CAS Registry (Zugang über SciFinder am 18.07.2011, CAS nutzte ACD/Labs Software V11.02).

¹⁶³ Kurve berechnet basierend auf Messwerten aus [136] Cerveau et al. 1991, [124] Mazerolles et al. 1959 sowie theoretischen Werten der CAS Registry (Zugang über SciFinder am 18.07.2011, CAS nutzte ACD/Labs Software V11.02).

¹⁶⁴ Kurve berechnet basierend auf theoretischen Werten der CAS Registry (Zugang über SciFinder am 18.07.2011, CAS nutzte ACD/Labs Software V11.02).

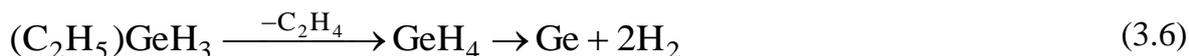
¹⁶⁵ Vgl. [138] Sladkova et al. 1978.

¹⁶⁶ In [139] Rabinovich et al. 1963 wird die Ablösung eines Ethylradikals als erster, die Reaktionsrate bestimmender Schritt vermutet; nach [138] Sladkova et al. 1978 ist diese Ablösung gegenüber einer Beta-Hydrideliminierung energetisch vorzuziehen.

Im nächsten Schritt können die Radikale entweder rekombinieren oder ein Hydrid und ein Alken bilden:



Diese Schritte erfolgen dann in analoger Weise für die resultierenden Hydride bis am Ende German zu Germanium und Wasserstoff zersetzt wird:



Der beobachtete Anteil gesättigter Kohlenwasserstoffe wurde auf eine Reaktion zweier Ethylradikale zurückgeführt:



Für die unvollständige Zersetzung in abgeschlossenen Behältern wurden geringere Temperaturen von 350 °C ermittelt.¹⁶⁷ Für die Zersetzung in einem durchflossenen System bei gleichzeitiger Abscheidung von Germanium auf einem beheizten Substrat waren jedoch weit höhere Temperaturen von 670 °C bis 900 °C notwendig.¹⁶⁸ Die Verwendung von Wasserstoff als Trägergas führte hier vor allem zu einer Reduktion des (generell geringen) Kohlenstoffanteils in der abgeschiedenen Schicht, jedoch nicht zu einer Änderung der Wachstumsrate.

Eine Orientierung für die Zersetzungstemperaturen der Verbindungen mit länger-kettigen Liganden liefert der Vergleich der verfügbaren Daten für TMGe und Tetra-n-propylgermanium (TPGe), das in dieser Arbeit jedoch nicht als Präkursor verwendet wurde. So wird für TMGe für die vollständige Zersetzung in einem statischen System eine im Vergleich zu TEGe höhere Temperatur von 525 °C angegeben¹⁶⁹, für TPGe jedoch eine geringere von 400 °C¹⁷⁰. Dieser Tendenz folgend¹⁷¹ kann für das verzweigte aufgebaute TiPGe eine noch niedrigere Zersetzungstemperatur unter 400 °C vermutet werden. Ähnliches gilt für TAGe, mit dessen Hilfe die Abscheidung dünner

¹⁶⁷ Vgl. [140] Razuvaev et al. 1969.

¹⁶⁸ Vgl. [120] Avigal et al. 1975.

¹⁶⁹ Vgl. [141] Yablokov et al. 1983.

¹⁷⁰ Vgl. [142] Kochetikhina et al. 1970.

¹⁷¹ Vgl. [143] Morrison et al. 1983 S. 108 ff. Hiernach ist die Bildung verzweigter Radikale energetisch einfacher als die Bildung unverzweigter, der Ordnung $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\cdot$ folgend. Dabei stehen 1° für die Bindung an ein primäres Kohlenstoffatom (dieses hat eine Bindung an ein weiteres C-Atom, z. B. bei Ethyl-, n-Propylgruppen usw.), 2° für die Bindung an ein sekundäres (Bindung an zwei weitere C-Atome, z. B.: i-Propylgruppen) und 3° für die Bindung an ein tertiäres (Bindung an drei weitere C-Atome, z. B.: t-Butylgruppen).

Germaniumschichten bei ca. 360 °C gelang.¹⁷² Allerdings war dazu die gleichzeitige Abscheidung von Antimon notwendig, für das eine katalytische Wirkung bei der Zersetzung von TAGe geschlussfolgert wurde.

Die Zersetzungstemperaturen dieser Verbindungen sind jedoch insgesamt zu hoch für einen konventionellen CVD-Prozess, dessen angestrebte Arbeitstemperatur unter 300 °C liegen sollte. Zwar wäre, ähnlich der leichten Abnahme der Zersetzungstemperatur von TEGe zu TPGe, eine ebensolche Abnahme von TPGe zu einer Verbindung wie Tetra-n-butylgermanium oder Tetra-iso-butylgermanium anzunehmen. Allerdings weisen die Dampfdruckkurven in Abb. 3.8 bereits für TiPGe und TAGe bei einem angestrebten Dampfdruck von 50 hPa eine notwendige Erwärmung auf ca. 130 °C aus. Für Verbindungen mit länger-kettigen, gleichartigen Liganden sind noch weit höhere Temperaturen zu erwarten und damit ein zu großer Aufwand bei der gleichmäßigen Beheizung des Zuführungssystems. Es wurde daher von der Verwendung derartiger Verbindungen abgesehen. Eine Alternative erscheint in der Kombination verschiedener Liganden an einem Germaniumatom bei TETBGe. Unter der Prämisse, dass bereits die Ablösung eines der Liganden die chemische Bindung des Restmoleküls an die Oberfläche des Substrates ermöglicht, kann eine solche Kombination sowohl hohe Dampfdrücke als auch niedrige Zersetzungstemperaturen bieten.¹⁷³ Zu diesem Stoff waren allerdings keine entsprechenden Untersuchungen verfügbar, sodass die Vermutung nur im Experiment geprüft werden konnte.

3.2.2 Präkursoren für Antimon

Als Element der fünften Hauptgruppe besitzt Antimon fünf Außenelektronen und somit die Möglichkeit drei einfache Bindungen einzugehen, um die stabile Elektronenkonfiguration des nächstfolgenden Edelgases Xenon zu erreichen. Folglich besitzen die beiden verwendeten, in Abb. 3.9 dargestellten Antimonverbindungen Trimethylantimon (TMSb) und Triisopropylantimon (TiPSb) jeweils drei Liganden.

Sowohl bei TMSb als auch bei TiPSb handelt es sich bei Zimmertemperatur um farblose Flüssigkeiten, im Falle von TMSb mit einer Dichte von ca. 1,53 g·ml⁻¹.¹⁷⁴ Beide Stoffe sind als pyrophor eingestuft, reagieren also bereits bei Zimmertemperatur heftig mit dem Luftsauerstoff. Zudem verursachen sie Verbrennungen bzw. Verätzungen bei der Berührung mit der Haut.¹⁷⁵ Somit ist die Gefährlichkeit der Stoffe vergli-

¹⁷² Vgl. [144] Kim et al. 2007. Das Allyl-Radikal ist nach [143] Morrison et al. 1983 S. 398 ff. noch einfacher zu bilden als das tertiäre: allyl > 3° > 2° > 1° > CH₃· > vinyl.

¹⁷³ Vgl. [145] Cole-Hamilton et al. 1992, [139] Rabinovich et al. 1963 und [146] McAllister 1989 S. 555.

¹⁷⁴ Vgl. [147] Epichem Group 2005. Keine Angaben verfügbar für TiPSb.

¹⁷⁵ Vgl. [147] Epichem Group 2005 und [148] Merseburger Spezialchemikalien 2007.

chen mit den Germaniumverbindungen im letzten Abschnitt deutlich höher einzuschätzen. Die Verbindungen müssen sich daher grundsätzlich in von der Luft abgeschlossenen Systemen befinden, was jedoch für alle verwendeten Präkursoren ohnehin vorgesehen werden sollte, allein um deren Verunreinigung zu vermeiden.

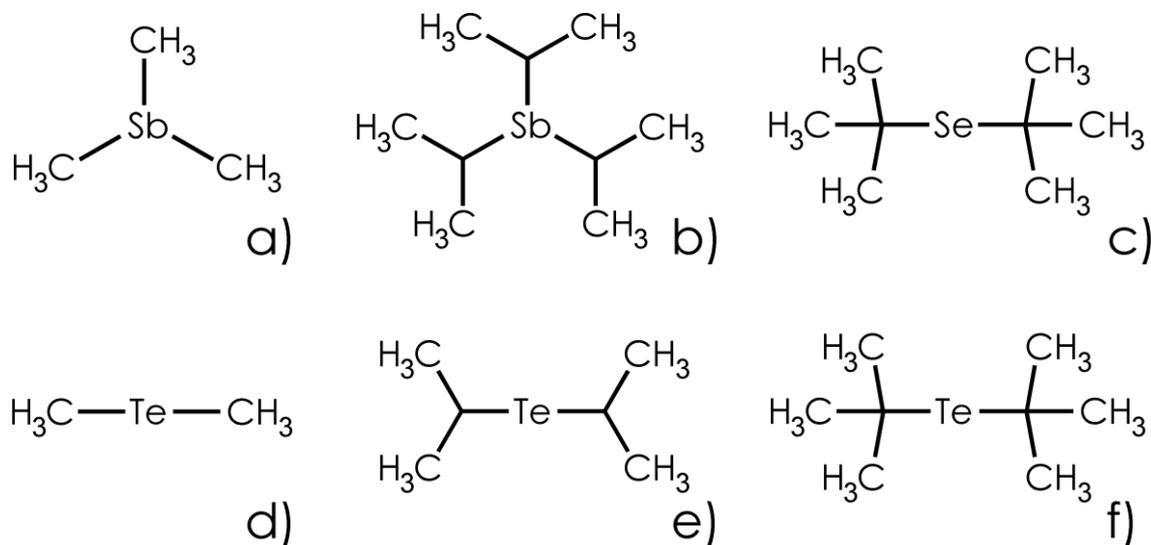


Abb. 3.9: Strukturformeln der getesteten Präkursoren für Antimon, Selen und Tellur: a) Trimethylantimon (TMSb), b) Triisopropylantimon (TiPSb), c) Di-tert-butylselen (DtB-Se), d) Dimethyltellur (DMTe), e) Diisopropyltellur (DiPTe), f) Di-tert-butyltellur (DtBTe).

Die Dampfdruckkurven der Verbindungen sind in Abb. 3.10 dargestellt. Sie liegen insgesamt höher als die Kurven der Germaniumverbindungen in Abb. 3.8, was sich in der Anwendung durch geringere Betriebstemperaturen der Heizungen äußert. Für die Kurven gelten die gleichen Bedingungen wie für Abb. 3.8, sodass auch hier der im Prozess gemessene Dampfdruck stets etwas unterhalb des jeweiligen Wertes im Diagramm lag. Ein sehr stabiler Dampfdruck ließ sich insbesondere mit TiPSb erzeugen. Der Dampfdruckverlauf von TMSb liegt etwas zu hoch, weswegen der Präkursor nicht beheizt wurde. Damit war allerdings auch keine Regelung möglich und (leichte) Druckerhöhungen infolge von erhöhten Temperaturen im Gasschrank während der Prozesse unvermeidlich.

Für die Antimonverbindungen gibt es im Vergleich zu den Germaniumverbindungen, begründet durch das Interesse an III-V-Verbindungshalbleitern (GaSb, InSb, AlSb), sehr detaillierte Studien zur thermischen Zersetzung. Als Temperatur für die beginnende Zersetzung von TMSb in einem durchflossenen System mit einer Atmosphäre aus Wasserstoff oder Helium werden Werte von 350 °C bzw. 400 °C genannt.¹⁷⁶

¹⁷⁶ Vgl. [162] Larsen et al. 1991.

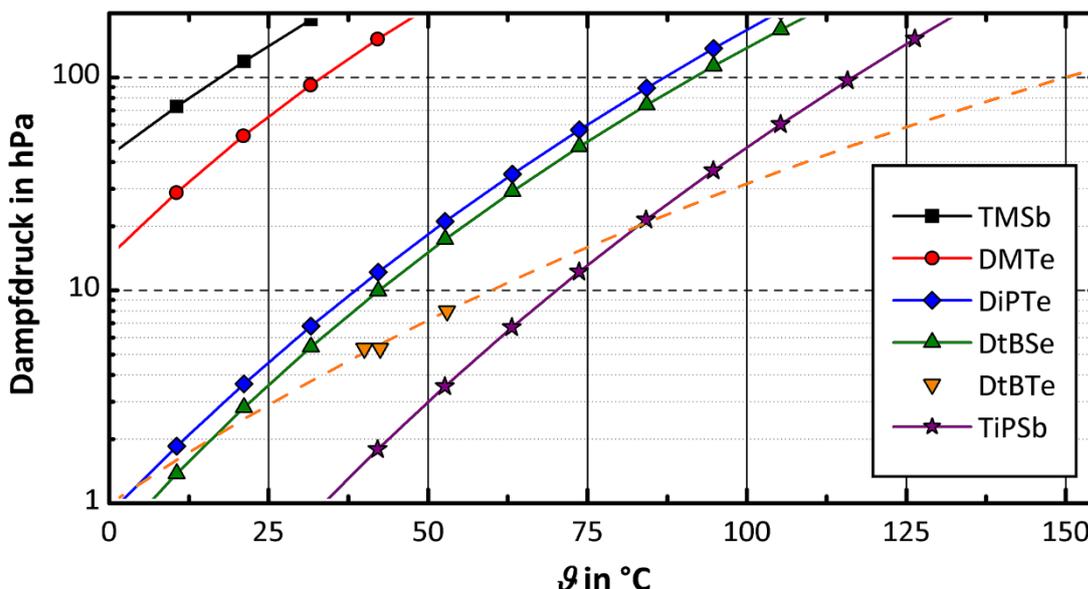
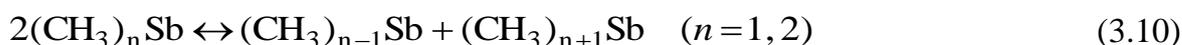


Abb. 3.10: Berechnete Sättigungsdampfdruckkurven der in Abb. 3.9 gezeigten Verbindungen TMSb¹⁷⁷, DMTe¹⁷⁸, DiPTe¹⁷⁹, DtBSe¹⁸⁰, DtBTe¹⁸¹ und TiPSb¹⁸². Die gestrichelte Kurve deutet einen möglichen Verlauf für DtBTe an.

Wasserstoff begünstigt demnach die Zersetzung. Weiterhin bewirkt eine Erhöhung der für die Abscheidung zur Verfügung stehenden Oberfläche auf das 24fache nur eine geringe Erhöhung der Zersetzungsrate. Hieraus wird auf einen leichten autokatalytischen Effekt durch die antimonbeschichten Oberflächen geschlossen sowie auf einen vorwiegend homogenen Zersetzungsmechanismus. Dieser Mechanismus wird wie folgt formuliert:¹⁸³



¹⁷⁷ Kurve berechnet aus Mittelwerten der Gleichung in [149] Fulem et al. 2010 und den Mittelwerten der Gleichungen in [150] Rosenbaum et al. 1940 und [151] Bamford et al. 1946.

¹⁷⁸ Kurve berechnet aus der Gleichung in [152] Vis et al. 1996 sowie Messwerten aus [153] Vernon 1920, [154] Bird et al. 1939 und [145] Cole-Hamilton et al. 1992.

¹⁷⁹ Kurve berechnet aus Mittelwerten der Gleichungen in [155] Kuhn et al. 1989 und [156] Hails et al. 1991.

¹⁸⁰ Kurve berechnet nach Messwerten in [157] Foster et al. 1999.

¹⁸¹ Messwerte aus [158] Hoke et al. 1986, [159] Gedridge et al. 1991 und [160] Merseburger Spezialchemikalien 2007.

¹⁸² Kurve erstellt nach Dampfdruckgleichung in [161] Chen et al. 1991.

¹⁸³ In [162] Larsen et al. 1991 beziehend auf [163] Price et al. 1972.

Hierbei entsteht metallisches Antimon durch Gleichung (3.10), wenn $n = 1$. Reaktion (3.11) liefert ebenfalls feste Reaktionsprodukte, die sich als schwarze, kohleartige Beläge ablagern. Weiterhin wurde vermutet, dass die Reaktion in Gleichung (3.8) in kleinem Umfang bereits bei sehr geringen Temperaturen abläuft und somit schon frühzeitig (CH_3) -Radikale zur Verfügung stehen.¹⁸⁴ Dies bildet den Angriffspunkt für die verstärkte Zersetzung in einer Wasserstoffatmosphäre und die damit verbundene geringere Zersetzungstemperatur, wie in folgendem Ablauf dargestellt:¹⁸⁵



Dabei reagieren die freien (CH_3) -Radikale mit dem Wasserstoff zu Methan und einem freien Wasserstoffatom. Dieses wiederum ist dann in der Lage ebenfalls eine Methylgruppe des TMSb abzulösen und diese sofort zu Methan zu sättigen. Auf diese Weise läuft Reaktion (3.8) vor allem in die Vorwärtsrichtung (3.8a) ab. In [162] wurde bemerkt, dass es sich bei der anschließenden Reaktion (3.9) um eine sehr schnell ablaufende Reaktion handelt, die nicht getrennt beobachtet werden konnte. Somit führt Wasserstoff zu der beobachteten verstärkten Zersetzung. Zusammenfassend betrachtet ist mit TMSb ein Abscheidungsprozess bei einer ähnlichen Temperatur möglich, wie sie für die Abscheidung von Germanium aus den unter 3.2.1 beschriebenen Präkursoren benötigt würde.

Weiterführend ist aber auch im Falle der Antimonverbindungen eine Verringerung der Zersetzungstemperatur durch die Wahl anderer Liganden möglich. Analog zu den Erläuterungen bei den Germaniumverbindungen sollte auch die Kohlenstoff-Antimon-Bindung schwächer werden, wenn das Kohlenstoffatom im Alkylrest primär oder sekundär ist. Bindungen von Sb an sekundäre Kohlenstoffatome finden sich bei TiPSb. Für dieses wurde eine minimale Zersetzungstemperatur von ca. 250 °C berichtet.¹⁸⁶ Auch hier wurden die Messungen an einem durchflossenen System sowohl in Helium als auch in Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Wie bei den Untersuchungen mit TMSb konnte eine leichte Verminderung der Zersetzungstemperatur bei einer Erhöhung der Oberfläche innerhalb des Reaktors beobachtet werden. Entsprechend wurde

¹⁸⁴ Vgl. [164] Travkin et al. 1978 und [162] Larsen et al. 1991. Für die ungefähre Temperatur wurden in [164] Travkin et al. 1978 80 °C ermittelt (der Siedepunkt von TMSb).

¹⁸⁵ Vgl. [162] Larsen et al. 1991.

¹⁸⁶ Vgl. [165] Li et al. 1991.

ebenfalls ein vorwiegend homogener Zersetzungsmechanismus vermutet. Im Gegensatz zu den Untersuchungen des TMSb ergab sich hier allerdings kein begünstigender Einfluss der Wasserstoffatmosphäre, was auf einen veränderten Zersetzungsmechanismus schließen lässt. Es wurde folgender Verlauf vorgeschlagen:¹⁸⁷



Die Beta-Hydrideliminierung in Gleichung (3.17) wurde in [165] als parallel zu Gleichung (3.14) ablaufende Reaktion mit in den Mechanismus aufgenommen, da die beobachteten Verhältnisse der Reaktionsprodukte C_3H_6 (Propen) und C_3H_8 (Propan) nicht allein mit Hilfe von Reaktionen der (C_3H_7) -Radikale aus den Gleichungen (3.13) bis (3.16) erklärt werden konnten.

In weiteren Untersuchungen sind auch Ergebnisse zur Abscheidung von Antimon bei der Herstellung von InSb- und GaSb-Schichten verfügbar.¹⁸⁸ Die hierin notwendigen Temperaturen zur Schichtabscheidung übersteigen die oben angegebene minimale Zersetzungstemperatur von 250 °C bei weitem. So waren wenigstens 400 °C notwendig, um abgeschiedenes Antimon auf dem Substrat nachweisen zu können. Die Ursache hierfür wurde vor allem in der veränderten Geometrie des Reaktors und der daraus resultierenden weitaus geringeren Verweildauer der Präkursormoleküle in Bereichen mit ausreichend erhöhter Temperatur gesehen. Diese Unterschiede sind von eher allgemeiner Gültigkeit und nicht nur auf die Verbindung TiPSb beschränkt. Somit sind analog auch für andere Präkursoren abhängig von den verwendeten Reaktoren Abweichungen zu den angegebenen Zersetzungstemperaturen zu erwarten.

3.2.3 Präkursoren für Tellur

Tellur gehört zu den Elementen der sechsten Hauptgruppe, die zusammengefasst als Chalkogene – Erzbildner – bezeichnet werden. Entsprechend werden Verbindungen von Chalkogenen und Metallen oder Halbmetallen Chalkogenide genannt. Tellur besitzt, wie die anderen Elemente der Hauptgruppe, zwei Außenelektronen und hat folglich die Möglichkeit über zwei einfache Bindungen eine stabile Edelgaskonfiguration zu erreichen. Dies ist anhand der Strukturformeln der untersuchten Präkursoren Dime-

¹⁸⁷ Vgl. [165] Li et al. 1991.

¹⁸⁸ Vgl. [161] Chen et al. 1991.

thyltellur (DMTe), Diisopropyltellur (DiP₂Te) und Di-tert-butyltellur (DtB₂Te) in Abb. 3.9 erkennbar. Entgegen den Darstellungen der Strukturen wurde für DMTe und DtB₂Te allerdings ein Bindungswinkel nahe 90° nachgewiesen.¹⁸⁹ Alle drei Verbindungen sind bei Raumtemperatur flüssig. Die Farben von DMTe, DiP₂Te und DtB₂Te werden als blassgelb, gelb bzw. gelb-orange beschrieben.¹⁹⁰ Die Stoffe weisen einen eigentümlichen, stechend unangenehmen Geruch auf. Der Geruch von DMTe lässt sich weiterhin als knoblauchartig beschreiben. Die Verbindungen sind zudem als giftig beim Einatmen, beim Verschlucken oder bei Berührung eingestuft. Sie erfordern wesentlich höhere Sicherheitsvorkehrungen als die Germanium- und Antimonverbindungen. Eine Verwendung darf nur in abgeschlossenen Systemen erfolgen; Wartungsarbeiten müssen unter Atemschutz durchgeführt werden. Dies gilt sowohl für den Umgang mit den Behältern, als auch für alle Teile der CVD-Anlage, die mit den Präkursoren in Verbindung kommen (Zuleitung, Prozesskammer, Gasausgang, usw.).

Mit Ausnahme von DtB₂Te ließen sich für die Verbindungen stabile Drücke einstellen. Bei DtB₂Te war während der Prozesse stets ein Absinken des Dampfdruckes zu beobachten, bspw. von 44 hPa auf 24 hPa oder von 39 hPa auf 16 hPa. In [156] wird, obgleich der Dampfdruckverlauf für einige Tellurverbindungen sehr genau untersucht wurde, von der Formulierung einer Gleichung für DtB₂Te abgesehen. Denn sogar im Bereich von 0 °C bis 25 °C war keine stabile Messung möglich. So ist für DtB₂Te keine Dampfdruckgleichung verfügbar und zudem werden nur wenige unterschiedliche Messwerte berichtet. Aus diesem Grund ist die auf den eingezeichneten Messwerten beruhende Kurve nur angedeutet, um eine ungefähre Vorstellung des Verlaufes zu vermitteln.

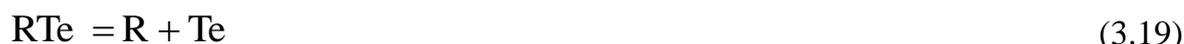
Wesentlich unkomplizierter erwies sich die Einstellung eines bestimmten Dampfdruckes bei der Verwendung von DMTe. Hier konnte ein zwar etwas zu hoher, aber dennoch gut verwendbarer Dampfdruck von ca. 85 hPa bereits bei einer geringen, aber gut regelbaren Temperatur von 35 °C erreicht werden. Dieser Wert liegt über der Kurve in Abb. 3.10. Auch im Falle von DiP₂Te ließ sich ein stabiler Dampfdruck erreichen; jedoch musste hier für einen Druck von ca. 60 hPa eine Temperatur von etwa 80 °C eingestellt werden.

Auch für Tellurverbindungen existieren einige Studien bezüglich der thermischen Zersetzung, was, ähnlich wie im Fall von Antimon, dem Interesse an der CVD von Verbindungshalbleitern (CdTe, HgTe, CdHgTe) geschuldet ist. Ähnlich wie bei den zuvor gezeigten Präkursoren hat auch hier die Verbindung mit den kleinsten Liganden

¹⁸⁹ Vgl. [166] Almond 1990.

¹⁹⁰ Vgl. [167] Sigma-Aldrich 2011 für DMTe, [168] Merseburger Spezialchemikalien 2008 für DiP₂Te, [160] Merseburger Spezialchemikalien 2007 für DtB₂Te.

(DMTe) die höchste Zersetzungstemperatur. Für die einsetzende Pyrolyse von DMTe in einer inerten Heliumatmosphäre wird ein Wert von ca. 450 °C genannt.¹⁹¹ Eine Wasserstoffatmosphäre ist nach derselben Studie dazu geeignet, die Temperatur für die einsetzende Pyrolyse um etwa 60 °C auf ca. 390 °C abzusenken. Dieser Wert bestätigt auch eine Messung in [170]. In [146] wird folgender Mechanismus für die Pyrolyse vorgeschlagen:



Hierbei steht R für eine Methylgruppe (CH₃). Es wird darauf verwiesen, dass Reaktion (3.19) eine geringere Aktivierungsenergie benötigt als Reaktion (3.18) und entsprechend sehr kurz nach oder nahezu simultan zu dieser abläuft. Für den Einfluss von Wasserstoff wird des Weiteren vorgeschlagen:



Diese beiden Reaktionen haben große Ähnlichkeit mit den Reaktionen (3.12) und (3.13) des Ablaufes für Antimon. Folglich hat auch der Wasserstoff eine vergleichbar fördernde Wirkung, was sich in der reduzierten Einsatztemperatur der Pyrolyse äußert.

Eine weitere Reduzierung dieser Temperatur lässt sich bei der Zersetzung von DiP_{Te} beobachten. Für die Zersetzung in einer Heliumatmosphäre wurden 295 °C abgegeben, für die Zersetzung in Wasserstoff mit 266 °C ca. 30 °C weniger.¹⁹² Für die Abscheidung von HgTe ist jedoch eine (höhere) minimale Temperatur von 300 °C genannt worden.¹⁹³ Insgesamt ist also eine wesentlich geringere Temperatur für die Zersetzung von DiP_{Te} im Vergleich zu DMTe nötig, was auch Abscheidungsprozesse bei deutlich kleineren Temperaturen ermöglicht. Der erhöhte Aufwand bei der Zuführung des DiP_{Te} aufgrund des geringeren Dampfdruckes ist eher moderat. Entsprechend ist DiP_{Te} als Präkursor für die Tellurabscheidung DMTe vorzuziehen. Nach [146] ist der oben beschriebene homogene Mechanismus [vgl. Gleichungen (3.18) bis (3.19), R steht hier für eine Isopropylgruppe (C₃H₇)] nicht geeignet, den Zersetzungsprozess von DiP_{Te} hinreichend genau zu beschreiben. Zusätzlich sind die Mechanismen der Beta-

¹⁹¹ Vgl. [169] Jackson 1989.

¹⁹² Vgl. [169] Jackson 1989.

¹⁹³ Vgl. [158] Hoke et al. 1986.

Hydrideliminierung [vgl. Gleichungen (3.22) bis (3.23)] sowie einer heterogenen Zersetzung [vgl. Gleichung (3.24)] zu berücksichtigen:¹⁹⁴



Weiterhin kann aufgrund der Ergebnisse in [169] angenommen werden, dass der Einfluss von Wasserstoff den Gleichungen (3.20) und (3.21) entsprechend erfolgt, obwohl dies in [146] nicht erwähnt wird. Diese Annahme wird in [171] bestätigt. Zudem wird darin nachgewiesen, dass die Zersetzung von DiPTe, zumindest im Bereich von ca. 370 °C, durch die homolytische Spaltung von Te-C-Bindungen wie in den Gleichungen (3.18) und (3.19) erfolgt.

Es ist sinnvoll, anzunehmen, dass tert-butyl-Gruppen bei noch geringeren Temperaturen von dem Te-Atom ablösbar sind als Isopropylgruppen (siehe ¹⁷¹, ¹⁷² auf S. 60). Diese Annahme wurde durch Experimente in [158] und [169] bestätigt. Demzufolge beträgt die minimale Zersetzungstemperatur ca. 220 °C, wobei bei dieser Temperatur in [158] auch die Abscheidung einer HgTe-Schicht erreicht werden konnte. Ähnlich wie bei DiPTe umfasst der für DtBT e vorgeschlagene Zersetzungsmechanismus die Gleichungen (3.18) bis (3.19) und (3.22) bis (3.24), wobei R dann für die tert-butyl-Gruppe (C₄H₉) steht.¹⁹⁵ Einen besonderen Einfluss hat hier die Beta-Hydrideliminierung [Gleichung (3.22)], die bei höheren Temperaturen über 300 °C maßgeblich die Zersetzung der Moleküle bestimmt. Trotz der geringen Zersetzungstemperatur und des ausreichend hohen Dampfdruckes ist DtBT e allerdings nicht vorbehaltlos als Präkursor geeignet. Aufgrund der problematischen Bestimmung des Dampfdruckes wird in [156] vermutet, dass die Verbindung sich während der Messung zersetzt. Das ist insbesondere bemerkenswert, da die Messungen in der Arbeit im Bereich von 0 °C bis 30 °C vorgenommen wurden, die Zersetzung also schon bei oder unterhalb der Zimmertemperatur abläuft. Auch in eigenen Versuchen musste eine zu hohe Instabilität von DtBT e zumindest für die Benutzung in dem verwendeten Zuführungssystem festgestellt werden. So stieg der Dampfdruck nach ca. 30 Versuchen unvermittelt auf mehrere hundert hPa an, was auf die Zersetzung des Stoffes innerhalb des Behälters schließen lässt. Zudem wurden bei der Untersuchung der Chemikalie Partikel in der Flüssigkeit entdeckt, die entweder nach den obigen Gleichungen aus

¹⁹⁴ Vgl. [146] McAllister 1989.

¹⁹⁵ Vgl. [146] McAllister 1989.

elementarem Tellur oder nach der Untersuchung in [172] aus Di-tert-butyl-di-tellurid bestanden haben können.

3.2.4 Präkursoren für Selen

Selen gehört wie Tellur zu der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems, den Chalkogenen, und ist somit dem Tellur im atomaren Aufbau recht ähnlich. Für dieses Element wurde, teils basierend auf den Erfahrungen mit den Tellurpräkursoren, nur eine Verbindung verwendet: Di-tert-butylselen (DtBSe). Die Strukturformel von DtBSe ist in Abb. 3.9 dargestellt. Bei Raumtemperatur ist DtBSe eine klare, farblose Flüssigkeit.¹⁹⁶ Der Dampfdruck liegt etwas unter dem von DiPTe. Für die Versuche wurde der Präkursor auf etwa 100 °C erhitzt – der gemessene Dampfdruck lag dann bei ca. 70 hPa. Wie schon die Tellurverbindungen ist auch DtBSe als giftig eingestuft; entsprechend müssen für einen sicheren Umgang dieselben Vorkehrungen getroffen werden.¹⁹⁷

Der Mechanismus der thermischen Zersetzung wurde als homogen identifiziert.¹⁹⁸ Er folgt damit im Wesentlichen den Gleichungen (3.18) und (3.19), wobei R in diesem Fall für die Tertiärbutylgruppe C₄H₉ steht und Te durch Se zu ersetzen ist. Wasserstoff unterstützt die Zersetzung nach Gleichung (3.20) und



In derselben Veröffentlichung wurde auch über die notwendigen Temperaturen für die Zersetzung von DtBSe berichtet. Demnach beginnt die Zersetzung in einer Heliumatmosphäre bei ca. 340 °C, in einer Wasserstoffatmosphäre jedoch bereits bei 310 °C bis 320 °C.¹⁹⁹

¹⁹⁶ Vgl. [157] Foster et al. 1999.

¹⁹⁷ Vgl. [173] Sigma-Aldrich 2010.

¹⁹⁸ Vgl. [174] Pickett et al. 1999.

¹⁹⁹ Vgl. auch [175] Kuhn et al. 1995.

Tabelle 3-1 Zusammenfassung der wichtigsten Kenndaten der als Präkursor verwendeten Verbindungen. Die Temperatur für die Dampferzeugung entspricht der jeweiligen, für die eigenen Versuche verwendeten Temperatur.

Präkursor	Temperatur für Dampf- erzeugung (in °C)	minimale Zersetzungs- temperatur (in °C)	Wasserstoff hilfreich?
TMGe	≈ 23	525	unbekannt
TEGe	90	450	nein
TiPGe	140	400	unbekannt
TEtBGe	60	unbekannt	unbekannt
TAGe	140	360	unbekannt
HMDGe	50	unbekannt	unbekannt
TMSb	≈ 23	350	ja
TiPSb	100	250	nein
DMTe	35	390	ja
DiPTe	80	266	ja
DtBTe	110	220	nein
DtBSe	100	310...320	ja

3.3 Bestimmung von Zusammensetzung, Dicke und Struktur der Schichten

Damit die Wirkung der gewählten Parameter auf den Ablauf des CVD-Prozesses bewertet werden kann, müssen bestimmte Eigenschaften der bearbeiteten Proben bzw. der auf ihrer Oberfläche befindlichen Schichten untersucht werden. Von vordergründigem Interesse sind die chemische Zusammensetzung der Schicht, ihre Dicke und ihre Struktur.

Die chemische Zusammensetzung ist interessant, da für die herzustellenden Materialien in der Regel ein bestimmtes Verhältnis der Elemente mit nur geringen Toleranzen vorgegeben ist (vgl. Abschnitt 2.2). Weiterhin kann durch die Identifizierung von unerwarteten Elementen auf Fehler im Prozessablauf geschlossen werden.

Die Schichtdicke gibt bezogen auf die Prozesszeit die Wachstumsrate der Schicht unter den jeweiligen Bedingungen wieder. Dies lässt Rückschlüsse darauf zu mit welcher Geschwindigkeit die chemischen Reaktionen an der Oberfläche abliefen und welche der dazu notwendigen Präkursoren dort vorhanden waren. Dies gilt sowohl für plane als auch strukturierte Flächen der Probe, sodass ein Eindruck bezüglich der Bedeckung von Kanten und Stufen sowie vom Füllen von Vertiefungen gewonnen werden kann.

Im Hinblick auf die Struktur ist die Beschaffenheit der Schichtoberfläche wichtig. So muss geprüft werden, ob tatsächlich ein kontinuierlicher, lückenloser Film vorliegt, wie rau dessen Oberfläche ist, ob Körner oder Kristallite gebildet wurden und wie groß diese sind. Weiterhin ist auch die Untersuchung des atomaren Aufbaus erforderlich, um zu erkennen, ob die abgeschiedenen Materialien kristallin oder amorph vorliegen.

3.3.1 Untersuchungen mit Hilfe von Elektronenmikroskopen

Ein Großteil der oben genannten Aufgaben lässt sich mit Hilfe von Elektronenmikroskopen erfüllen.²⁰⁰ Sie liefern aufgrund ihres hohen Auflösungsvermögens, basierend auf der kurzen Wellenlänge bewegter Elektronen, stark vergrößerte Bilder der untersuchten Proben. In den Bildern kann das Aussehen der Schicht in Bezug auf das Vorhandensein von Körnern und Kristalliten sowie deren Häufigkeit beurteilt werden. Es ist eine Maßstabsleiste verfügbar, mit der die Größe von Objekten gemessen werden kann. Wird der Querschnitt der Probe an einer Bruchkante betrachtet, so kann auch die Schichtdicke an verschiedenen geneigten Oberflächen bestimmt werden. Auf diese Weise wird die Bewertung der Kantenbedeckung und Füllung von Vertiefungen durch den CVD-Prozess ermöglicht. Außerdem kann aufgrund des durch die Wechselwirkung der schnellen Elektronen mit dem Probenmaterial hervorgerufenen Röntgeneffektes die elementare Zusammensetzung der oberen Probenschichten ermittelt werden.

Die Abbildung (Abb. 3.11) zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (REM). In diesem wird ein fein fokussierter Strahl aus beschleunigten Elektronen zeilenweise über den zu beobachtenden Bereich der Probe geführt. Infolge der Wechselwirkung der Elektronen des Strahls mit den oberflächennahen Bereichen der Probe entstehen Sekundärelektronen. Das sind Elektronen, die von den schnellen Elektronen aus den Probenatomen herausgelöst wurden. Die vergleichsweise langsamen, niederenergetischen Sekundärelektronen werden vom Sekundärelektronendetektor aufgefangen und in ein Intensitätssignal gewandelt. Diese Intensität wird der aktuellen Ausrichtung des Elektronenstrahls und entsprechend einem Punkt in dem zu erstellenden Bild zugeordnet. Auf diese Weise wird ein graustufiges Bild erstellt, wie es beispielhaft Abb. 3.12 zeigt. Die Intensität und entsprechend auch die Menge der Sekundärelektronen hängen im Wesentlichen von der jeweiligen Neigung der emittierenden Oberfläche, deren Material und dem Vorhandensein von Erhebungen auf dem Weg zum Detektor ab. Somit zeigt die aus den Intensitäten zusammengesetzte „Landkarte“ eine Abbildung der Oberfläche der Probe.

²⁰⁰ Überblicke über die Wirkungsweise und Einsatzgebiete von Elektronenmikroskopen finden sich z. B. in [176] Flegler et al. 1995 und [177] Yacobi et al. 1994 S. 25 bis 97.

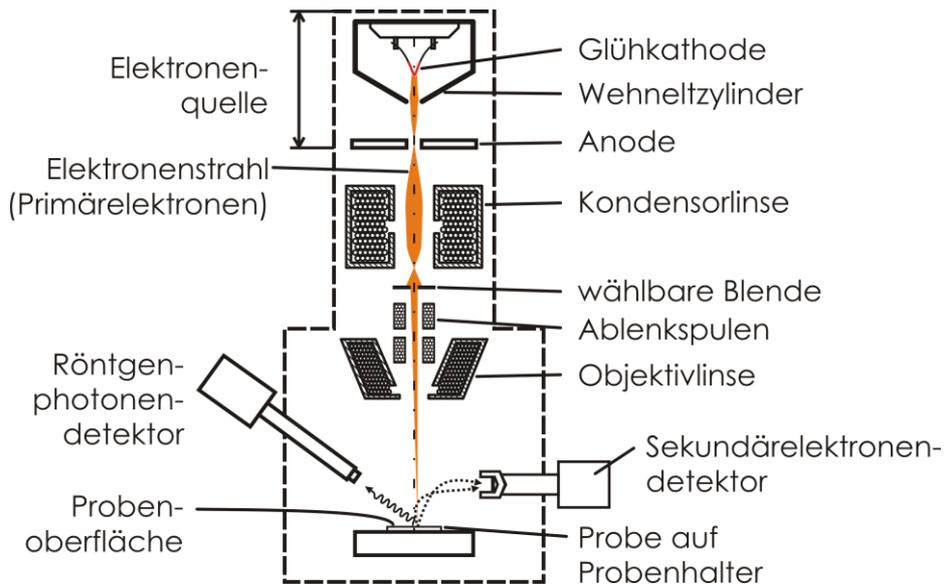


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (REM). Der gesamte Aufbau muss im Hochvakuum bei weniger als etwa 10^{-4} hPa betrieben werden.

Das Auflösungsvermögen wird umso größer, je feiner der Strahl fokussiert wird, da so nur sehr kleine Bereiche der Oberfläche zur Emission von Sekundärelektronen angeregt werden. Die Intensität hingegen steigt mit größerem Strahlquerschnitt im Berührungspunkt, mit höherer Beschleunigungsspannung und auch mit größerer Anzahl der in der Elektronenquelle emittierten Elektronen.

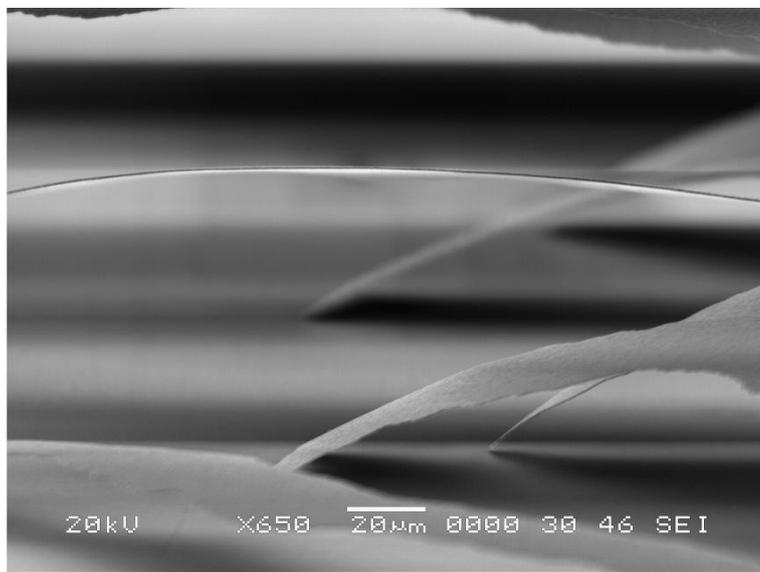


Abb. 3.12: Seitliche REM-Aufnahme einer dünnen Schicht, die sich von einer Oberfläche ablöst. Von hell dargestellten Bereichen haben mehr Sekundärelektronen den Detektor erreicht als von dunklen. Auf diese Weise können abgeschattete Gebiete entstehen, die den Eindruck erwecken, die Probe würde aus einer Richtung beleuchtet.

Neben der Emission von Sekundärelektronen treten auch andere auswertbare Effekte auf. So können beispielsweise die hochenergetischen Elektronen des Elektronenstrahls an den Atomen der Probe reflektiert werden. Für die Registrierung dieser immer noch sehr schnellen zurückgestreuten Elektronen ist ein separater Detektor in der Nähe der Strahlaustrittsöffnung notwendig. Das Auflösungsvermögen, das durch die zurückgestreuten Elektronen erreicht wird, ist geringer als bei den Sekundärelektronen, jedoch können sie Informationen über die oberflächennahe Verteilung schwerer Elemente liefern.

Ein sehr wichtiger Effekt geht mit der Erzeugung der Sekundärelektronen einher. Durch das Herauslösen von Elektronen aus den Orbitalen der Atome entstehen Lücken, die von anderen Elektronen meist aus anderen, höherenergetischen Zuständen desselben Atoms wieder gefüllt werden. Die überschüssige Energie wird bei der Einnahme des niedrigeren Energiezustandes in Form eines Photons abgegeben. Dieser Vorgang wird anhand von Energieniveaudiagrammen in Abb. 3.13 verdeutlicht. Die energetischen Abstände zwischen den Zuständen sind dabei charakteristisch für das jeweilige Element.

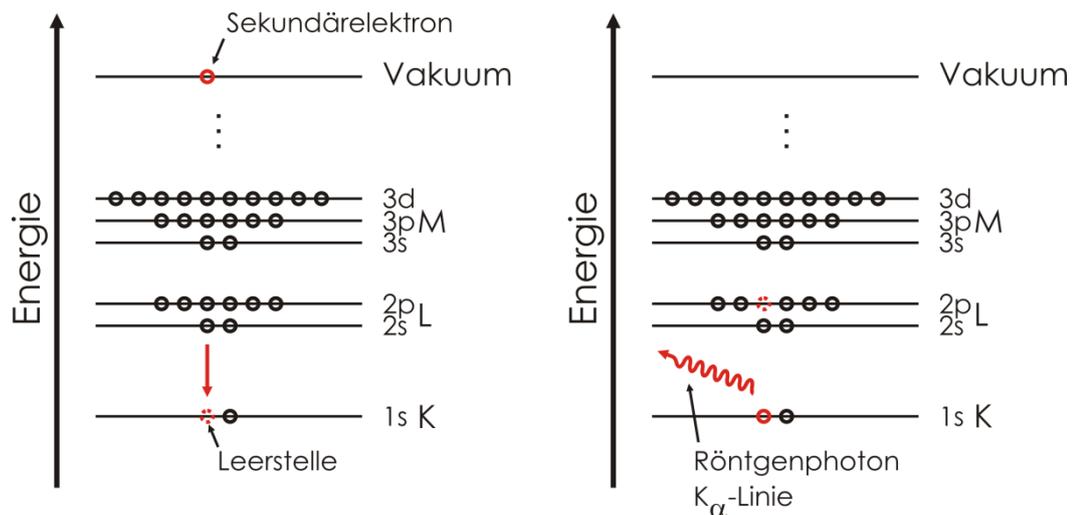


Abb. 3.13: Emission von Röntgenstrahlung nach der Ionisation eines Atoms durch ein energiereiches Elektron. Links ist ein Elektron aus dem innersten Orbital des Atoms (K-Schale) durch den Stoß eines schnellen Elektrons aus dem Einflussbereich des Atomkerns heraus auf das Energieniveau des Vakuums gehoben worden. Die zurückgebliebene Leerstelle wird rechts durch ein Elektron aus der nächst höheren Orbitalgruppe (L-Schale) unter Abgabe der Energiedifferenz als Photon mit einer charakteristischen Wellenlänge besetzt. (Die Differenzen zwischen den Niveaus sind nicht wirklichkeitsgetreu eingezeichnet.)

In Abb. 3.13 wird eine Leerstelle in der K-Schale durch ein Elektron aus der nächsthöheren Schale (L-Schale) ersetzt. Das dabei freiwerdende Photon hat (außer bei Wasserstoff) eine Wellenlänge im Röntgenbereich. Da sich hier die zu besetzende Leerstelle

le auf der K-Schale befindet und das besetzende Elektron aus der nächsten Schale kommt, wird die entstehende Wellenlänge als K_{α} -Linie bezeichnet. Käme das Elektron aus der übernächsten Schale (M-Schale) entstünde höherenergetische Strahlung der K_{β} -Linie. In Abb. 3.13 verbleibt rechts nach dem Übergang eine Leerstelle in der L-Schale. Diese könnte beispielsweise durch ein Elektron der M-Schale besetzt werden, wobei Strahlung der L_{α} -Linie emittiert würde, die eine niedrigere Energie als die der K_{α} -Linie besitzt.

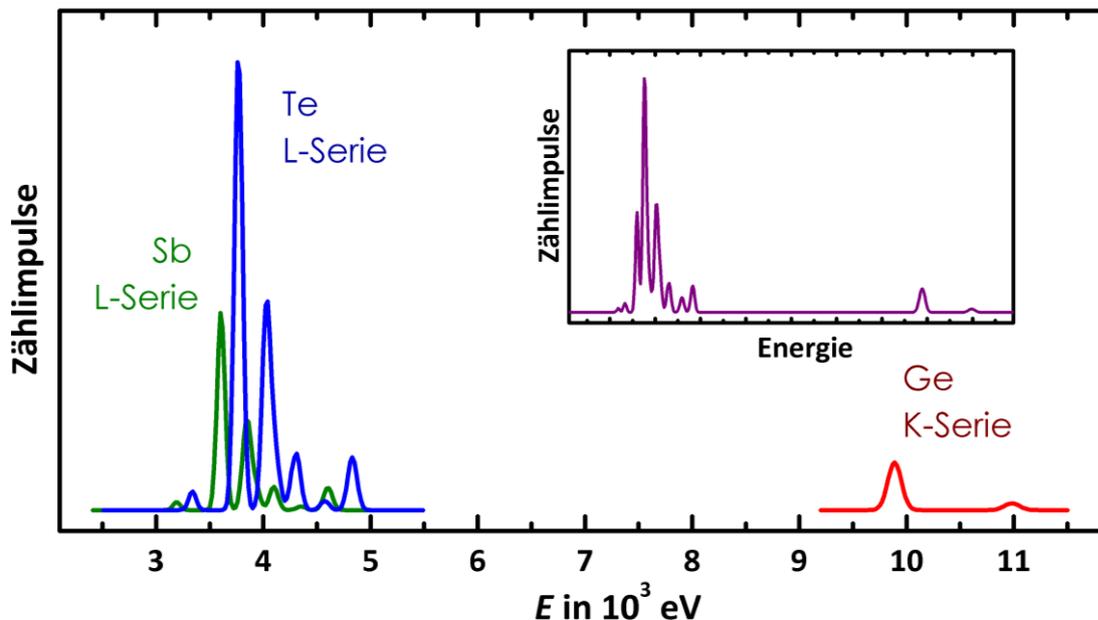


Abb. 3.14: Synthetisch erzeugte Röntgenspektren der für die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) wichtigsten Serien der Elemente Ge, Sb und Te. Die Verhältnisse der Intensitäten der Serien wurden so gewählt, wie sie bei dem Material GST 225 auftreten. Der Bildeinsatz zeigt das kombinierte Signal, wie es bei einer Messung aufgezeichnet wird.

Auf diese Weise entstehen einige für ein Element charakteristische Linienserien, mit Hilfe derer die Identifizierung der elementaren Zusammensetzung einer Probe an ihrer Oberfläche möglich ist. Diese Technik heißt energiedispersive Röntgenanalyse oder energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Die wichtigsten Linienserien für die Elemente Ge, Sb und Te sind in Abb. 3.14 dargestellt. Die Spektren wurden künstlich erzeugt, wobei die Intensitäten so gewählt sind, dass sie der Zusammensetzung von GST 225 bei einer Untersuchung mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV entsprechen. Offensichtlich sind die maximalen Signalthöhen der beiden gleichen Konzentrationen von Ge und Sb sehr verschieden. Entsprechend kann nicht aus den Verhältnissen der Signalthöhen auf die Konzentrationen geschlossen werden, sondern es werden die Flächeninhalte der Pulse verglichen. Zusätzlich müssen für die Konzentrationsbestimmung (Quantifizierung) einige andere Umstände berücksichtigt werden,

wie etwa die Beschleunigungsspannung, die Ordnungszahlen der beteiligten Elemente, die Absorption von Röntgenstrahlung durch das umliegende Material oder die Fluoreszenz von Röntgenstrahlen durch bereits erzeugte Röntgenstrahlen. Die Auswertung der gemessenen Spektren muss daher mit einer geeigneten Software erfolgen. So wird auch die Unterscheidung von überlagernden und somit summierten Signalen möglich.

Bedingt durch das Prinzip ist nicht jedes Material oder Materialgemisch für die Untersuchung mit EDX geeignet. Jedoch bietet die Methode gute Möglichkeiten für die Analyse metallurgischer Proben, wie hier im Falle der Germanium-Chalkogen-Verbindungen auf Silicium. Bei dünnen Schichten von einigen zehn Nanometern Dicke wird das interessierende Signal aufgrund der weit größeren Anregungstiefe von einigen hundert Nanometern zwar klein gegenüber dem Signal des Siliciums sein. Allerdings liegt jenes bei einer ausreichend geringen Energie, sodass eine gute Unterscheidung möglich ist. Außerdem wird so die mittlere Konzentrationsverteilung der Elemente in der dünnen Schicht wiedergegeben, ohne dass sie durch andere Effekte verfälscht werden kann, wie sie bspw. bei unterschiedlichen Abtragsraten bei schichtweisen Analyseverfahren auftreten.

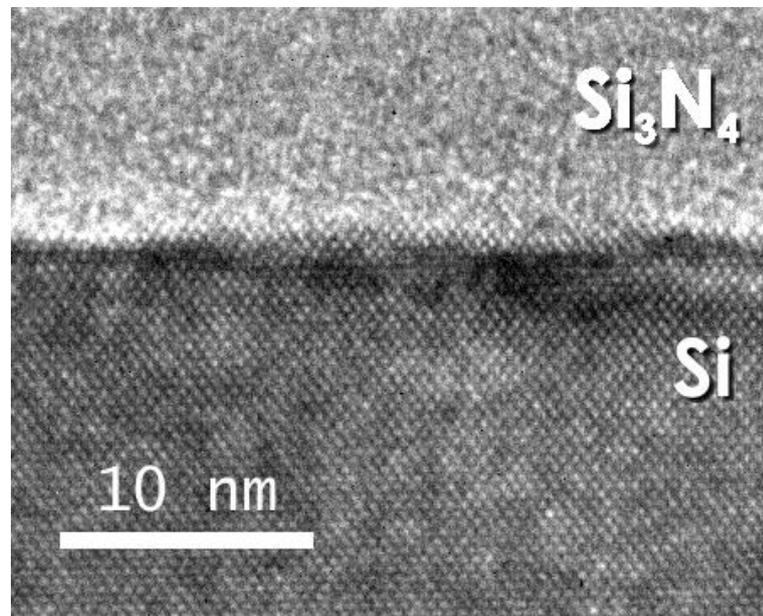


Abb. 3.15: TEM-Querschnittsaufnahme einer Siliciumnitridschicht (Si_3N_4) auf Silicium. Der dunkle Übergangsbereich besteht aus Siliciumdioxid (SiO_2). Im Gegensatz zum amorphen Si_3N_4 sind in der Siliciumschicht deutlich Kristallebenen zu erkennen.

Eine zweite Art von Elektronenmikroskopen, das Transmissionselektronenmikroskop (TEM), unterscheidet sich vom REM sowohl im Aufbau des Gerätes als auch in den ausgewerteten Effekten. Dem Namen entsprechend werden hier nicht die Sekundärelektronen für die Signalerzeugung genutzt, sondern die durch die Probe hindurchge-

henden Primärelektronen. Ein durch Kondensorlinsen konditionierter Elektronenstrahl eines definierten Durchmessers fällt auf den zu beobachtenden Teil der Probe. Bei der Durchquerung der Probe werden Elektronen durch elastische und unelastische Stöße abgelenkt.

Mit Hilfe einer nachfolgenden Blende werden die nicht abgelenkten oder nur geringfügig abgelenkten Elektronen ausgewählt. Dieser transmittierte Elektronenstrahl enthält die Informationen über die Morphologie der Probe. Der Strahl wird durch ein System elektromagnetischer Linsen aufgeweitet, sodass eine vergrößerte Abbildung des beobachteten Probenbereiches entsteht. Der Strahl wird dann von einem flächig ausgeführten Detektor aufgefangen.

Das TEM bietet ein deutlich größeres Auflösungsvermögen als das REM, wodurch sogar die Anordnung der Gitterebenen in einem kristallinen Stoff erkennbar wird (vgl. Abb. 3.15). Allerdings ist für die Präparation der Proben ein erheblich höherer Aufwand erforderlich als beim REM. Der Aufwand ist in der Notwendigkeit der Transmission des Elektronenstrahls durch die Probe begründet. Damit die Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Probe nicht zu groß werden und das hohe Auflösungsvermögen bei genügender Intensität erreicht werden kann, muss die Dicke der Probe sehr gering sein. Für amorphe Proben sollte die Dicke höchstens das Zehnfache des gewünschten Auflösungsvermögens sein.²⁰¹ Für ein Auflösungsvermögen von 1 nm müsste die Dicke der Probe also bereits auf 10 nm reduziert werden. Entsprechend müssen sehr dünne Proben aus dem zu untersuchenden Muster hergestellt werden. Bei der Präparation darf keine Kontamination oder Verfälschung der Struktur auftreten. Dennoch muss die TEM-Probe stabil genug für die Wechselwirkung mit den stark beschleunigten Elektronen des Strahles sein. Zusätzlich kann auch bei TEM ein Rasterbild aufgenommen werden, das aus einzelnen Bildpunkten zusammengesetzt ist. Dafür wird der Elektronenstrahl auf eine sehr kleine Fläche fokussiert. Mit dieser Technik in Kombination mit EDX ist an TEM die Erstellung von hochauflösenden Karten möglich, die die Verteilung von Elementen in der beobachteten Probe anzeigen.

In dieser Arbeit wurden vor allem zwei REM verwendet: das JSM-5900 der Firma JEOL und das S-4500 II der Firma Hitachi. Das JSM-5900 wurde mit einer Glühkathode als Elektronenquelle betrieben (fast ausschließlich mit Lanthanhexaborid – LaB₆ – Kristall sonst mit Wolframfilament) und erreichte ein geringeres Auflösungsvermögen als das S-4500 II mit Feldemissionsquelle. Entsprechend wurden Aufnahmen mit geringerer Vergrößerung bis etwa 20000:1 zur Beurteilung der Schichtober-

²⁰¹ Vgl. [176] Flegler et al. 1995 S. 46.

fläche mit dem JSM-5900 gemacht, Querschnittsaufnahmen zur Bestimmung der Schichtdicke und des Füllverhaltens jedoch mit dem S-4500 II. Für die EDX-Untersuchungen der Schichtzusammensetzungen wurde ebenfalls das JSM-5900 eingesetzt, an dem ein Röntgendetektor vom Typ EDR288 M-Serie der Firma Röntec installiert war. Die EDX-Untersuchungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Arbeitsabstand von 20 mm durchgeführt.

Für TEM-Untersuchungen kam ein Gerät vom Typ Osiris der Firma FEI Tecnai mit integriertem Röntgendetektor zum Einsatz. Aufgrund des hohen Aufwandes bei der Präparation der Proben wurde diese Art der Untersuchung nur für ausgewählte, signifikante Proben angewandt.

3.3.2 Untersuchungen mit Hilfe von Röntgenstrahlen

3.3.2.1 Röntgenbeugung (XRD)

Befindet sich die Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung in der Größenordnung der geometrischen Abstände eines bestrahlten Gitters, so können an einem geeignet positionierten Detektor Interferenzeffekte beobachtet werden. Für die Beobachtung an Kristallgittern muss die Wellenlänge im Röntgenbereich liegen. Interferenzen entstehen, wenn die Bragg-Gleichung²⁰²

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (3.26)$$

erfüllt ist, wie in Abb. 3.16 verdeutlicht wird. Hier bezeichnen n eine natürliche Zahl, λ die Wellenlänge der Strahlung, d den Gitterabstand der betrachteten Netzebenen und θ den Winkel der einfallenden Strahlung zur Kristallebene. Ein messbarer Reflex entsteht nur bei konstruktiver Überlagerung der Teilstrahlen, was der dickgedruckte ausfallende Strahl symbolisiert. Die Wegstrecken der Strahlen 1 und 3 unterscheiden sich um die rot markierte, dickgedruckte Strecke um den Reflexionsort herum; die blau markierten Strecken AB und A'B sind dagegen gleich lang. Konstruktive Überlagerung tritt nur auf, wenn die roten Strecken einem ganzzahligen Vielfachen der Röntgenwellenlängen entsprechen.

Die Unterschiede in Anzahl und Entfernung der Ebenenscharen in kristallinen Materialien spiegeln sich in der Verteilung von Reflexen über θ hinweg wieder. Sie sind charakteristisch für das jeweilige Material und dessen Kristallgitter, während amorphe Materialien keine scharf begrenzten Reflexe erzeugen. Mit Hilfe der Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction, XRD) können somit amorphe und kristalline Stoffe unterschieden, die Art eines Kristallgitters zugeordnet und Materialien identifiziert werden. Weiterhin

²⁰² Vgl. [178] Kleber et al. 1998 S. 336.

3.3.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Ist die Photonenenergie ausreichend hoch, vermag auch elektromagnetische Strahlung Elektronen aus Atomen herauszulösen (Photoelektrischer Effekt). Unter Verwendung von Röntgenstrahlung können dies auch Elektronen aus den inneren Schalen der Atome sein. Die herausgelösten Elektronen (Photoelektronen) besitzen eine kinetische Energie, die der Differenz zwischen Photonenenergie und der für das Herauslösen aufgewandten Energie entspricht und kann als

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \phi_{\text{s}} \quad (3.27)$$

beschrieben werden.²⁰⁵ Darin ist E_{kin} die kinetische Energie der Photoelektronen, $h\nu$ die Photonenenergie als Produkt aus Planckschem Wirkungsquantum h und der Photonenfrequenz ν , E_{B} die Bindungsenergie des Elektrons und ϕ_{s} die zur Detektion des Photoelektrons zu überwindende Austrittsarbeit des Detektors. Wird Röntgenstrahlung nur einer Wellenlänge verwendet, lassen sich die kinetischen Energien der Photoelektronen vergleichen. Dabei wird deutlich, dass diese Energien charakteristisch für die unterschiedlichen Elemente, deren Schalen und Orbitale sowie die Bindungszustände sind.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) basiert auf diesem Effekt. Mit ihr lässt sich ein Material nicht nur auf seine relative chemische Zusammensetzung hin untersuchen, sondern es können auch Aussagen über vorhandene chemische Bindungen und deren Verteilung getroffen werden. Die Methode beschränkt sich ausgehend von der Probenoberfläche auf sehr geringe Tiefen von nur ca. 1 nm bis 2 nm.²⁰⁶ Zwar können weiche Röntgenstrahlen einige Mikrometer in Festkörper eindringen, jedoch dürfen die herausgelösten Elektronen auf dem Weg aus der Probe nicht behindert werden – sie müssen sich innerhalb der mittleren freien Weglänge von der Probenoberfläche entfernt befinden. Die geringe Tiefenwirkung der XPS-Methode ist teils hinderlich, da die Probenoberfläche für eine aussagekräftige Analyse frei von jeglichen Kontaminationen und Adsorbaten sein muss. Andererseits ermöglicht sie die Erstellung von Profilen der Stoffmengenanteile von der Oberfläche ausgehend in die Probe hinein. Dazu ist der präzise Abtrag von Probenmaterial erforderlich, etwa durch Kathodenzerstäubung. Hierbei sind allerdings Verfälschungen der Stoffmengenverhältnisse möglich, da für die unterschiedlichen Elemente jeweils andere Abtragsraten gelten.

Die Möglichkeiten der XPS wurden in dieser Arbeit vorwiegend dazu verwendet, die durch EDX gewonnenen Informationen zur Zusammensetzung von Schichten zu verifizieren. Überdies wurden Tiefenprofile einiger Schichten erzeugt. Hierfür wurde

²⁰⁵ Vgl. [177] Yacobi et al. 1994 S. 248.

²⁰⁶ Vgl. [177] Yacobi et al. 1994 S. 250 bis 251.

ein Gerät vom Typ ESCA 5600 der Firma Physical Electronics verwendet. Die Anregung der Proben erfolgte mit der K_{α} -Strahlung von Aluminium (Energie ca. $1,5 \times 10^3$ eV). Der Materialabtrag für die Erzeugung der Tiefenprofile wurde durch die Einwirkung von Argonionen mit einer Energie von $4,5 \times 10^3$ eV erreicht.

3.3.3 Untersuchungen mittels Ellipsometrie

Auch langwelligere elektromagnetische Strahlung, wie sichtbares Licht oder UV-Licht, wird durch Wechselwirkungen mit dem Material beeinflusst. Aus der Art dieser Beeinflussung können Rückschlüsse auf Eigenschaften des Materials gezogen werden. Ein Verfahren, das diesen Wellenlängenbereich nutzt, ist die Ellipsometrie. Die Oberfläche einer beschichteten Probe wird hier in einem vorgegebenen Winkel mit einem speziell konditionierten Lichtstrahl beleuchtet und der reflektierte Strahl in einem Detektor aufgefangen. Die Konditionierung bezieht sich dabei auf eine spezielle elliptische Polarisation des Lichtes. Trifft das Licht auf die notwendigerweise möglichst ebene Oberfläche der Probe, wird der Lichtstrahl, wie in Abb. 3.17 (links) skizziert, in Abhängigkeit der Probenmaterialien mehrfach an den vorhandenen Grenzflächen gebrochen und reflektiert. In der Abbildung sind die relevanten Winkel mit φ bezeichnet, d steht für die Schichtdicke und n für den Brechungsindex des jeweiligen Materials.

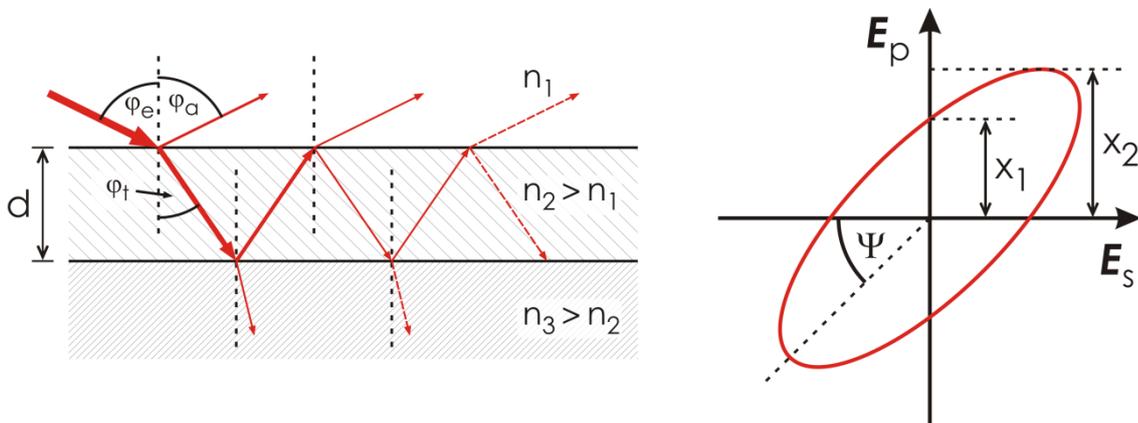


Abb. 3.17: Links: Brechung und Reflexion eines Lichtstrahls an den Grenzflächen einer dünnen Schicht der Dicke d auf einem opaken Substrat. Der resultierende reflektierte Lichtstrahl ist eine Überlagerung aus mehrfach gebrochenen und reflektierten Teilstrahlen. Rechts: Die für die ellipsometrische Messung relevanten Größen an einer elliptisch polarisierten Welle.

Der resultierende reflektierte Strahl setzt sich somit aus mehreren interferierenden Teilstrahlen zusammen, was zu einer Änderung der elliptischen Polarisation führt. Die davon beeinflussten Größen werden in Abb. 3.17 (rechts) gezeigt. Hier sind die elektrischen Feldstärken des polarisierten Lichtes parallel (E_p) und senkrecht (E_s) zur Einfallsebene des Lichtes aufgetragen. Die Ausbreitungsrichtung der Welle liegt senk-

recht zu der Ebene der Feldstärkeachsen. Beeinflusst werden, anschaulich beschrieben, die Schräglage der Ellipse und ihre Form. In der Änderung dieser Größen werden die Eigenschaften Schichtdicke, Brechungsindex und Absorptionskoeffizient einer oder mehrerer übereinander liegender Schichten abgebildet. Die Bestimmung dieser Größen muss mit einer Simulation erfolgen, in der an einem Modell der Probe die bei einer ellipsometrischen Untersuchung zu erwartenden Messwerte berechnet und dann mit den real gemessenen verglichen werden.

Ellipsometrische Messungen sind insbesondere für transparente Schichten anwendbar. Daher lassen sich vor allem dielektrische Schichten mit geringer Absorption gut untersuchen. Schichten mit hoher elektrischer bzw. elektronischer Leitfähigkeit weisen hohe Absorptionskoeffizienten auf. Sie können nur bei geringer Schichtdicke von wenigen Nanometern untersucht werden. Folglich wurden in dieser Arbeit ellipsometrische Messungen vor allem an GeSe-Schichten durchgeführt. Das verwendete spektroskopische Ellipsometer war ein SE 850 der Firma Sentech. Es ist mit einer Xenonlampe als Lichtquelle ausgestattet, die Messungen in einem Wellenlängenbereich von 350 nm bis 850 nm erlaubt. Die Messung und Modellierung über einen Spektralbereich ermöglicht die Bestimmung mehrerer Materialeigenschaften gleichzeitig, auch für unbekannte Materialien.

3.3.4 Untersuchungen mit tastenden Verfahren

Die Morphologie einer Oberfläche lässt sich nicht nur durch ihre Wirkung auf elektromagnetische oder Teilchenstrahlung untersuchen, sondern auch durch die Analyse der Kraft, die auf eine tastende Spitze ausgeübt wird. Eine scharfe Spitze, die mit definierter, geringer Kraft auf eine Oberfläche aufgesetzt und anschließend lateral bewegt wird, erfährt durch Unebenheiten vertikale Auslenkungen. Durch die Erfassung der Auslenkungen in Bezug auf die laterale Bewegung kann ein Höhenprofil der Oberfläche erzeugt werden.

Das Messgerät, das nach diesem Prinzip arbeitet, ist ein Kontaktprofilometer. Hier wird eine scharf geschliffene Diamantnadel (Spitzendurchmesser ca. 2,5 μm) mit einer Kraft im Bereich von 10^{-4} N auf die Probenoberfläche aufgelegt und anschließend um wenige Millimeter horizontal bewegt. Die Probe bleibt währenddessen in Kontakt mit der Oberfläche; jede vertikale Positionsänderung wird mit Hilfe eines elektromechanischen Sensors aufgezeichnet. Mit diesem Verfahren lassen sich Stufenhöhen von einigen zehn Nanometern mit einer Messunsicherheit von etwa einem Nanometer bestim-

men.²⁰⁷ Ein Nachteil dieses Verfahrens ist neben der begrenzten Auflösung die fehlende Regelung des Abstandes der Spitze zur Probenoberfläche. Bei weniger harten Materialien kann die Spitze die Oberfläche beschädigen und somit ein verfälschtes Ergebnis liefern.

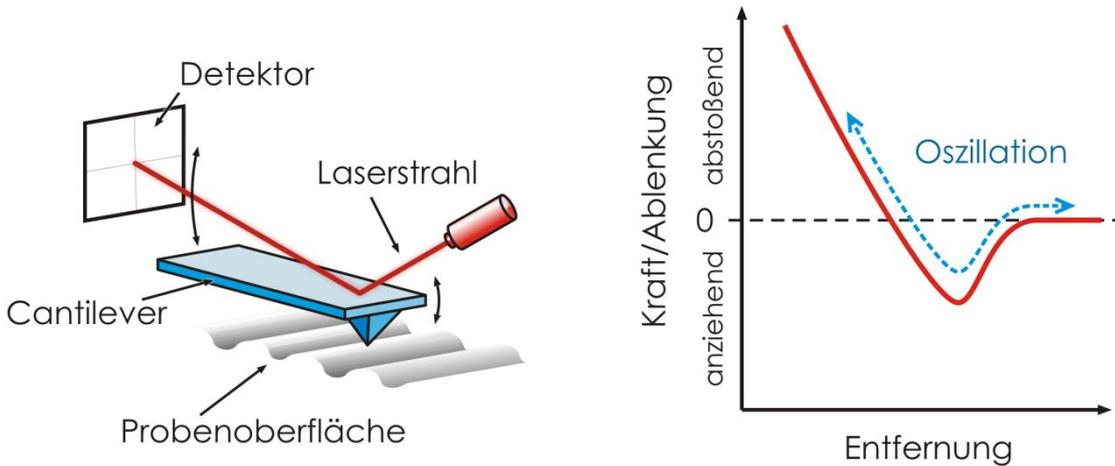


Abb. 3.18: Links: Veranschaulichung des Detektionsprinzips am AFM. Rechts: Schema einer Kraft-Entfernungs-Kurve. Mit dem gestrichelten, blauen Doppelpfeil ist der Bereich der Kurve markiert, der beim Intermittierenden Betriebsmodus genutzt wird.²⁰⁸

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) kann im Wesentlichen als eine Weiterentwicklung des Profilometerprinzips betrachtet werden. Das Tastelement, der Cantilever, wird hier mit Verfahren der Mikrosystemtechnik zumeist aus Silicium hergestellt. Der Cantilever ist ein Biegebalken, bei dem das eine Ende feststehend ist, während das andere ausgelenkt werden kann. Das bewegliche Ende geht an seiner Unterseite in eine Spitzenform über. Der Cantilever und das gängige Detektionsprinzip sind links in Abb. 3.18 schematisch dargestellt. Die Spitze wird in die Nähe der Probenoberfläche gebracht, bis atomare Kräfte zwischen beiden zu wirken beginnen. Durch deren Wirkung wird der Cantilever ausgelenkt. Diese äußerst geringe Auslenkung wird durch einen auf der Oberseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahl auf einem Photodetektor vergrößert abgebildet. Der Detektor wandelt die Position des reflektierten Laserpunktes in ein elektrisches Signal, welches genutzt wird, um die Kraft zwischen Spitze und Probenoberfläche und somit den Abstand zwischen beiden zu regeln.

Rechts in Abb. 3.18 ist der Verlauf der auf die Spitze wirkenden Kraft mit der Entfernung zur Probenoberfläche dargestellt. Ist die Entfernung groß, wirkt keine Kraft auf die Spitze. Wird die Entfernung kleiner, beginnen zunächst anziehende van-der-

²⁰⁷ Für die Beschreibung des Kontaktprofilometers wurden exemplarisch Daten des Gerätes Dektak 3ST der Firma Veeco Instruments verwendet.

²⁰⁸ Abbildung erstellt basierend auf Abbildungen in [179] Eaton et al. 2010 Links: S. 54, Rechts: S. 61.

Waals-Kräfte auf die Spitze zu wirken. Bei weiterer Abnahme der Entfernung kommen schließlich schnell zunehmende, abstoßende Kräfte zum Tragen. Insgesamt liegen die Kräfte zwischen Probe und Tastspitze beim AFM um 10^{-9} N und sind somit etwa um 10^5 kleiner als beim Kontaktprofilometer.²⁰⁹

Häufig wird das AFM in einem dynamischen Modus betrieben, bei dem der Cantilever zum Schwingen nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt wird. Amplitude und Frequenz der Schwingung können über den Detektor erfasst werden. Wird die Spitze in die Nähe der Probenoberfläche gebracht, ändern sich Amplitude und Frequenz der Schwingung. Die Entfernung der Spitze zur Probenoberfläche wird so geregelt, dass während des Schwingens der blau markierte Bereich der Kraft-Entfernungskurve durchlaufen wird. Die Spitze tippt somit gewissermaßen die Probe bei jeder Schwingung an (Intermittierender Modus – „Tapping Mode“). Auf diese Weise kann die Messung mit einer sehr geringen Kraftbeaufschlagung und entsprechend mit einer sehr geringen Beeinträchtigung der Probenoberfläche durchgeführt werden. Auch wirken nahezu keine lateralen Kräfte auf die Spitze. Außerdem werden Adsorbat- und Kontaminationsschichten bei der Messung durchdrungen, sodass die Messung unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt werden kann.²¹⁰

Trotz des Betriebs unter normaler Atmosphäre kann mit dem AFM eine deutlich höhere laterale Auflösung erreicht werden als mit den hier verwendeten Rasterelektronenmikroskopen. Weiterhin ist beim AFM auch eine quantitative Auswertung der Höheninformationen möglich. Damit können rechnerische Analysen der aufgenommenen Messungen durchgeführt werden, um bspw. die Korngrößenverteilung oder die mittlere Rauheit der Oberfläche zu ermitteln. Ein Nachteil ist die vergleichsweise lange Zeit von etwa 10 min, die zur Erstellung der Abbildung einer Fläche von z. B. $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ benötigt wird. Entsprechend muss das AFM gezielt an einzelnen Messstellen eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurden AFM-Messungen vor allem zur Bestimmung der Rauheit durchgeführt. Dazu wurde ein AFM vom Typ DI 3100 der Firma Digital Instruments im intermittierenden Modus verwendet. Die Tastköpfe waren aus Silicium und hatten geätzte Spitzen mit einem Radius von 10 nm („RTESP-Tip“). Die Resonanzfrequenz des Cantilevers lag im Bereich von 259 kHz bis 299 kHz.

Profilometermessungen wurden an präparierten Proben durchgeführt, um die Dicke der abgeschiedenen Schicht zu bestimmen. Dazu wurden die Schichten von Siliciumsubstraten teilweise entfernt, sodass eine Stufe verblieb. Bei GST-Schichten wurde dies durch Ätzen mit konzentrierter Salpetersäure erreicht, bei GeSe-Schichten mit

²⁰⁹ Vgl. [179] Eaton et al. 2010 S. 7.

²¹⁰ Vgl. [179] Eaton et al. 2010 S. 60 bis 63.

verdünnter Kaliumhydroxidlösung (etwa $0,12 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). Beide Chemikalien greifen Silicium nicht an, sodass eine ideale Selektivität gegeben war. Die Höhen der so erzeugten Stufen wurden mit einem Dektak 3ST der Firma Veeco Instruments gemessen.

3.4 Proben für die CVD Versuche

Für die CVD-Versuche kamen unterschiedlich präparierte Proben zum Einsatz. Dies geschah einerseits, um die Abscheidung bei den jeweiligen Parametern an unterschiedlichen Oberflächen untersuchen zu können, und andererseits, um bestimmte Untersuchungsmethoden zu ermöglichen. So wurden überwiegend Proben mit unstrukturierten, ebenen Oberflächen verwendet, da deren Herstellung vergleichsweise unkompliziert war und wesentliche Eigenschaften, wie z. B. die Schichtdicke oder die Schichtzusammensetzung, hier gut ermittelt werden konnten. Proben mit strukturierten Oberflächen hingegen waren notwendig, um das Abscheideverhalten an Kanten und in Vertiefungen beurteilen zu können.

Das Grundmaterial für die Proben waren in jedem Fall einkristalline Siliciumscheiben (Wafer) der Orientierung $\{100\}$ mit einem Durchmesser von 150 mm und einer Dicke von ca. 650 μm . Diese wurden vor der Weiterbearbeitung einer zweistufigen Reinigung unterzogen. Die erste Stufe bestand aus einer Behandlung mit Caroscher Säure, welche der Befreiung der Oberfläche von organischen Kontaminationen diente. In der zweiten Stufe wurde das native Oxid der Wafer mit Hilfe von verdünnter Fluorwasserstoffsäure entfernt.

Aus den so vorbereiteten Wafern wurden Proben hergestellt, die im Folgenden als ‚Silicium‘ oder ‚Si‘ bezeichnet werden. Als Proben für die Versuche wurden jedoch nur selten vollständige Wafer verwendet. Stattdessen erfolgte eine Vereinzelung der Wafer entlang der Gitterrichtungen in kleinere Stücke mit einem oder mehreren Zentimetern Kantenlänge. Diese kleineren Proben wurden dann auf Trägerwafern in der CVD-Anlage beschichtet (vgl. Abb. 3.3). Bezüglich der Silicium-Proben ist zu bemerken, dass deren Einsatz in Versuchen nicht unmittelbar nach Reinigung und Zerteilen erfolgte, sodass sie immer das native Siliciumoxid mit einer Schichtdicke von etwa 2 nm an ihren Oberflächen aufwiesen. Die Bezeichnung ‚Silicium‘ beschreibt diese Proben dennoch zutreffend, da sie vorrangig für Untersuchungen mittels EDX, XPS und XRD verwendet wurden, bei denen die sehr dünne Oxidschicht vernachlässigbar war.

Für die zweite Art Proben wurden die gereinigten Wafer durch thermische Feuchtoxidation mit einer etwa 200 nm starken Oxidschicht versehen. Die Oxidation erfolgte

bei 1100 °C in einem horizontalen Heißwandreaktor.²¹¹ Aus einigen dieser Wafer wurden durch Zerteilen ‚Siliciumoxid-‘ bzw. ‚SiO₂-Proben‘, die für ähnliche Messungen wie die Si-Proben verwendet wurden. Zusätzlich waren mit ihnen jedoch auch laterale elektrische Messungen an den abgeschiedenen Schichten möglich.

Die oxidierten Wafer dienten als Substrat für die Beschichtung mit Metallen. Hier wurden Proben mit drei verschiedenen Metalloberflächen benutzt: Iridium, Nickel und Kupfer. Die Metalle wurden durch Elektronenstrahlverdampfung im PVD-Verfahren, erzeugt.²¹² Iridium als sehr reaktionsträges Metall sollte als unveränderliche, leitfähige Oberfläche dienen, bspw. als untere Elektrode in vertikalen Speicherzellen. Für diesen Zweck wurde für die Ir-Schicht eine Dicke von 100 nm gewählt. Als Haftschicht musste unter der Ir-Schicht eine 20 nm dicke Schicht aus Titan aufgebracht werden. Dies geschah in derselben Prozesskammer wie die Ir-Abscheidung, ohne das Vakuum zu unterbrechen, sodass sich kein Titanoxid bilden konnte. Zusätzlich wurden auch Wafer mit einer sehr dünnen Schicht Iridium von 5 nm versehen. Diese Wafer waren nicht oxidiert worden und erhielten keine Ti-Haftschicht. Die entsprechenden Proben wurden mit ‚Ir-‘ bezeichnet. Sie dienten der Überprüfung des Schichtwachstums auf Ir-Oberflächen, der Vorgabe eines Stoffmengenmaßstabs bei anschließenden EDX-Messungen sowie der Kontrastverbesserung bei REM-Querschnittsaufnahmen.

‚Nickel-Proben‘ bzw. ‚Ni-Proben‘ waren besonders wichtig für die CVD-Abscheidung ohne Aktivierung der Gasphase, da vor allem die Chalkogenpräkursoren auch bei vergleichsweise niedrigen Heizertemperaturen eine gewisse Reaktivität an Nickeloberflächen zeigten. Die Herstellung der Ni-Proben erfolgte ähnlich wie bei den Ir-Proben, jedoch war die Nickelschicht in den meisten Fällen nur 40 nm dick. Die anfänglich gewählte Dicke von 80 nm wurde nach wenigen Versuchen auf 40 nm reduziert, da die Schicht unter bestimmten Prozessbedingungen instabil wurde und abplatzte (vgl. Abb. 3.12 auf S. 72). Wie bei den Ir-Proben wurden auch Ni-Proben mit einer sehr geringen Ni-Schichtdicke und ohne Haftschicht auf nicht oxidierten Wafern hergestellt. Die Dicke der Nickelschicht betrug 3 nm. Sie diente der Ingangsetzung der CVD-Abscheidung bei geringen Heizertemperaturen.

Einen ähnlichen Zweck wie die Ni-Proben sollten Proben mit einer zusätzlichen Kupferschicht auf dem Nickel erfüllen. Hier sollte der Einfluss des Metalls an der Oberfläche untersucht werden. Das Kupfer wurde mit einer Dicke von 400 nm über der Nickelschicht abgeschieden.

²¹¹ Die Oxidation wurde an einem Oxidationsreaktor vom Typ CENTRONIC E1200 HT 260-4 der Firma Centrotherm durchgeführt.

²¹² Für die PVD der Metalle wurde eine Anlage vom Typ BAK 600 der Firma Balzers verwendet.

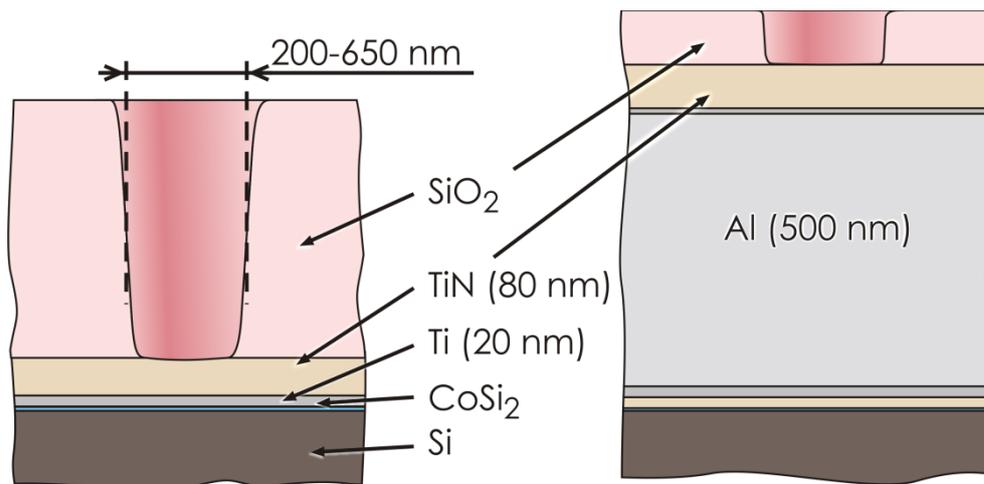


Abb. 3.19: Schema des Aufbaus der strukturierten Proben. Links: Aufbau für REM-Querschnittsuntersuchungen. Rechts: Aufbau für elektrische Messungen.

Ergänzend zu den Proben mit ebenen, unstrukturierten Oberflächen wurden auch Proben mit strukturierten Oberflächen verwendet. Diese wurden aus Wafern gewonnen, die am Leibniz-Institut für innovative Mikroelektronik (IHP) in Frankfurt/Oder prozessiert wurden. Diese Wafer hatten einen Durchmesser von 200 mm. Mit den am IHP verfügbaren Prozessen waren Strukturgrößen deutlich unterhalb von 1 μm möglich. Insgesamt wurden zwei Arten von Proben verwendet.

Die erste Art hatte vergleichsweise tiefe Strukturen, anhand derer bei REM-Querschnittsaufnahmen die Fülleigenschaften des vorangegangenen CVD-Versuchs analysiert werden konnten. Der Aufbau dieser Proben ist in Abb. 3.19 (links) dargestellt. Der wesentliche Bestandteil ist die strukturierte SiO₂-Schicht. Das SiO₂ wurde durch einen PECVD-Prozess abgeschieden und anschließend durch Trockenätzen strukturiert. Mit der darunterliegenden TiN-Schicht sollte die Oberfläche eines Heizkontaktes, wie er bei PW-Speicherzellen genutzt wird, nachgebildet werden.

Die zweite Art von Proben (vgl. Abb. 3.19 rechts) war für elektrische Messungen bestimmt. Hier wurde eine dünnere SiO₂-Schicht von 100 nm Dicke verwendet, während die Durchmesser der Vertiefungen mit 200 nm bis 400 nm in etwa gleich blieben. Durch das viel kleinere Verhältnis zwischen Tiefe und Durchmesser sollte die elektrische Charakterisierung von Schichten mit schlechterer Strukturbedeckung ermöglicht werden. Um einen guten Kontakt zu den Bodenelektroden herstellen zu können, wurde unter der TiN/Ti-Schicht eine Aluminiumschicht mit einer Dicke von 500 nm eingefügt. Die Proben werden daher kurz als ‚Aluminium-Probe‘ oder ‚Al-Probe‘ bezeichnet.

Tabelle 3-2 Übersicht über die verwendeten Proben.

Bezeichnung	Schichtaufbau	Untersuchung
Si	SiO ₂ (nativ)/Si	Schichtdickebestimmung EDX, XRD, XPS, AFM
SiO ₂	SiO ₂ (200 nm)/Si	Schichtdickebestimmung EDX, XRD, XPS, AFM laterale elektrische Messungen
Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ (85 nm)/SiO ₂ (nativ)/Si	XRD
Ir-	Ir (5 nm) auf SiO ₂ (nativ)/Si	EDX
Ir	Ir (100 nm)/Ti (20 nm) auf SiO ₂ (200 nm)/Si	Vertikale elektrische Messungen
Ni-	Ni (3 nm) auf SiO ₂ (nativ)/Si	Schichtdickebestimmung EDX, XRD, XPS, AFM
Ni	Ni (40/80 nm)/Ti (50 nm) auf SiO ₂ (200 nm)/Si	Schichtdickebestimmung EDX, XRD, XPS, AFM laterale elektrische Messungen
Cu	Cu (400 nm)/Ni (40 nm)/Ti (50 nm) auf SiO ₂ (200 nm)/Si	Schichtdickebestimmung EDX, XRD, XPS, AFM elektrische Messungen
SiS	SiO ₂ (650 nm, strukturiert)/ TiN (20 nm)/Ti (20 nm)/CoSi ₂ /Si	Schichtdickebestimmung Füllverhalten
Al	SiO ₂ (100 nm, strukturiert)/ TiN (80 nm)/Ti (20 nm)/Al (500 nm)/ Ti (20 nm)/TiN (20 nm)/CoSi ₂ /Si	Vertikale elektrische Messungen

4 CVD einzelner Elemente

In den folgenden Kapiteln wird die Entwicklung von CVD-Prozessen für die Germanium-Chalkogen-Verbindungen GST und GeSe ausgeführt. Dazu soll zunächst die Abscheidung der einzelnen Elemente aus den unter Abschnitt 3.2 beschriebenen Präkursoren erläutert werden, um deren Eignung für die angestrebten Prozesse zu umreißen.

4.1 Germanium

Für Germanium wurden insgesamt sechs Präkursoren getestet: TMGe, TEGe, TiPGe, TETBGe, TAGe und HMDGe. Insbesondere die isolierte Bildung von Germaniumschichten aus diesen Quellen gestaltete sich schwierig. So konnte bei Anwendung der CVD ohne Gasphasenaktivierung die Abscheidung von Germanium nur an Nickeloberflächen beobachtet werden.

Entsprechend den unter 3.2.1 gezeigten Eigenschaften der Präkursoren lag der Bereich der Heizertemperaturen \mathcal{G}_{SH} über 300 °C. Für den Kammerdruck p_k wurden Werte von 1 hPa bis 40 hPa untersucht. Hierbei war der maximal mögliche Druck abhängig von dem erreichbaren Dampfdruck des Präkursors, der notwendigerweise größer als p_k sein musste. In Bezug auf die in Abb. 3.5 (S. 53) gezeigte Abhängigkeit der Proben temperatur \mathcal{G}_P von \mathcal{G}_{SH} wurden auf diese Weise Proben temperaturen von etwa 400 °C erreicht.

4.1.1 Konventionelle CVD

Die in der Literatur berichteten Zersetzungstemperaturen für die verwendbaren alkylbasierten Germaniumpräkursoren legen nahe, dass eine konventionelle CVD, d. h. eine CVD ohne Aktivierung der Gasphase, nur sehr eingeschränkt möglich ist. Exemplarisch sollen hier die Ergebnisse für zwei der Präkursoren, TiPGe und TAGe, gezeigt werden.

In Abb. 3.9 wird deutlich, dass diese beiden Verbindungen sehr ähnliche Dampfdruckkurven aufweisen. Die Dampfdrücke waren die niedrigsten aller hier erprobten Präkursoren. So musste das TiPGe auf 130 °C erhitzt werden, um einen Dampfdruck von 40 hPa zu erzeugen; bei TAGe wurde ein Druck von etwa 60 hPa bei 140 °C erreicht. In beiden Fällen wurden Prozesse mit einigen zehn Dosierpulsen mit Pulsweiten t_{on} innerhalb von 20 ms bis 35 ms und Periodendauern t_{per} zwischen 2,5 s und 5,0 s durchgeführt. Der Bereich von t_{on} wird durch zwei Umstände vorgegeben. Zum einen wird ein größeres t_{on} zu einer größeren Injektion der Präkursorverbindung führen und

somit zu einer höheren Wachstumsrate beitragen. Zum anderen kann t_{on} jedoch nicht beliebig groß eingestellt werden, da nur ein begrenztes Dampfvolumen im Präkursorbehälter und der Zuleitung zum ALD-Ventil verfügbar ist. Wurde dieses verbraucht, ist eine kurze Regenerationsphase notwendig. Folglich ist das Zuführungssystem nicht für einen kontinuierlichen Betrieb geeignet. Die Länge der Periodendauer wird vor allem durch die Wartezeit zwischen den Pulsen bestimmt, welche deutlich länger ist als t_{on} . Kürzere Periodendauern führen zu einer erhöhten Wachstumsrate der abgeschiedenen Schicht; allerdings darf dabei im Sinne eines stabilen Prozesses die Regenerationszeit des Dampfdrucks nicht unterschritten werden.

Abb. 4.1 zeigt das EDX-Spektrum einer Ni-Probe, die mit Hilfe von TiPGe beschichtet wurde. Die wichtigsten Prozessparameter sind im Bild vermerkt. Die Positionen der charakteristischen Röntgenstrahlung der im Schichtaufbau der Probe vorkommenden Elemente sind ebenfalls markiert. Ein besonders großer Peak ist an der Stelle der K_{α} -Linie von Silicium zu erkennen. Dies ist durch die vergleichsweise hohe Eindringtiefe der Primärelektronen bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV bedingt. Die Tiefe liegt bei deutlich über einem Mikrometer, während die Dicken der Schichten aus Titan und Nickel nur 50 nm bzw. 80 nm betragen. Auch an der Stelle der K_{α} -Linie von Germanium ist ein Peak zu erkennen, dessen Höhe jedoch wesentlich unter der der anderen Peaks liegt. Das Verhältnis der atomaren Anteile von Germanium und Nickel betrug bei dieser Probe 0,12.

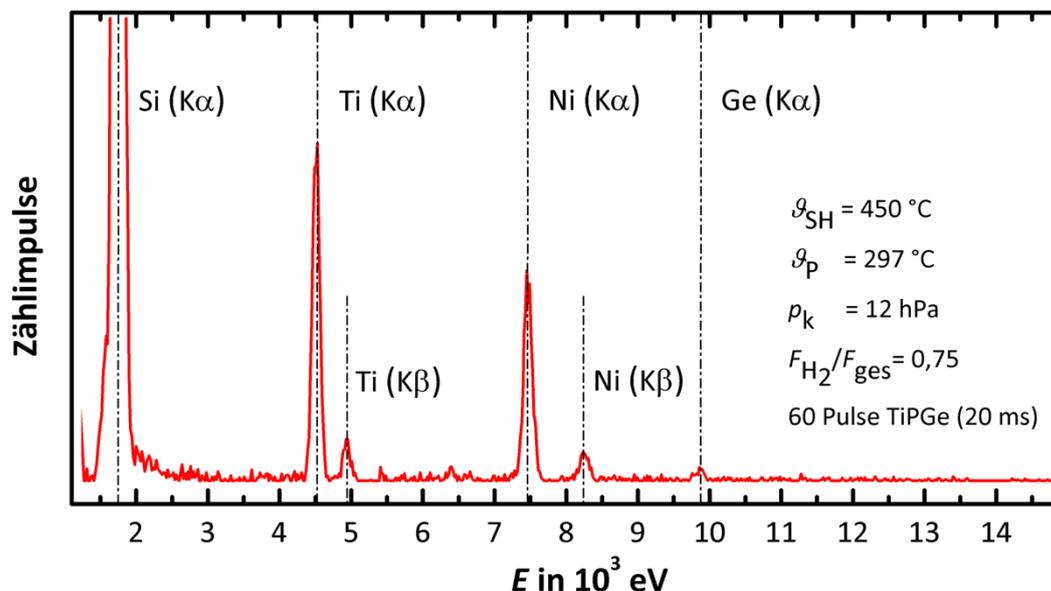


Abb. 4.1: EDX-Spektrum einer mit TiPGe prozessierten Probe (Bremsstrahlung subtrahiert). Die wesentlichen Prozessparameter sind im Bild angegeben.

Es ist somit eine sehr geringe Abscheidung von Germanium nachweisbar, allerdings war dies nur an Nickel- und Kupferoberflächen der Fall und auch dort nur in geringem Maße.

Den aus der Literatur bekannten Eigenschaften der Präkursoren zufolge sollte mit TAGe, der Germaniumverbindung mit Allylgruppen anstelle der Isopropylgruppen, auch bei geringeren Temperaturen eine Abscheidung möglich sein. In Abb. 4.2 ist das EDX-Spektrum einer durch TAGe beschichteten Ir-Probe dargestellt. Aufgrund des umfangreicheren Schichtaufbaus der Probe treten hier wesentlich mehr Peaks auf als in Abb. 4.1. Gerade die Schicht des vergleichsweise schweren Elementes Iridium trägt eine besonders große Anzahl an Peaks bei. Der Übersicht halber werden in den Spektren nur die Linien einer Serie mit den jeweils stärksten Peaks markiert ($L_{\alpha 1}$, $L_{\beta 1}$ usw.) und auf eine weiterführende Notation verzichtet.

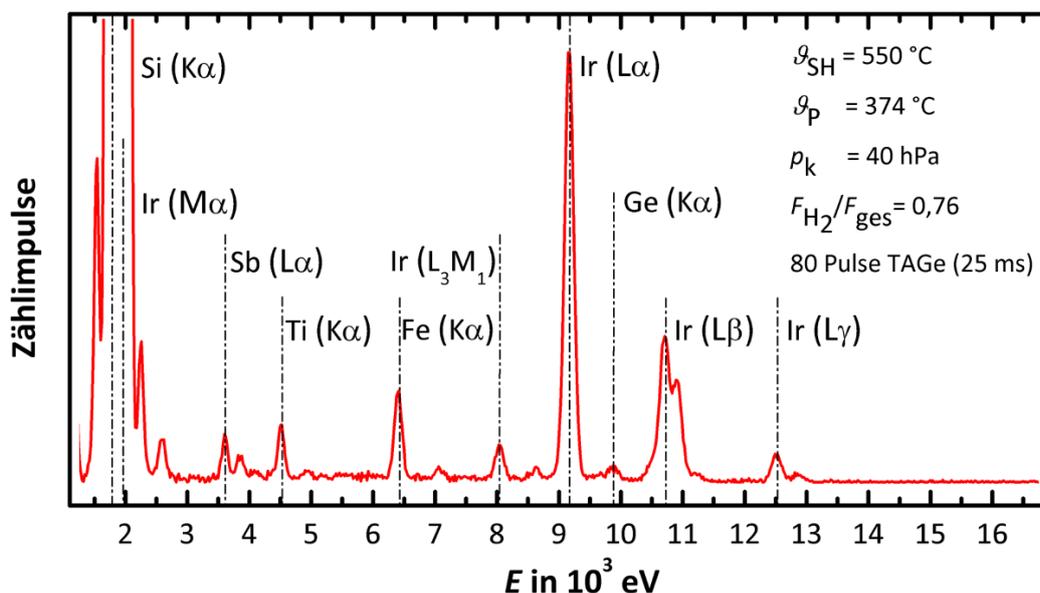


Abb. 4.2: EDX-Spektrum einer mit TAGe prozessierten Probe (Bremsstrahlung subtrahiert).

Zusätzlich zu den aufgrund des Probenaufbaus zu erwartenden Peaks fällt die Eisen- K_{α} -Linie bei etwa $6,4 \times 10^3$ eV auf. Hierbei handelt es sich um einen systembedingten Peak, der keine Relevanz für die gemessene Probe hat. Eine mögliche Quelle für dieses Signal ist die Fluoreszenz der entsprechenden Röntgenstrahlen an den stählernen Flächen innerhalb des verwendeten REMs. Ähnliche Eisenpeaks treten mehr oder weniger stark ausgeprägt bei allen EDX-Messungen mit dem verwendeten System auf, so auch in Abb. 4.1 bei der oben genannten Energie.

Auch in Abb. 4.2 ist bei der Energie der K_{α} -Linie von Germanium deutlich ein Peak zu erkennen. Insofern wäre eine Verbesserung bei der Abscheidung mit TAGe gegenüber der mit TiPGe vorhanden. Denn bei den Versuchen mit TiPGe war unter keinen der gewählten Bedingungen eine alleinige Abscheidung von Ge auf anderen Oberflächen als Nickel oder Kupfer zu beobachten. Jedoch ist in Abb. 4.2 auch ein Peak bei der L_{α} -Linie von Antimon zu erkennen. Bei dem Prozess wurde kein Antimon dosiert. Stattdessen wurde aber eine Zuführungslinie der Anlage verwendet, die

zuvor für einen Antimonpräkursor (TiPSb) benutzt wurde, sodass es hier zu einer Kontamination der Schicht kam. Dies ist ein Umstand, dem bei den Versuchen mit häufig wechselnden Präkursorchemikalien Rechnung getragen werden musste. So waren die Linien im Allgemeinen fest einem Element zugeordnet. War hingegen das Übergehen dieser Regel notwendig, mussten trotz des Ausheizens und Spülens der betreffenden Linie einige Prozesse bis zum vollständigen Verbrauch des vorherigen Präkursors ausgeführt werden. In dem in Abb. 4.2 vorliegenden Fall war vermutlich die gleichzeitige Abscheidung von Antimon, so wie in [144] beschrieben, unterstützend bei der Abscheidung des Germaniums aus TAGe wirksam. Insofern bestätigt Abb. 4.2 die in [144] berichteten Ergebnisse, da auch die übrigen Prozessparameter annähernd übereinstimmen. Die Abbildung zeigt aber auch, dass gerade die CVD von Germanium aus alkylbasierten Quellen bei geringen Temperaturen problematisch ist – zumindest ohne Aktivierung der Gasphase.

4.1.2 CVD mit aktivierter Gasphase

Die Aktivierung der Gasphase wurde entsprechend den obigen Erläuterungen auf katalytischem Wege durch die Einbringung eines beheizten Metalldrahtes in den Strom des Präkursor-Trägergas-Gemisches realisiert. Die Wahl für das Drahtmaterial fiel auf eine Nickel-Chrom-Legierung (NiCr 60/15), nicht zuletzt wegen der Versuchsergebnisse mit konventioneller CVD, die an Nickeloberflächen erzielt wurden. Für die Versuche mit katalytischer Aktivierung kam fast ausschließlich TAGe als Präkursor für Germanium zum Einsatz, weil mit dieser Verbindung bei den Versuchen ohne Aktivierung die Abscheidung bei den niedrigsten Temperaturen möglich war. Mit der durch die thermische Aktivierung nun viel reaktiveren Gasphase erfolgte die Beschichtung nun auf allen getesteten Probenarten gleichermaßen und außerdem in einem wesentlich höheren Maße als bei allen bisherigen Versuchen mit konventioneller CVD. Abb. 4.3 zeigt das EDX-Spektrum einer typischen Probe, die mit Hilfe der Heizdrahtmethode prozessiert wurden. Das Substrat war hier ein vollständiger Siliciumwafer. Bemerkenswert sind hier die vergleichsweise geringe Heizertemperatur \mathcal{G}_{SH} sowie der gegenüber früheren Versuchen (vgl. Abb. 4.2) geringere Kammerdruck p_k . Durch die reaktivere Gasphase war es möglich, \mathcal{G}_{SH} und p_k noch weiter zu reduzieren und damit die Voraussetzungen für einen integrierbaren und reproduzierbaren Prozess zu schaffen. Vor allem eröffnet die Option, niedrigere Kammerdrücke zu nutzen, auch die Möglichkeit, bei gleicher Injektionsrate die Dampfdrücke der Präkursoren zu reduzieren. So ist es nicht notwendig die Verbindungen zu hoch zu erhitzen und andere Verbindungen mit geringeren Dampfdrücken werden so nutzbar.

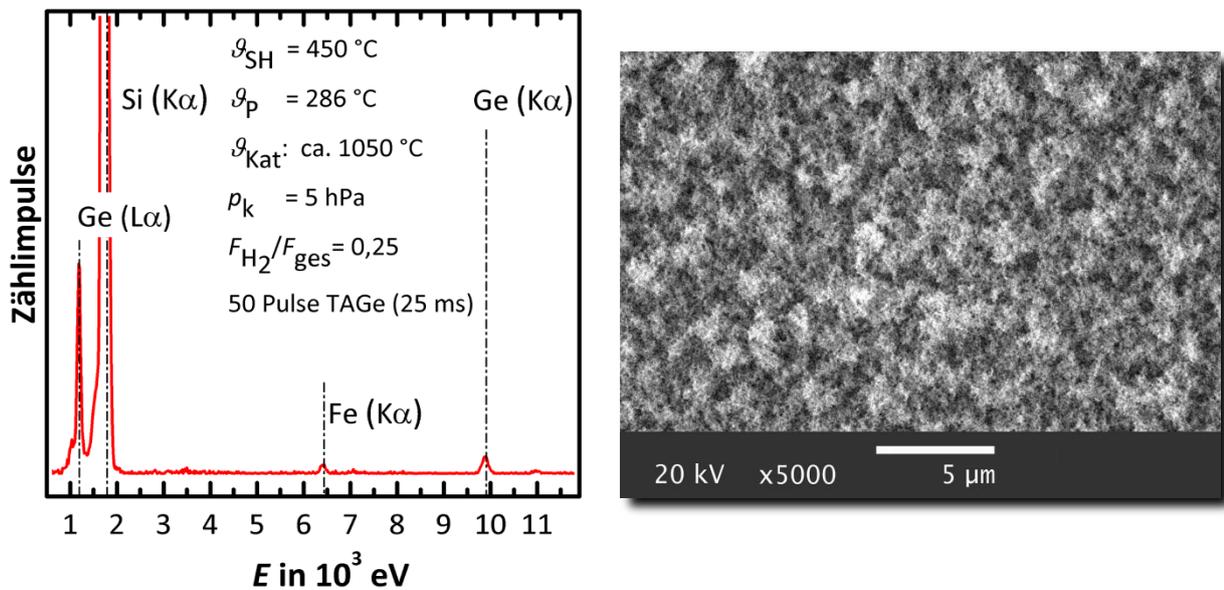


Abb. 4.3: Links: EDX-Spektrum einer typischen mit Heizdraht und TAGe prozessierten Probe (Si-Probe, Bremsstrahlung subtrahiert). Rechts: REM-Aufnahme der Probenoberfläche.

In Abb. 4.3 sind verglichen, mit Abb. 4.1 und Abb. 4.2, nur sehr wenige Peaks vorhanden, da hier ein sehr einfaches Substrat Verwendung fand. Sowohl die K α -Linie als auch die L α -Linie von Germanium sind sehr stark ausgeprägt. Es kann daher im Vergleich zu Abb. 4.2 auf eine starke Abscheidung von Germanium geschlossen werden, obwohl die dosierte Präkursormenge deutlich geringer war.

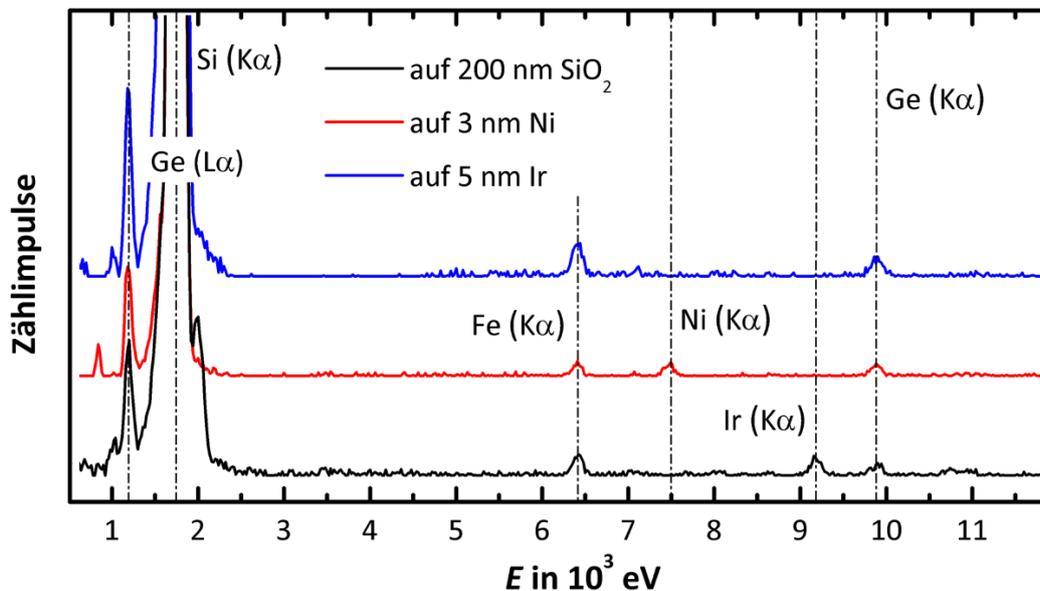


Abb. 4.4: EDX-Spektren für verschiedene Substrate, prozessiert mit TAGe. Bis auf den reduzierten Kammerdruck von $p_k = 1,0 \text{ hPa}$ entsprechen die Parameter denen aus Abb. 4.3 (Bremsstrahlung subtrahiert).

Abb. 4.3 (rechts) zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche der Probe. Trotz der geringen Vergrößerung von 5000 sind deutlich Strukturen der Oberfläche zu erkennen, was auf eine sehr hohe Rauheit schließen lässt. Die Strukturen sind regellos und die Schicht erscheint sehr porös und nahezu schwammartig. Das Germanium liegt hier offensichtlich amorph vor. Die poröse Struktur dokumentiert die sehr große Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht bei den gewählten Parametern, die vor allem durch die hohe Drahttemperatur von $\vartheta_{\text{Kat}} \approx 1050 \text{ °C}$ bedingt ist.

In Abb. 4.4 wird erkennbar, dass unter ähnlichen Bedingungen wie in Abb. 4.3 die Abscheidung von Germanium unabhängig von dem Material der Probenoberfläche möglich war. Lediglich der Kammerdruck wurde auf 1,0 hPa reduziert, um die Abscheidungsrate zu verringern.

4.2 Antimon

Zur Abscheidung von Antimon wurden zwei verschiedene Präkursoren getestet: Trimethylantimon (TMSb) und Triisopropylantimon (TiPSb). Dabei wurde, ähnlich wie im Fall von Germanium, zunächst TMSb verwendet. Der Präkursor wurde im Zuge des Wechsels von TEGe auf TiPGe ebenfalls ersetzt, um eine geringere Zersetzungstemperatur zu erreichen. Der nun eingesetzte Präkursor TiPSb erwies sich als so gut geeignet, dass keine weitere Verbindung mehr untersucht wurde.

Die Dampfdrücke der beiden Antimon-Präkursoren liegen günstiger als die der entsprechenden Germaniumverbindungen mit den jeweils gleichen Liganden. So hat TMSb einen geringeren Dampfdruck als TMGe, aber TiPSb einen höheren als TiPGe, wodurch die Sb-Präkursoren im verwendeten Dosiersystem besser handhabbar waren als ihre Ge-Pendants. Für TMSb wurden bei einer Temperatur des Präkursors von 28 °C und einer Temperatur des Zuleitungssystems von 80 °C bereits Dampfdrücke zwischen 60 hPa und 75 hPa gemessen. Die gewählte Temperatur lag knapp über der Raumtemperatur, sodass der Dampfdruck hinreichend reproduzierbar eingestellt werden konnte. Die Dampfdruckkurve von TiPSb verläuft deutlich niedriger als die von TMSb. Bei einer Temperatur von 120 °C wurden Drücke von 20 hPa bis 30 hPa gemessen. Die Wahl in Länge und Anzahl der Dosierpulse war bei den Versuchen zur Antimonabscheidung zunächst in ähnlichen Bereichen wie bei den Versuchen mit Ge-Präkursoren.

Eine Abscheidung von Antimon war bei den Versuchen mit TMSb nur bei sehr hohen Heizertemperaturen ($\vartheta_{\text{SH}} \geq 600 \text{ °C}$) selektiv auf Nickeloberflächen zu beobachten. Ein Beispiel für ein solches Ergebnis zeigt die Abb. 4.5, in der das EDX-Spektrum einer mittels TMSb beschichteten Ni-Probe dargestellt ist. Das Verhältnis der Stoffmengenanteile von Antimon und Nickel beträgt hier ca. 2:1.

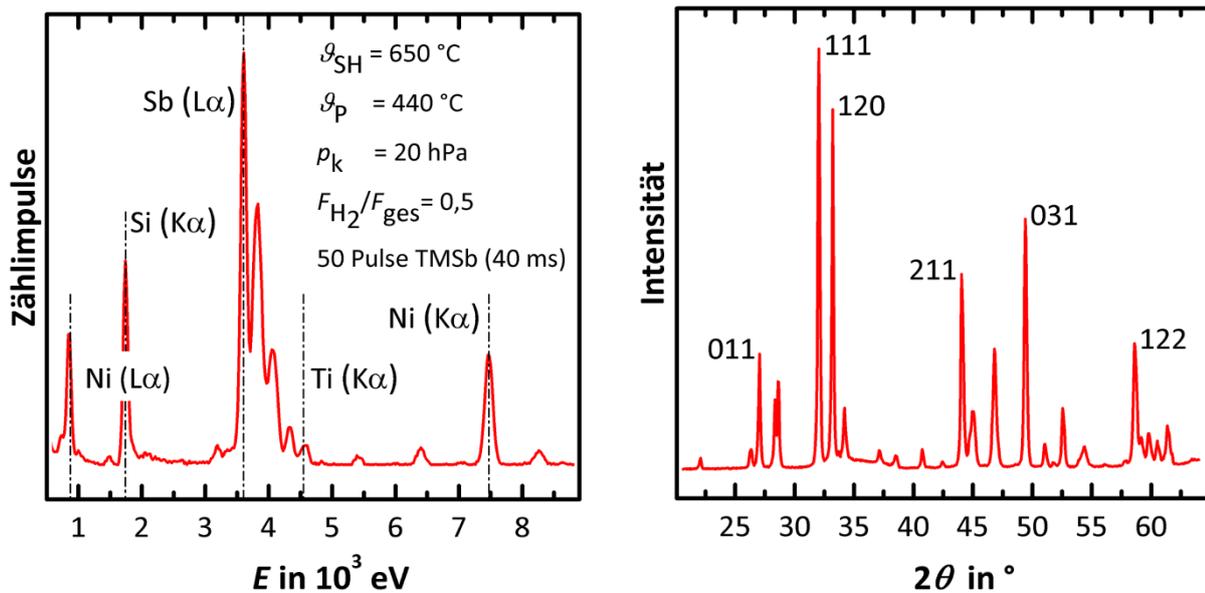


Abb. 4.5: Links: EDX-Spektrum einer mit TMSb beschichteten Probe (Bremsstrahlung subtrahiert). Rechts: das dazugehörige Röntgenbeugungsbild.

Die gesamte Schichtdicke von Antimon- und Nickelschicht wurde mittels Profilometer bestimmt und betrug 770 nm. In Betracht der gewählten Pulszahl ist dies ein sehr hoher Wert, was auch durch die geringe Ausprägung des Peaks an der Silicium- K_α -Linie deutlich wird. Eine XRD-Untersuchung der Schicht zeigte jedoch ein Beugungsbild, welches für die Verbindung Nickeldiantimonid ($NiSb_2$) typisch ist. Unter den gleichen Prozessbedingungen und vor allem bei der gleichen Heizertemperatur fand auf anderen Substraten jedoch keine Abscheidung statt. Anhand der für TMSb zur Verfügung stehenden Daten aus der Literatur²¹³ muss der Schluss gezogen werden, dass die Zersetzungstemperatur an den Oberflächen der Proben auch bei der höchstmöglichen Heizertemperatur noch nicht erreicht war und lediglich eine ausreichend hohe Energie für die Reaktion mit Nickel zur Verfügung stand.

Wie auch im Falle der Abscheidung von Germanium konnte die Wachstumsrate durch den Wechsel des Präkursors zu einer Verbindung mit verzweigteren Liganden und vor allem durch die Aktivierung der Gasphase wesentlich beschleunigt und qualitativ verbessert werden. Die entsprechenden Versuche wurden mit TiPSb als Präkursor durchgeführt. In Abb. 4.6 ist links das EDX-Spektrum einer Probe (Ni-) dargestellt, die mittels Heizdraht unter Verwendung von TiPSb als Präkursor beschichtet wurde. Das Verhältnis der Anteile von Antimon und Nickel beträgt hier ca. 5,8:1. Im Gegensatz zu der in Abb. 4.5 gezeigten Probe trat unter den bei diesem Prozess hergestellten Bedingungen keine Bildung von $NiSb_2$ auf, wie es im Beugungsbild rechts in Abb. 4.6 ersichtlich ist. Dies ist vor allem auf die reduzierte Heizertemperatur sowie die bei

²¹³ Vgl. [162] Larsen et al. 1991.

dem reduzierten Kammerdruck deutlich verringerte Probertemperatur zurückzuführen. Weiterhin war bei den Prozessen mit aktivierter Gasphase die Abscheidung von Antimon auch auf den anderen untersuchten Substraten Si, SiO₂, Cu und Ir- in gleicher Weise zu beobachten.

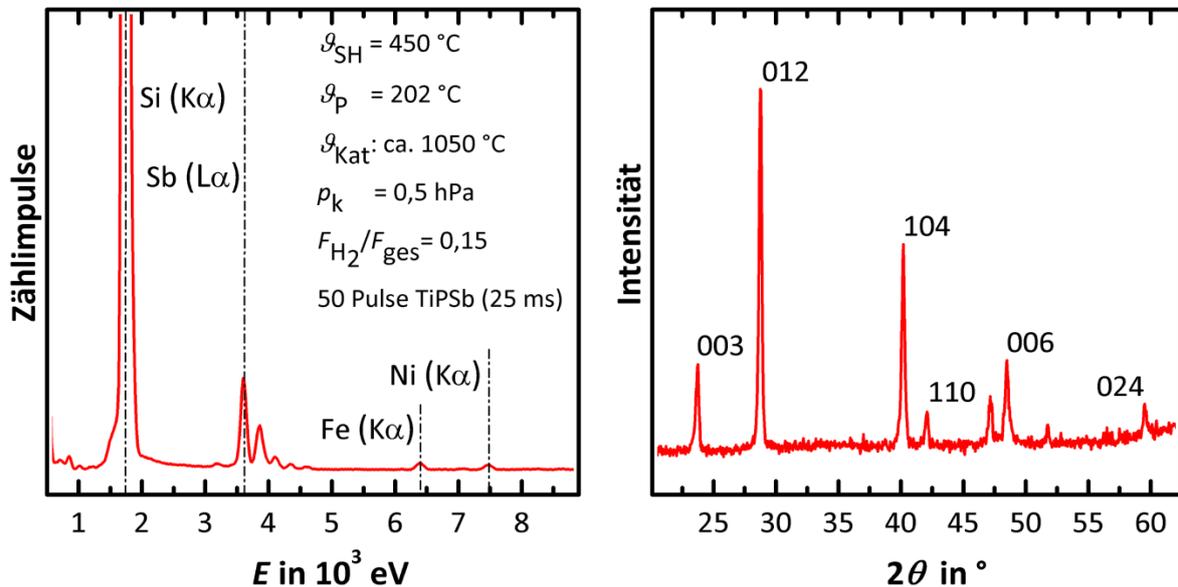


Abb. 4.6: Links: EDX-Spektrum einer mit TiPSb und Heizdraht prozessierten Probe (Ni-, Bremsstrahlung subtrahiert). Rechts: das dazugehörige Röntgenbeugungsbild. Das Muster entspricht dem von reinem Antimon.

4.3 Tellur und Selen

Analog zu den Entwicklungen der Abscheideprozesse für Germanium und Antimon fiel die Wahl für einen Tellurpräkursor zunächst auf Dimethyltellurid (DMTe), eine Verbindung mit relativ hohem Dampfdruck. Anschließend mussten jedoch auch hier zugunsten einer geringeren Zersetzungstemperatur die weniger flüchtigen Verbindungen Di-tert-butyltellurid (DtBTe) und schließlich Diisopropyltellurid (DiPTe) in Betracht gezogen werden. Die Bereiche für Heizertemperatur und Kammerdruck wurden ähnlich gewählt wie bei den Präkursoren für Germanium und Antimon.

Bei der Verwendung von DMTe war eine Schichtbildung nur auf Substraten mit Nickel- oder Kupferoberfläche zu beobachten. Die dafür notwendigen Temperaturen und Drücke waren im Vergleich zu den entsprechenden vorangegangenen Versuchen mit den Präkursoren für Germanium und Antimon (TEGe bzw. TMSb) deutlich geringer. So wurde eine Schichtbildung auch bei einer Temperatur von 450 °C und einem Kammerdruck von 1,0 hPa beobachtet. Die Abb. 4.7 zeigt ein Beispiel für eine solche Schicht auf einer Nickel-Probe. Im EDX-Spektrum, rechts in der Abbildung, ist deutlich der Peak der L_α-Linie von Tellur zu erkennen. Das Verhältnis der Stoffmengenanteile von Tellur und Nickel beträgt ca. 0,4:1. Links zeigt die Abbildung eine REM-

Aufnahme der Oberfläche. Es sind zahlreiche, regellos angeordnete, schollenartige Kristallite zu erkennen. Die Oberfläche ist sehr rau und die Haftung der Schicht ist schlecht. Mit diesen Eigenschaften ist die hier gezeigte Probe typisch für die mittels DMTe prozessierten Proben. Neben den schlechten Hafteigenschaften war überdies auffällig, dass sich die Nickel- oder Kupferschichten der Substrate mit ablösen ließen.

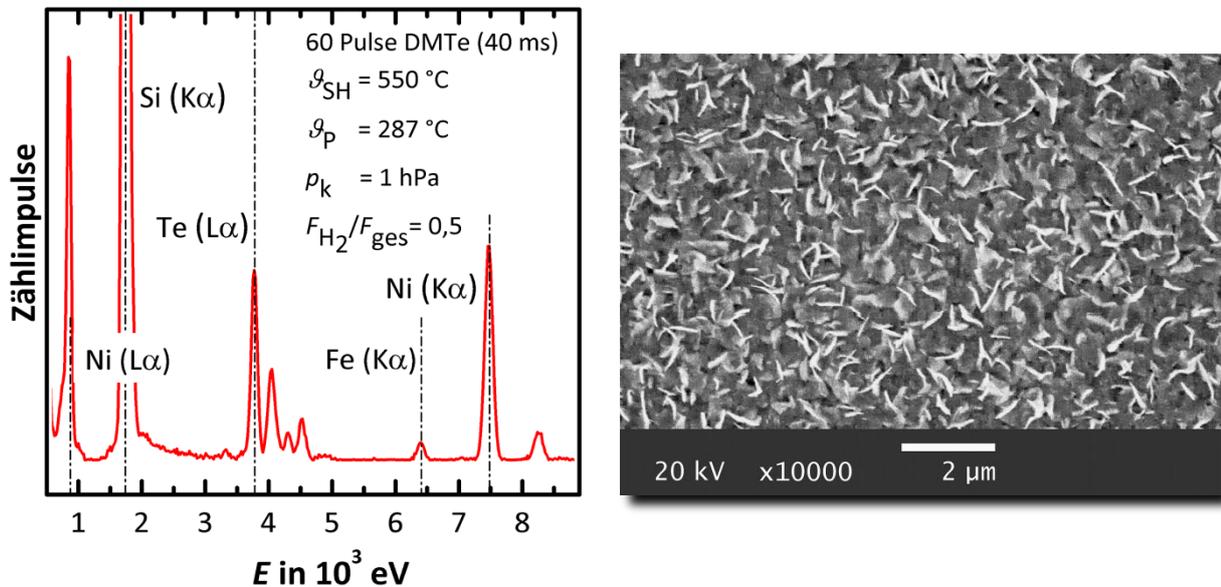


Abb. 4.7: Links: EDX-Spektrum einer mit DMTe prozessierten Nickel-Probe (Bremsstrahlung subtrahiert). Rechts: die dazugehörige REM-Aufnahme der Probenoberfläche.

Eine XRD-Untersuchung einer ähnlichen Probe lieferte zudem kein für Tellur typisches Beugungsbild. Es lässt demzufolge den Schluss zu, dass während des CVD-Prozesses eine Reaktion zwischen Tellur und Nickel oder Tellur und Kupfer stattfindet, was auch die Selektivität des Abscheidungs Vorgangs bezüglich der Substrate erklärt. Die plattenartige, hexagonale Form der Kristallite zeigt ferner eine Ähnlichkeit zur Morphologie von Schichten aus Nickelditellurid, die in [180] mittels aerosolgestützter CVD synthetisiert wurden und auch zu den NiTe₂-Nanoplättchen, die in [181] durch eine hydrothermale Reaktion hergestellt wurden.

Auch mit Hilfe der anderen Präkursoren zeigten sich lediglich Reaktionen an den Nickel und Kupferoberflächen. Hier waren geringe Auswirkungen der verminderten Zersetzungstemperaturen erkennbar, da z. B. unter Verwendung von DiP₂Te bei einer ähnlichen Proben temperatur wie in Abb. 4.7 aber einer kürzeren Gesamtdosierzeit von 180 ms das Stoffmengenverhältnis zwischen Te und Ni etwa eins betrug, also mehr als doppelt so groß war.

Im Gegensatz zu DtB₂Te ist die entsprechende Selenverbindung DtB₂Se sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen stabil. Nach Abb. 3.10 weist sie auch einen höheren Dampfdruck als DtB₂Te auf, dessen Verlauf mit der Temperatur

aber eher dem von DiPTe ähnelt. Es sind daher geringere Temperaturen für DtBSe nötig als für DtBTe, um einen für die Dosierung ausreichenden Dampfdruck zu erzeugen. So wurde bei einer Temperatur von 95 °C ein Dampfdruck von ca. 45 hPa erreicht.

Das EDX-Spektrum einer mit DtBSe prozessierten Nickel-Probe ist in Abb. 4.8 (links) zu sehen. Auch bei diesem Präkursor war ohne Aktivierung der Gasphase nahezu ausschließlich an Nickel- und Kupferoberflächen eine Reaktion zu erkennen. Die Reaktivität der Verbindung ist vergleichbar mit der von DiPTe. So wird auch hier bei einer Proben temperatur von ca. 300 °C ein Verhältnis der Anteile von Selen und Nickel von ca. 1:1 erreicht. Rechts in Abb. 4.8 ist die REM-Aufnahme der Oberfläche der Nickel-Probe dargestellt. Auch hier ist die Ausbildung von Kristalliten erkennbar, die zu einer sehr unebenen, rauen Oberfläche führen. Da wie bei den Tellur-Präkursoren keine bzw. nur eine sporadische Abscheidung auf anderen Oberflächen als Nickel und Kupfer auftrat, muss auch hier eher von einer Reaktion des Präkursors mit dem Substratmaterial als von einer Abscheidung von Selen ausgegangen werden.

Vor allem die isolierte Abscheidung von Tellur und Selen zeigte sich als vergleichsweise schwierig. Selbst mit der Gasphasenaktivierung durch den Heizdraht war keine Verbesserung zu erzielen. Hier erwies sich stattdessen die kombinierte Abscheidung mit den anderen Elementen als günstig, wie die folgenden Kapitel zeigen werden.

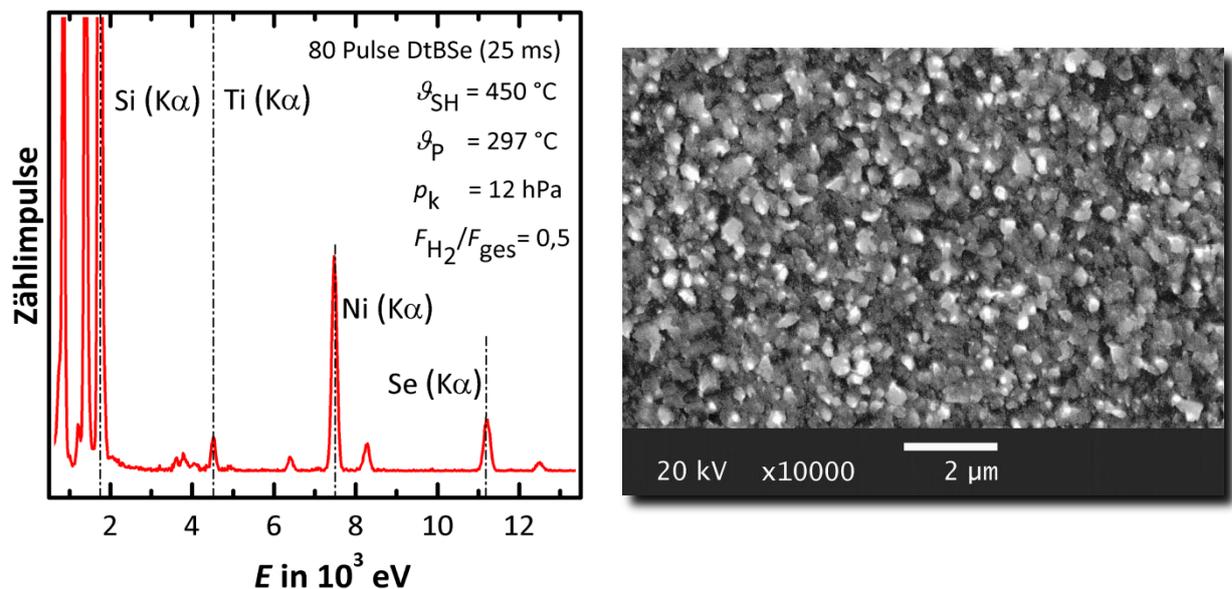


Abb. 4.8: Links: EDX-Spektrum einer mit DtBSe prozessierten Ni-Probe (Bremsstrahlung subtrahiert). Rechts: REM-Aufnahme der Probenoberfläche.

5 CVD von Germanium-Antimon-Tellurid Verbindungen

Im Zuge der Entwicklung eines CVD-Prozesses für GST aus den unter 3.2 und 4 gezeigten Präkursoren wurden im Wesentlichen drei Kombinationen der Präkursoren untersucht. Tabelle 5-1 fasst die Kombinationen der wichtigsten Parameter zusammen, den Bereich der Heizertemperatur, den Kammerdruck und den abgeleiteten Bereich der Probertemperatur. Die dritte Kombination aus TAGe, TiPSb und DiPte wurde ausschließlich mit Gasphasenaktivierung verwendet.

Tabelle 5-1 Übersicht über die verwendeten Präkursorkombinationen sowie die dazugehörigen Temperaturbereiche und Kammerdrücke.

Präkursorkombination			\mathcal{G}_{SH} (°C)	p_k (hPa)	\mathcal{G}_p (°C)	Aktivierung
TEGe	TMSb	DMTe	450...650	20,0	306...442	–
TiPGe	TiPSb	DtBTe	300...600	12,0	198...396	–
TAGe	TiPSb	DiPte	250...550	0,5...3,0	112...296	ca. 850 °C

Die Ergebnisse für die Abscheidung mit TAGe ohne zusätzliche Aktivierung finden sich in Kapitel 6.

5.1 Konventionelle CVD

Entsprechend der Ergebnisse für die Abscheidung der einzelnen Elemente war für die Versuche mit TEGe, TMSb und DMTe eine hohe Probertemperatur notwendig. Diese wurde durch hohe Heizertemperaturen gepaart mit einem hohen Kammerdruck erreicht. Um weiterhin einen möglichst hohen Präkursoreintrag pro Dosierpuls zu erhalten, wurden hier sehr kleine Trägergasflüsse von nur $11 \text{ ml}_n \cdot \text{min}^{-1}$ genutzt. Gleichzeitig wurde so eine große Verweildauer der Gase in der Prozesskammer erzeugt, die aufgrund der geringen Reaktivität der Präkursoren günstig für eine Abscheidung war.

Die Abb. 5.1 zeigt die EDX-Spektren von Ni-Proben aus Versuchen mit unterschiedlichen Heizertemperaturen. Die Probe, die bei der höchsten Heizertemperatur von 575 °C prozessiert wurde, hatte eine dünne Nickelschicht von 40 nm, weshalb sich auch der Peak der Ni- K_α -Linie geringer auswirkt als bei den anderen beiden Spektren in Abb. 5.1. In der Abbildung sind bei allen drei Temperaturen teils sehr schwache Peaks bei der K_α -Linie von Germanium zu erkennen. Ergänzt werden diese durch die etwas stärker ausgeprägten Peaks bei der Ge- L_α -Linie, sodass von einem Vorhandensein von Germanium bereits ab $\mathcal{G}_{SH} = 450$ °C ausgegangen werden kann. Jedoch ist die Ausprägung der Peaks und damit der Stoffmengenanteil eher unabhängig von \mathcal{G}_{SH} .

Tellur ist ebenfalls schon bei der geringsten Heizertemperatur vorhanden, wenn auch das Verhältnis des Stoffmengenanteils zu dem der Nickelschicht noch gering ist. Die vorherrschende Probertemperatur von etwa 300 °C scheint auch für die gegenüber einer eigenständigen Abscheidung deutlich einfacher ablaufenden Reaktion des Tellurpräkursors mit dem Nickel eine untere Grenze darzustellen. Das Verhältnis zwischen Te und Ni beträgt hier 0,11:1. Wird die Heizertemperatur um 50 K auf 500 °C erhöht, erreicht das Verhältnis bereits einen Wert von 0,64:1, während die nachfolgende Temperaturerhöhung auf 575 °C das Verhältnis nur noch auf 0,8:1 steigen lässt. Anhand der berechneten Probertemperaturen kann der Schluss gezogen werden, dass für eine zügig ablaufende Reaktion des DMTe mit der Nickeloberfläche eine Temperatur von etwa 350 °C erreicht werden muss. Die minimale Temperatur liegt hingegen bei ca. 300 °C und somit unterhalb der in [169] berichteten minimalen Temperatur für die Pyrolyse von DMTe in einer Wasserstoffatmosphäre (≈ 390 °C, vgl. Tabelle 3-1).

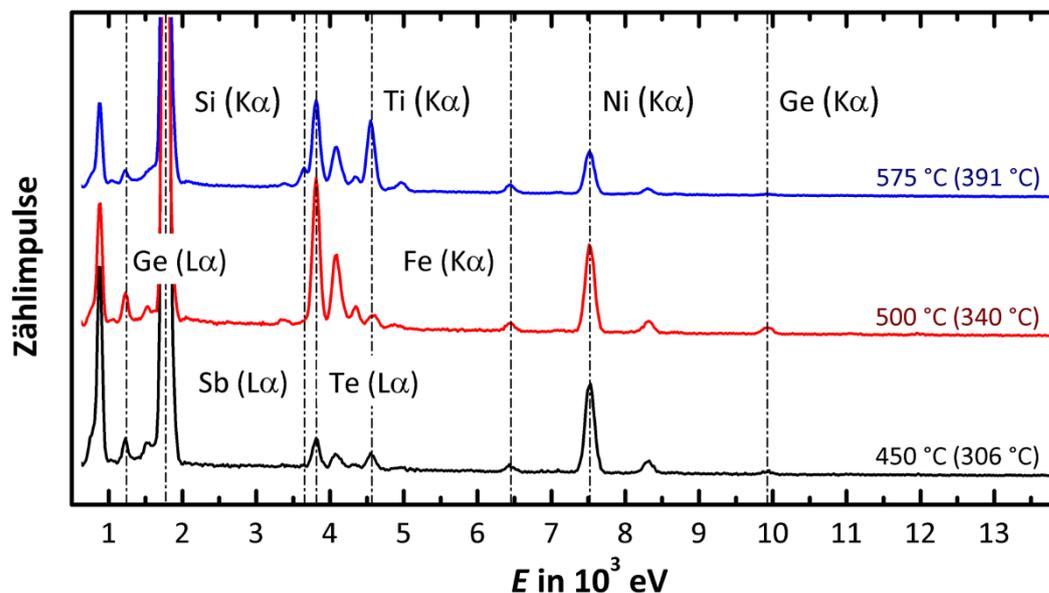


Abb. 5.1: EDX-Spektren von bei verschiedenen Temperaturen prozessierten Ni-Proben (\mathcal{G}_p in Klammern, Bremsstrahlung subtrahiert). Die Präkursoren waren TEGe, TMSb und DMTe. $p_k = 20,0$ hPa, $t_{\text{on-Ge}} = 20$ ms, $t_{\text{on-Sb}} = t_{\text{on-Te}} = 40$ ms, $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}} = 0,5$, $F_{\text{ges}} = 44$ ml_n·min⁻¹.

Anders liegt der Fall bei der Komponente Antimon. Auch bei $\mathcal{G}_{\text{SH}} = 500$ °C ist kein Peak an der Sb- L_α -Linie erkennbar. Dieser erscheint erst bei der höchsten Temperatur in Abb. 5.1. Das Verhältnis der Stoffmenge zu der von Nickel ist mit 0,2:1 aber immer noch gering. Die minimale Temperatur für die Zersetzung von TMSb an der Nickeloberfläche liegt damit unterhalb von 390 °C, aber dennoch nahe bei diesem Wert. Wie unter 3.2.2 beschrieben, wurde in [162] für TMSb eine minimale Temperatur für die Pyrolyse in einer Wasserstoffatmosphäre von etwa 350 °C ermittelt (vgl. auch

Tabelle 3-1). Um die notwendige Temperatur für die Zersetzung des Präkursors an den verwendeten Nickelproben genauer zu bestimmen, wurde eine umfangreiche Versuchsreihe mit den Präkursoren TMSb und DMTe durchgeführt, die geringere Änderungen der Proben temperatur aufweisen.

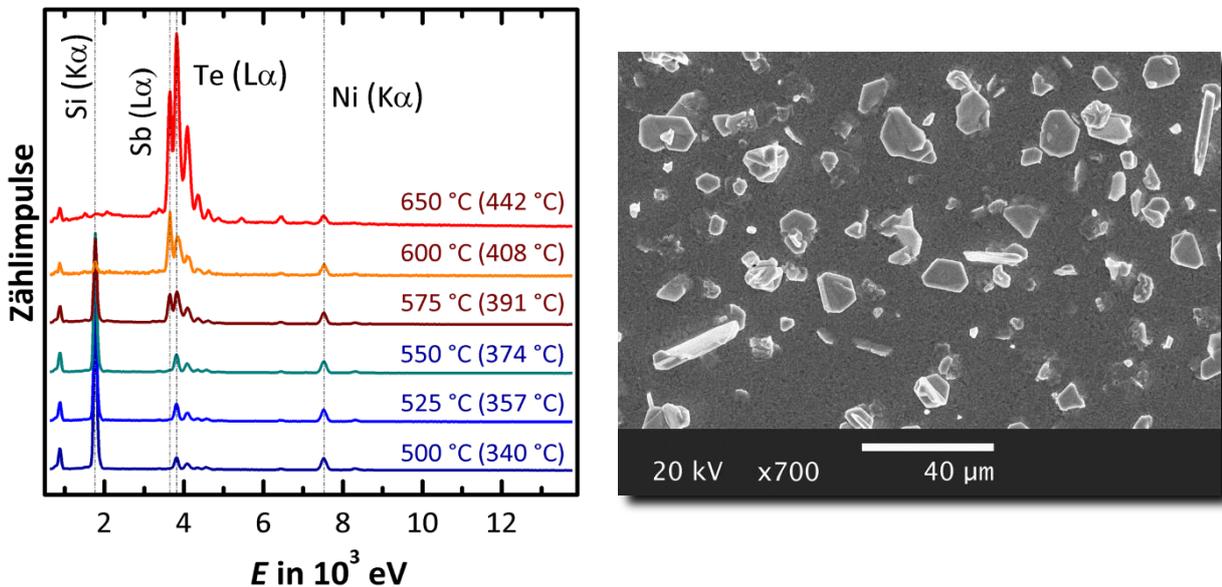


Abb. 5.2: Links: EDX-Spektren von mit TMSb und DMTe bei verschiedenen Temperaturen bearbeiteten Ni-Proben (\mathcal{G}_p in Klammern, Bremsstrahlung subtrahiert, Spektren auf Ni normiert). $p_k = 20,0$ hPa, $t_{\text{on-Sb}} = t_{\text{on-Te}} = 40$ ms, $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}} = 0,5$. Rechts: REM-Aufnahme der Oberfläche der bei 650 °C prozessierten Probe. Das dazugehörige EDX-Spektrum stammt von einem der Kristallite.

In Abb. 5.2 sind links die EDX-Spektren der sechs Ni-Proben der Versuchsreihe dargestellt. Deutlich ist durch den erweiterten Temperaturbereich die Zunahme der Höhen der Peaks von Antimon und Tellur zu erkennen. In diesem Maßstab erscheinen die Peaks der Linien der Temperaturen aus Abb. 5.1 wesentlich kleiner. Trotz der feineren Temporauflösung kann unterhalb von $\mathcal{G}_{\text{SH}} = 575$ °C kein Antimon identifiziert werden, sodass die in Abb. 5.1 erkennbare minimale Proben temperatur weiterhin zutrifft. Für TMSb stimmt diese also auch an Nickeloberflächen mit der in [162] angegebenen minimalen Temperatur überein.

Das rechte Teilbild von Abb. 5.2 zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche der Probe aus dem Versuch mit $\mathcal{G}_{\text{SH}} = 650$ °C. Hier haben sich sehr große, einzelne Kristallite gebildet, jedoch keine zusammenhängende Schicht. Das EDX-Spektrum im linken Teilbild stammt von einem dieser Kristallite. Die großen lateralen Dimensionen lassen auch eine vergleichsweise große Dicke vermuten, was auch durch das EDX-Spektrum bestätigt wird. Denn im Gegensatz zu allen anderen Spektren ist bei der K_α -Linie von Silicium kein Peak mehr zu erkennen, da die Eindringtiefe des Elektronenstrahls zu

gering war. An der Position der Ni- K_{α} -Linie ist hingegen ein Signal erkennbar, sodass zumindest der untersuchte Kristallit vom Elektronenstrahl durchdrungen worden sein könnte.²¹⁴ In dem Fall wäre die vertikale Ausdehnung der Kristallite viel geringer als die laterale, sodass sie die Form von Schollen oder Plättchen hätten. Das Verhältnis der Stoffmengenanteile von Antimon und Tellur in dem Spektrum beträgt 0,71:1. Es beträgt also ungefähr zwei zu drei und aufgrund der stumpfen Eckwinkel der Kristallite, die auf ein hexagonales Kristallgitter schließen lassen, muss vermutet werden, dass die Kristallite aus Antimontellurid (Sb_2Te_3) bestehen. Die Kristallite ähneln zudem sehr denen, die in [182] durch CVD erzeugt wurden. Auch der Bereich zwischen den Kristalliten wurde per EDX untersucht. Er ist antimonreich und enthält nahezu kein Tellur. Eine XRD-Untersuchung der Probe lieferte daher ein Beugungsbild mit dem Muster von $NiSb_2$. Die Reflexe von Sb_2Te_3 waren, wenn vorhanden, zu schwach, um identifiziert zu werden.

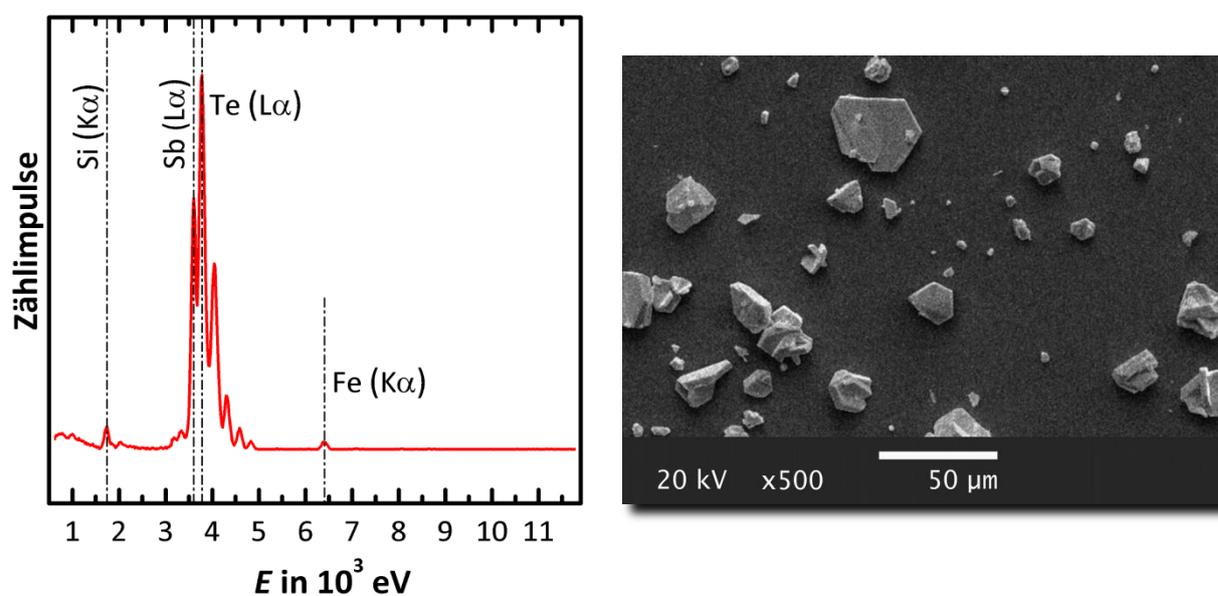


Abb. 5.3: Links: EDX-Spektrum eines Kristalliten auf der Oberfläche einer Si-Probe (Bremsstrahlung subtrahiert). $\vartheta_{SH} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, übrige Parameter wie Abb. 5.2, $\vartheta_p = 442\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rechts: REM-Aufnahme der Oberfläche.

Bei der hohen Heizertemperatur von $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Kombination mit dem relativ hohen Kammerdruck von 20 hPa und der geringen Gesamtflussrate von $44\text{ ml}_n\cdot\text{min}^{-1}$ konnte auch die Bildung von Antimontellurid auf anderen Oberflächen, wie Iridium oder Sili-

²¹⁴ Für die EDX-Untersuchungen von einzelnen, kleinen Regionen wie Körnern oder Rissen in Schichten, wurde die Auslenkung des Elektronenstrahls minimiert, indem die maximale Vergrößerung des REM für den zu untersuchenden Punkt eingestellt wurde. Auf diese Weise konnte weitgehend ausgeschlossen werden, dass umliegende Bereiche das Messergebnis beeinflussen.

ciumdioxid, beobachtet werden. Eine REM-Aufnahme der Oberfläche einer auf diese Weise behandelten Si-Probe ist in Abb. 5.3 (rechts) zu sehen.

Die REM-Aufnahme ist der in Abb. 5.2 sehr ähnlich. Allerdings ist die Verteilungsdichte der Kristallite in Abb. 5.3 noch geringer und einzelne Kristallite sind deutlich größer. Weiterhin sind hier schräg stehende Kristallite zu sehen, an denen die plattenartige Form auffällt. Auch das EDX-Spektrum in der Abbildung ist dem in Abb. 5.2 sehr ähnlich. Das Verhältnis der Stoffmengenanteile von Antimon und Tellur beträgt hier 0,72:1, sodass auch hier von dem Vorhandensein von Antimontellurid ausgegangen werden kann. Da an der Oberfläche der Si-Proben das native SiO_2 ist, das bei den zuvor erfolgten Versuchen keine Reaktion mit einem der Präkursoren zeigte, fand bei dem Versuch in Abb. 5.3 tatsächlich eine Abscheidung aus der Gasphase statt. Jedoch erscheint die Form der abgeschiedenen Verbindung wenig geeignet für die Nutzung als funktionelle Schicht in integrierten Schaltungen. Anhand der lateralen Größe der einzelnen Kristallite, ihrer Form und auch ihrer Dicke, die einige Mikrometer beträgt, kann geschlossen werden, dass hier die Wachstumsrate weit über der Keimbildungsrates lag. Zudem legt die lose Anordnung der Kristallite, sowie ihre sehr geringe Haftung an den Oberflächen die Vermutung nahe, dass die Keimbildung teilweise schon in der Gasphase auftrat und das weitere Wachstum an der Oberfläche der Probe stattfand. Eine EDX-Messung des Bereiches zwischen den Kristalliten zeigte lediglich das Spektrum der unveränderten Probenoberfläche. Ein Prozess, der eine solche Art der Abscheidung bewirkt, ist wenig geeignet für die konforme Beschichtung dreidimensionaler Oberflächen.

Es kann daher zusammenfassend für das Präkursorsystem TEGe-TMSb-DMTe festgestellt werden, dass der Ansatz einer Abscheidung und einer Schichtbildung erkennbar war. Jedoch waren dazu Parameter an der Grenze der Belastbarkeit der verwendeten Anlage notwendig. Ausgehend von den vorliegenden Daten erschienen Prozesse mit einer Heizertemperatur von 700 °C oder höher und bei gleichem Druck erforderlich zu sein, sodass Probentemperaturen von annähernd 500 °C erreicht werden könnten. Jedoch lägen diese Parameter dann weit entfernt von dem Ziel eines CVD-Prozesses, GST mit einer Probentemperatur im Bereich von 300 °C abzuscheiden. Weiterhin bestünde dann aber die Gefahr der Keimbildung in der Gasphase. Dieser müsste mit der Reduzierung des Kammerdruckes und zwangsläufig einer weiteren Erhöhung der Heizertemperatur begegnet werden. In Konsequenz kann die Eignung des Präkursorsystems TEGe-TMSb-DMTe nur für höhere Temperaturen und eine entsprechend robuste CVD-Anlage festgestellt werden.

Andere, günstigere Prozessparameter erfordern Präkursoren mit niedrigeren Zersetzungstemperaturen. Eine Kombination solcher Präkursoren besteht nach den Werten in Tabelle 3-1 aus den Verbindungen TiPGe, TiPSb und DtBTe.

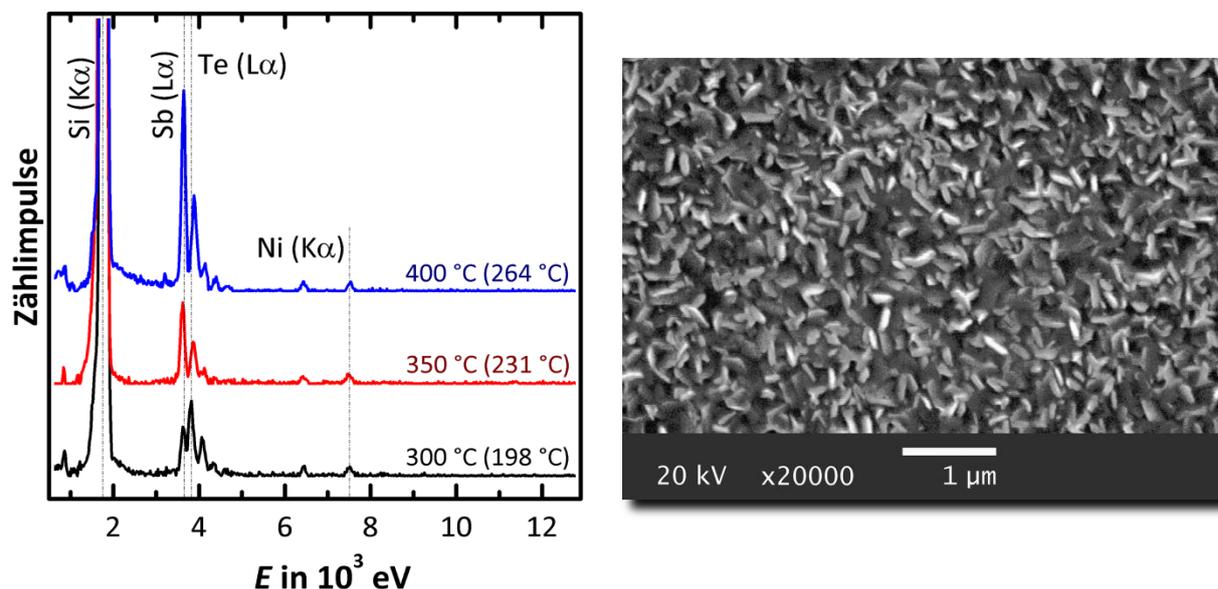


Abb. 5.4: Links: EDX-Spektren von mit TiPGe, TiPSb und DtBTe bei verschiedenen Temperaturen bearbeiteten (Ni)-Proben (\mathcal{G}_p in Klammern, Bremsstrahlung subtrahiert, Spektren auf Ni normiert). $p_k = 12,0$ hPa, $F_{H_2}/F_{ges} = 0,5$. Rechts: REM-Aufnahme der Oberfläche der bei 300 °C prozessierten Probe.

Tabelle 5-2 Dosierparameter der drei Präkursoren für die Versuche in Abb. 5.4.

Präkursor	TiPGe	TiPSb	DtBTe
t_{on} in ms	20	6	20
t_{per} in s	5	10	5

Abb. 5.4 zeigt die EDX-Spektren von (Ni)-Proben die mit diesen Präkursoren beschichtet wurden. Ergänzend sind in Tabelle 5-2 die verwendeten Dosierparameter eingetragen. Die Proben mit der sehr dünnen Nickelschicht wurden gewählt, um die große Reaktivität von Tellur an diesem Element zu nutzen und anschließend an der dünnen Nickeltelluridschicht eine einfachere Abscheidung der übrigen Elemente zu ermöglichen. In Abb. 5.4 sind schon bei der geringsten Heizertemperatur die beiden Elemente Antimon und Tellur deutlich im Spektrum zu erkennen. Die entsprechenden Peaks sind weiterhin wesentlich höher als der Peak an der K_{α} -Linie von Nickel. Die Ermittlung der Stoffmengenanteile ergab ein Verhältnis der gemeinsam abgeschiedenen Elemente Antimon und Tellur gegenüber Nickel von 3,33:1. Das Verhältnis zwischen den Anteilen von Antimon und Tellur beträgt 0,68:1. Die REM-Aufnahme in Abb. 5.4 zeigt zwar ein ähnliches Aussehen der Oberfläche wie das der Nickeltellurid-

schicht in Abb. 4.7, jedoch ist hier aufgrund des großen Anteils der abgeschiedenen Elemente gegenüber der Substratschicht die Ausbildung einer abgeschiedenen Schicht zu vermuten. Auch sind die Kristallite kleiner als die in Abb. 4.7. Die Präkursoren TiPSb und DtBTe ermöglichen somit bei günstigeren Prozessparametern bessere Ergebnisse bei der Schichtabscheidung als TMSb und DMTe.

Zwischen TiPSb und DtBTe kann in Abb. 5.4 auch ein Unterschied festgestellt werden. So ist bereits ab $\vartheta_{SH} = 350 \text{ °C}$ nur noch die Peak-Gruppe von Antimon zu sehen; die Peaks von Tellur sind viel kleiner und werden durch die Antimon-Peaks überlagert. Dies ist insofern besonders bemerkenswert, da die Dosierate von TiPSb in diesen Versuchen weniger als ein Sechstel der Rate von DtBTe betrug (vgl. Tabelle 5-2). So kann vor allem bei TiPSb eine Eignung als Präkursor für vergleichsweise geringe Temperaturen erkannt werden.

Im Gegensatz dazu ist für die Abscheidung von Germanium mit TiPGe keine Verbesserung zu erkennen. Weder an der Position der K_{α} -Linie bei ca. $9,9 \times 10^3 \text{ eV}$ noch bei der L_{α} -Linie bei ca. $1,2 \times 10^3 \text{ eV}$ sind Peaks bei einem der drei Spektren in Abb. 5.4 erkennbar. Offenbar reicht die bei $\vartheta_{SH} = 400 \text{ °C}$ und dem verwendeten Kammerdruck von 12 hPa vorherrschende Proben temperatur von ca. 264 °C bei Weitem nicht für die Zersetzung der eingesetzten Präkursorverbindung aus.

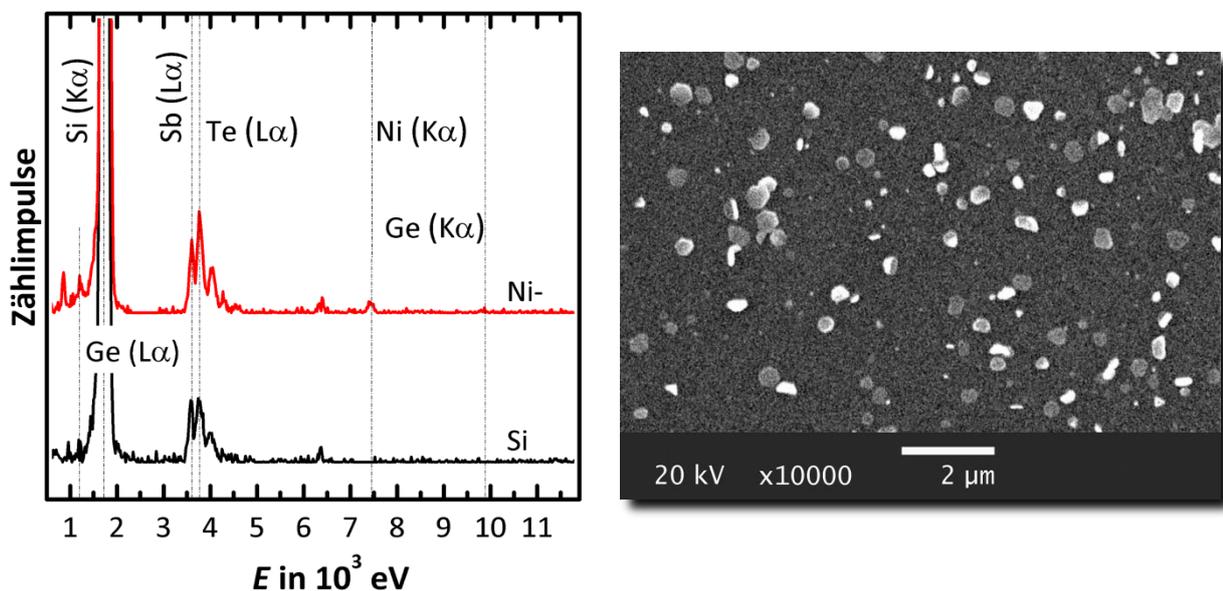


Abb. 5.5: Links: EDX-Spektren von (Ni)- und Si-Proben nach einem Prozess mit TipGe, TiPSb und DtBTe (Bremsstrahlung subtrahiert). $\vartheta_{SH} = 500 \text{ °C}$, $p_k = 12,0 \text{ hPa}$, $\vartheta_p = 330 \text{ °C}$, $F_{H_2}/F_{ges} = 0,5$. Rechts: REM-Aufnahme der Oberfläche der Si-Probe.

Das Ergebnis eines solchen Prozesses im Hinblick auf EDX-Spektren und Oberfläche ist in Abb. 5.5 dargestellt. Die Heizertemperatur wurde hier auf 500 °C erhöht, was die Proben temperatur auf ca. 330 °C ansteigen ließ. Der in Abb. 5.4 deutlich werdenden

vergleichsweise hohen Reaktivität des TiPSb wurde mit der Reduktion der Pulszahl auf ein Viertel gegenüber den anderen beiden Präkursoren begegnet. Entsprechend betrug die Periodendauer für TiPSb bei diesem Versuch 20 s. Die Dosierzeit wurde auf 10 ms eingestellt, was für die weiteren Versuche als minimale Öffnungszeit festgesetzt wurde. Die Dosierparameter der beiden anderen Präkursoren entsprachen denen in Tabelle 5-2. Links in Abb. 5.5 sind die EDX-Spektren der beiden Proben „Si“ und „Ni“ dargestellt. Bei beiden Proben sind an den Positionen der L_{α} -Linien von Antimon und Tellur deutlich ausgeprägte Peaks erkennbar. Bei der (Ni-)Probe beträgt das Verhältnis zwischen den Anteilen von Antimon und Tellur 0,78:1, liegt also über dem idealen Verhältnis von 0,67:1 der Verbindung Sb_2Te_3 .

Entsprechend enthält das Material trotz der Verminderung der Dosierung immer noch zu viel Antimon. Das Verhältnis der beiden abgeschiedenen Elemente gegenüber der dünnen Nickelsubstratschicht beträgt hier 11:1, was weit über den Werten liegt, die entstünden, wenn lediglich eine Reaktion der Präkursoren mit dem Substrat erfolgt wäre. Im Fall der Si-Probe ist der Anteil von Antimon noch größer, was schon durch die Höhe des Peaks der L_{α} -Linie erkennbar wird, der ungefähr so hoch wie der von Tellur ist. Die Berechnung der Anteile von Antimon und Tellur ergibt ein Verhältnis von nahezu eins: 1,04:1. Die experimentellen Abweichungen könnten in der höheren Reaktivität des Tellurpräkursors an der Nickeloberfläche begründet liegen.

Bei beiden Proben ist links in Abb. 5.5 an der Energie der K_{α} -Linie von Germanium kein Peak erkennbar. Anders verhält es sich an der L_{α} -Linie bei $1,19 \times 10^3$ eV. Hier sind die Peaks, wenngleich relativ schwach, dennoch klar erkennbar ausgeprägt. Folglich ist hier auch die beginnende Zersetzung des Präkursors TiPGe zu verzeichnen. Die Proben temperatur lag dabei mit $\vartheta_p = 330$ °C allerdings noch weit unter dem aus Berichten in der Literatur abgeleiteten Wert von ca. 400 °C. Entsprechend wäre eine höhere Proben temperatur vonnöten, um den Germaniumanteil zu steigern. Damit ist aber eine Entfernung von den gewünschten Rahmenbedingungen des zu entwickelnden Prozesses verbunden. Alternativ könnte eine gesteigerte Abscheidung von Germanium auch durch die Erhöhung der Präkursordosierung erreicht werden. Die Realisierung dieser ist aber nur eingeschränkt möglich, da der geringe Dampfdruck von TiPGe eine wesentliche Verlängerung der Öffnungszeit verbietet. Weiterhin kann auch die Dosierpulsrate nicht beliebig verkürzt werden, da eine gewisse Wartezeit zwischen den Dosierpulsen für die Regeneration des Dampfdruckes unabdingbar ist.

Die REM-Aufnahme der beschichteten Oberfläche der Si-Probe rechts in Abb. 5.5 weist Ähnlichkeiten zu der Aufnahme in Abb. 5.3 auf. So können auch hier einzelne, flache Kristallite mit hexagonaler Form beobachtet werden. Ein bedeutender Unter-

schied besteht hingegen in der Größe. Während die Kristallite in Abb. 5.3 noch Größen von einigen zehn Mikrometern aufwiesen, liegt die Größe der Kristallite in Abb. 5.5 durchweg unter einem Mikrometer. Wie oben erwähnt, ist dieser Umstand direkt auf die reduzierte Proben­temperatur und den verminderten Kammerdruck zurückzuführen. Bereits bei der Betrachtung der REM-Aufnahme in Abb. 5.5 scheint die Ausbildung einer kontinuierlichen Schicht durch längere Prozesszeiten denkbar. Die Keimbildungsrate ist hier höher als in Abb. 5.3, während die Wachstumsrate geringer ausfällt.

Dennoch verbietet die Größe der Kristallite und deren lückenhafte Verteilung noch immer die konforme Beschichtung sehr kleiner Strukturen, etwa die Füllung von Vertiefungen mit Abmessungen von einigen zehn bis hundert Nanometern. Die erforderlichen Maßnahmen zur Erreichung dieses Ziels, die weitere Reduzierung von Proben­temperatur und Kammerdruck, stehen im Gegensatz zu den Maßnahmen zur Erhöhung des Germaniumanteils unter Benutzung des Präkursors TiPGe . Infolgedessen muss eine andere Präkursorverbindung für Germanium verwendet werden. Nach Tabelle 3-1 verbleiben TEtBGe und TAGe in der Bandbreite der in der Anlage nutzbaren alkyl­basierten Verbindungen. TEtBGe wurde vor allem für Versuche zur Abscheidung von Germaniumselenid eingesetzt und lieferte Ergebnisse unterhalb der Erwartungen, die im folgenden Kapitel kurz dargelegt werden. Demzufolge muss die Wahl für den Germaniumpräkursor auf TAGe fallen. Dessen Zersetzungstemperatur liegt nach dem Bericht in [144] bei gemeinsamer Abscheidung mit Antimon bei etwa $360\text{ }^\circ\text{C}$ und ist damit höher als die Zersetzungstemperaturen von TiPSb und DtBTe .

Weiterhin wurde bezüglich des DtBTe bereits darauf verwiesen, dass diese Verbindung nicht stabil ist, sodass sie trotz der vielversprechenden Versuchsergebnisse nicht in einem wirtschaftlichen und reproduzierbaren Prozess eingesetzt werden kann. Stattdessen ist die Verbindung mit den nächstkleineren Liganden, DiPTe , einzusetzen. Diese wurde in Kombination mit dem TAGe und TiPSb in [182] für die Verwendung bei konventioneller CVD von GST getestet. Dort konnte tatsächlich die Abscheidung von GST gezeigt werden. Aufgrund der hohen Zersetzungstemperaturen der Präkursor­en waren jedoch eine Abscheidetemperatur von mindestens $350\text{ }^\circ\text{C}$ und ein Kammer­druck von über 53 hPa notwendig, um einen genügend hohen Germaniumanteil zu erreichen. Infolge dessen war auch hier die Keimbildungsrate bei der Abscheidung zu gering in Bezug auf die Wachstumsrate der Kristalle. Daher ist hier die mittlere Größe der Kristalle von ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ nur bedingt für die Füllung von Vertiefungen geeignet.

Daraus ist zu schließen, dass der Weg zur Verkleinerung der Kristallite und der Erhöhung der Dichte der abgeschiedenen Schicht mit der in dieser Arbeit verwendeten

Anlage über die Verminderung von Substrattemperatur und Kammerdruck führen musste. Da die verfügbaren Präkursoren diese Optionen nicht zuließen, konnte dieser Weg nur mit Hilfe einer zusätzlichen Aktivierung der Gasphase beschriftet werden.

5.2 Katalytische CVD

Die Aktivierung der Gasphase wurde in dieser Arbeit, wie unter 3.1.2 beschrieben, vorwiegend katalytisch durch einen Heizdraht bewirkt. Das Material des Heizdrahtes war eine NiCr 60/15-Legierung mit einem Anteil von 60 % Nickel. Das Material hat sich für Heizelemente bewährt, weil es einerseits gut formbar ist, andererseits aber auch im erhitzten Zustand starr genug ist, um seine Form zu halten und weithin verfügbar ist. Der große Nickelanteil macht es darüber hinaus jedoch besonders interessant für die katalytische Gasphasenaktivierung der hier verwendeten Präkursoren. Denn, wie im letzten Abschnitt gezeigt, trat die Abscheidung der drei Elemente Germanium, Antimon und vor allem Tellur bevorzugt an Nickeloberflächen auf. Wie in Abschnitt 2.3 dargestellt, sollte bei stark erhöhter Oberflächentemperatur die Desorption sämtlicher Reaktionsprodukte erfolgen, sodass eine sehr effektive Zersetzung der Präkursoren erreicht wird.

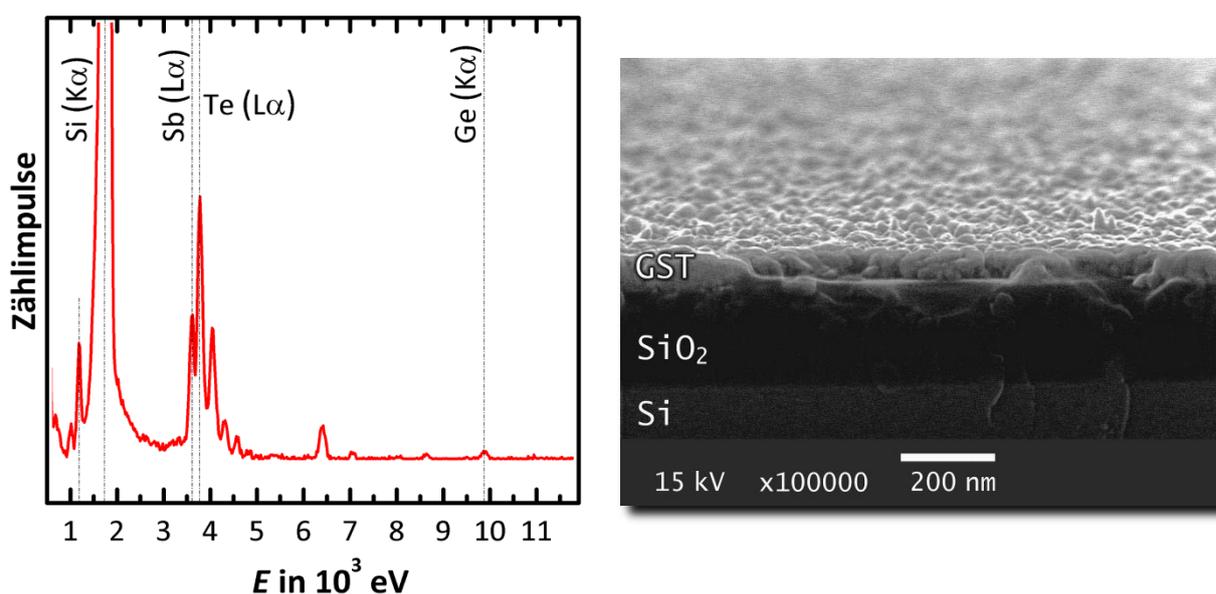


Abb. 5.6: Links: EDX-Spektrum einer mit TAGe, TiPSb und DiPte und Heizdrahtaktivierung beschichteten SiO_2 -Probe (Bremsstrahlung subtrahiert). $\vartheta_{SH} = 350$ °C, $p_k = 0,5$ hPa, $\vartheta_p = 157$ °C, $\vartheta_{Kat} \approx 850$ °C, $F_{H_2}/F_{ges} = 0,25$, $F_{ges} = 200$ ml $_n$ ·min $^{-1}$. Rechts: REM-Querschnittsaufnahme einer mit identischen Parametern beschichteten Probe.

In Abb. 5.6 ist links das EDX-Spektrum einer SiO_2 -Probe dargestellt, die mit den Präkursoren TAGe, TiPSb und DiPte bei katalytisch aktivierter Gasphase beschichtet wurde. Die Temperatur des Heizdrahtes betrug hier $\vartheta_{Kat} \approx 850$ °C und die der Probe

aufgrund des geringen Druckes nur $p_p = 157$ °C. Dennoch sind alle relevanten Peaks, auch der der Ge- K_{α} -Linie, sehr deutlich ausgebildet. In Tabelle 5-3 sind die verwendeten Dosierparameter aufgeführt. Ein Vergleich mit Tabelle 5-2 zeigt, dass keine relative Erhöhung der Dosierung von TAGe vorgenommen wurde. Gleichwohl war aber ein wesentlich höherer Anteil von Germanium in der Schicht vorhanden. Die Verhältnisse der Stoffmengenanteile von Germanium und Tellur bzw. Antimon und Tellur betragen hier 0,39:1 und 0,58:1. Der Anteil von Antimon ist demzufolge zu hoch für das Material GST 225, bei dem die Verhältnisse jeweils 0,4:1 betragen müssten.

Tabelle 5-3 Dosierparameter des Versuches in Abb. 5.6.

Präkursor	TAGe	TiPSb	DiPTe
t_{on} in ms	30	12	30
t_{per} in s	3	6	3
Pulszahl	100	50	100

Mit dem höheren Antimonanteil liegt das Material nahe an der Zusammensetzung von GeSb_2Te_4 (GST 124, vgl. Tabelle 2-1), das eine geringere Kristallisationstemperatur als GST 225 aufweist. Entsprechend kann in der REM-Querschnittsaufnahme in Abb. 5.6 (rechts) eine polykristalline Schicht beobachtet werden. Die Bedeckung der SiO_2 -Oberfläche durch die Schicht ist ungleich höher als in Abb. 5.5 (rechts). Es sind keine Lücken erkennbar und die Korngröße ist vergleichbar mit der Schichtdicke von etwa 65 nm. Die Oberfläche der Schicht besitzt eine nachweisbare Rauheit, allerdings liegt diese weit unter derer der mit konventioneller CVD erzeugten Schichten (z. B. in Abb. 5.4 rechts).

An einer mit identischen Parametern beschichteten Si-Probe wurden zusätzliche Untersuchungen vorgenommen, um die Kristallstruktur zu identifizieren und die Zusammensetzung der Schicht senkrecht zur Oberfläche zu bestimmen. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie und der XPS-Messungen sind in Abb. 5.7 zusammenfassend dargestellt. Das Röntgendiffraktogramm zeigt nur wenige stark ausgebildete Reflexe. Diese erscheinen an Positionen, die für GST 124 in der kubisch-kristallinen Phase typisch sind, wie auch in [183] auf den Seiten 178 bis 180 dargestellt. Zwar weichen die relativen Intensitäten von den dort angegebenen Werten ab, jedoch muss beachtet werden, dass die hier abgeschiedene, polykristalline Schicht weder mit der in [183] durch PVD hergestellten und ausgeheizten Schicht noch mit einer ideal pulverartigen Probe vergleichbar ist. Es ist vielmehr von einer bevorzugten Richtung des Kristallwachstums auszugehen, durch welches eine charakteristische Verteilung der Reflexintensitäten entsteht.

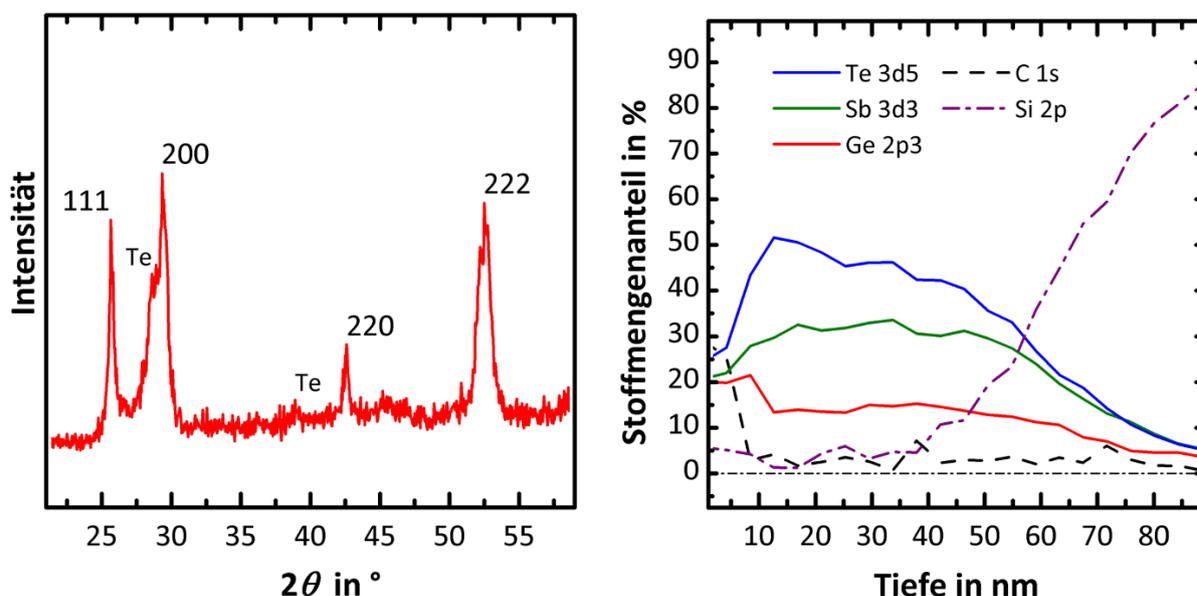


Abb. 5.7: Links: Röntgendiffraktogramm einer Si-Probe, die mit den Präkursoren und Parametern aus Abb. 5.6 bearbeitet wurde. Rechts: Tiefenprofil der Verteilung der Stoffmengenanteile für dieselbe Probe, erzeugt durch XPS-Messungen.

Rechts in Abb. 5.7 ist ein aus XPS-Messungen erzeugtes Tiefenprofil der gleichen Probe zu sehen. Ausgehend von der Oberfläche gibt die Abszisse die Position innerhalb der Schicht an. Diese Längenangaben wurden aus der Dauer des Schichtabtrags in Bezug auf die aus REM-Querschnittsaufnahmen bestimmte Dicke der Schicht berechnet. Die Ordinate gibt die relativen Stoffmengenanteile der ermittelten Elemente an. Neben den abgeschiedenen Elementen Ge, Sb und Te wurden mit dem Messverfahren auch Kohlenstoff und Silicium detektiert. Ergänzend sind in der Legende zu den Elementen auch die Orbitale der Photoelektronen angegeben, deren Detektionssignale für die Auswertung genutzt wurden. Gerade die Möglichkeit zur Bestimmung des Anteils von Kohlenstoff ist hier interessant, da diese Möglichkeit der quantitativen Bestimmung bei den EDX-Messungen nicht gegeben ist. Vor allem an der Oberfläche der Schicht ist ein sehr hoher Kohlenstoffanteil von etwa 30 % vorhanden. Es handelt sich hierbei um eine Kontamination der Oberfläche durch Adsorbate aus der Umgebungsluft. Diese Kontamination tritt generell auf, wenn eine Probe für die XPS-Untersuchung aus der Schutzatmosphäre der Beschichtungsanlage entnommen werden muss. Die Dicke dieser Adsorbatschicht ist gering, weshalb der Kohlenstoffanteil nach ca. 5 nm rapide absinkt. Er beträgt im weiteren Tiefenverlauf im Mittel ca. 5 %.

Die Messergebnisse zeigen, dass am Heizdraht die Zersetzung der Präkursoren vor allem in Form der Abspaltung der Liganden erfolgt, diese dann aber weitgehend intakt bleiben. Würden die Liganden ebenfalls zersetzt, sollte sich ein wesentlich höherer Kohlenstoffanteil zeigen, weil dann eine Abscheidung in vergleichbarem Maße wie

bei den anderen Elementen erfolgen sollte.²¹⁵ Zudem wird auch bereits an der Oberfläche ein Siliciumanteil von ca. 5 % ausgewiesen, dessen Anteil bis zu einer Tiefe von 15 nm absinkt, und danach wieder ansteigt. Nach diesem Verlauf ist es unwahrscheinlich, dass die Bedeckung durch die abgeschiedene Schicht so unvollständig ist, dass hier bereits das Silicium des Substrates detektiert wird. Vielmehr müssen Abweichungen bei der rechnerischen Auswertung der einzelnen XPS-Spektren als Ursache dafür angenommen werden, nach denen sehr kleine Stoffmengenanteile zu hoch bewertet werden. Ähnliches ist für den Kohlenstoffanteil anzunehmen, dessen Beitrag zur Schichtzusammensetzung somit vermutlich noch unter 5 % liegt.

Der Verteilung der Stoffmengen der drei Elemente Ge, Sb und Te entspricht im Wesentlichen dem Ergebnis aus der EDX-Messung in Abb. 5.6. Hier liegt das Verhältnis zwischen den Anteilen von Antimon und Tellur im Mittel jedoch mit 0,65:1 noch etwas höher, während das der Anteile von Germanium und Tellur mit 0,32:1 etwas geringer ist. Die Verhältnisse sind über die Schichtdicke hinweg nicht konstant, sondern sie steigen mit zunehmender Tiefe an. Entsprechend ist der Anteil des abgeschiedenen Tellurs zu Beginn des Prozesses geringer als im späteren Verlauf. Es ist möglich, dass hier eine Begünstigung der Abscheidung von Tellur durch eine katalytische Wirkung von Antimon auftrat, wie sie auch in [144] für die Abscheidung von Germanium aus TAGe beobachtet wurde.

5.2.1 Schichtzusammensetzung und Wachstumsrate

In Abb. 5.8 (links) werden die EDX-Spektren von Proben gezeigt, die mit unterschiedlichen Heizertemperaturen beaufschlagt wurden. Die Heizertemperaturen umfassen den Bereich von 250 °C bis 550 °C; die Probentemperaturen liegen aufgrund des geringen Kammerdruckes von 1,2 hPa jedoch deutlich tiefer. Allerdings sind bei allen Spektren, auch dem der niedrigsten Probentemperatur, die relevanten Peaks von Ge, Sb und Te vorhanden. Wie bei den Temperaturreihen der mit konventioneller CVD ausgeführten Versuche steigen die Intensitäten der Peaks mit zunehmender Probentemperatur, was auf eine ebenso zunehmende Schichtdicke hinweist, zumal alle Spektren innerhalb der gleichen Messzeit aufgezeichnet wurden. Rechts zeigt die Abb. 5.8 eine REM-Aufnahme der Schichtoberfläche der bei 550 °C beschichteten Probe. Die Probe ist mit einer vollständigen, lückenlosen, polykristallinen Schicht bedeckt. Form und Größe einzelner Kristallite sind erkennbar. Es handelt sich wiederum um hexagonale, flächenartige Kristallite, die hier eine laterale Ausdehnung von weniger als

²¹⁵ Vgl. [184] Komura et al. 2007. Für die Zersetzung von Methan wurde eine Temperatur des Katalysators von $T_{\text{Kat}} = 1400$ °C genannt. Eine Abscheidung von Kohlenstoff erfolgte bei einer Substrattemperatur von 325 °C.

500 nm aufweisen. Die Probertemperatur lag in einem ähnlichen Bereich wie bei dem Versuch mit konventioneller CVD in Abb. 5.5 (rechts). Die weitaus größere Dichte der Kristallitdichte in Abb. 5.8 (rechts) bei ähnlicher Größe der Kristallite dokumentiert die wesentlich höhere Keimbildungsrate, die durch die katalytische Aktivierung erreicht wurde.

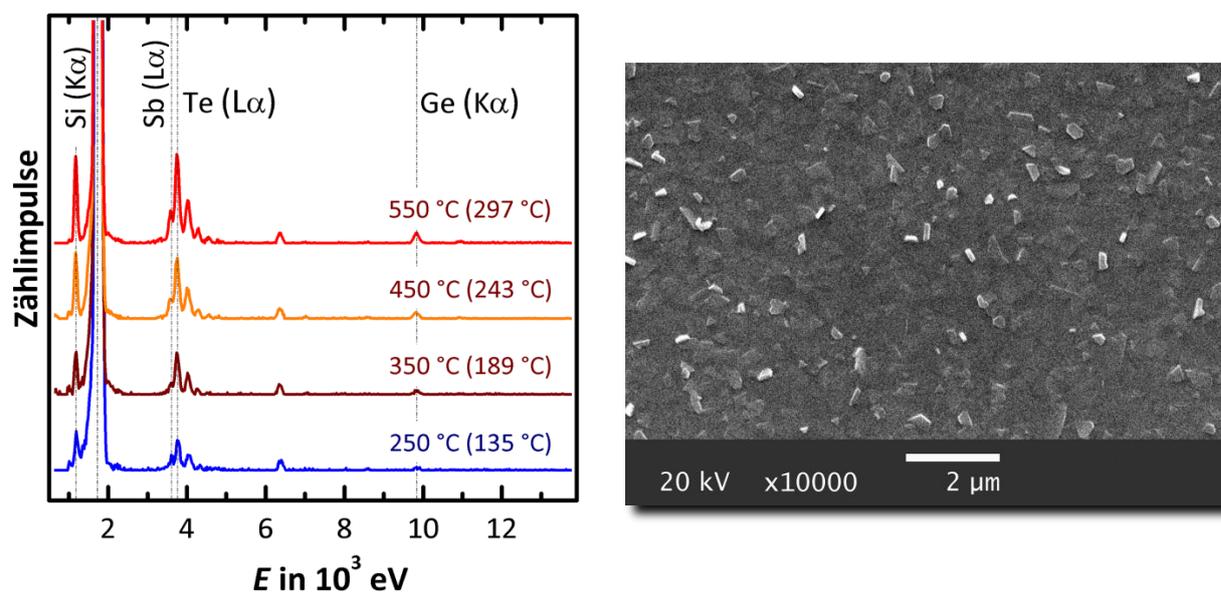


Abb. 5.8: Links: EDX-Spektren von mit TAGE, TiPSb und DiPTE und Heizdrahtaktivierung beschichteten Si-Proben bei verschiedenen Heizertemperaturen (\mathcal{G}_p in Klammern, Bremsstrahlung subtrahiert, auf Fe-Peak normiert). $p_k = 1,2$ hPa, $\mathcal{G}_{\text{kat}} \approx 850$ °C, $F_{\text{Hz2}}/F_{\text{ges}} = 0,25$. Rechts: REM-Aufnahme der Oberfläche der bei $\mathcal{G}_{\text{SH}} = 550$ °C prozessierten Probe.

Tabelle 5-4 Dosierparameter für die Versuche in Abb. 5.8.

Präkursor	TAGE	TiPSb	DiPTE
t_{on} in ms	30	10	30
t_{per} in s	3	9	3
Pulszahl	90	30	90

Für die Versuche in Abb. 5.8 wurden die Dosierparameter verändert, um den Antimonteil zu reduzieren und die Zusammensetzung von GST 225 zu erreichen. Die geänderten Dosierparameter sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst. Ein Vergleich mit der vorhergehenden Tabelle 5-3 zeigt, dass vor allem die Periodendauer für die Dosierung des TiPSb erhöht wurde, sodass gegenüber TAGE und DiPTE nur jeder dritte Puls ausgeführt wurde. Gleichzeitig wurde die Öffnungszeit auf 10 ms gesenkt, wodurch die Gesamtdosierdauer für TiPSb nur ein Neuntel der entsprechenden Zeiten für TAGE und DiPTE betrug. Anhand der gewünschten Anteile der Elemente in dem abzuschlei-

denden Material gewinnt man einen Eindruck der Reaktivität der drei Präkursoren. Diese ist bei TAGe auch mit der katalytischen Gasphasenaktivierung am geringsten.

Durch die Veränderung der Dosierparameter konnte eine wesentliche Annäherung an die Zusammensetzung von GST 225 erreicht werden, wie die Verläufe der Stoffmengenanteile in Abb. 5.9 zeigen. In den Diagrammen der Abbildung sind die Anteile in Abhängigkeit zur Heizertemperatur eingetragen – links für einen Druck von $p_K = 0,5$ hPa und rechts für $p_K = 1,2$ hPa. Entlang der oberen Achsen ist in den Diagrammen jeweils die entsprechende Proben­temperatur aufgetragen. Die Proben­temperatur ist sehr druckabhängig, insbesondere bei sehr niedrigen Kammerdrücken. Darum lag sie bei den Versuchen mit geringerem Kammerdruck (Abb. 5.9 links) im unteren Drittel jener Proben­temperaturen, die bei Versuchen mit höherem Druck auftraten (Abb. 5.9 rechts). Dies war der Fall, obwohl für beide Versuchsreihen ein ähnlicher Bereich von Heizertemperaturen genutzt wurde. Aus dieser Sicht können die Diagramme als ineinander übergehend betrachtet werden. Anhand der Verläufe in den Diagrammen können zwei Beobachtungen beschrieben werden. Einerseits ist der Anteil von Antimon relativ unabhängig von Temperatur und Druck. Es zeigt sich hier lediglich eine größere Abweichung im rechten Diagramm bei einer Heizertemperatur von $\vartheta_{SH} = 250$ °C. Andererseits treten Änderungen der Anteile von Ge und Te in Abhängigkeit der Temperatur auf. Diese sind aufgrund des konstanten Antimonanteils miteinander verknüpft. Mit steigendem Telluranteil sinkt der Germaniumanteil und umgekehrt.

Die durchgezogenen Linien in den Diagrammen repräsentieren lineare Anpassungen an die Messwerte. Auffällig ist hier die Zunahme des Telluranteils mit steigender Temperatur im linken Diagramm und im Gegenansatz dazu seine Abnahme im rechten. Der leichte Abfall der Linie im rechten Diagramm wird vor allem durch die beiden letzten Messwerte verursacht, während die übrigen Messwerte im Bereich Proben­temperatur von 140 °C bis 200 °C ungefähr auf einem Niveau liegen. Insofern unterscheiden sich die Verläufe des Telluranteils in diesem Temperaturbereich für die beiden Drücke nur unwesentlich. Allerdings liegt innerhalb des Bereiches vergleichbarer Proben­temperaturen der Mittelwert der Telluranteile der Versuche bei 1,2 hPa etwa 5 % bis 10 % über dem Mittelwert der Versuche bei 0,5 hPa. Das Absinken des Telluranteils bei höherem Druck und höheren Temperaturen kann durch den Einfluss des verwendeten Prozessgases Wasserstoff erklärt werden. Dieser Einfluss wird im nächsten Teilabschnitt 5.2.2 näher untersucht.

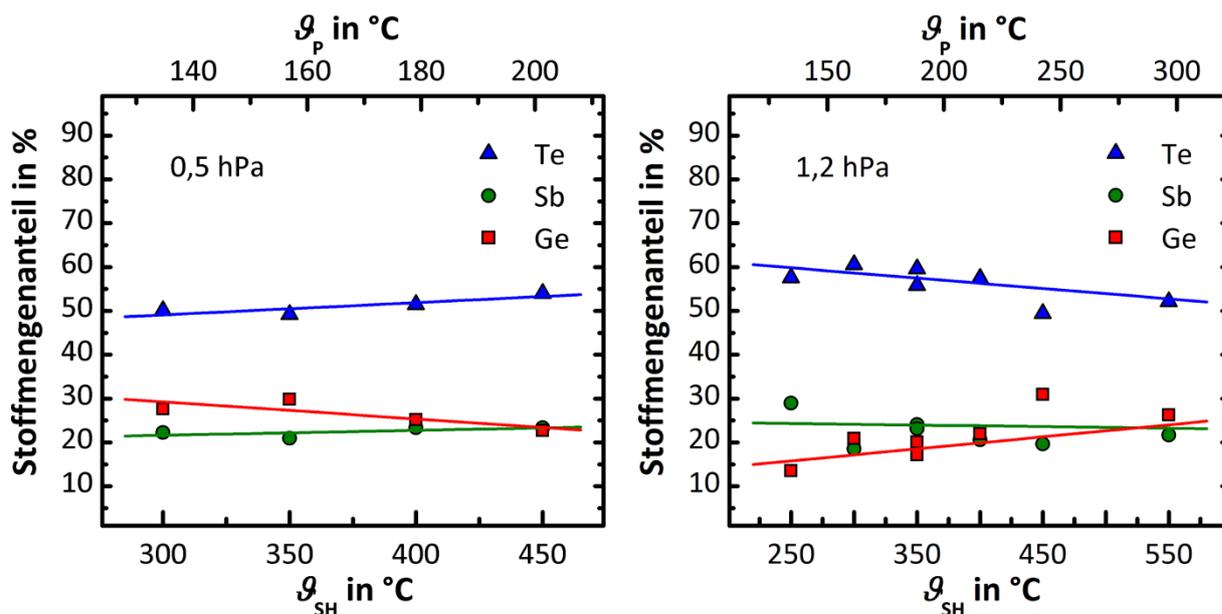


Abb. 5.9: Verläufe der Stoffmengenanteile von Ge, Sb und Te in Abhängigkeit der Heizertemperatur (Probentemperatur in oberer Achse). Links für $p_K = 0,5$ hPa, rechts für $p_K = 1,2$ hPa. Die übrigen Parameter entsprechen denen aus Abb. 5.8 und Tabelle 5-4.

Insgesamt ist der Einfluss der Temperatur auf die Stoffmengenanteile jedoch gering, was auf eine ähnliche Entwicklung der Abscheidung der einzelnen Elemente in Abhängigkeit der Temperatur hinweist. Deutlich größer ist der Einfluss der Dosierparameter, mit denen eine sehr präzise Kontrolle der Materialzusammensetzung erreicht wird. Auf diese Weise konnten die gewünschten Verhältnisse zwischen Germanium und Tellur sowie Antimon und Tellur für jede der gezeigten Temperaturen eingestellt werden.

Wie zuvor bei dem in Abb. 5.5 dargestellten Versuch ist auch bei den beiden Versuchsreihen in Abb. 5.8 und Abb. 5.9 nicht nur die Zusammensetzung interessant, sondern auch die Identifikation der Gitterstruktur. Ein Röntgenbeugungsbild der Probe mit einer prozessierten Heizertemperatur von $\vartheta_{SH} = 450$ °C des linken Teilbilds von Abb. 5.9 zeigt die Abb. 5.10. In der Schicht auf dieser Probe hatten Germanium und Antimon jeweils einen Anteil von 23 % und Tellur die übrigen 54 %. Die Zusammensetzung lag somit sehr nahe bei der idealen Komposition von GST 225 (Ge, Sb: 22,22 %, Te: 55,56 %).

Das zugehörige Beugungsbild in Abb. 5.10 zeigt deutliche Unterschiede zu dem in Abb. 5.7. So sind in Abb. 5.10 zusätzliche Reflexe enthalten, etwa bei $47,7^\circ$. Insgesamt entspricht das Bild dem Muster von hexagonalem GST 225 (vgl. berechnetes Bild in Abb. 2.16). Erneut stimmt jedoch die Intensitätsverteilung der Reflexe nicht mit der theoretisch ermittelten überein. Auch hier ist somit von einer Vorzugsrichtung der Kristallite in der polykristallinen Schicht auszugehen.

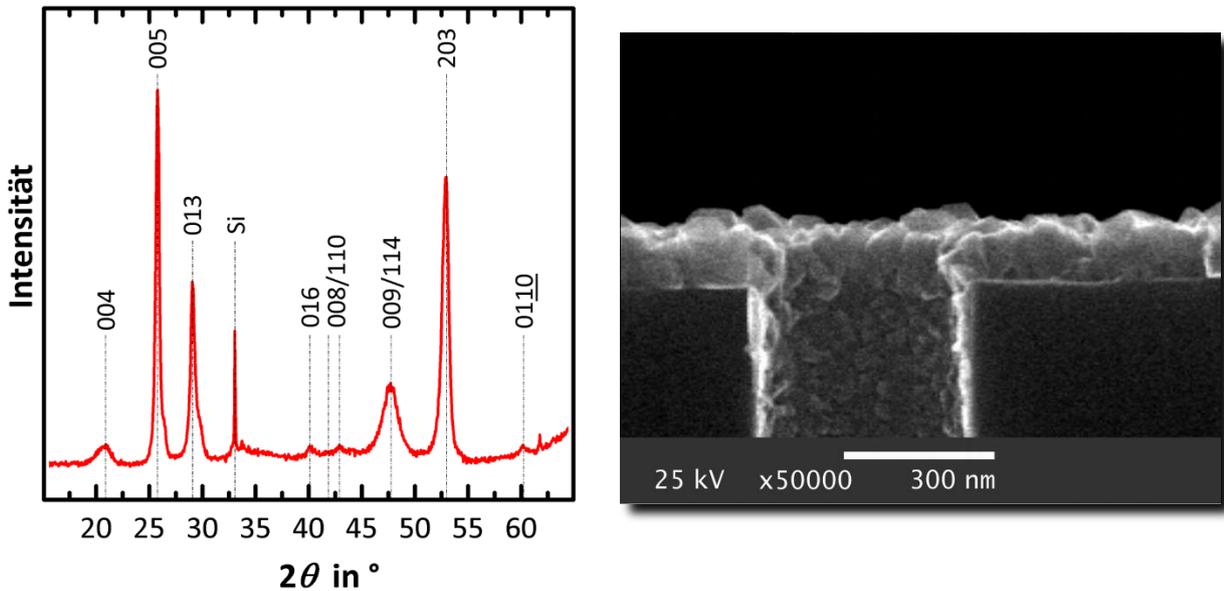


Abb. 5.10: Links: Röntgendiffraktogramm einer beschichteten Si-Probe. Die Parameter entsprechen dem Punkt bei $\vartheta_{SH} = 450^\circ\text{C}$ in Abb. 5.9 links ($p_K = 0,5\text{ hPa}$). Rechts: REM-Querschnittsaufnahme einer mit ebendiesen Parametern beschichteten strukturierten Probe (SiS-Probe, Aufnahme vergrößert).

Dies wird in der REM-Querschnittsaufnahme in Abb. 5.10 (rechts) veranschaulicht. Die Aufnahme wurde von einer strukturierten Probe angefertigt, die mit denselben Parametern prozessiert wurde, wie die Probe im linken Teilbild. Insbesondere an der Probenoberfläche außerhalb der Vertiefung kann eine gewisse Regelmäßigkeit in der Ausrichtung der Kristallite erkannt werden. Allerdings kann den Kristalliten in der REM-Aufnahme keine eindeutige Form zugeordnet werden. Weiterhin war die Proben temperatur bei dem Versuch eigentlich zu gering für die Ausbildung von hexagonalem GST 225 (vgl. auch Tabelle 2-1). Zudem erschwert die Textur der Schicht die eindeutige Zuordnung der Phase, da die wesentlichen Reflexpositionen sowohl in kubischem als auch in hexagonalem GST vertreten sind. Es ist wahrscheinlich, dass in dieser Schicht beide Phasen vorliegen bzw. die Fehlstellen im Gitteraufbau sich bereits bei der Abscheidung teilweise in Ebenen angeordnet haben (vgl. Abb. 2.15).

Nach der Bestimmung der Materialzusammensetzung ist die Charakterisierung des Schichtwachstums von besonderer Bedeutung. Wie bereits erwähnt, kann bereits anhand der unterschiedlichen Ausprägungen der EDX-Spektren der Abb. 5.8 ein Einfluss der Temperatur auf die Wachstumsrate erkannt werden. In Abb. 5.11 sind die Wachstumsraten, d. h. die Schichtdicken in Bezug auf die Prozesszeiten, in Abhängigkeit der reziproken, absoluten Proben temperatur logarithmisch aufgetragen. In der oberen Achse sind im Sinne der leichteren Bewertung des Diagramms die den reziproken Temperaturwerten entsprechenden Proben temperaturen vermerkt. Es wird deutlich, dass die Wachstumsrate für beide Versuchsreihen mit steigender Proben temperatur zunimmt.

Folglich begünstigt eine höhere Proben­temperatur die Anlagerung neuen Materials. Es kann der Schluss gezogen werden, dass das Schichtwachstum bei den beschriebenen Prozessen tatsächlich durch chemische Reaktionen hervorgerufen wird und nicht durch physikalische Abscheidung.

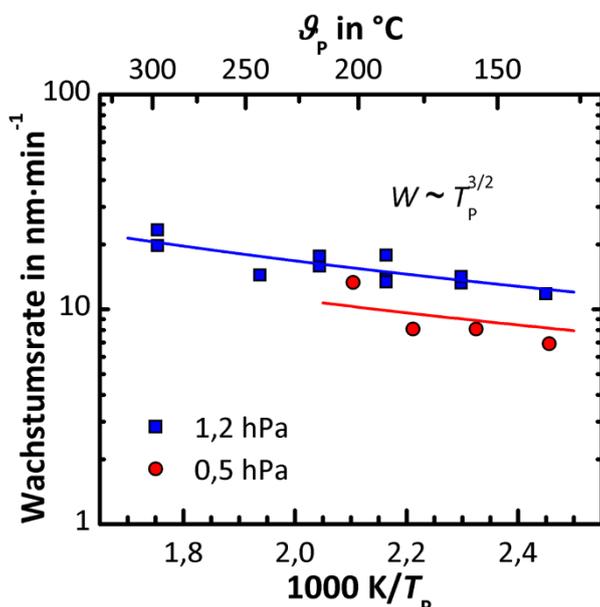


Abb. 5.11: Logarithmisch aufgetragene Wachstumsrate in Abhängigkeit der reziproken, absoluten Temperatur für zwei Kammerdrücke. Die Messwerte gehören zu denselben Proben wie die in Abb. 5.9.

Ein höherer Druck bewirkt außerdem eine höhere Wachstumsrate – in Abb. 5.11 liegen alle Punkte der Versuchsreihe bei 1,2 hPa über denen der Reihe bei 0,5 hPa. In der Zustandsgleichung idealer Gase sind Druck p und Anzahl N der vorhandenen Gasteilchen durch

$$pV = N \cdot k_B T \quad (5.1)$$

verknüpft. Bleiben die anderen Größen, Volumen V und absolute Temperatur T , konstant, bewirkt ein höherer Druck eine größere Anzahl verfügbarer Präkursormoleküle. Dies äußert sich auch in einer größeren mittleren Verweildauer der Teilchen in der Prozesskammer. Zudem steigt nach [112] mit höherem Druck und konstantem Gasfluss die Wahrscheinlichkeit der Kollision der Präkursormoleküle mit dem Katalysator und dadurch auch die Anzahl der gebildeten Radikale. Da die Radikale eine sehr hohe Reaktivität aufweisen, ist die Wahrscheinlichkeit einer schichtbildenden Reaktion an der Substratoberfläche ebenfalls hoch und deshalb kann der deutliche Einfluss eines höheren Druckes in Abb. 5.11 beobachtet werden.

Des Weiteren fällt, abgesehen von einer gewissen Streuung, eine geradlinige Anordnung der Messwerte auf. Ein Anstieg mit der Temperatur ist zwar deutlich erkennbar, ist aber eher gering ausgeprägt. Die durchgezogenen Linien im Diagramm sind

Anpassungen an die Messwerte nach der Proportionalität $W \sim T_p^{3/2}$, wobei W für die Wachstumsrate steht. Der Verlauf der Messwerte entlang dieser Geraden deutet auf den Ablauf der CVD-Prozesse im transportlimitierten Regime hin, denn dort wird die Wachstumsrate der Schicht durch den Diffusionskoeffizienten der reaktiven Spezies bestimmt, der wiederum die oben genannte Proportionalität zur Temperatur aufweist.²¹⁶ Läuft der Prozess im transportlimitierten Regime ab, muss die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion an der Oberfläche abläuft, sehr hoch sein, was hier der großen Reaktivität der am Katalysator erzeugten Radikale geschuldet ist.

Generell ist eine zu schnell ablaufende Oberflächenreaktion eher ungünstig für eine konforme Abscheidung, da auf diese Weise waagerechte, erhöhte Oberflächen schneller beschichtet werden als geneigte oder vertieft liegende. Dieser Umstand ist beispielsweise in Abb. 5.10 (rechts) zu beobachten. Eine konformere Kantenbedeckung ist in den REM-Querschnittsaufnahmen in Abb. 5.12 zu sehen. Die linke Seite zeigt eine bedeckte Stufe. Die Schichtdicken an den drei Oberflächen sind in der Aufnahme markiert - sie sind nahezu gleich groß. Jedoch ist die Schichtdicke der geneigten Oberfläche etwas geringer, als die der anderen beiden.

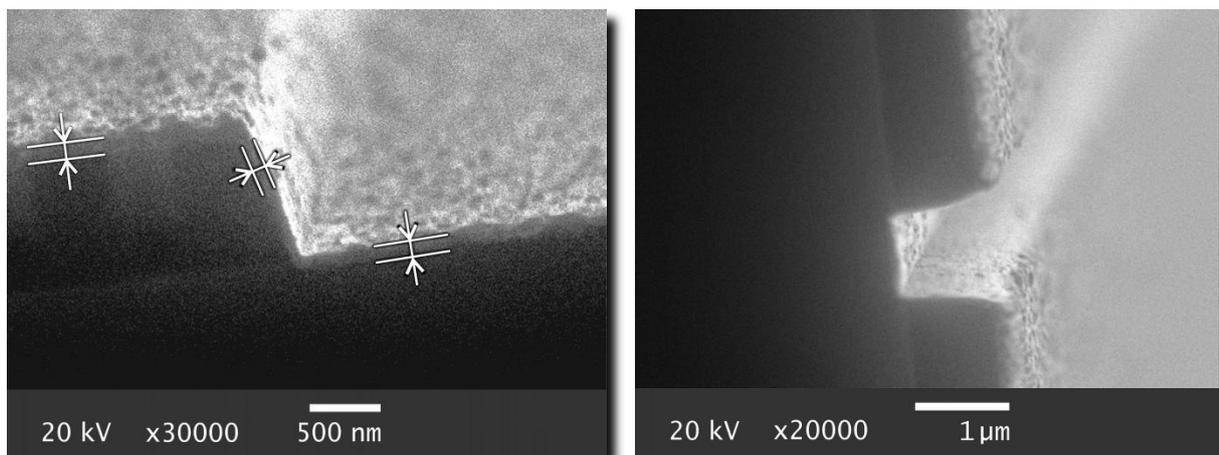


Abb. 5.12: REM-Querschnittsaufnahmen von strukturierten, mit GST beschichteten Proben. $\vartheta_{SH} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_p = 189 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_k = 1,2 \text{ hPa}$, $\vartheta_{Kat} \approx 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{H_2}/F_{ges} = 0,25$.

Weiterhin fällt auf, dass die Schicht an der geneigten Oberfläche eine geringere Rauheit aufweist. Im rechten Teilbild ist eine andere Struktur derselben Probe abgebildet. Auch der Graben ist gänzlich beschichtet. Im Gegensatz zum linken Teilbild erscheinen die Schichtdicken an den Seitenflächen sowie auch am Boden des Grabens geringer als an der Oberfläche zu sein. Ebenso kann an den drei Flächen des Grabens eine geringere Rauheit als an der Oberfläche beobachtet werden.

²¹⁶ Vgl. [107] Dobkin et al. 2003 S. 16 bis 21 und 27 bis 34.

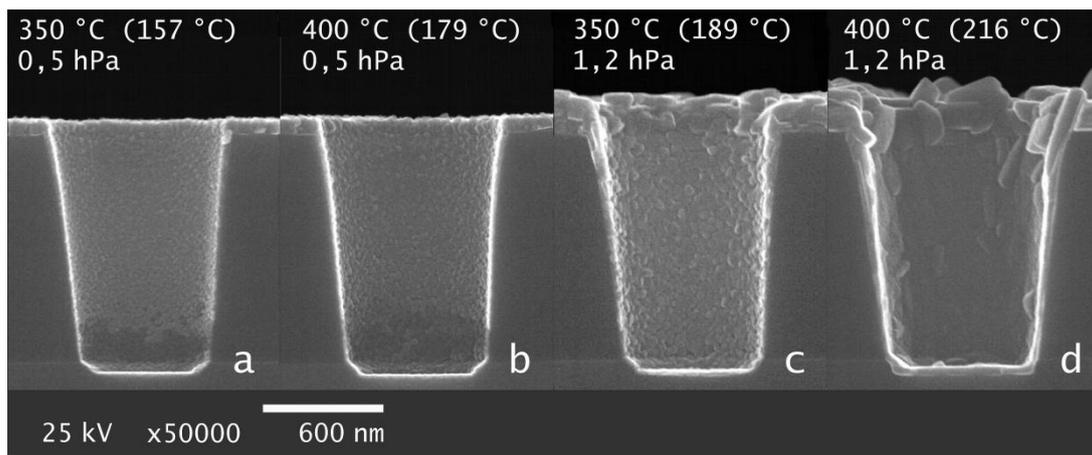


Abb. 5.13: REM-Querschnittsaufnahmen von mit GST beschichteten strukturierten Proben.

\mathcal{G}_{SH} , p_k und \mathcal{G}_p (in Klammern) sind jeweils im Bild vermerkt, $\mathcal{G}_{kat} \approx 850\text{ °C}$, $F_{H_2}/F_{ges} = 0,25$.

Die dünnere Schicht und die kleinere Rauheit weisen darauf hin, dass die Konzentration der für die Schichtbildung benötigten Radikale an den geringer beschichteten Flächen kleiner war als an der höchstgelegenen Oberfläche der Probe. Die Ursache hierfür ist trotz der relativ geringen Proben temperatur vermutlich in der bereits sehr hohen Reaktivität der Präkursorradikale zu finden. Diese sind zunächst stabil genug, um die Strecke vom Katalysator bis zur Oberfläche der Probe zu überwinden, denn es befinden sich auf der Probe keine losen Kristallite oder Partikel wie im Falle der konventionellen CVD bei hohem Druck. Dennoch müssen auf dem ca. 2 cm langen Weg vom Katalysator zur Probenoberfläche zahlreiche Kollisionen erfolgen, denn die mittlere freie Weglänge beträgt unter den angegebenen Bedingungen nur etwa 1,4 mm. Gleichwohl erfolgt eine weitere Reaktion erst nach dem Erreichen der genügend erwärmten Probenoberfläche, die gemäß dem unter 2.3 beschriebenen Prinzip der CVD die dafür benötigte Energie zu Verfügung stellt. Weil die benötigte Energie eher klein ist, ist die Wahrscheinlichkeit der chemischen Reaktion am ersten Ort der Adsorption recht hoch. Die Desorptionsrate oder der durch Diffusion an der Oberfläche zurückgelegte Weg noch nicht verbrauchter Präkursorradikale sind hingegen gering. Dementsprechend entsteht die Verteilung der Schichtdicken der in Abb. 5.12 gezeigten Probe. Während links das Schichtwachstum an der geeigneten Fläche von desorbierten Präkursorradikalen beider angrenzenden waagerechten Flächen, vor allem der tiefer gelegenen, profitiert und so eine konforme Kantenbedeckung erreicht wird, besteht diese Möglichkeit an der rechten Struktur nicht. Infolgedessen ist die Konformität der Abscheidung geringer.

Der Einfluss von Proben temperatur und Kammerdruck auf das Abscheideverhalten wird in Abb. 5.13 verdeutlicht. Dort sind REM-Querschnittsaufnahmen von vier Pro-

ben einer Versuchsreihe für je zwei Drücke und zwei Temperaturen abgebildet. Die Aufnahmen sind von a bis d nach ansteigender Proben­temperatur geordnet. Obwohl die vorgegebenen Werte für die beiden Größen nur gering voneinander abwichen, weisen die REM-Bilder beträchtliche Unterschiede auf. So wird vor allem die höhere Wachstumsrate deutlich, die bei höherem Kammerdruck erreicht wird – besonders zwischen den Teilbildern b und c. Bei den zu diesen Teilbildern gehörigen Versuchen war die Proben­temperatur nahezu gleich. In dem zum höheren Druck zugeordneten Teilbild c ist die Schichtdicke trotz gleicher Prozesszeit mehr als doppelt so groß. Auch die Korngröße auf der Oberfläche unterscheidet sich merklich. Sie ist bei höherem Druck wesentlich größer als bei dem geringeren. Dieser Unterschied zwischen den beiden Teilbildern besteht zwar auch an den Seitenwänden der Vertiefungen, ist dort jedoch deutlich geringer ausgeprägt. Diesbezüglich fällt besonders die Beschichtung der Seitenwände in Teilbild d auf. Im Gegensatz zu den anderen drei Teilbildern wirkt die Schicht hier sehr glatt – einzelne Körner sind fast nicht unterscheidbar. Ganz anders erscheint die Schicht an der Oberfläche der Probe in Teilbild d. Dort ist die Schicht wiederum aus großen, flächig hexagonalen Kristalliten zusammengesetzt, was zu einer hohen Rauheit führt. Hier ist die Fortführung der Tendenz der Aufnahmen der Abb. 5.12 erkennbar. Beginnend mit der konformen Abscheidung an der Stufe, weitergehend über erkennbare Abweichungen an der Grabenstruktur, können an der schmalen Vertiefung deutliche Unterschiede zwischen der Schichtdicke an der Oberfläche und jenen innerhalb der Vertiefungen verzeichnet werden. Des Weiteren ist dieser Umstand den Schichten in allen vier Teilbildern von Abb. 5.13 gemeinsam. Am besten scheint die Beschichtung bei der Probe in Teilbild d erfolgt zu sein, zumal dort die Schichtdicke an den Seiten und auf dem Boden der Vertiefung annähernd gleich dick ist. Entsprechend sind optimale Parameter für eine konforme Beschichtung im Bereich höherer Kammerdrücke und nicht zu tiefer Proben­temperaturen zu erwarten.

Dem entgegen steht jedoch die hohe Rauheit der Schicht an der Oberfläche. Denn bei der notwendigen Prozesszeit zur Füllung der Vertiefungen ist ein Zuwachsen der Öffnungen ohne vollständige Füllung der Kavität zu befürchten und damit die Ausbildung von Hohlräumen. In Abb. 5.14 sind AFM-Messungen der Oberflächen von Si-Proben dargestellt, die mit denselben Parametern beschichtet wurden wie die strukturierten Proben in Abb. 5.13. Die AFM-Aufnahmen haben dieselbe Skala in vertikaler Richtung, sodass ein direkter Vergleich zwischen den vier Bildern möglich ist. So wird in der dreidimensionalen Darstellung der enorme Unterschied besonders deutlich, der durch die relativ geringen Änderungen der beiden Parameter erzeugt wurde. Ganz klar ist eine Zunahme der Rauheit mit den Größen Druck und Temperatur zu erkennen.

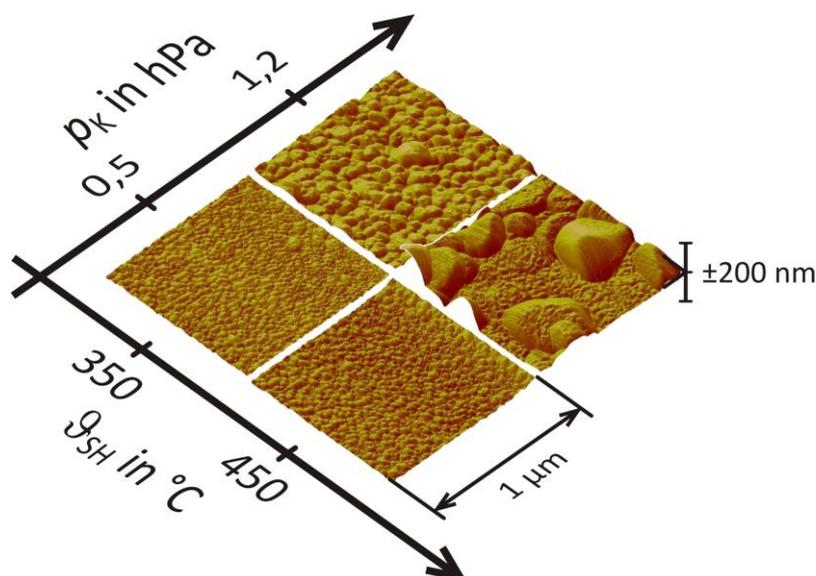


Abb. 5.14: AFM-Aufnahmen der Oberflächen von Si-Proben, die bei denselben Parametern beschichtet wurden, wie die Proben in Abb. 5.13.

5.2.2 Der Einfluss des Prozessgases Wasserstoff

Eine Regulierung der Abscheidecharakteristik kann also nicht allein mit den beiden Größen Druck und Temperatur eingestellt werden. Eine konforme Füllung von Vertiefungen kann eher bei höherem Druck erwartet werden, was aber gleichzeitig zu einer höheren Rauheit an der Oberfläche führt. In dieser Hinsicht ist die Untersuchung eines weiteren Parameters angebracht. Alle bisher betrachteten Versuche wurden mit einem bestimmten Anteil von Wasserstoff durchgeführt. Dies war im Falle der konventionellen CVD mit TEGe, TMSb und DMTe der in der Literatur berichteten unterstützenden Wirkung bei der Zersetzung der Präkursoren geschuldet (vgl. Tabelle 3-1). Mit Einführung der katalytischen Gasphasenaktivierung wurde die Nutzung im Sinne der Kontinuität der Versuchsführung aufrechterhalten. Durch den Wechsel der Präkursoren und vor allem der aufgrund des Katalysators enorm gesteigerten Zersetzungsrate muss der tatsächliche Einfluss des Prozessgases hinterfragt werden. Beispielsweise wurden die Versuche zur katalytischen CVD von GST in [116] gänzlich ohne Wasserstoff durchgeführt, wobei die fehlende Notwendigkeit der Nutzung als Vorteil gewertet wurde.

In Abb. 5.15 ist links die Wachstumsrate von GST-Schichten in Abhängigkeit des Wasserstoffanteils am gesamten Gasfluss in der Prozesskammer dargestellt. Es ist eine deutliche Verminderung der Wachstumsrate mit zunehmendem Wasserstoffanteil erkennbar. Mit der Erhöhung des Wasserstoffanteils von 0,0 auf 0,5 sinkt die Wachstumsrate auf etwa die Hälfte. Die durchgezogene Kurve im Diagramm ist eine lineare Anpassung an die Messwerte.

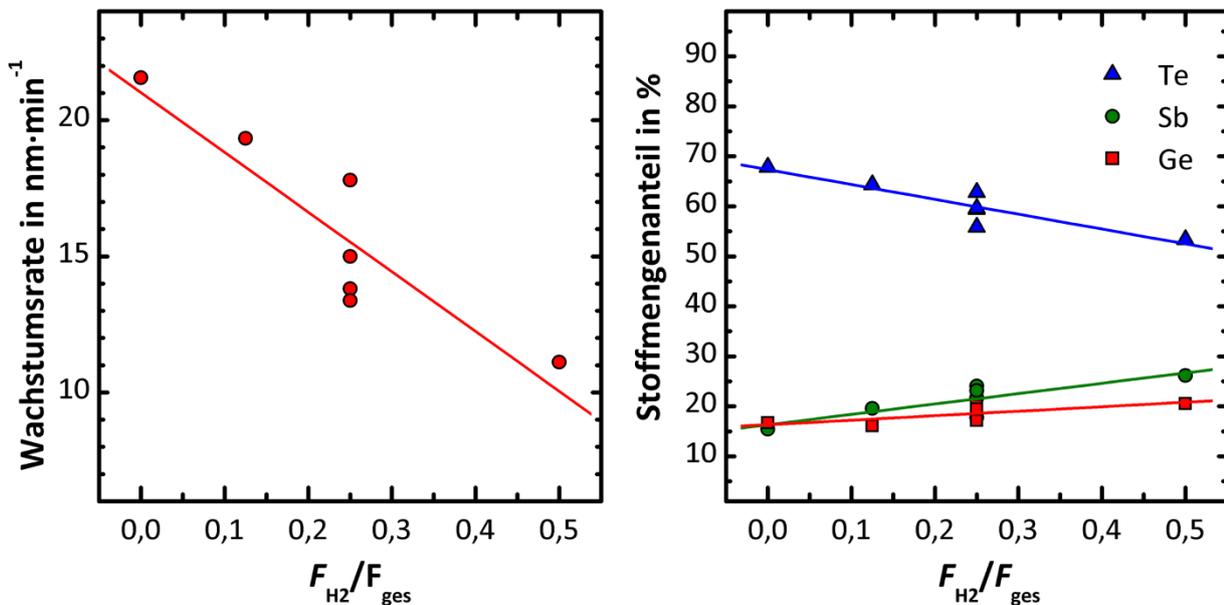


Abb. 5.15: Links: Wachstumsrate in Abhängigkeit des Wasserstoffanteils am Gesamtfluss. $\vartheta_{\text{SH}} = 350\text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{p}} = 189\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{k}} = 1,2\text{ hPa}$, $\vartheta_{\text{kat}} \approx 850\text{ }^\circ\text{C}$, $F_{\text{ges}} = 200\text{ ml}_n\cdot\text{min}^{-1}$, beschichtet wurden Si-Proben. Rechts die dazu gehörigen Stoffmengenanteile der drei Elemente Ge, Sb und Te.

Diese ist im betrachteten Bereich gut geeignet, um den Verlauf der Messwerte zu beschreiben. Die vergleichsweise großen Abweichungen bei dem Wert von $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}} = 0,25$ sind unterschiedlichen Probenpositionen auf dem Trägerwafer geschuldet. Im rechten Teilbild der Abb. 5.15 sind die zum linken Teilbild gehörigen Stoffmengenanteile der drei Elemente Ge, Sb und Te dargestellt. Hier ist eine vergleichsweise starke Abnahme des Stoffmengenanteils von Tellur ersichtlich. Die Abnahme beträgt über den Bereich von 0,0 bis 0,5 etwa 15 %. Im Gegensatz zu den Verläufen in Abb. 5.9 ist diese Abnahme nicht nur von einer Zunahme des Anteils von Germanium begleitet, sondern der Antimonanteil erhöht sich ebenfalls. Der Umstand, dass die Anteile beider Elemente gegenüber dem von Tellur zunehmen, deutet auf eine ursächliche Änderung bei dem Stoffmengenanteil von Tellur hin. In [185] wird über den Schichtabtrag von Tellur und HgTe durch die Einwirkung atomaren Wasserstoffs berichtet. Obwohl die Temperaturen des Katalysators etwas zu gering für die effiziente Zersetzung von molekularem Wasserstoff sind, ist dennoch von einer gewissen Konzentration atomaren Wasserstoffs auszugehen. Diese Annahme wird durch den Zersetzungsmechanismus von DiPTe (vgl. Abschnitt 3.2.3) gestützt in dem die Erzeugung atomaren Wasserstoffs enthalten ist. Entsprechend kann auch von dem Abtrag bereits abgeschiedenen Tellurs ausgegangen werden. Jedoch ist dieser Einfluss zu gering, um die erheblich stärker ausgeprägte Verminderung der Wachstumsrate zu erklären. Diesbezüglich kann eine Reaktion der vom Katalysator erzeugten Präkursorradikale mit dem Wasserstoff in der Gasphase angenommen werden, sodass einerseits die Zahl der

reaktiven Radikale vermindert wird und andererseits auch neue Verbindungen geringerer Reaktivität entstehen.

In Ergänzung zu Abb. 5.15 kann in Abb. 5.16 und Abb. 5.17 ein weiterer Effekt des Prozessgases Wasserstoff beobachtet werden. In Abb. 5.16 ist die mittlere Rauheit der Oberflächen der Proben aus Abb. 5.15 in Abhängigkeit des Wasserstoffanteils aufgetragen. Zusätzlich sind Messwerte von Proben aufgeführt, die bei einer Heizertemperatur (ϑ_{SH}) von 450 °C prozessiert wurden. Abgesehen von dem Messpunkt der Reihe „350 °C“ bei $F_{H_2}/F_{ges} = 0,0$ nimmt die mittlere Rauheit mit zunehmendem Wasserstoffanteil ab. Einen entsprechenden visuellen Eindruck vermitteln die AFM-Aufnahmen der Abb. 5.17.

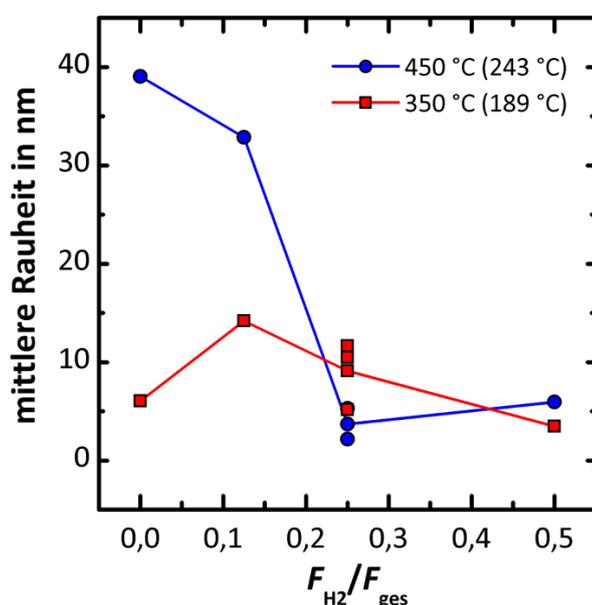


Abb. 5.16: Mittlere Rauheit der Oberflächen der beschichteten Proben aus Abb. 5.15 in Abhängigkeit des Wasserstoffanteils am Gesamtfluss.

Zum Zwecke der besseren Übersichtlichkeit wurden hier verschiedene Skalen für die beiden Temperaturreihen verwendet. Besonders deutlich wird die glättende Wirkung des Wasserstoffs bei der Versuchsreihe für $\vartheta_{SH} = 450$ °C. Die Verwendung von Wasserstoff bietet somit die Möglichkeit, unabhängig von der Heizertemperatur auch bei dem höheren Druck von 1,2 hPa die Abscheidung von Schichten mit einer geringeren Rauheit zu erreichen. Gleiches gilt, allerdings in geringerem Maße, für den niedrigeren Druck von 0,5 hPa.

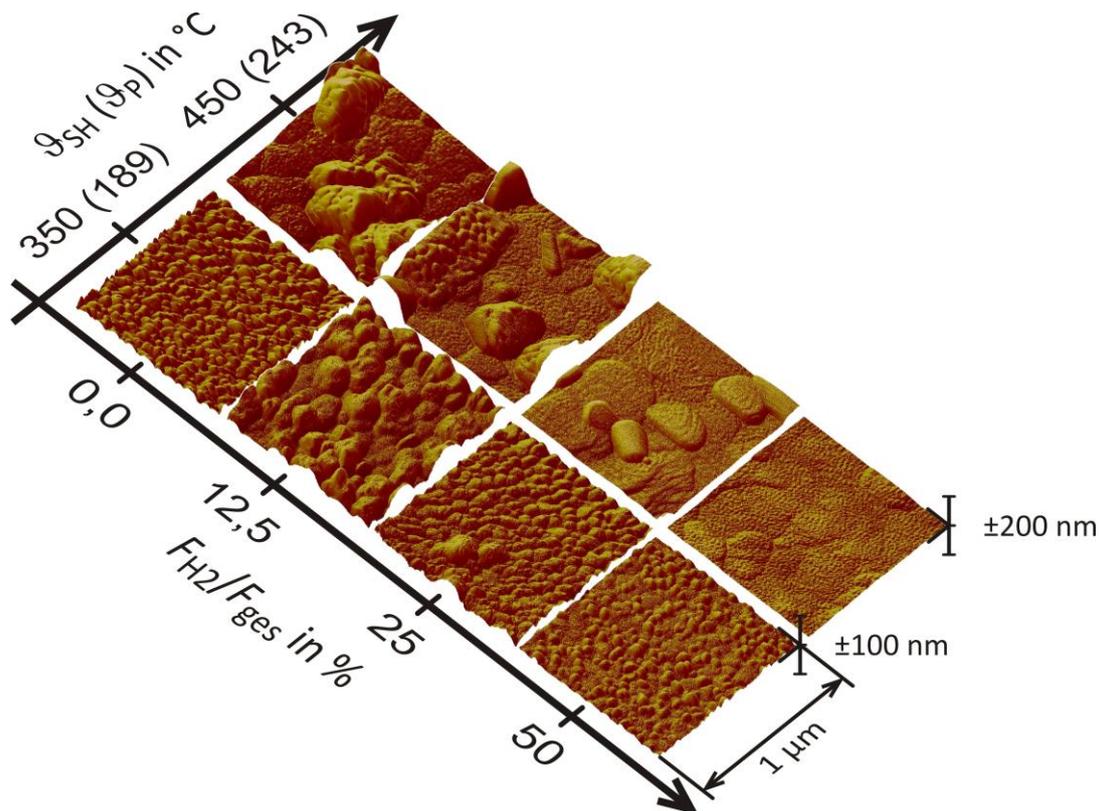


Abb. 5.17: AFM-Aufnahmen zu den untersuchten Proben aus der Abb. 5.16.

5.2.3 Kombiniert aktivierte CVD mit Katalysator und Glimmentladung

Aufgrund der Erzeugung freier Elektronen aus glühenden Leitern ist es vergleichsweise einfach, zusätzlich zur katalytischen Aktivierung der Gasphase eine Glimmentladung zu erzeugen. Hierzu genügt es zunächst, eine hinreichend hohe Gleichspannung zwischen Katalysator und Substrathalter anzulegen. Bei ausreichend geringem Druck kann so eine kontinuierliche Glimmentladung gezündet werden. Für die hier durchgeführten Versuche lag die dauerhaft angelegte Gleichspannung bei ca. 220 V. Für das Zünden der Entladung wurden jedoch Spannungen von über 400 V benötigt. Die Gleichspannung wurde mit Hilfe einer zweistufigen Greinacher-Schaltung aus der Wechselspannung eines einstellbaren Trenntransformators generiert. Bei geeigneter Dimensionierung der Kondensatoren in der Vervielfacherschaltung bricht die Gleichspannung nach der erfolgreichen Zündung der Glimmentladung soweit ein, dass eine kontinuierliche Aufrechterhaltung der Glimmentladung ermöglicht möglich wird. Ein Nachteil dieser einfachen Anordnung ist die geringe Ausgangsleistung, die nicht mit gängigen Plasmaquellen vergleichbar ist. So konnte mit Hilfe der Glimmentladung als einzigem Mittel der Aktivierung nahezu keine Schichtabscheidung beobachtet werden. Dennoch konnte auf diese Weise grundsätzlich der Nutzen der kombinierten Gasphasenaktivierung nachgewiesen werden.

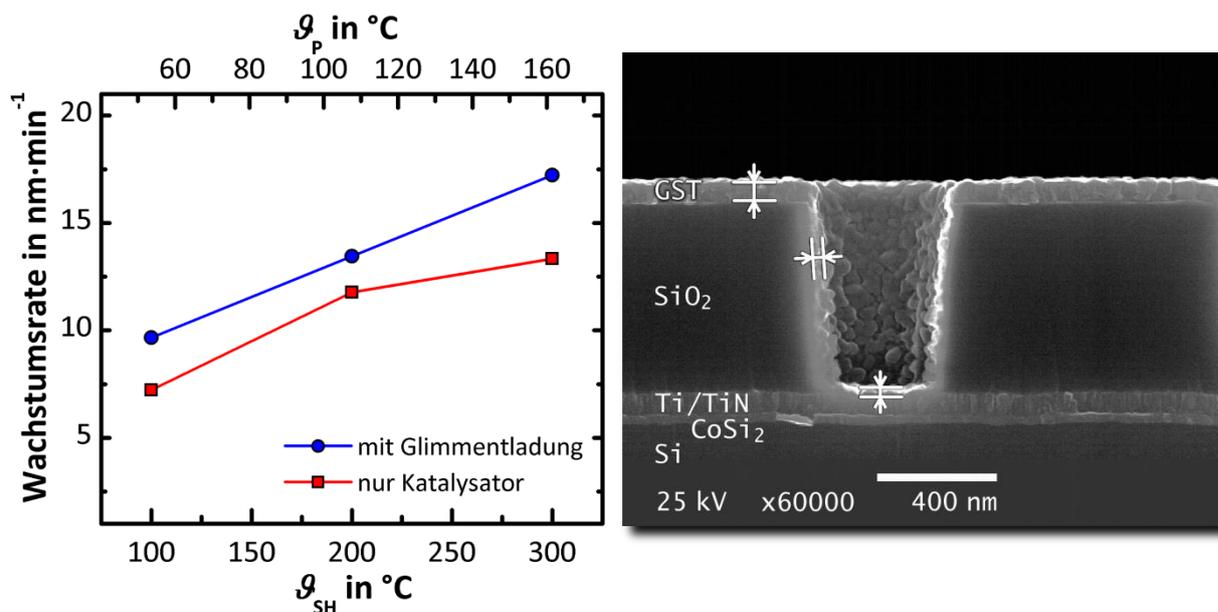


Abb. 5.18: Links: Wachstumsrate in Abhängigkeit der Heizertemperatur für eine Versuchsreihe nur mit katalytischer Gasphasenaktivierung und eine Reihe mit zusätzlicher Glimmentladung. $p_k = 1,2$ hPa, $\vartheta_{Kat} \approx 850$ °C, $F_{H_2}/F_{ges} = 0,25$ Rechts: REM-Querschnittsaufnahme einer mit Hilfe kombinierter Gasphasenaktivierung beschichteten strukturierten Probe. $\vartheta_{SH} = 100$ °C.

In Abb. 5.18 sind links die Verläufe der Wachstumsraten mit der Heizertemperatur für je eine Versuchsreihe mit kombinierter Aktivierung und mit katalytischer Aktivierung allein dargestellt. Beide Verläufe zeigen mit steigender Temperatur ein ähnliches Anstiegsverhalten der Wachstumsrate. Dabei liegt die Kurve der Reihe mit kombinierter Aktivierung aber zu jeder Zeit oberhalb derjenigen der Reihe mit ausschließlich katalytischer Aktivierung. Es kann hieraus geschlossen werden, dass einerseits die katalytische Aktivierung, zumindest unter diesen Bedingungen, wesentlich effektiver arbeitet als die Aktivierung durch die Glimmentladung und dass andererseits nicht die gesamte zufließende Präkursormenge durch die katalytische Aktivierung erfasst wird. Durch die zusätzliche Aktivierung mittels Glimmentladung ist es möglich, bei gleichbleibender Wachstumsrate die Heizertemperatur um 75 K bis 100 K zu senken.

Das rechte Teilbild in Abb. 5.18 zeigt eine REM-Querschnittsaufnahme einer strukturierten Probe, die mit Hilfe der kombinierten Gasphasenaktivierung beschichtet wurde. Die Heizertemperatur betrug $\vartheta_{SH} = 100$ °C, lag also weit unterhalb der Temperaturen in Abb. 5.13, wobei Prozesszeit und Dosierparameter aber übereinstimmten. Die Korngröße ist in Abb. 5.18 deutlich geringer als in Teilbild c der Abb. 5.13, aber größer als in den Teilbildern a und b der Proben, die bei dem geringeren Druck von 0,5 hPa beschichtet wurden. Für die Versuche bei geringerem Druck erreichten die Kristallite erst bei einer noch höheren Heizertemperatur eine vergleichbare Größe, jedoch verbunden mit einer größeren Rauheit der Oberfläche (vgl. Abb. 5.10 rechts). Es

ist bemerkenswert, dass in Abb. 5.18 (rechts) unter Anwendung der kombinierten Aktivierung der Gasphase trotz der geringen Heizertemperatur eine relativ konforme Beschichtung innerhalb der Vertiefung beobachtet werden kann. Hier ist zusätzlich zu beachten, dass der in der Aufnahme betrachtete Präparationsbruch nicht exakt durch die Mitte der Vertiefung verläuft, sondern etwas in Richtung des Betrachters versetzt ist. Dementsprechend erscheint die Schichtdicke in der Vertiefung etwas zu klein. Die bessere Konformität wurde trotz der niedrigen Heizer- bzw. Probertemperatur und trotz der erhöhten Konzentration der reaktiven Spezies erreicht.

Die Ursache der Verbesserung gegenüber den Prozessen mit ausschließlich katalytisch aktivierter Gasphase lässt sich aufgrund der geringen Anzahl der Versuche nicht mit Bestimmtheit eingrenzen. Entsprechend der in Abb. 5.18 erkennbaren höheren Wachstumsrate bei kombinierter Aktivierung wird durch die zusätzliche Aktivierung eine Erhöhung der Konzentration der Radikale erzeugt.

In der Literatur wird für das Verfahren der CVD eine Abhängigkeit der Kantenbedeckung wie folgt beschrieben:²¹⁷

$$\text{Bedeckung} = \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2} \Phi} \right) \cdot 100\% \quad (5.2)$$

Die Kantenbedeckung ist umso besser, je kleiner die dimensionslose Größe Φ ist. Diese Größe wird als Kantenbedeckungsmodul bezeichnet. Dieses bezieht sich auf die Bedingungen zu Beginn der Abscheidung und wird nach

$$\Phi = \frac{2l_V^2 k_s}{r_V \cdot D_K(r_V) \cdot c_R} \quad (5.3)$$

bestimmt.²¹⁸ Hier stehen l_V und r_V für die Tiefe und den Radius einer Vertiefung, k_s steht für die Ratenkonstante der Oberflächenreaktion, $D_K(r_V)$ für den Knudsen-Diffusionskoeffizienten und c_R für die Konzentration der reaktiven Spezies an der Öffnung der Vertiefung. Es muss hier der Diffusionskoeffizient für die Knudsen-Diffusion verwendet werden, weil die mittlere freie Weglänge im Allgemeinen wesentlich größer sein wird als die Geometrie der betrachteten Strukturen. Infolgedessen werden Kollisionen eher mit den Oberflächen der Struktur als mit anderen Gasteilchen auftreten. D_K sowie die Ratenkonstante k_s sind abhängig von der vorherrschenden absoluten Temperatur T . Die Konzentration der reaktiven Spezies hingegen ist mit deren Partialdruck verknüpft. In [187] wird daher die Schlussfolgerung gezogen, dass Φ und entsprechend die Kantenbedeckung lediglich von drei Größen abhängig ist: der Tem-

²¹⁷ Vgl. [186] Kleijn 1991 S. 150.

²¹⁸ Vgl. [187] Raupp et al. 1989.

peratur, dem Partialdruck der reaktiven Spezies und dem Verhältnis zwischen Tiefe und Durchmesser der Vertiefung. Für eine gegebene Strukturgeometrie und eine festgelegte Temperatur könnte daher eine Erhöhung der Konzentration c_R zu einer Verbesserung der Kantenbedeckung führen, was im hier gezeigten Fall durch die zusätzliche Aktivierung der Gasphase durch Glimmentladung erreicht wurde. Der Einfluss der Substrattemperatur ist weniger deutlich zu kennzeichnen, da eine höhere Temperatur sowohl den Diffusionskoeffizienten erhöht als auch die Ratenkonstante der Oberflächenreaktion. Hier ist das Verhältnis der Zunahme der beiden Größen mit steigender Temperatur entscheidend. Jedoch wurde für den untersuchten Prozess eine eher geringe Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Proben temperatur beobachtet (vgl. Abschnitt 5.2.1). Weiterhin erschien die Beschichtung innerhalb der Vertiefungen in Abb. 5.13 bei größerer Proben temperatur besser als bei geringerer. Entsprechend ist von einem positiven Effekt einer höheren Proben temperatur auf die Kantenbedeckung auszugehen.

In jedem Fall erwies sich die kombinierte Gasphasenaktivierung als vielversprechendes Verfahren für weitere Untersuchungen.

5.2.4 Phasenwechsel an CVD-GST-Schichten

In Ergänzung zu den Untersuchungen zur Morphologie, zur Zusammensetzung und zum atomaren Aufbau der durch CVD erzeugten GST-Schichten ist der Nachweis der Fähigkeit zum Phasenwechsel erforderlich. Hier eröffnet sich ein problematischer Umstand. Es bildet sich bei der CVD selbst bei tiefen Temperaturen vorzugsweise kristallines GST, wie in den vorhergehenden Abschnitten ersichtlich wurde. Demzufolge kann ein von diesem Zustand ausgehender Phasenwechsel nur zu amorphem GST führen.

Wie unter dem Abschnitt 2.1.1 beschrieben, muss das Material dazu zunächst bis in die Nähe der Schmelztemperatur erhitzt und anschließend in sehr kurzer Zeit abgekühlt werden. Die Herbeiführung eines solchen Temperaturverlaufes auf elektrischem Weg ist für größere, unstrukturierte Flächen dünner Schichten praktisch kaum zu realisieren. Eine Möglichkeit zur Strukturierung der abgeschiedenen Schichten bzw. der Abscheidung einer schützenden, dielektrischen Passivierungsschicht standen nicht zur Verfügung. Lediglich die PVD von Metallen durch eine Schattenmaske konnte genutzt werden. Infolgedessen wurden vertikale Zellen basierend auf strukturierten Proben (vgl. Abb. 3.19 rechts) hergestellt. Als weitere Variante des Phasenwechsels kam das Ausheizen der Proben mit gleichzeitiger Messung des Widerstands in Betracht.

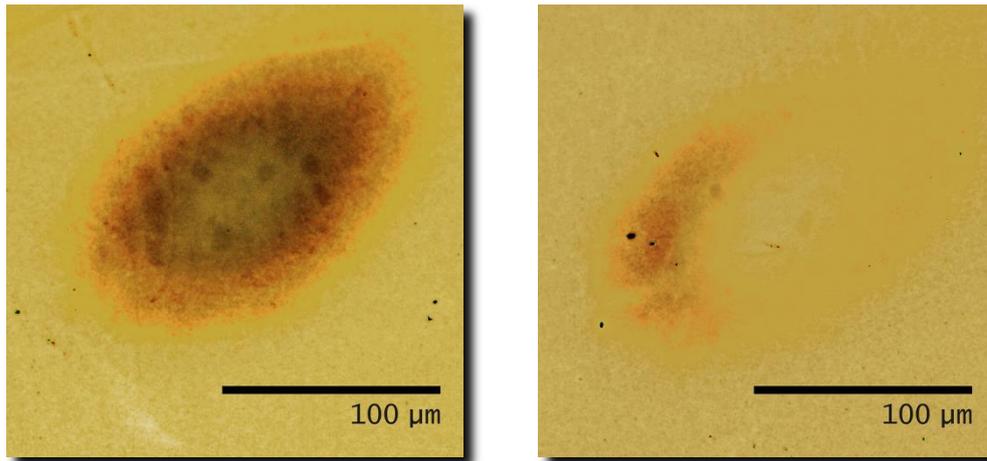


Abb. 5.19: Links: Durch Laserbestrahlung erzeugter amorpher Bereich in einer umgebenden kristallinen CVD-GST225-Schicht. Rechts: Ein durch geringe Laserleistung teilweise rekristallisierter Bereich. Parameter des CVD-Prozesses: $\vartheta_{\text{SH}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_k = 0,5 \text{ hPa}$, $\vartheta_p = 202 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{Kat}} \approx 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}} = 0,25$.

Jedoch muss auch hier die Schmelztemperatur des Materials von deutlich über $600 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden. Die elektrischen Kontakte müssen ebenfalls mit erhitzt werden und resistent gegen mechanische Verformung und Korrosion sein. Dementsprechend müssen derartige Messungen unter Schutzatmosphäre durchgeführt werden.

Die einfachste und am besten reproduzierbare Möglichkeit zur Erzeugung des Phasenwechsels besteht in der Bestrahlung mit einem fokussierten Laserstrahl. Durch die hohe Energiedichte kann die Erwärmung einer kleinen Stelle dann auch innerhalb einer unstrukturierten Schicht erreicht werden. Abb. 5.19 zeigt das Resultat eines solchen Experimentes. Dort wurde die Schicht jeweils mehreren sehr kurzen energetisch und zeitlich eng definierten Pulsen eines Yttrium-Aluminium-Granat-Lasers (YAG-Laser) mit einer Wellenlänge von 658 nm ausgesetzt. Die Pulslänge betrug 25 ps , wodurch pro Puls Energien von $3,7 \text{ } \mu\text{J}$ für das Erzeugen der amorphen Phase und $1,6 \text{ } \mu\text{J}$ für die Kristallisation übertragen wurden. Links in Abb. 5.19 ist die mikroskopische Aufnahme eines amorphen Gebietes innerhalb einer kristallinen GST 225-Schicht zu sehen. Deutlich ist dessen Kontrast gegenüber dem kristallinen Material erkennbar. Rechts in der Abbildung sind die verbliebenen Reste eines amorphen Gebietes in der kristallinen Schicht derselben Probe dargestellt. Hier wurde nach dem erfolgreichen Wechsel zur amorphen Phase durch die erneute Anwendung des Lasers mit der geringeren Pulsenergie die Rekristallisation des Materials ausgelöst. Die Abbildung zeigt somit die Umschaltung des Speichermaterials aus dem amorphen AUS-Zustand in den kristallinen EIN-Zustand. Für die Umschaltung wurden nur wenige Pulse ausgeführt, sodass das zuvor ins Amorphe gewandelte Gebiet nicht vollständig kristallisiert wurde. In Abb. 5.20 ist die relative Änderung der Reflektivität der Ober-

fläche der Probe aus Abb. 5.19 in Abhängigkeit der ausgeführten Laserpulse dargestellt. Es handelt sich bei den Kurven jeweils um den Übergang von der kristallinen zur amorphen Phase und die damit verbundene Abnahme der Reflektivität.

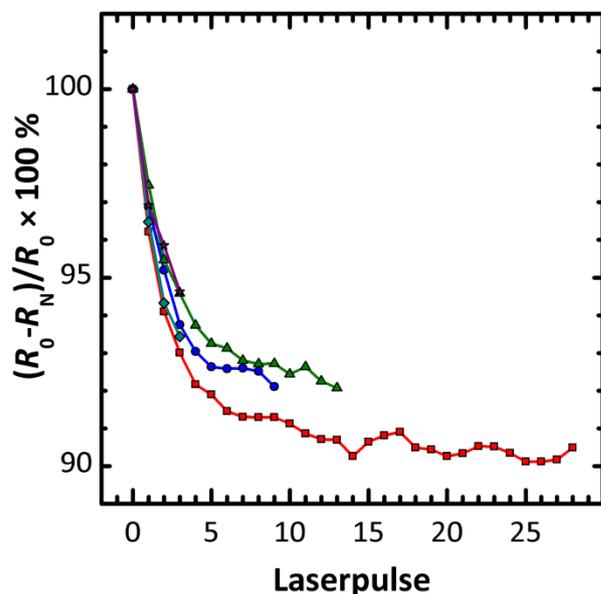


Abb. 5.20: Relative Änderung der Reflektivität der Oberfläche der Probe aus Abb. 5.19 in Abhängigkeit der applizierten Laserpulse.

Die Reflektivität wurde mit Hilfe desselben Lasers gemessen, jedoch mit wesentlich reduzierter Leistung gemessen. Auf diese Weise war eine erneute Justierung auf die zu messende Stelle nicht notwendig. Die Verläufe zeigen, wie bereits nach wenigen Pulsen eine Verminderung der Reflektivität um mehr als fünf Prozent eintritt. Nach etwa 15 Pulsen wird eine Sättigung erreicht, die bei ca. 10 % liegt. Der Wert liegt unterhalb des Wertes von etwa 20 %, der in [188] an mittels PVD erzeugtem GST nach einer Anregung durch Picosekunden-Laserpulse gemessen wurde. Auch die Aufnahme in Abb. 5.19 (links) zeigt einen erheblichen Kontrast zwischen den beiden unterschiedlichen Gebieten, sodass nach der Ursache der geringen Reflektivitätsänderung gefragt werden muss.

Die Ursache hierfür liegt in der verwendeten Versuchsanordnung begründet. Wird die GST-Schicht erhitzt, um in den amorphen Zustand überführt zu werden, erfolgt auch eine Ableitung der Wärme an den Rändern des erhitzten Gebietes. Entsprechend entsteht der größte Temperaturanstieg im Zentrum des Gebietes. Gleichzeitig überträgt der Laser seine Leistung nicht gleichmäßig auf das gesamte bestrahlte Gebiet; auch hier liegt das Maximum im Zentrum. Infolgedessen wurde eine kleinere Fläche der GST-Schicht in den amorphen Zustand überführt, als vom Laser bestrahlt wurde. Dies ist auch in Abb. 5.19 (links) erkennbar, da der amorphe Bereich keine scharf begrenzt-

ten Ränder aufweist, sondern ein Übergang erkennbar ist. Bei der Messung der Reflektivität wurde letztlich, da derselbe Laser in derselben Ausrichtung zum Einsatz kam, eine größere Fläche als die zuvor umgewandelte ausgewertet, was zu der Registrierung einer verminderten Änderung der Reflektivität führte.

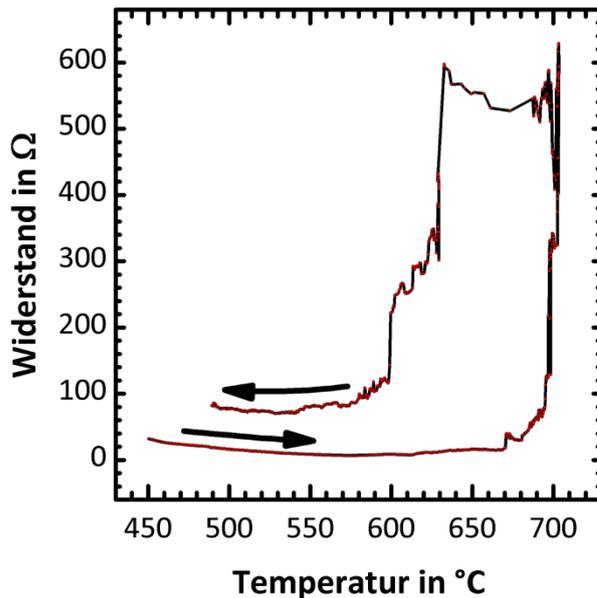


Abb. 5.21: Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur für eine SiO_2 -Probe mit einer GST-Schicht der Anteile Ge – 17,2 %, Sb – 27,4 %, Te – 55,4 %. Parameter der Schichterzeugung waren: $T_{\text{SH}} = 450 \text{ °C}$, $p_k = 1,2 \text{ hPa}$, $T_p = 243 \text{ °C}$, $T_{\text{Kat}} \approx 800 \text{ °C}$, $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}} = 0,50$.

Wie oben erwähnt, besteht auch die Möglichkeit der elektrischen Untersuchung der Schichten, wengleich diese wesentlich schwieriger zu realisieren ist als die optische. Die Abb. 5.21 zeigt den Widerstand einer GST-Schicht in Abhängigkeit der Proben-temperatur während des Ausheizens unter einer Stickstoffatmosphäre.²¹⁹ Aufgrund der enormen Belastung der Kontaktierung der Probe bei den notwendigen Temperaturen musste hier auf die Messung mit zwei Leitern zurückgegriffen werden, was zu Messabweichungen aufgrund der Kontakt- und Leitungswiderstände führte.²²⁰ Zudem ist auf diese Weise der Schichtwiderstand des GST-Films gemessen worden, wobei der Abstand der Kontakte nicht vernachlässigbar gegenüber der lateralen Ausdehnung der Probe ist. Folglich kann in Abb. 5.21 nur die Form der Kurve bewertet werden. Die dargestellten Widerstandswerte beinhalten Schicht-, Kontakt- und Leitungsbahnwider-

²¹⁹ Das Ausheizen wurde in einem kleinen, temperaturgeregelten Muffelofen durchgeführt. Die Probe, wie auch die elektrischen Kontakte, wurden in einem gasdichten, mit Stickstoff gespülten Einsatz im Ofen platziert.

²²⁰ Die elektrischen Messungen wurden mit einem Gerät vom Typ SourceMeter 2400 der Firma Keithley durchgeführt. Das Gerät erlaubt die Applikation einer bestimmten Spannung oder eines Stromes und die gleichzeitige Messung der jeweils anderen Größe.

stände der gemessenen Probe. Mit zunehmender Temperatur kann zunächst ein leichtes Sinken des Widerstandes beobachtet werden. Dies entspricht den Erwartungen aufgrund der Abb. 2.2 in Abschnitt 2.1.1, wonach bei erhöhter Temperatur zusätzliche Ladungsträger im halbleitenden GST erzeugt werden. Bei einer Temperatur von 700 °C steigt der Widerstand im Diagramm unvermittelt auf einen etwa um zwei Größenordnungen höheren Wert an. Hier hat das Material seine Schmelztemperatur erreicht. Die an der Abszisse abgetragene, gemessene Temperatur liegt dabei über der Proben temperatur. Letztere steigt mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung an. Wird die Temperatur reduziert, verbleibt der Widerstand bei seinem erhöhten Wert. Entsprechend liegt die Proben temperatur noch immer über dem Schmelzpunkt des Materials. Bei etwa 630 °C sinkt der Widerstand abrupt und nimmt bei ungefähr 600 °C einen Wert nahe dem zu Beginn des Temperaturdurchlaufs gemessenen ein. Hier ist das Material wieder kristallisiert und durch die geringe Kühlrate blieb der amorphe Zustand nicht erhalten. Gleichzeitig ist der abfallende Ast der Kurve eher zur Ermittlung der Schmelztemperatur des Materials geeignet. Denn hier war die Abweichung zwischen Proben temperatur und gemessener Temperatur deutlich geringer, da während der Abkühlung eine homogenere Temperaturverteilung vorherrschte. Die Temperatur von ca. 630 °C stimmt gut mit den in Tabelle 2-1 aufgeführten Schmelztemperaturen für GST-Verbindungen überein. Bei weiterer Reduzierung der Temperatur nach der Rückkehr zum niedrigen Widerstandsniveau ist entgegengesetzt zur Heizphase im gleichen Temperaturbereich ein leichter Anstieg des Widerstandes zu beobachten.

Eine dritte Möglichkeit der Prüfung bietet der durch Joulsche Wärme induzierte Phasenwechsel, auf dem auch die Funktion von PW-Speicherzellen beruht. In Abb. 5.22 und Abb. 5.23 sind elektrische Messungen an zwei verschiedenen, beschichteten, strukturierten Proben dargestellt. Links befindet sich jeweils die Darstellung der elektrischen Stromstärke in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Die Spannung wurde nicht kontinuierlich angelegt, sondern in kurzen Pulsen von (500 ± 25) ms Dauer. Direkt nach jedem einzelnen dieser Programmierpulse wurde jeweils ein weiterer Puls einer festen, sehr kleinen Lesespannung von $U_R = 0,05$ V gleicher Dauer angelegt. Zwischen den Pulsen lagen kurze Wartezeiten von jeweils 25 ms bis 60 ms Dauer. Aus der Lesespannung und dem resultierenden Strom wurde der aktuelle Widerstand der Zelle berechnet. Dessen Verlauf mit der Programmierspannung ist in Abb. 5.22 und Abb. 5.23 jeweils rechts dargestellt. Die Abb. 5.22 zeigt zwei aufeinanderfolgende Messungen an derselben Zelle, die beide einen vergleichbaren Verlauf besitzen. Im linken Teilbild ist zunächst ein mit der Spannung ansteigender Strom zu sehen. Der Anstieg erfolgt nicht ganz linear sondern etwas überproportional.

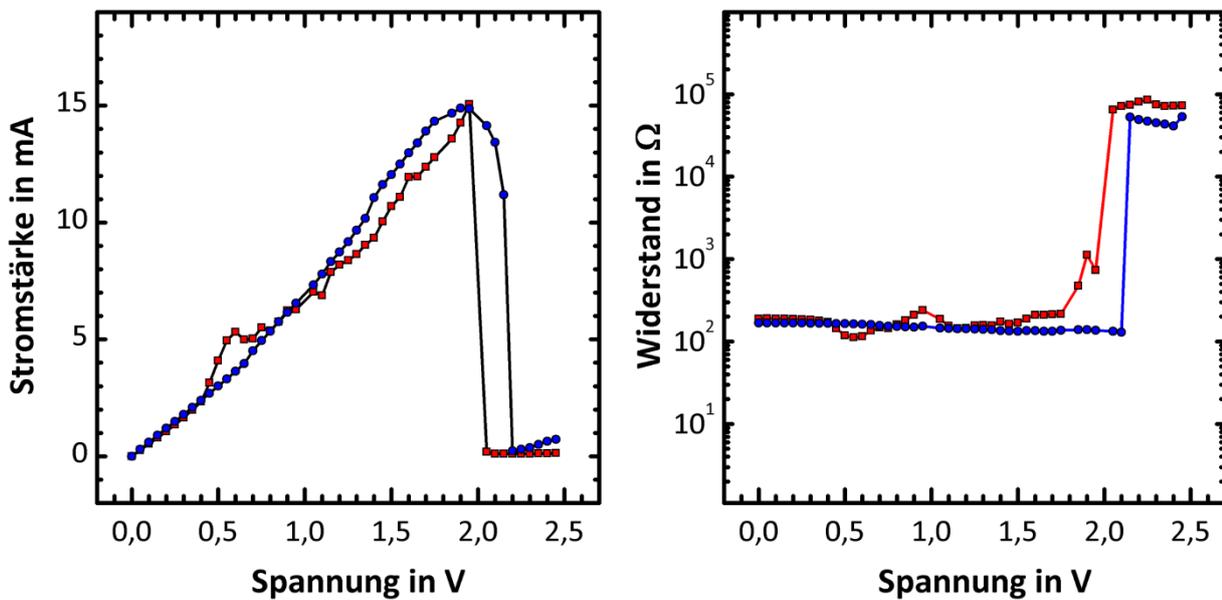


Abb. 5.22: Elektrische Messung an einer einzelnen Testzelle mit einem Durchmesser von 0,25 μm . Links: Stromstärke in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Rechts: der mit einer Lesespannung ermittelte Widerstand in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Parameter der Schichterzeugung waren: $\vartheta_{\text{SH}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{k}} = 3,0\text{ hPa}$, $\vartheta_{\text{p}} = 183\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\vartheta_{\text{Kat}} \approx 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}} = 0,25$. Schichtzusammensetzung Ge – 9,8 %, Sb – 13,3 %, Te – 76,9 %.

Die Zelle befand sich dort im gleichen Zustand wie die Probe in Abb. 5.21 bei dem beginnenden und dem ausklingenden Prozess des Ausheizens. Auch in der Zelle wurde durch die höhere Stromstärke eine erhöhte Temperatur erreicht, durch die zusätzliche Ladungsträger generiert wurden. Bei einer Spannung von ca. 2 V fällt die Stromstärke abrupt ab. Diese Spannung stimmt für beide Kurven überein. Bei dieser Spannung und dem dazugehörigen Strom von ca. 15 mA wurde die Schmelztemperatur des GST in dieser Zelle erreicht. Entsprechend bleibt die Stromstärke bei noch höheren Spannungen gering. Im rechten Teilbild der Abb. 5.22 ist bei der Spannung von 2 V der Anstieg des Zellwiderstandes um etwa drei Größenordnungen zu erkennen. Leider wurde der hohe Widerstandswert der Zelle nicht konserviert. Jeder Messdurchlauf startete mit dem geringen Widerstand einer gesetzten Zelle. Da dies auch bei anderen untersuchten Zellen auftrat, muss die Ursache im Aufbau der Zellen vermutet werden. Es zeigt sich, dass die zur Verfügung stehende Struktur eine wesentliche Schwäche aufweist. Durch die sehr dick ausgeführte Aluminiumschicht (vgl. Abb. 3.19 rechts) wird zwar eine große Strombelastbarkeit derselben gewährleistet, gleichzeitig entsteht aber auch ein großer Wärmeleitwert. Infolgedessen musste die in Abb. 5.22 (links) gezeigte, vergleichsweise hohe Stromstärke aufgewandt werden, um die für die Umschaltung erforderliche Temperatur zu erreichen. Vermutlich führte dies auch zu einer beträchtli-

chen Erwärmung der die Zelle umgebenden Bereiche, wodurch die notwendige hohe Abkühlrate nach dem Strompuls nicht erreicht wurde und das GST wieder in den kristallinen Zustand wechselte.

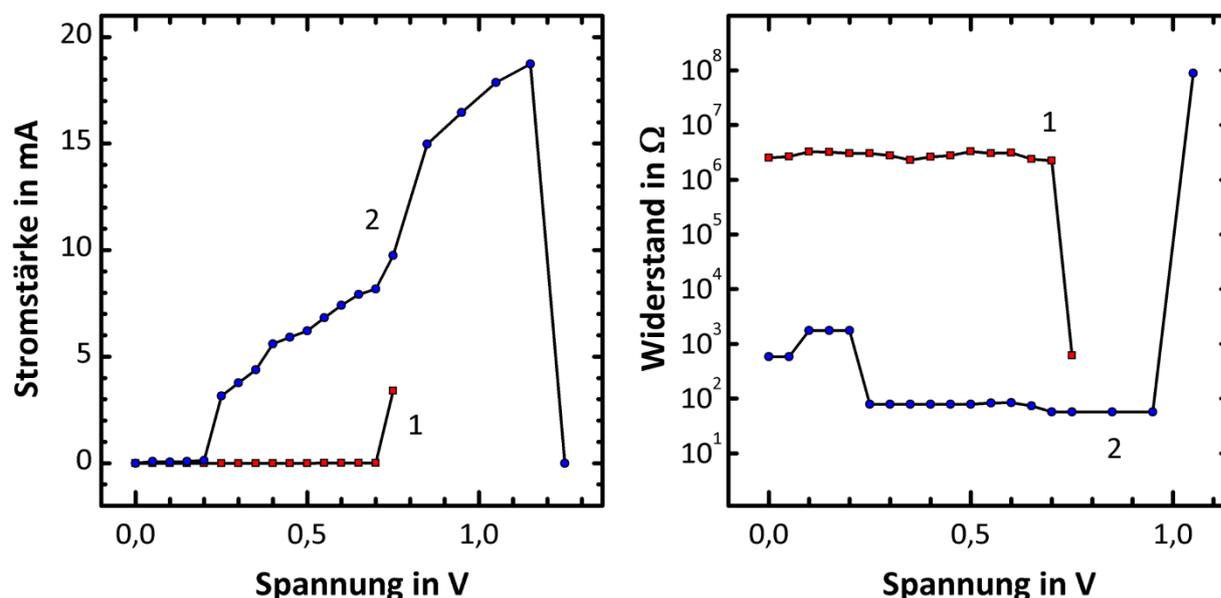


Abb. 5.23: Elektrische Messung an einem Feld von 441 parallel geschalteten Testzellen mit Durchmessern von je 0,35 μm . Links: Stromstärke in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Rechts: der mit einer Lesespannung ermittelte Widerstand in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Parameter der Schichtzerzeugung waren: $\vartheta_{\text{SH}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{k}} = 3,0\text{ hPa}$, $\vartheta_{\text{p}} = 91\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\vartheta_{\text{Kat}} \approx 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}} = 0,25$, Kombinierte Aktivierung. Schichtzusammensetzung Ge – 19,5 %, Sb – 17,9 %, Te – 62,6 %. Das so abgeschiedene GST war amorph.

Die GST-Schicht, die den Messungen in Abb. 5.23 zugrunde lag, war im Gegensatz zu dem weitaus überwiegenden Teil der durch CVD erzeugten GST-Schichten nach der Abscheidung nicht kristallin, sondern amorph. Die Zusammensetzung des Materials entsprach etwa dem von GST 225. Der Telluranteil war allerdings zu hoch, sodass bei der Kristallisation zusätzlich zum GST 225 auch elementares Tellur entstehen würde. Die Schicht wurde bei einem vergleichsweise höheren Kammerdruck von $p_{\text{K}} = 3,0\text{ hPa}$ unter Nutzung der kombinierten Gasphasenaktivierung erzeugt. Die Auswahl der Parameter basierte auf den Erfahrungen aus der Entwicklung eines CVD-Prozesses für Germaniumselenid, die im folgenden Abschnitt 6 dargelegt wird. Für die Abscheidung der in Abb. 5.23 untersuchten Schicht wurde gegenüber dem vorher in Abb. 5.18 vorgestellten Prozess mit niedriger Temperatur die Germaniumdosierung wesentlich erhöht (vgl. Tabelle 5-5). Dies geschah, um dem aufgrund der Tendenz in Abb. 5.9 (rechts) zu erwartenden Germaniummangel bei hohem Druck und geringer Temperatur

zu begegnen. Durch den korrekten Germaniumgehalt stieg die Kristallisationstemperatur der Schicht, sodass die Bildung von amorphem GST möglich war.

Aufgrund des amorphen Zustands der GST-Schicht erscheinen die Verläufe in Abb. 5.23 anders als in Abb. 5.22. Hier ist zwischen zwei Messungen zu unterscheiden. Die mit „1“ markierte Kurve beschreibt die Messung an der amorphen Schicht. Dem Zustand entsprechend ist der Widerstand sehr hoch. Nach dem Anlegen einer Programmierspannung von 0,7 V sinkt der Widerstand jedoch rapide ab. Hier wurde das Messprogramm automatisch beendet, um eine Zerstörung der Zelle zu vermeiden. Bei dieser Spannung wurde offenbar die Schwellspannung U_S der Zelle überschritten, sodass auch das amorphe GST leitfähig wurde (vgl. Abb. 2.2). Dies wird durch die mit „2“ markierten Kurven der zweiten Messung belegt. Sie zeigen erneut den Verlauf der Kurven in Abb. 5.22, also die Umwandlung von kristallinem GST in amorphes.

So ist prinzipiell die Funktion des PW-Materials auch elektrisch nachgewiesen. Für detaillierte Messungen und Untersuchungen etwaiger Einflüsse der Prozessparameter auf das Schaltverhalten sind jedoch anders strukturierte Proben notwendig, die möglichst einen schmalen Heizer, wie in der „Mushroom-Zelle“ der Abb. 2.1 aufweisen müssen.

Tabelle 5-5 Dosierparameter für die in Abb. 5.23 elektrisch untersuchte amorphe GST-Schicht.

Präkursor	TAGe	TiPSb	DiPTe
t_{on} in ms	35	10	20
t_{per} in s	3	9	6
Pulszahl	180	60	90

6 CVD von Germaniumselenid-Verbindungen

Ausgehend von den in den Abschnitten 4 und 5 dargelegten Ergebnisse wurden für die Versuche zur Abscheidung von Germaniumselenid Präkursoren mit Liganden verwendet, die eine Zersetzung bei geringeren Temperaturen sicher stellen. So kommt für Selen ausschließlich die Verbindung DtBSe zum Einsatz, die im Gegensatz zum ähnlichen DtBTe stabil mit dem Zuführungssystem dosiert werden konnte. Für Germanium wurde zunächst TEtBGe verwendet, das durch die tert-Butylgruppe ebenso eine eher geringe Zersetzungstemperatur bei gleichzeitig moderatem Dampfdruck aufweist. Schließlich fiel die Wahl auf TAGe als verwendbaren alkylbasierten Präkursor mit der geringsten Zersetzungstemperatur.

6.1 Konventionelle CVD

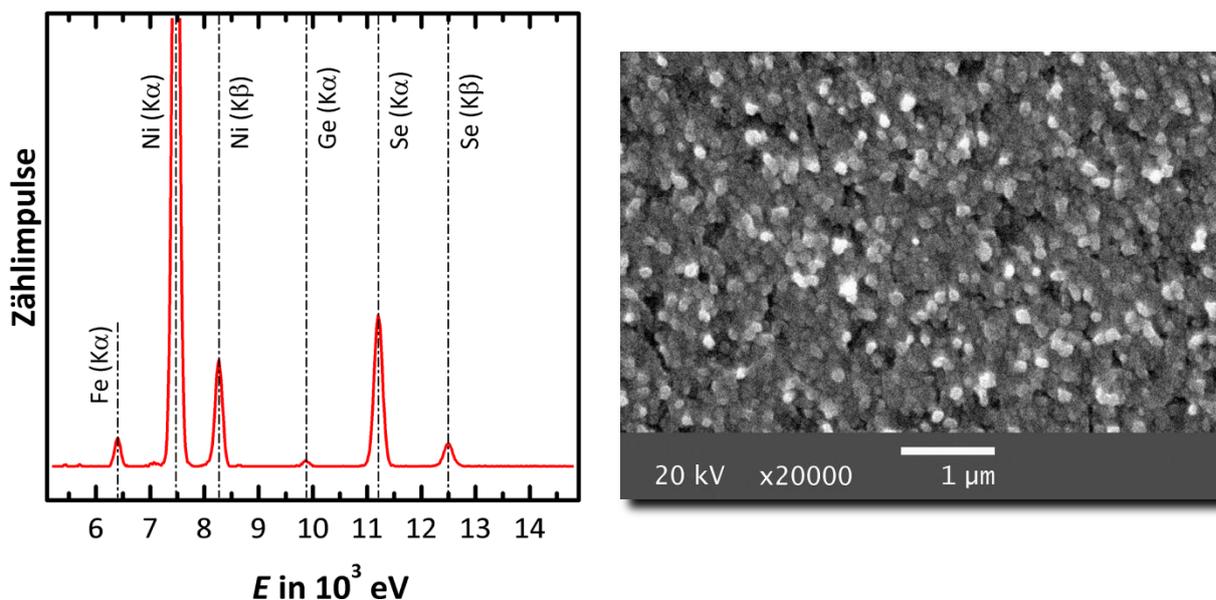


Abb. 6.1: Links: EDX-Spektrum einer mit TEtBGe und DtBSe prozessierten Ni-Probe (Bremsstrahlung subtrahiert). $\vartheta_{SH} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_k = 12,0 \text{ hPa}$, $\vartheta_p = 330 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{H_2}/F_{ges} = 0,66$, $F_{ges} = 66 \text{ ml}_n \cdot \text{min}^{-1}$. Rechts: REM-Aufnahme der Probenoberfläche.

Das EDX-Spektrum einer mit TEtBGe und DtBTe prozessierten Ni-Probe zeigt die Abb. 6.1 (links). Die K α -Linien von Germanium und Selen liegen dicht beieinander, sodass die Abbildung sich auf den Bereich der höheren Energien beschränkt. In dem Spektrum sind die Peaks bei den K α -Linien und K β -Linien von Nickel und Selen deutlich ausgeprägt. Das Verhältnis der Stoffmengenanteile dieser Elemente beträgt etwa 1,4:1. Im Gegensatz dazu ist bei der K α -Linie von Germanium nur ein sehr kleiner Peak zu beobachten. Das Verhältnis des Stoffmengenanteils von Germanium zu dem von Selen beträgt lediglich 1:46.

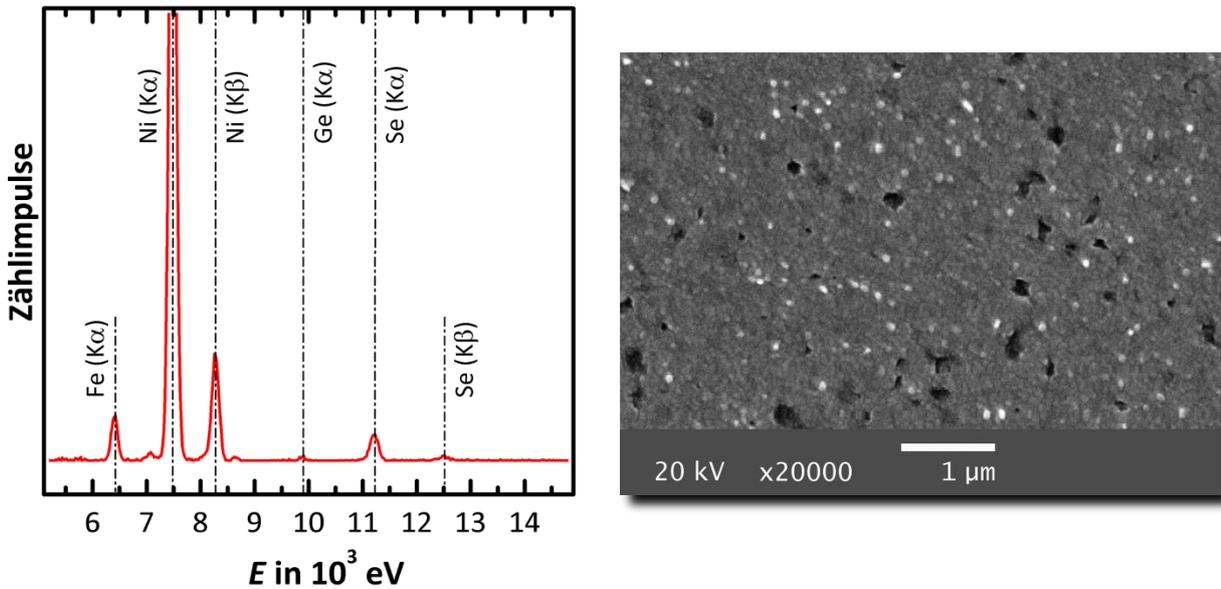


Abb. 6.2: Links: EDX-Spektrum einer mit TEtBGe und DtBSe prozessierten Ni-Probe (normiert auf Ni-K α -Peak aus Abb. 6.1, Bremsstrahlung subtrahiert). $\vartheta_{SH} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_k = 12,0 \text{ hPa}$, $\vartheta_p = 330 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{H_2}/F_{ges} = 0,75$, $F_{ges} = 88 \text{ ml}_n \cdot \text{min}^{-1}$. Rechts: REM-Aufnahme der Probenoberfläche.

Tabelle 6-1 Dosierparameter für die Versuche in Abb. 6.1 und Abb. 6.2.

Abbildung	Abb. 6.1		Abb. 6.2	
	TEtBGe	DtBSe	TEtBGe	DtBSe
t_{on} in ms	25	15	30	15
t_{per} in s	3,5	17,5	3,5	35,0
Pulszahl	156	31	300	30

Die Dosierparameter für den Versuch in Abb. 6.1 sind in Tabelle 6-1 eingetragen. Aus ihnen geht hervor, dass die Dosierzeit für TEtBGe mehr als achtmal so groß war wie die für DtBSe. Dennoch wurde trotz einer vergleichsweise hohen Proben temperatur von $\vartheta_p = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ und eines hohen Druckes von $p_k = 12,0 \text{ hPa}$ nur eine sehr geringe Menge Germanium abgeschieden. Demzufolge erfüllte der Präkursor die gesetzten Erwartungen nicht. Zwar ist aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes eine leichte Zuführung möglich, doch liegt die Zersetzungstemperatur offenbar nicht in dem notwendigen Bereich. Es wurde jedoch auch analog dem Verhalten von DtBTe eine Zersetzung bei zu geringer Temperatur in Betracht gezogen. In diesem Fall wäre eine Reaktion des Präkursors bereits vor Erreichen des Substrates in der Gasphase oder im Zuführungssystem erfolgt. Allerdings waren auf den Proben weder Partikel erkennbar, die auf eine Gasphasenreaktion hätten hinweisen können, noch war ein Anstieg des Druckes im Zuführungssystem zu verzeichnen, der wie bei DtBTe mit der Zersetzung einhergegangen wäre. Auch zeigte das separate Erhitzen des Präkursors in einem

transparenten Schlenkgefäß keinen Ausfall von Feststoffen bei Temperaturen bis über 150 °C, sodass grundsätzlich von einer ausreichenden Stabilität des Präkursors ausgegangen werden kann. Demzufolge ist auch diese Verbindung für die CVD von Germanium bei moderaten Temperaturen weniger geeignet, zumal mit anderen Verbindungen wie TiPGe auch bei geringeren Probertemperaturen und Dosiermengen die Abscheidung wesentlich größerer Stoffmengen von Germanium gelang. Wie zuvor bei Versuchen zur konventionellen CVD von GST in diesem Temperaturbereich (vgl. Abschnitt 5.1) war eine Abscheidung von Selen und Germanium nur auf Nickel- und Kupferoberflächen zu beobachten. Daher ist auch hier von einer Reaktion vor allem des Selen mit diesen Substraten auszugehen.

Eine REM-Aufnahme der Oberfläche der Probe des EDX-Spektrums der Abb. 6.1 (links) ist in derselben Abbildung rechts dargestellt. Es sind einzelne Kristallite mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 150 nm erkennbar. Ihre Form wirkt im Gegensatz zu den Nickel-Tellur-Verbindungen im vorherigen Abschnitt kompakt; die typischen stumpfen Winkel eines hexagonalen Gitters sind aber nicht zu beobachten. Es ist zu vermuten, dass es sich um die Verbindung Ni_3Se_4 handelt, die in einem monoklinen Gitter kristallisiert.²²¹

Um den Germaniumanteil zu steigern, wurde in Bezug auf den Prozess nach Abb. 6.1 die Dosierzeit von TtBGe auf das 20fache der Zeit von DtBSe erhöht. Die entsprechenden Dosierparameter sind ebenfalls in Tabelle 6-1 berücksichtigt. Gleichzeitig wurde der Wasserstoffanteil $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}}$ von 0,66 auf 0,75 erhöht, um die in der Literatur beschriebene, die Zersetzung von DtBSe begünstigende Wirkung zu verstärken (vgl. Tabelle 3-1). Das EDX-Spektrum einer Ni-Probe, die mit diesen Parametern prozessiert wurde, ist in Abb. 6.2 (links) dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 6.1 fällt der trotz gleicher Heizertemperatur, Dosierzeit und gleichem Druck deutlich kleinere Peak bei der K_α -Linie von Selen auf. Das Verhältnis der Stoffmengenanteile von Nickel und Selen lag hier bei 5,8:1. In Bezug auf die Abscheidung von Selen aus dem DtBSe bestand zwischen den beiden Versuchen in Abb. 6.1 und Abb. 6.2 lediglich ein Unterschied im Anteil des Wasserstoffs am gesamten Gasfluss. Eine begünstigende Wirkung von Wasserstoff auf die Zersetzung des DtBSe kann daher unter den bei diesem Versuch herrschenden Bedingungen nicht bestätigt werden. Vielmehr ist ein reduzierender oder hemmender Effekt wie bei der Abscheidung von Tellur abzuleiten (vgl. Abschnitt 5.2.2).

Ebenfalls ist zwischen den beiden Spektren eine geringfügige Abnahme des Germaniumanteils zu verzeichnen. Betrug das Verhältnis zwischen Nickel und Germani-

²²¹ Vgl. [189] Moloto et al. 2011.

um in Abb. 6.1 noch 70,0:1 ist es in Abb. 6.2 auf 83,6:1 gestiegen. Dies ist besonders bemerkenswert, weil die Dosierzeit des TEtBGe mehr als verdoppelt wurde. Daher scheint der erhöhte Wasserstoffanteil sich auch auf die Abscheidung von Germanium aus TEtBGe eher hemmend auszuwirken.

Dieser Schluss wird durch die REM-Aufnahme der Probenoberfläche in Abb. 6.2 (rechts) gestützt. Dort ist eine wesentlich gleichmäßigere Struktur mit deutlich kleineren Kristalliten als in Abb. 6.1 zu beobachten. Die Kristallite sind wesentlich dichter angeordnet. Dennoch sind einige leere Stellen vorhanden, sodass keine völlig einheitliche Oberfläche entsteht. Es besteht die Möglichkeit, dass Wasserstoff auch im Fall von Selen eine ähnliche Wirkung aufweist wie bei Tellur und zur Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte beiträgt.

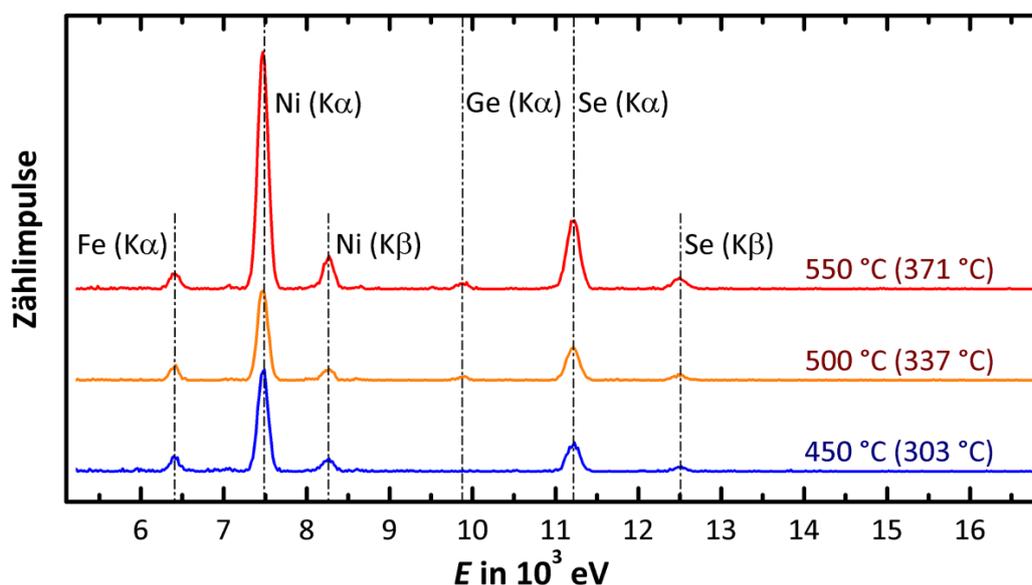


Abb. 6.3: EDX-Spektren von mit TAGE und DtBSe bei unterschiedlichen Heizertemperaturen prozessierten Ni-Proben (Probentemperatur in Klammern, normiert auf Fe-K α -Peaks, Bremsstrahlung subtrahiert). $p_k = 40,0$ hPa, $F_{H_2}/F_{ges} = 0,75$, $F_{ges} = 91$ ml $_n$ ·min $^{-1}$.

In Abb. 6.3 sind die EDX-Spektren von drei Ni-Proben dargestellt, die bei unterschiedlichen Heizertemperaturen von 450 °C bis 550 °C und einem vergleichsweise hohen Kammerdruck von 40,0 hPa prozessiert wurden. Die somit erreichten Probentemperaturen lagen bei 371 °C. Die Spektren in der Abbildung sind auf die Höhe der Peaks an der Fe-K α -Linie normiert. Auffällig ist die unterschiedliche Höhe der Nickel-Peaks bei ca. $7,5 \times 10^3$ eV. Diese entsteht, weil für die Versuche Proben mit unterschiedlichen Dicken der Nickelschichten von 40 nm bzw 80 nm Verwendung fanden. Allerdings ist dieser Unterschied für die Beobachtungen an dieser Versuchsreihe nur von untergeordneter Bedeutung. Bei den Prozessen wurden Bedingungen vorgegeben,

die auch in [144] bei der CVD von Germanium aus TAGe genutzt wurden. Die EDX-Spektren der Proben in Abb. 6.3 zeigen nur sehr gering ausgeprägte Peaks bei der K_{α} -Linie von Germanium. Bei der geringsten Heizertemperatur von 450 °C ist noch kein Peak erkennbar. Ein solcher tritt erst bei der nächst höheren Temperatur von 500 °C auf. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 550 °C ist auch ein leichtes Anwachsen des Peaks zu beobachten. Entsprechend konnten die in [144] beschriebenen Beobachtungen hinsichtlich der notwendigen Probertemperatur auch hier nachvollzogen werden, jedoch wiederum nur auf Nickel- und Kupferoberflächen. Zudem war die abgeschiedene Menge von Germanium sehr gering, wobei auch dieser Umstand in Anbetracht der in [144] berichteten, sehr niedrigen Wachstumsrate von $0,14 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ plausibel erscheint, da die Dauer der hier durchgeführten Prozesse nur 6 min betrug (vgl. Tabelle 6-2). Das Verhältnis zwischen dem Anteil von Nickel und dem von Germanium beträgt bei der Heizertemperatur von 550 °C etwa 22,6:1. Unter Berücksichtigung der wesentlich geringeren Anzahl ausgeführter Pulse gegenüber den Prozessen mit TEtBGe (vgl. Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2) kann daher eine deutlich bessere Eignung des TAGe als Präkursor für Germanium festgestellt werden.

Tabelle 6-2 Dosierparameter für die Versuche in Abb. 6.3.

Präkursor	TAGe	DtBSe
t_{on} in ms	25	25
t_{per} in s	3	6
Pulszahl	80	40

Auch der Anteil von Selen ist bei den Proben in Abb. 6.3 merklich höher als bei denen in Abb. 6.1 und Abb. 6.2. Die Erhöhung des Anteils von Selen ist auf die mehr als verdoppelte Dosierzeit zurückzuführen. In Abb. 6.3 beträgt das Verhältnis zwischen den Anteilen von Nickel und Selen 0,83 bei $\vartheta_{\text{SH}} = 550 \text{ °C}$ und 0,65 bei $\vartheta_{\text{SH}} = 450 \text{ °C}$. Dabei sind jedoch die unterschiedlichen Höhen der Ni-Peaks zu beachten, denn im Vergleich der drei Spektren ist der Selenanteil bei der höchsten Heizertemperatur höher als bei den anderen beiden, die ungefähr den gleichen Selenanteil aufweisen. Vermutlich ist der Anstieg des Selenanteils zwischen den Versuchen nicht auf eine Wirkung der Heizertemperatur zurückzuführen, sondern auf die unterschiedliche Dicke der Nickelschicht auf den Proben. Folglich konnte bei der dickeren Nickelschicht mehr Selen reagieren.

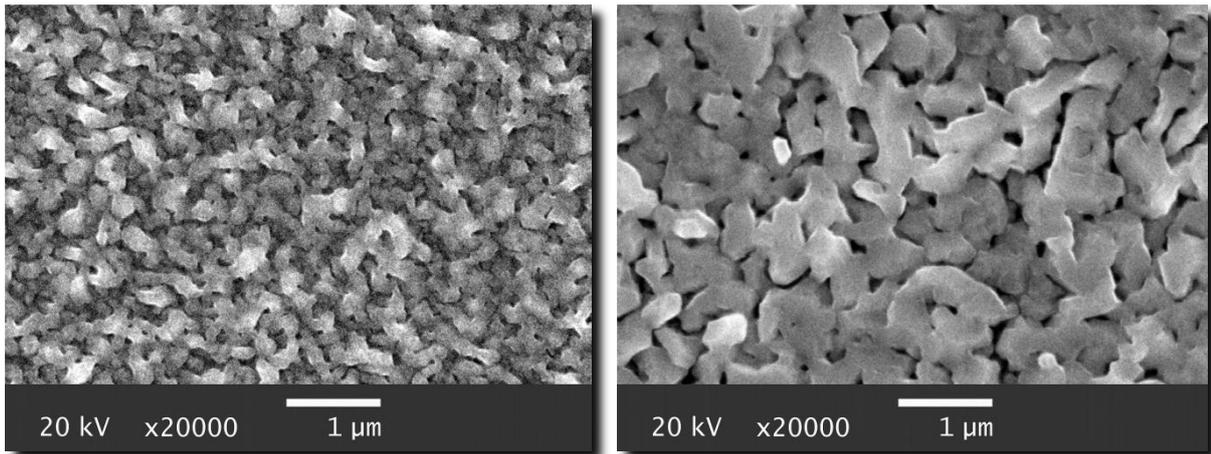


Abb. 6.4: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Proben aus Abb. 6.3. Links für $\vartheta_{\text{SH}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ und rechts für $\vartheta_{\text{SH}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$.

REM-Aufnahmen der Oberflächen von Proben aus Abb. 6.3 werden in Abb. 6.4 gezeigt. Links ist die Oberfläche der bei $\vartheta_{\text{SH}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ prozessierten Probe zu sehen und rechts diejenige der Probe des Versuches bei $\vartheta_{\text{SH}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$. Beide Aufnahmen haben denselben Maßstab, sodass ein direkter Vergleich möglich ist. Daher fallen deutliche Gemeinsamkeiten in der Form der Strukturen auf. Bei beiden Abbildungen ist keine glatte Oberfläche zu erkennen. Stattdessen sind einzelne kornartige Objekte zu beobachten, die jedoch Krümmungen aufweisen und oft ineinander übergehen. Auf diese Weise entstehen geflechtartige Strukturen und die Aufnahmen unterscheiden sich deutlich von denen in Abb. 6.1 und Abb. 6.2. Der Unterschied liegt vor allem im gesteigerten Selengehalt begründet, denn bei dem Versuch bei $\vartheta_{\text{SH}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ist der Germaniumanteil deutlich kleiner als bei den Versuchen mit TEtBGe. Der Unterschied zwischen den Teilbildern in Abb. 6.4 liegt in der unterschiedlichen Größe der Strukturen. Die Strukturen sind größer in dem bei höherer Temperatur durchgeführten Versuch und erreichen Breiten von mehreren hundert Nanometern. Bei beiden Teilbildern sind die Geflechte jedoch lückenhaft und von vielen Hohlräumen durchzogen.

Zusammenfassend betrachtet, entsprechen die Eigenschaften der durch konventionelle CVD erzeugten Schichten nicht den Erfordernissen für den gesuchten CVD-Prozess. Weder die Form der erzeugten Schichten, noch die Beschränkung des Wachstums auf bestimmte Oberflächen erlauben die konforme Abscheidung in Strukturen, die für die Herstellung von FE-Speicherezellen benötigt werden. Zudem ist Abscheidungsrate von Germanium trotz hoher Temperatur und hohem Kammerdruck zu gering, wodurch die Herstellung von Ge-Se in der für FE-Speicher günstigen Zusammensetzung erheblich erschwert wird.

6.2 Katalytische CVD

Wie bei der Entwicklung des CVD-Prozesses für GST ist auch im Falle der Abscheidung von Germaniumselenid, basierend auf den Ergebnissen der Versuche mit konventioneller CVD im vorherigen Abschnitt 6.1, die Aktivierung der Gasphase notwendig. Unter Verwendung von TAGE als Präkursor wird so die Abscheidung von Germanium auch bei geringen Heizer- bzw. Proben temperaturen und deutlich reduzierten Drücken möglich (vgl. Abschnitte 4.1.2 und 5.2). Zudem ist bei aktivierter Gasphase auch bei dem Präkursor für Selen DtBSe, ähnlich wie für DiPTe bei der Abscheidung von GST, von einer wesentlich verstärkten Abscheidung auszugehen. Die Aktivierung der Gasphase wurde auch bei der Abscheidung von Germaniumselenid katalytisch erzeugt.

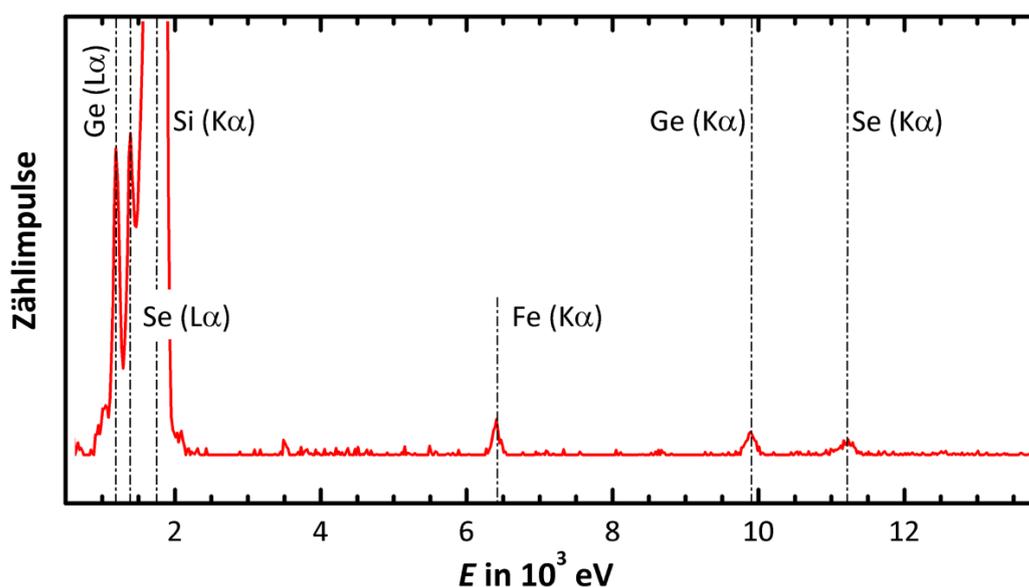


Abb. 6.5: EDX-Spektrum einer mit Hilfe von katalytischer Gasphasenaktivierung beschichteten Si-Probe (Bremsstrahlung subtrahiert). $\mathcal{G}_{SH} = 400$ °C, $p_k = 4,0$ hPa, $\mathcal{G}_p = 250$ °C, $\mathcal{G}_{kat} = 850$ °C, $F_{H_2}/F_{ges} = 0,25$, $F_{ges} = 250$ ml $_n$ ·min $^{-1}$.

Das EDX-Spektrum einer Ge-Se Probe, die mit aktivierter Gasphase mit den in Tabelle 6-3 aufgeführten Dosierparameter prozessiert wurde, ist in Abb. 6.5 dargestellt. Ergänzend sind die dabei verwendeten Dosierparameter in Tabelle 6-3 ausgewiesen. Die Parameter ähneln denen aus Tabelle 6-2; gleichwohl zeigt das EDX-Spektrum, dass nicht nur der Germaniumanteil erheblich vergrößert wurde, sondern die Abscheidung auf einer Si-Probe erfolgte.

Tabelle 6-3 Dosierparameter des Versuches in Abb. 6.5.

Präkursor	TAGe	DtBSe
t_{on} in ms	30	30
t_{per} in s	3	9
Pulszahl	100	40

Das Verhältnis der Anteile von Germanium und Selen betrug bei dieser Probe 0,62:1. Der Germaniumanteil lag also etwas über dem der Verbindung GeSe_2 und damit außerhalb des Gebietes, das unter Abschnitt 2.2.2 als günstig für die Verwendung in FE-Speichern bestimmt wurde (vgl. Abb. 2.18). Der für diesen Prozess notwendige Druck lag mit $p_k = 4,0$ hPa bei nur einem Zehntel des Druckes der Versuche ohne Gasphasenaktivierung. Er war aber dennoch höher als bei den Versuchen zur Abscheidung von GST. Insgesamt orientierten sich die hier genutzten Parameter an denen, die für die Versuche zur Abscheidung von GST bei aktivierter Gasphase verwendet wurden.

6.2.1 Schichtzusammensetzung und Wachstumsrate

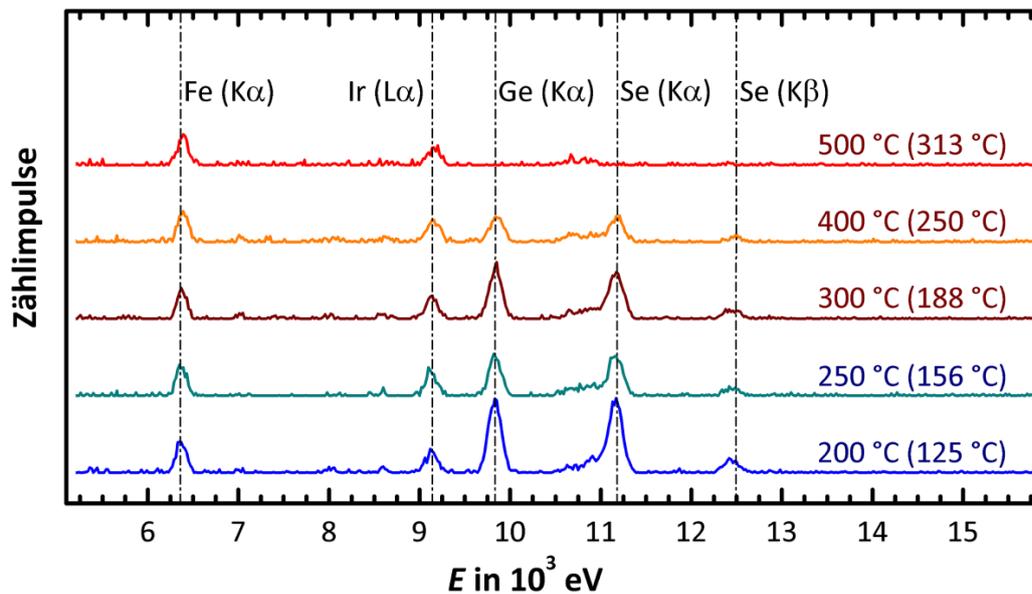


Abb. 6.6: EDX-Spektren der mit Hilfe katalytischer Aktivierung bei verschiedenen Heizertemperaturen beschichteten (Ir-)Proben (normiert auf Fe-Peak, Bremsstrahlung subtrahiert). $p_k = 4,0$ hPa, $\vartheta_{\text{Kat}} = 850$ °C, $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}} = 0,25$, $F_{\text{ges}} = 250$ ml \cdot min $^{-1}$.

Die obige Abb. 6.6 zeigt EDX-Spektren von bei unterschiedlichen Heizertemperaturen zwischen 200 °C und 500 °C beschichteten (Ir-)Proben. Die Dosierparameter für diese Prozesse wurden angepasst, um eine Schichtzusammensetzung in dem für FE-Speicher günstigen Bereich zu erhalten (vgl. Tabelle 6-4).

Alle Proben, bis auf die bei der höchsten Temperatur bearbeitete, zeigen deutliche Peaks an den Positionen der K_α -Linien von Germanium und Selen. Jedoch ist deren

Abnahme mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Dies deutet auf eine reduzierte Abscheidung bei höheren Temperaturen bis zu einem gänzlichen Ausbleiben einer Schichtbildung bei $\vartheta_{SH} = 500 \text{ °C}$ hin. Dieser Umstand wird besonders deutlich bei der späteren Untersuchung der Wachstumsraten in diesem Abschnitt.

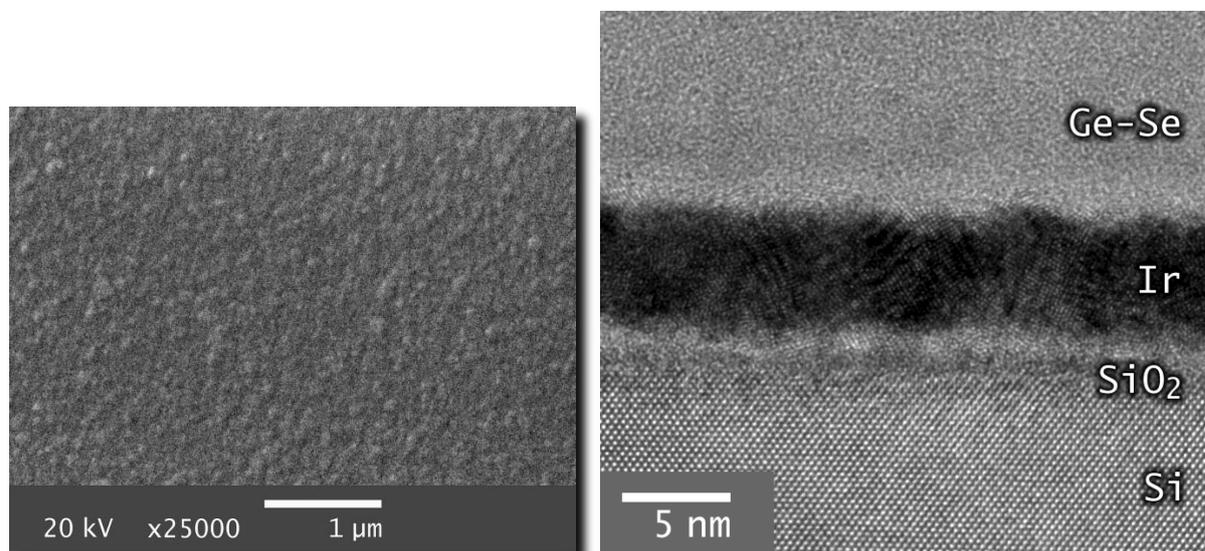


Abb. 6.7: Links: REM-Aufnahme der Oberfläche der Probe aus Abb. 6.6, die bei $\vartheta_{SH} = 200 \text{ °C}$ ($\vartheta_p = 125 \text{ °C}$) beschichtet wurde. Rechts: TEM-Querschnittsaufnahme derselben Probe.

Tabelle 6-4: Dosierparameter für die Versuche in Abb. 6.6

Präkursor	TAGe	DtBSe
t_{on} in ms	25	46
t_{per} in s	3	9
Pulszahl	200	70

Die REM-Aufnahme links in Abb. 6.7 zeigt die Oberfläche der Probe aus Abb. 6.6, die bei der geringsten Heizertemperatur von $\vartheta_{SH} = 200 \text{ °C}$ beschichtet wurde. Die Oberfläche zeigt nur wenige Details. Zwar können sehr kleine Strukturen mit lateralen Ausdehnungen unter 100 nm erkannt werden, doch ist der Kontrast zwischen ihnen sehr gering, sodass die Oberfläche sehr homogen erscheint. Auch fehlen die sehr kontrastreichen Kanten von Kristalliten, die bei den GST-Schichten, z. B. in Abb. 5.8 (rechts), noch zu beobachten waren. Ausgehend von dieser Beobachtung kann die Vermutung aufgestellt werden, dass die abgeschiedene Schicht eine amorphe Struktur aufweist. Allerdings ist die Vergrößerung und damit verbunden die Auflösung der Aufnahme zu gering, um eine sichere Aussage zu schaffen. Von derselben Probe wurden demzufolge TEM-Querschnittsaufnahmen erstellt. Eine dieser Aufnahmen ist im

rechten Teilbild von Abb. 6.7 dargestellt. Sie zeigt die Übergänge der Schichten der Probe mit wesentlich erhöhter Auflösung. So ist im unteren Teil des Bildes das einkristalline Silicium, der Hauptbestandteil der Probe zu sehen. Die einzelnen, regelmäßig angeordneten Atomlagen sind klar erkennbar. Die Oberfläche des Siliziums ist von einer dünnen, amorphen Schicht bedeckt, dem nativen Siliciumdioxid. Darüber befindet sich die durch PVD aufgetragene, dünne Iridiumschicht. Diese erscheint mit nur geringer Helligkeit, da die Transmission der Elektronen durch das dichte Material gehemmt wird. Dennoch sind auch hier regelmäßige Liniengruppen in unterschiedlicher Ausrichtung zu erkennen. Sie zeigen die polykristalline Struktur dieser Schicht an. Schließlich liegt über der Ir-Schicht die im CVD-Prozess abgeschiedene Schicht aus Germaniumselenid. Hier ist keine Andeutung von regelmäßigen Atomlagen erkennbar. Die Schicht erscheint gleichmäßig und zufällig durchmisch, wie auch die dünne SiO_2 -Schicht, was die zuvor aufgestellte Vermutung einer amorphen Struktur unterstützt. Weiterhin wird der lückenlose Kontakt der CVD-Beschichtung mit der zugrundeliegenden Iridiumoberfläche deutlich, der zeigt, dass trotz der geringen Proben temperatur von $\vartheta_p = 125^\circ\text{C}$ eine Abscheidungsreaktion an der Oberfläche stattgefunden hat.

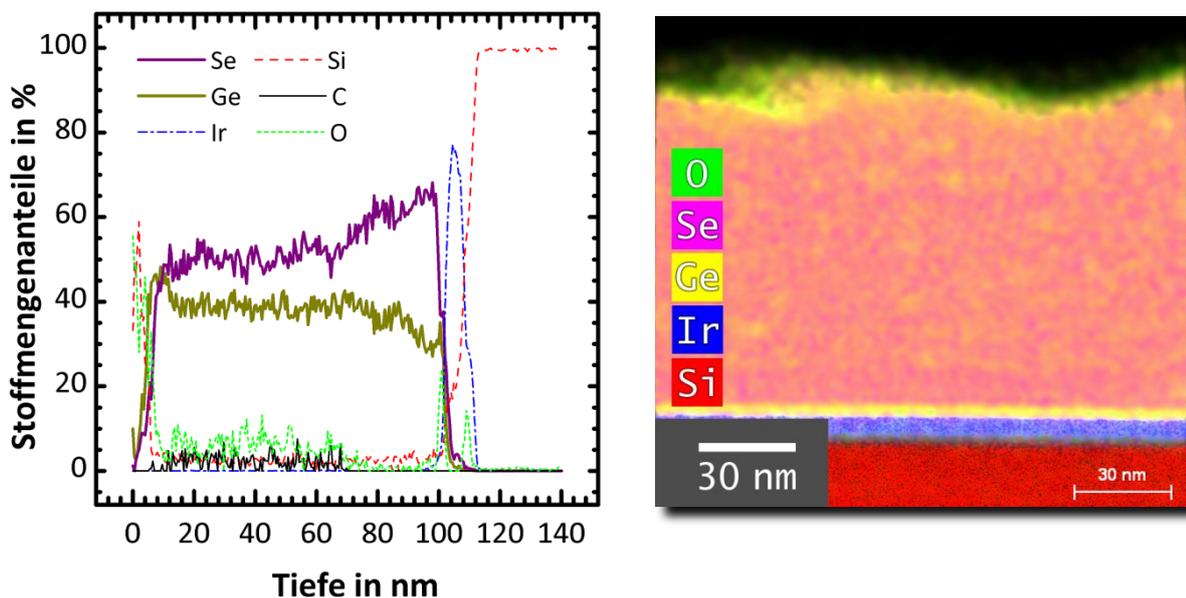


Abb. 6.8: Links: Tiefenprofil der Verteilung der Stoffmengenanteile für die Probe aus Abb. 6.7, erzeugt durch EDX-Messungen im TEM. Rechts: Raster-TEM-Querschnittsaufnahme derselben Probe. Die Bildpunkte sind den mittels EDX detektierten Elementen entsprechend eingefärbt.

In Abb. 6.8 werden Bilder zur chemischen Analyse dieser Probe gezeigt, die ebenfalls mit Hilfe des TEM angefertigt wurden. Das rechte Teilbild gibt einen Überblick über den untersuchten Bereich. Hier wurde eine geringere Vergrößerung gewählt, um die

Untersuchung der Ge-Se-Schicht über ihre gesamte Dicke hinweg zu ermöglichen. Zudem arbeitete das TEM im Rasterbetrieb, was die lokale Zuordnung von EDX-Ergebnissen ermöglicht. Als Resultat sind die Bildpunkte der angegebenen Legende folgend entsprechend den detektierten Elementen eingefärbt. Hier wird die gleichmäßige Verteilung der Zusammensetzung über nahezu die gesamte Schicht hinweg deutlich. Lediglich direkt über der Iridiumschicht ist eine erhöhte Konzentration von Germanium erkennbar.

Um eine quantitative Bewertung der Verteilung der Schichtzusammensetzung zu ermöglichen, wurde von derselben Probe die Stoffmengenverteilung in Form eines Tiefenprofils bestimmt. Dieses Tiefenprofil ist im linken Teilbild von Abb. 6.8 dargestellt. Zusätzlich zu den zum Aufbau der einzelnen Schichten gehörenden Elementen ist auch der Stoffmengenanteil von Kohlenstoff eingezeichnet. Generell ist der Kohlenstoffanteil gering, er liegt fast ausschließlich unterhalb von 5 %. Außerdem lag der Kohlenstoffanteil im unteren Drittel der Ge-Se-Schicht unterhalb des Detektionslimits. Es besteht daher die Möglichkeit, dass das Vorkommen des Kohlenstoffs im oberen Teil der Schicht seine Ursache nicht in der CVD hat, sondern in der Kontamination durch die Umgebungsluft. Ähnlich verhält es sich mit dem Sauerstoff, dessen Anteil innerhalb des gleichen Schichtbereiches deutlich sichtbar ist, im unteren Drittel der Schicht aber merklich abnimmt.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des Germaniumselenids ist erkennbar, dass der Germaniumanteil auch mit den angepassten Dosierparametern mit knapp unter 40 % etwas zu hoch liegt. Die Zusammensetzung ist über den Großteil der Schichtdicke hinweg nahezu konstant. Allerdings ändert sie sich nahe der Grenzfläche zum Iridium bei einer Tiefe von etwa 100 nm erheblich. Direkt an der Grenzfläche beträgt der Germaniumanteil nur noch 28 %. Damit widerspricht diese Messung der Darstellung im linken Teilbild von Abb. 6.8, in dem nahe der Iridiumoberfläche eine erhöhte Konzentration von Germanium erkennbar ist. Eine konkrete Schlussfolgerung ist aufgrund dieser Messergebnisse nicht möglich, jedoch kann generell ein Unterschied dieses Bereiches zum Rest der Schicht festgestellt werden.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Germaniumselenids von der Proben-temperatur während des CVD-Prozesses ist in Abb. 6.9 (links) für drei verschiedene Kammerdrücke dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Zusammensetzung nahezu unabhängig von der Temperatur im gewählten Temperaturbereich ist. Dies steht im Gegensatz zu dem Verhalten, das bei den Versuchen zur Abscheidung von GST beobachtet wurde (vgl. Abb. 5.9). Die sehr geringe Temperaturabhängigkeit kann bei allen drei Kammerdrücken im Diagramm beobachtet werden. Demgegenüber steht aber eine er-

kennbare Abhängigkeit der Zusammensetzung vom Kammerdruck. Mit zunehmendem Druck steigt der Germaniumanteil. Auf diese Weise wird mit unveränderten Dosierparametern und einem auf 3,0 hPa reduzierten Druck eine für FE-Speicherzellen günstige Zusammensetzung des Germaniumselenids mit einem Germaniumanteil von ca. 25 % erreicht.

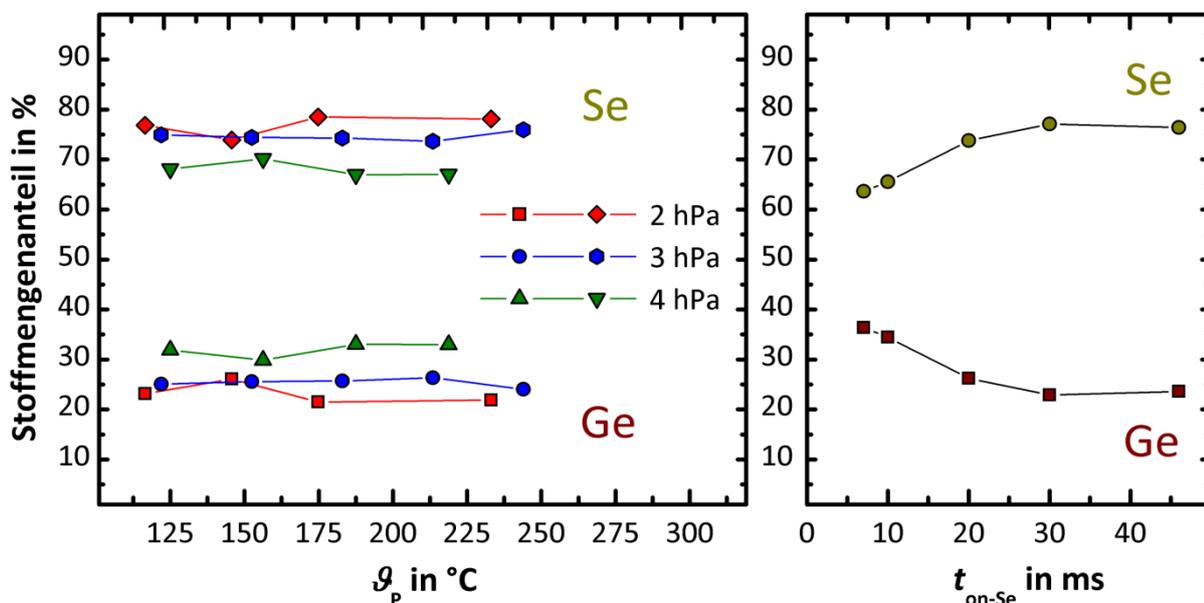


Abb. 6.9: Links: Verläufe der Stoffmengenanteile von Germanium und Selen in Abhängigkeit der Probestemperatur für drei verschiedene Kammerdrücke. Die übrigen Parameter entsprechen denen aus Abb. 6.6. Rechts: Änderung der Anteile in Abhängigkeit der Öffnungszeit für DtBSe bei $T_{SH} = 200$ °C, $p_K = 3,0$ hPa, $T_p = 122$ °C.

Des Weiteren kann eine Anpassung der Zusammensetzung zusätzlich durch Änderung der Dosierparameter für jede Kombination aus Druck und Temperatur erzielt werden. Dies wird im rechten Teilbild der Abb. 6.9 veranschaulicht. Dort ist auf der Ordinate der Stoffmengenanteil in Prozent aufgetragen, während die Abszisse die Öffnungszeit für das ALD-Ventil in der Zuleitung für den Selenpräkursor wiedergibt. Bei der dargestellten Versuchsreihe waren entsprechend alle Parameter bis auf die Dosierzeit für das DtBSe konstant. Der Beginn der Versuchsreihe liegt im rechten Diagramm bei $t_{on-Se} = 46$ ms. Dieser Punkt entspricht dem Versuch bei $T_p = 122$ °C und $p_K = 3,0$ hPa im linken Teilbild. Es verdeutlicht, wie mit abnehmender Öffnungszeit der Selenanteil sinkt. Die Empfindlichkeit gegenüber der Öffnungszeit ist moderat – dadurch wird eine feine Einstellung möglich. Bei der minimalen Öffnungszeit von $t_{on-Se} = 6$ ms beträgt der Selenanteil noch etwa 64 %.²²² Zwischen den Anteilen bei der höchsten un-

²²² Der hier angegebene Wert für die minimale Öffnungszeit von 6 ms unterschreitet den zuvor festgelegten Wert von 10 ms. Er wurde jedoch nur für diese Versuchsreihe verwendet, um den Einfluss der Öffnungszeit zu verdeutlichen.

tersuchten Öffnungszeit $t_{\text{on-Se}} = 46$ ms und dem nächst kleineren Wert von 30 ms besteht nahezu kein Unterschied. Diese Sättigung zeigt eine maximale dosierbare Menge des Präkursors an. Der so erreichbare Selenanteil beträgt etwa 75 %. Werte außerhalb dieses Bereiches können durch eine Änderung der Periodendauer erzielt werden. Bei den Versuchen dieser Reihe war die Periodendauer für das DtBSe etwa dreimal so hoch wie die für die Dosierung des Germaniumpräkursors (vgl. Tabelle 6-4). Die Justierung der Menge des dosierten Präkursors mit Hilfe der Öffnungszeiten stellt somit ein geeignetes Mittel für die Korrektur der Zusammensetzung bei einer gewünschten Kombination aus Temperatur und Druck dar.

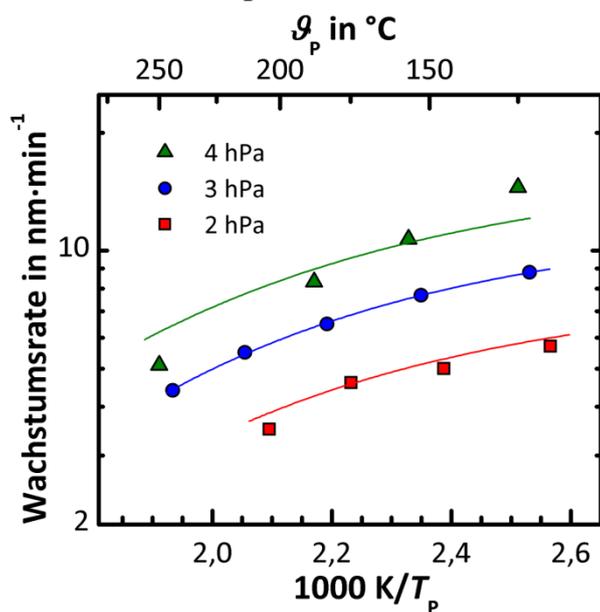


Abb. 6.10: Logarithmisch aufgetragene Wachstumsrate in Abhängigkeit der reziproken, absoluten Temperatur für drei Kammerdrücke. Die übrigen Parameter entsprechen denen aus Abb. 6.6.

Wie bereits aus den EDX-Spektren in Abb. 6.5 zu entnehmen ist, sinkt mit zunehmender Proben-Temperatur die unter sonst unveränderten Bedingungen bei der Abscheidung des Ge-Se erreichte Schichtdicke. In Abb. 6.10 wird dieser Umstand besonders deutlich. Dort ist die Wachstumsrate in Abhängigkeit der reziproken absoluten Proben-Temperatur logarithmisch für drei verschiedene Kammerdrücke aufgetragen. Zur besseren Orientierung zeigt die obere horizontale Achse die zur Abszisse gehörigen Proben-Temperaturen Θ_p . Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an die Messwerte nach folgender Betrachtung.

Grundsätzlich kann die Abscheidung einer Schicht mit einer bestimmten Rate betrachtet werden. Für diese Rate der Abscheidung ist zunächst eine Abhängigkeit von der Proben-Temperatur nach der Arrhenius-Gleichung anzunehmen:

$$\text{Rate} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_P}\right) \quad (6.1)$$

Mit dieser Formel wird ein negativer Anstieg mit zunehmender Temperatur bei positiver Rate nur mit einer negativen Aktivierungsenergie E_a erreicht. Eine solche ist jedoch nicht mit dem Mechanismus der Abscheidung vereinbar (vgl. Abschnitt 2.3) bzw. dieser Ansatz wäre nur mäßig zur Beschreibung des beobachteten Verhaltens geeignet. Denn zumindest die katalytische CVD von GST zeigte eine zunehmende Wachstumsrate mit zunehmender Proben temperatur. Da der Präkursor für Germanium TAGe unter ähnlichen Bedingungen auch hier verwendet wurde, erscheint eine vollständige Änderung des Abscheidungsmechanismus sehr unwahrscheinlich. Viel mehr ist ein parallel verlaufender zweiter Mechanismus zu vermuten, sodass diese beiden Abläufe als Überlagerung

$$\text{Rate} = \text{Rate 1} - \text{Rate 2} \quad (6.2)$$

zu beschreiben sind. Nach diesem Modell würde die mit der Rate 1 abgeschiedene Schicht simultan mit der Rate 2 abgetragen. Für beide Teilprozesse kann hier eine positive Aktivierungsenergie vorgesehen werden. Ist die Abhängigkeit von der Temperatur bei dem zweiten, abtragenden Teilprozess größer als bei dem ersten, steigt dessen Auswirkung auf die resultierende Wachstumsrate mit der Temperatur. Bei einer ausreichend hohen Temperatur wäre dann gar kein Schichtwachstum mehr zu beobachten. Setzt man für die abscheidende Rate 1 einen Verlauf mit der Temperatur voraus, wie er für die katalytische CVD von GST ermittelt wurde (vgl. Abschnitt 5.2.1, S. 115), kann diese Rate mit der Gleichung

$$\text{Rate 1} = A_1 \cdot T_P^{3/2} \quad (6.3)$$

beschrieben werden. Somit wird auch hier ein transportlimitierter Ablauf des CVD-Prozesses durch reaktive Präkursorradikale angenommen. Setzt man nun für die Rate 2 eine Temperaturabhängigkeit nach der Arrhenius-Gleichung ein, wird die Wachstumsrate des gesamten Prozesses durch

$$\text{Rate} = A_1 \cdot T_P^{3/2} - A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_P}\right) \quad (6.4)$$

beschrieben.

Die durchgehenden Kurven in Abb. 6.10 sind Anpassungen an diese Gleichung. Dabei wurde zunächst nur die mittlere Kurve bei $p_K = 3,0$ hPa verwendet, um Werte für die drei unbekanntenen Größen A_1 , A_2 und E_a zu finden. Die Wahl fiel auf diese

Messreihe, da hier eine besonders geringe Streuung der Werte vorliegt. Die Ursache dafür ist in der guten Bestimmbarkeit der Messwerte an diesen Proben zu finden. Denn einerseits war die erreichte Schichtdicke groß genug für eine verlässliche Messung mit Hilfe des Profilometers und andererseits war die Rauheit der Schichten ausreichend gering für die Schichtdickenbestimmung mittels Ellipsometrie. Demzufolge konnten beide Methoden mit ähnlicher Zuverlässigkeit für die Messung verwendet werden.

Wie die angepasste Kurve in Abb. 6.10 zeigt ist Gleichung (6.4) gut geeignet, um den Verlauf der Messwerte nachzubilden. Für die Aktivierungsenergie E_a wurde dabei ein Wert von 0,09 eV ermittelt. Da die Aktivierungsenergie charakteristisch für den vermuteten, abtragenden Prozess ist, wurde dieser ermittelte Wert für die verbliebenen zwei Messreihen als gegeben vorausgesetzt. Ein Vergleich der daraufhin bestimmten Parameter A_1 und A_2 aller drei Kurven zeigte, dass diese mit dem Kammerdruck p_K korrelieren. Infolgedessen kann nach Gleichung (6.4)

$$\text{Rate} = p_K \left[B_1 \cdot T_P^{3/2} - B_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_P}\right) \right] \quad (6.5)$$

formuliert werden. Wie zuvor bei der katalytischen CVD von GST bemerkt, ist der Druck hier als Maß für die vorhandene Anzahl bereitstehender Präkursorradikale zu verstehen. Denn grundsätzlich wird der Transport von Präkursormolekülen zur Substratoberfläche durch einen höheren Druck gehemmt. In Abb. 6.10 steigt die Wachstumsrate jedoch mit zunehmendem Druck, was eine größere Verfügbarkeit von Präkursorradikalen an der Oberfläche impliziert.

Die Kurven für die Drücke 2,0 hPa und 3,0 hPa der Abb. 6.10 zeigen eine gute Anpassung an den Verlauf der Messwerte. Größere Abweichungen treten hingegen im Fall der Kurve bei 4,0 hPa auf. Der Verlauf der Messwerte scheint einer anderen Tendenz zu folgen als die berechnete Kurve. Dies kann einen Hinweis auf eine unzureichende Beschreibung durch die Gleichung (6.5) sein. Allerdings muss hier beachtet werden, dass der Eindruck eines abweichenden Verlaufes vor allem durch die beiden Messwerte bei der geringsten und der höchsten Probertemperatur entsteht. Zudem war die Bestimmung der Schichtdicke der bei höherem Druck beschichteten Proben durch die größere Rauheit der Oberflächen erschwert (vgl. Abb. 6.12). Somit besteht auch die Möglichkeit, dass der Eindruck einer abweichenden Tendenz durch die Streuung der Messwerte verursacht wird.

Wird Gleichung (6.5) als hinreichende Beschreibung des Verlaufes der Wachstumsrate mit der Temperatur betrachtet, muss die Frage nach der Natur des abtragenden Prozesses gestellt werden. Im Gegensatz zu der katalytischen CVD von GST tritt bei derjenigen von Ge-Se keine deutliche Änderung der Schichtzusammensetzung mit

der Probertemperatur auf (vgl. Abb. 5.9 und Abb. 6.9). Sollte der Prozess also an die Oberfläche der Probe gebunden sein, liefere er mit ähnlicher Geschwindigkeit in Bezug auf beide Elemente Germanium und Selen ab. Für Selen könnte ein solcher abtragender Prozess, wie zuvor bei Tellur, das Ätzen durch Wasserstoff sein. Allerdings wurde dieser Effekt in Abschnitt 5.2.1 in Bezug auf Germanium nicht beobachtet. Entsprechend ist es unwahrscheinlich, dass dieser hier auch für Germanium zutrifft, nur aufgrund der Kombination von Germanium mit Selen. Weiterhin kann aufgrund der geringen Aktivierungsenergie von nur 0,09 eV festgestellt werden, dass für den abtragenden Prozess ebenso wie für den abscheidenden lediglich eine geringe Abhängigkeit von der Probertemperatur besteht. Gleichzeitig zeigen jedoch die Raten beider Teilprozesse dieselbe Abhängigkeit vom Kammerdruck. Bei der katalytischen CVD von GST war außerdem die vermindernde Wirkung des Prozessgases Wasserstoff auf die Wachstumsrate zu erkennen (vgl. Abb. 5.15). Dort wurde weiterhin deutlich, dass diese Wirkung weitaus größer war als das Ätzen von Tellur und dass sie die Abscheidung aller Elemente betraf. Entsprechend ist zu vermuten, dass hier der zweite Teilprozess eine Sättigung der reaktiven Präkursorradikale bewirkt und damit zur Verminderung von deren Konzentration beiträgt. Die vorhandene aber geringe Abhängigkeit des Teilprozesses von der Probertemperatur weist einerseits auf den Ort dieses Ablaufes in der unmittelbaren Nähe der Probenoberfläche hin und andererseits auf einen durch den Katalysator erzeugten Reaktionspartner der Präkursorradikale. Diese Annahme wird auch von der Druckabhängigkeit des Teilprozesses gestützt. Es könnte sich bei den Reaktionspartnern um atomaren Wasserstoff handeln oder auch um die abgetrennten Liganden der ursprünglichen Präkursormoleküle bzw. deren Bestandteile, die mit den Radikalen rekombinieren.

In Abb. 6.11 ist eine REM-Querschnittsaufnahme einer mit Ge-Se beschichteten, strukturierten Probe dargestellt. Der entsprechende Prozess gehört zu der Reihe mit $p_K = 4,0$ hPa der Abb. 6.11. Der sehr geringe Kontrast des Ge-Se zum SiO_2 ist auffällig im Vergleich zu den Querschnittsaufnahmen der mit GST beschichteten Proben. Hier wird der isolierende Charakter des Materials deutlich. Aufgrund des geringen Kontrastes kann die Schichtdicke an der Oberfläche nicht direkt abgelesen werden. Zur Bestimmung der Lage der Grenze zwischen SiO_2 und Ge-Se wurde die bekannte Dicke der SiO_2 -Schicht von der Grenzfläche zur TiN-Schicht aus eingetragen. Die Oberfläche der Probe ist gut von dem Hintergrund zu unterscheiden. Dort tritt deutlich die vergleichsweise hohe Rauheit der Schichtoberfläche zutage. Infolgedessen wurde die Markierung für diese Oberfläche in Höhe der als massiv erkennbaren Grenze gesetzt.

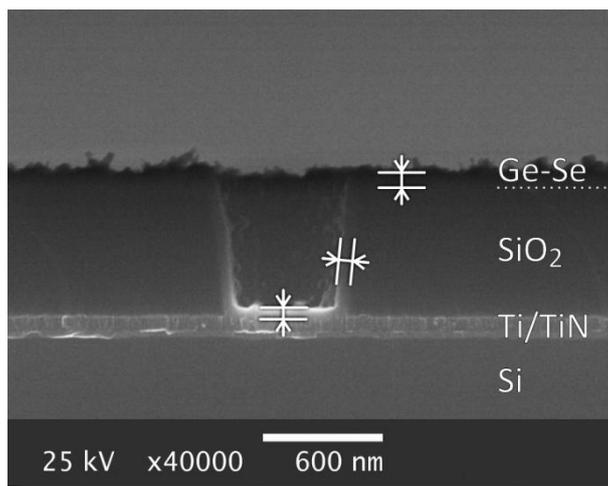


Abb. 6.11: REM-Querschnittsaufnahme einer mit Hilfe katalytischer Gasphasenaktivierung mit Ge-Se beschichteten, strukturierten Probe. $\vartheta_{SH} = 300\text{ °C}$, $p_K = 4,0\text{ hPa}$, $\vartheta_p = 188\text{ °C}$.

Es besteht nur ein geringer Unterschied zu den Schichtdicken an der Seitenwand und auf dem Boden der Vertiefung – die Abscheidung ist hier nahezu vollständig konform. Nicht nur der Kontrast gegenüber dem SiO_2 sondern auch die Beschaffenheit der rauen Oberfläche zeigt Unterschiede zu den Aufnahmen der GST-Schichten in Abschnitt 5.2.1. War dort die Oberfläche vor allem durch die scharfen Kanten der einzelnen Kristallite geprägt, weist sie hier unregelmäßige und lose wirkende Linien auf, was durch den amorphen Aufbau des Ge-Se bedingt ist. Die Bestimmung der Schichtdicke wird durch diese Rauheit wesentlich erschwert.

Das Diagramm in Abb. 6.12 zeigt die mittlere Rauheit der Oberflächen unterschiedlicher mit Ge-Se beschichteten Proben in Abhängigkeit der Proben-temperatur für zwei verschiedene Drücke. Wie zuvor erwähnt, führt die Abscheidung bei hohem Druck zu einer rauerer Oberfläche. Jedoch tritt keine Abhängigkeit von der Proben-temperatur auf. Die Messwerte werden durch die AFM-Aufnahmen in Abb. 6.13 veranschaulicht. Um einen Vergleich zu ermöglichen, sind dort anstelle der Proben-temperaturen die Heizertemperaturen aufgetragen. Die Temperaturwerte entsprechen jeweils den drei niedrigsten Werten der Versuchsreihen der Abb. 6.12. Zu beachten sind die beiden unterschiedlichen vertikalen Skalen der Abbildungen. Auch hier werden die große Ähnlichkeit der Oberflächen bei unterschiedlichen Temperaturen und der beachtliche Unterschied zwischen den beiden Drücken deutlich.

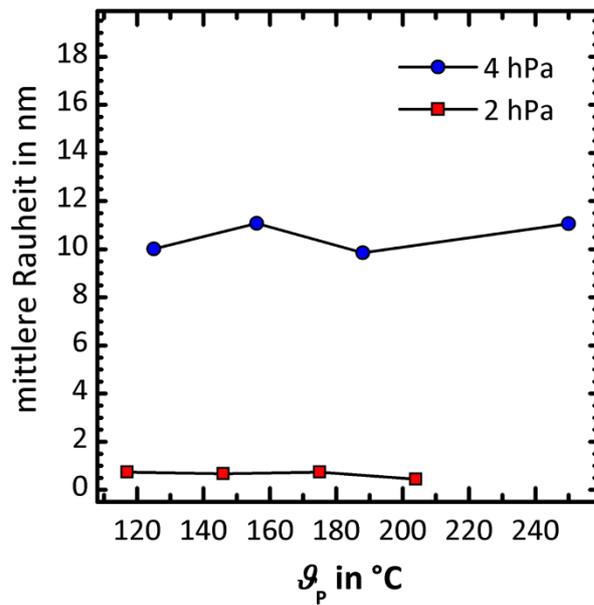


Abb. 6.12: Mittlere Rauheit von durch katalytisch aktivierte CVD abgeschiedenen Ge-Se-Schichten für zwei verschiedene Kammerdrücke. Die Proben wurden mit denselben Parametern prozessiert wie jene in Abb. 6.10.

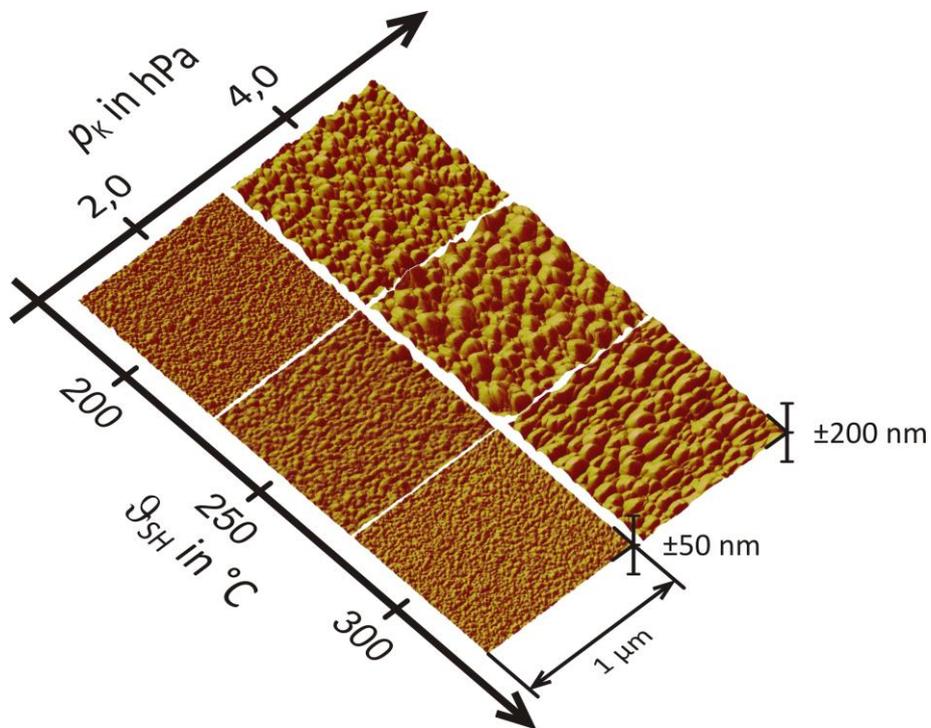


Abb. 6.13: AFM-Aufnahmen zu den untersuchten Proben aus der Abb. 6.12.

6.2.2 FE-Speicherzellen auf der Basis von CVD-Germaniumselenid

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, stellt das Germaniumselenid zunächst nur die Basis für den Festelektrolyten dar, der letztlich die Funktion der FE-Speicherzellen ermöglicht. Um den Festelektrolyten zu erzeugen, muss dem GeSe ein Element für die Ionenleitung hinzugefügt werden. Hier fiel die Wahl auf Silber, weil damit die höchsten Ionenleitfähigkeiten erreicht werden. Für die Herstellung einfacher FE-Speicherzellen wurde auf den mit Ge-Se beschichteten Ir-Proben Silber durch eine Schattenmaske abgeschieden, sodass voneinander getrennte Arbeitselektroden (obere Elektroden) entstanden. Über diese oxidierbaren Arbeitselektroden ist die Fläche der Zellen definiert. Die Fläche einer solchen Zelle betrug ca. $7,1 \times 10^{-8} \text{ m}^2$. Die Auswahl einer Zelle erfolgte über die Kontaktierung der oberen Elektrode und der unter dem Ge-Se liegenden, elektrisch leitfähigen Iridiumsicht, die die gemeinsame inerte Genelektrode für alle Zellen bildete.

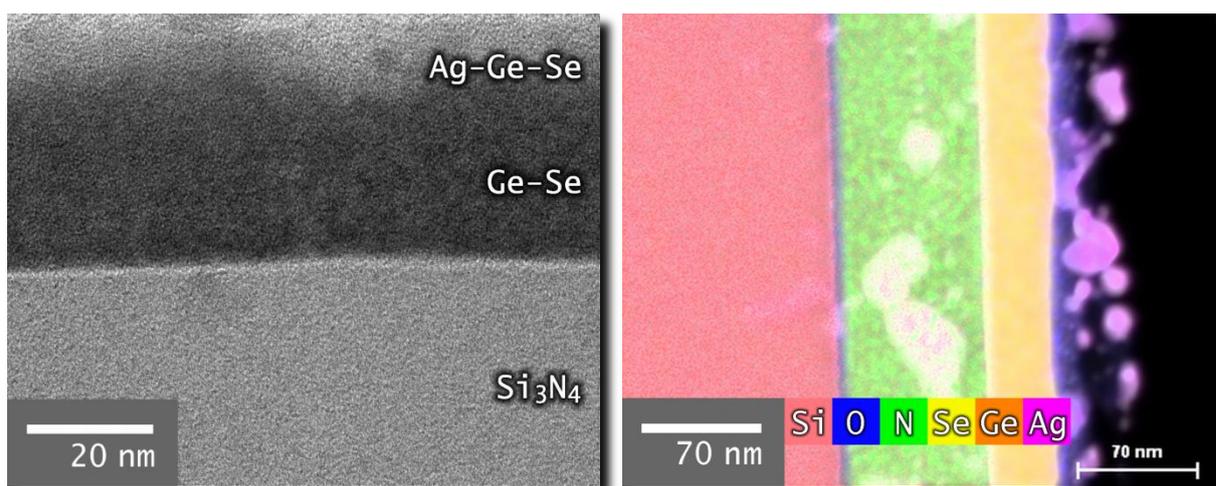


Abb. 6.14: Links: TEM-Querschnittsaufnahme einer mit Silber bedeckten und ausgeheizten CVD-Germaniumselenidschicht auf einer Siliciumnitridprobe. Raster-TEM-Querschnittsaufnahme derselben Probe. Die Bildpunkte sind den mittels EDX detektierten Elementen entsprechend eingefärbt. $\vartheta_{\text{SH}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{k}} = 4,0 \text{ hPa}$, $\vartheta_{\text{p}} = 125 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{Kat}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}} = 0,25$.

Die TEM-Querschnittsaufnahme links in Abb. 6.14 zeigt eine bereits mit Silber versehene Ge-Se-Schicht, wie sie auch in den beschriebenen Zellen zu finden war. Jedoch bestand die Substratschicht hier aus isolierendem Siliciumnitrid, sodass an dieser Probe keine elektrischen Messungen vorgenommen wurden. Diese Probe wurde ganzflächig mit einer sehr dünnen Silberschicht bedampft und anschließend in der PVD-Kammer ausgeheizt. Entsprechend ist kein scharfer Übergang zwischen Ge-Se und Ag erkennbar, wie etwa bei der tiefer liegenden Grenze zwischen Ge-Se und Si_3N_4 . Vielmehr verläuft der Übergang fließend, was anhand der ineinander übergehenden Schat-

tierungen erkennbar ist – ein Zeichen der bereits erfolgten Diffusion des Silbers in das Ge-Se. Wie zuvor das rechte Teilbild in der Abb. 6.7 erscheint aufgrund der hohen Auflösung auch dieses TEM-Bild körnig. Allerdings ist hier nirgends eine regelmäßige Anordnung in Atomlagen erkennbar, was auf einen amorphen Aufbau aller abgebildeten Gebiete schließen lässt.

Die Zusammensetzung der Probe bzw. ihrer einzelnen Schichten ist im rechten Teilbild der Abb. 6.14 dargestellt. Es handelt sich um eine im Rasterbetrieb des TEM entstandene Aufnahme. Dieser wurden in farbcodierter Form die mittels EDX erlangten Informationen über die an den jeweiligen Positionen vorhandenen Elemente beige-fügt. Die Aufnahme wurde bei geringerer Vergrößerung erstellt, sodass alle Schichten abgebildet werden konnten. Deutlich ist dennoch das dünne native Oxid des Siliciums unter der Siliciumnitridschicht erkennbar. Ebenfalls ist die geringe Dicke der Silberschicht zu sehen. Deren Farbe erscheint dunkler als in der Legende vermerkt, weil sie dem Luftsauerstoff ausgesetzt war und daher kontaminiert ist. Im Gegensatz zum linken Teilbild erscheint der Übergang zwischen Ge-Se und Silber hier sehr abrupt und scharf abgegrenzt. Das ist vor allem der Art der Darstellung geschuldet, weil das gelb abgebildete Selen die Färbung dominiert und eine unterschiedliche Schattierung zwischen Germanium und Silber nur schwer erkennbar ist.

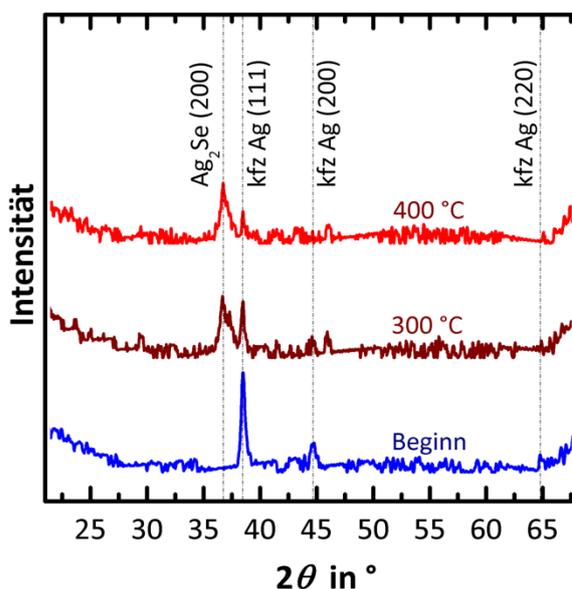


Abb. 6.15: Röntgendiffraktogramme einer Siliciumnitridprobe, die auf gleiche Weise bearbeitet wurde wie die Probe in Abb. 6.14, vor und nach dem Ausheizen.

Da die Prüfung der Ag-Ge-Se-Verbindung auf die Ausbildung der Ag₂Se-Gebiete mit Hilfe der TEM-Aufnahmen nicht hinreichend möglich ist, wurden XRD-Untersuchungen an vergleichbaren Proben wie der in Abb. 6.14 durchgeführt. Abb. 6.15 zeigt drei Diffraktogramme einer solchen Probe. Das erste mit „Beginn“

beschriftete Diffraktogramm wurde von der Probe in einem Zustand angefertigt, der mit dem der Probe in Abb. 6.14 vergleichbar ist. Das Ge-Se wurde ganzflächig mit Silber beschichtet und anschließend in der PVD-Kammer bei ca. 100 °C für etwa 20 min ausgeheizt, um das Silber in das Ge-Se einzutreiben. Das Diffraktogramm zeigt im Wesentlichen drei klar bestimmbare Reflexe, die alle dem im kubisch-flächenzentrierten Gitter kristallisierten Silber zugeordnet werden können. Es wird somit der Eindruck bestätigt, der aus den TEM-Bildern gewonnen wurde. Auch wenn das Silber bereits in das Ge-Se diffundiert ist, können noch keine separaten Gebiete aus Ag_2Se identifiziert werden.

Die anderen beiden Diffraktogramme wurden von derselben Probe erstellt, nachdem diese unter Stickstoffatmosphäre für jeweils zehn Minuten zunächst bei 300 °C und später bei 400 °C ausgeheizt wurde. Insbesondere anhand der Abnahme der Intensität des (111)-Reflexes von Silber lässt sich dessen Diffusion in das Ge-Se verfolgen. Nach dem Ausheizen bei 400 °C ist kaum noch elementares Silber vorhanden. Stattdessen ist die Ausbildung eines anderen Reflexes zu beobachten, der der (200)-Orientierung von Ag_2Se zugeordnet werden kann und somit die Ausbildung separater, kristalliner Gebiete dieser Verbindung dokumentiert.

Elektrische Messungen²²³ wurden dennoch ausschließlich an Proben vorgenommen, die lediglich nach der Abscheidung des Silbers in der PVD-Kammer ausgeheizt wurden. Sie wiesen somit zumindest anfänglich einen Zustand auf, der mit dem der in Abb. 6.14 dargestellten Probe vergleichbar ist. Es ist zu bemerken, dass die Silberschicht für die Arbeitselektrode bei den Speicherzellen wesentlich dicker ausgeführt wurde als bei den Proben in Abb. 6.14 und Abb. 6.15.

Die Abb. 6.16 zeigt die Aufzeichnungen elektrischer Messungen an einer FE-Speicherzelle. Die Parameter der Abscheidung des Ge-Se sind in der Bildunterschrift vermerkt. Das Germaniumselenid hatte die Zusammensetzung $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$, lag also innerhalb des als besonders geeignet bestimmten Bereiches. Das Diagramm links in Abb. 6.16 zeigt die gemessene Stromstärke in Abhängigkeit der an die Zelle angelegten Spannung. Das Bezugspotenzial lag bei allen Messungen an der inerten Gegenelektrode, während das Potenzial der oxidierbaren Arbeitselektrode variiert wurde. Der vorgegebene Verlauf entsprach prinzipiell dem unter Abschnitt 2.1.2 beschriebenen (vgl. Abb. 2.10).

²²³ Die elektrischen Messungen wurden mit einem Gerät vom Typ SourceMeter 2400 der Firma Keithley durchgeführt. Das Gerät erlaubt die Applikation einer bestimmten Spannung oder eines Stromes und die gleichzeitige Messung der jeweils anderen Größe.

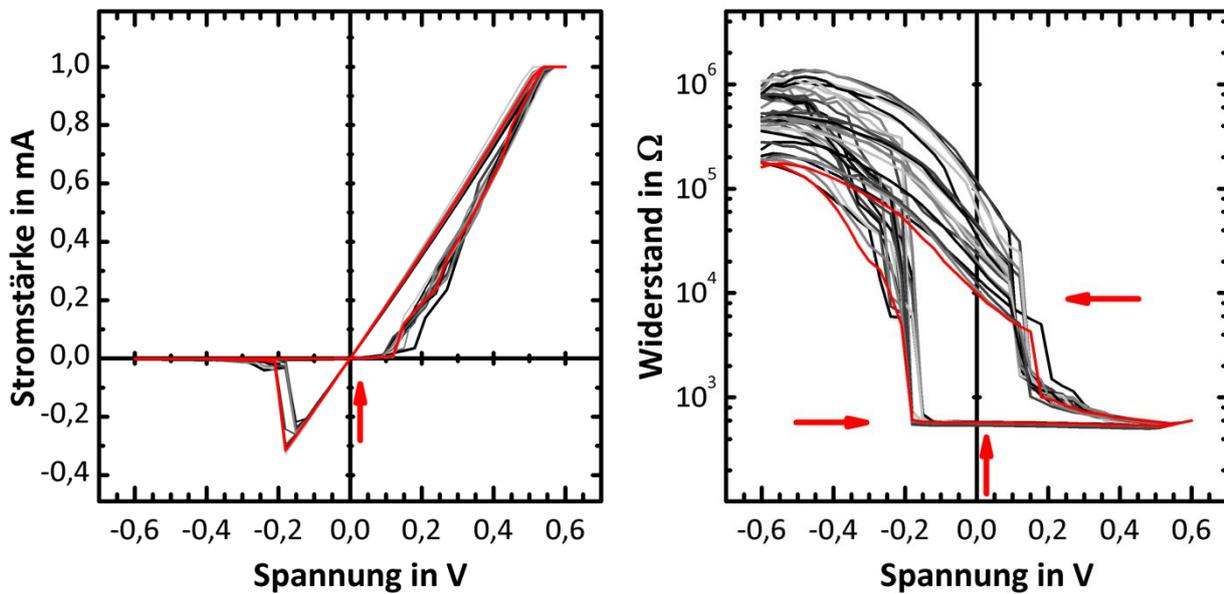


Abb. 6.16: Links: Stromstärke an einer FE-Speicherzelle in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Rechts: Die dazugehörigen Widerstandswerte (Nullpunkte entfernt). $\vartheta_{\text{SH}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_k = 3,0 \text{ hPa}$, $\vartheta_p = 122 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{Kat}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}} = 0,25$.

Ausgehend von einer negativen Spannung von $-0,6 \text{ V}$ wurde die Spannung in Schritten von 30 mV etwa alle $0,25 \text{ s}$ erhöht und gehalten, sodass sich mit der Zeit ein feinstufiger, treppenförmiger Anstieg der Spannung ergab. Nach Erreichen der vorgegebenen, maximalen Spannung von $+0,6 \text{ V}$ wurde die Spannung mit gleicher Schrittweite reduziert bis der Ausgangswert von $-0,6 \text{ V}$ wieder erreicht und somit ein Messzyklus abgeschlossen war. In der Abbildung sind 20 vollständige Zyklen eingezeichnet. Die Strombegrenzung wurde auf 1 mA gesetzt. Der Verlauf in Abb. 6.16 (links) entspricht im Wesentlichen dem im Abschnitt 2.1.2 anhand von Abb. 2.10 erläuterten Verlauf. Klar ist die Hysterese im ersten Quadranten des Koordinatensystems zu erkennen. Die Ausbildung des leitfähigen Filaments erfolgte bei einer recht geringen Spannung von $U_1 \approx 0,1 \text{ V}$. Der Anstieg der Stromstärke mit der Spannung im Bereich $0,1 \text{ V}$ bis $0,54 \text{ V}$ bildet den Widerstand des leitfähigen Filaments ab. Etwa denselben Anstieg weist die Kurve während des Absenkens der Spannung auf. Dieser wird auch beim Passieren des Nullpunktes beibehalten, weil die Verbindung der beiden Elektroden durch das Filament noch immer besteht. Erst bei einer Spannung von $U_3 \approx -0,18 \text{ V}$ fällt die Stromstärke unvermittelt auf null ab, was die Unterbrechung der leitfähigen Verbindung anzeigt. Die Trennung der roten markierten von den übrigen schwarzen Kurven an dieser Stelle entspricht mit $0,03 \text{ V}$ der vorgegebenen Schrittweite. Der rote Pfeil zeigt eine Spannung, bei der das Auslesen des Zellzustandes möglich ist.

Diese Spannung ist auch in dem rechten Teilbild der Abb. 6.16 durch einen vertikalen Pfeil markiert. In diesem Teilbild ist der Zellwiderstand in Abhängigkeit von der angelegten Spannung dargestellt. Wie im linken Teilbild auch, ist im Sinne der Übersichtlichkeit die Kurve eines Zyklus rot hervorgehoben. Anhand dieser Kurve lässt sich der für das linke Teilbild geschilderte Ablauf auch für den Widerstand nachvollziehen. Der oberste Ast der hervorgehobenen Kurve, der von $-0,6\text{ V}$ bis $U_1 \approx 0,1\text{ V}$ verläuft, repräsentiert den AUS-Zustand der Zelle. Nach dem Überschreiten von U_1 ist ein scharfer Abfall des Widerstandes mit zunehmender Spannung zu beobachten, der aufgrund des durch das Filament verursachten Kurzschlusses der beiden Elektroden entsteht. Im Bereich der zunehmenden Spannung von $0,2\text{ V}$ bis $0,53\text{ V}$ ist ein flacher Abfall des Widerstandes erkennbar. Dieser Bereich gehört zu der ansteigenden Stromstärke im linken Teilbild. Der nach dem Kurzschluss durch das Filament immer noch abfallende Widerstand zeigt hier eine weitere Verstärkung der leitfähigen Verbindung. Offenbar ist trotz der Verbindung die elektrische Feldstärke innerhalb des Festelektrolyten noch ausreichend hoch, um die Bewegung und Anlagerung von Silberionen zu ermöglichen. Dabei kann einerseits die Ausweitung des bereits etablierten Filaments erfolgen oder andererseits auch der Kurzschluss durch weitere Filamente. Dieser Vorgang kommt erst bei Erreichen der vorgegebenen, maximalen Stromstärke bei der Spannung von $0,55\text{ V}$ zum Erliegen. Ab dort gab das Messgerät nur noch die Spannung vor, die das Einhalten des Maximalstromes erlaubte. Entsprechend stimmen die im Diagramm eingezeichneten Spannungen über $0,55\text{ V}$ nicht mit den tatsächlich im Versuch angelegten Spannungen überein, was sich in dem leichten Anstieg der Widerstandskurven äußert. Bei der anschließenden Verminderung der Spannung ergab sich die waagerechte Linie bei $600\ \Omega$, die den stabilen Einschaltwiderstand der Zelle zeigt. Auch im Widerstand-Spannung-Diagramm ist bei $U_3 \approx -0,18\text{ V}$ das klar definierte Ausschalten der Zelle, das von einem steilen Anstieg des Widerstandes begleitet wird, deutlich erkennbar. Dennoch wird der ursprüngliche Widerstand des AUS-Zustandes erst bei weiter verminderter Spannung erreicht.

Vor allem der AUS-Zustand weist bei dieser Zelle sehr unterschiedliche Widerstände auf. Gleichwohl ist vor allem in der Darstellung des Widerstands in Abhängigkeit der Spannung ein für die Speicherfunktion nutzbarer Bereich erkennbar. Die Widerstandsniveaus der beiden Zustände sind durch waagerechte Pfeile gekennzeichnet. Der linke Pfeil zeigt den Widerstand des EIN-Zustandes mit $600\ \Omega$, der rechte Pfeil den des AUS-Zustandes mit $10\text{ k}\Omega$. Entsprechend kann eine Änderung von mindestens einer Größenordnung genutzt werden.

Anhand des Widerstandes im AUS-Zustand kann mit Hilfe der geometrischen Daten der Zelle der spezifische Widerstand des Ag-Ge-Se-Elektrolyten abgeschätzt werden. Dieser beträgt $\rho \approx 4 \times 10^5 \Omega \text{m}$. Er liegt damit in dem Bereich, der in [104] für einen Elektrolyten der Zusammensetzung $\text{Ag}_{40}(\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70})_{60}$ angegeben wird. Da das hier verwendete Grundmaterial $\text{Ge}_{26}\text{Se}_{74}$ nahezu die gleiche Zusammensetzung aufwies wie das bei [104] genutzte, kann auch ein ähnlicher Silberanteil des Festelektrolyten in der untersuchten Zelle vermutet werden. Somit kann von einer Diffusion des Silbers in das Ge-Se auch nach dem auf die Silberabscheidung gefolgtten Ausheizen ausgegangen werden, weil allein durch das Ausheizen kein ausreichendes Eintreiben erfolgte, wie anhand von Abb. 6.14 und Abb. 6.15 festgestellt wurde. Infolgedessen ist auch hier die in [9] beschriebene Sättigung bei der Elektrolytbildung durch Silberdiffusion zu beobachten.

In Abb. 6.17 sind die Ergebnisse elektrischer Messungen an einer anderen Zelle dargestellt. Untersuchter Spannungsbereich, Schrittweite und Begrenzungsstromstärke wurden beibehalten. In den Diagrammen sind 50 vollständige Zyklen abgebildet. Das dort zugrundeliegende Germaniumselenid war reicher an Germanium und hatte die Zusammensetzung $\text{Ge}_{32}\text{Se}_{68}$. Die Abb. 6.17 beschreibt im Vergleich zu Abb. 6.16 eine Zelle mit insgesamt geringerem Widerstand. Dies wird bereits im linken Teilbild an den viel steiler verlaufenden Anstiegen im ersten Quadranten deutlich. Auch der viel höhere Strom nach der Unterbrechung des leitfähigen Filaments im dritten Quadranten weist auf einen geringeren Widerstand des Elektrolyten in dieser Zelle hin. Zudem lässt der fast doppelt so hohe Strom kurz vor der Unterbrechung auf ein deutlich stabileres Filament schließen. Diese Vermutung wird auch durch den geringen Widerstand von nur 100Ω bis 200Ω im EIN-Zustand bestätigt, der im rechten Teilbild durch den linken horizontalen Pfeil markiert ist. Der Widerstand im AUS-Zustand dieser Zelle liegt unterhalb von $10^4 \Omega$ (horizontaler, rechter Pfeil), sodass auch hier wie in Abb. 6.16 die Werte des Widerstandes sich um etwas mehr als eine Größenordnung unterscheiden. Durch den geringeren Einschaltwiderstand wird die Begrenzungsstromstärke im ersten Quadranten des Diagrammes im linken Teilbild bei wesentlich kleinerer Spannung erreicht als in Abb. 6.16. Dies äußert sich im rechten Teilbild durch den Anstieg des Widerstandes im Bereich von $0,2 \text{ V}$ bis $0,6 \text{ V}$. Tatsächlich entsteht dieser Verlauf, wie zuvor erwähnt, jedoch nur rechnerisch.

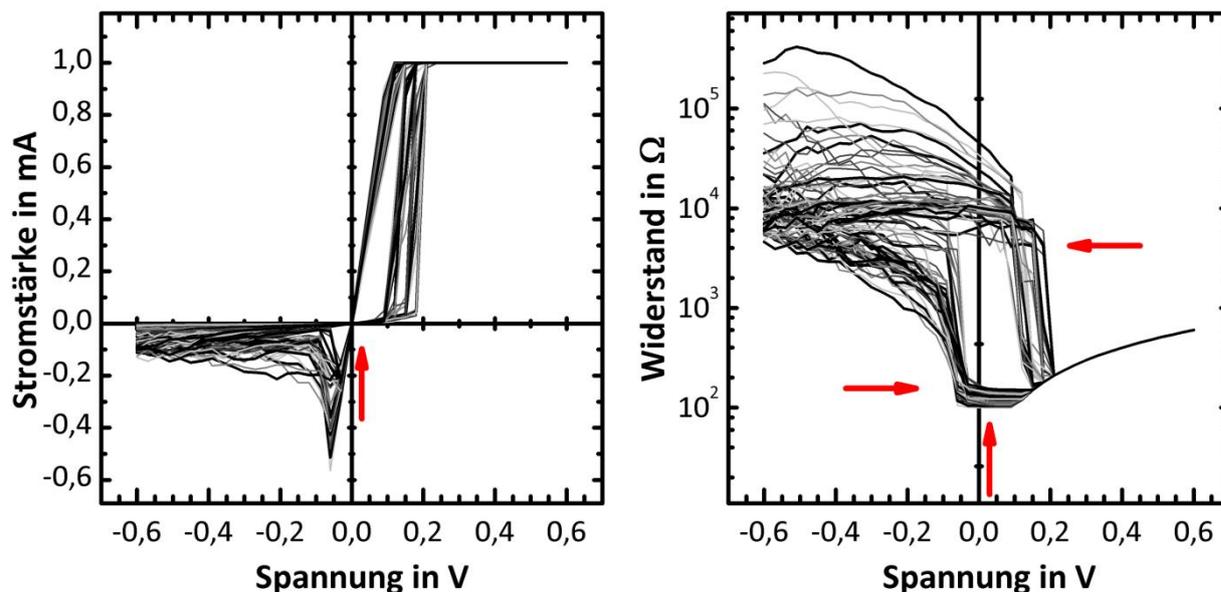


Abb. 6.17: Links: Stromstärke an einer FE-Speicherzelle mit kleinerem Einschaltwiderstand in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Rechts: Die dazugehörigen Widerstandswerte (Nullpunkte entfernt). $\vartheta_{\text{SH}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_k = 4,0 \text{ hPa}$, $\vartheta_p = 125 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{Kat}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2}/F_{\text{ges}} = 0,25$.

Nach der Gleichung (2.11) muss die Sättigungsgrenze für den Silberanteil sinken, der von einer Ge-Se-Verbindung mit höherem Germaniumanteil aufgenommen werden kann. Nach [104] steigt mit geringerem Silberanteil jedoch der spezifische Widerstand eines Ag-Ge-Se-Elektrolyten. Dementsprechend wäre für die Zelle in Abb. 6.17 aufgrund des höheren Germaniumanteils gegenüber der Zelle in Abb. 6.16 eher ein höherer Widerstand zu erwarten. Dieser Gegensatz weist auf eine geringere Dicke des Elektrolyten hin. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, dass aufgrund der höheren Rauheit der Schicht, die durch die Abscheidung bei höherem Druck entstand, lokal relativ tiefe Einschnitte in die Schicht bestehen (vgl. Abb. 6.13). Dort ist der Abstand zwischen den Elektroden geringer, was letztlich ausschlaggebend für den Zellwiderstand ist. Durch die vergleichsweise große aktive Fläche der hier verwendeten Zellen steigt zudem zwangsläufig die Anzahl dieser vertieften Bereiche. Daher können mit dieser Geometrie nur geringe Widerstände im AUS-Zustand und relativ geringe Verhältnisse zwischen den Widerständen im AUS- und EIN-Zustand erreicht werden. Strukturierten Proben, wie sie für die elektrische Untersuchung der GST-Schichten verwendet wurden, siehe Abschnitt 5.2.4, standen jedoch nicht für Versuche mit Ge-Se zur Verfügung. Dennoch legen die Strom-Spannungs-Diagramme jeweils links in Abb. 6.16 und Abb. 6.17 nahe, dass eine deutliche Verminderung der Stromstärkebegrenzung auch bei den hier verwendeten Zellen möglich wäre.

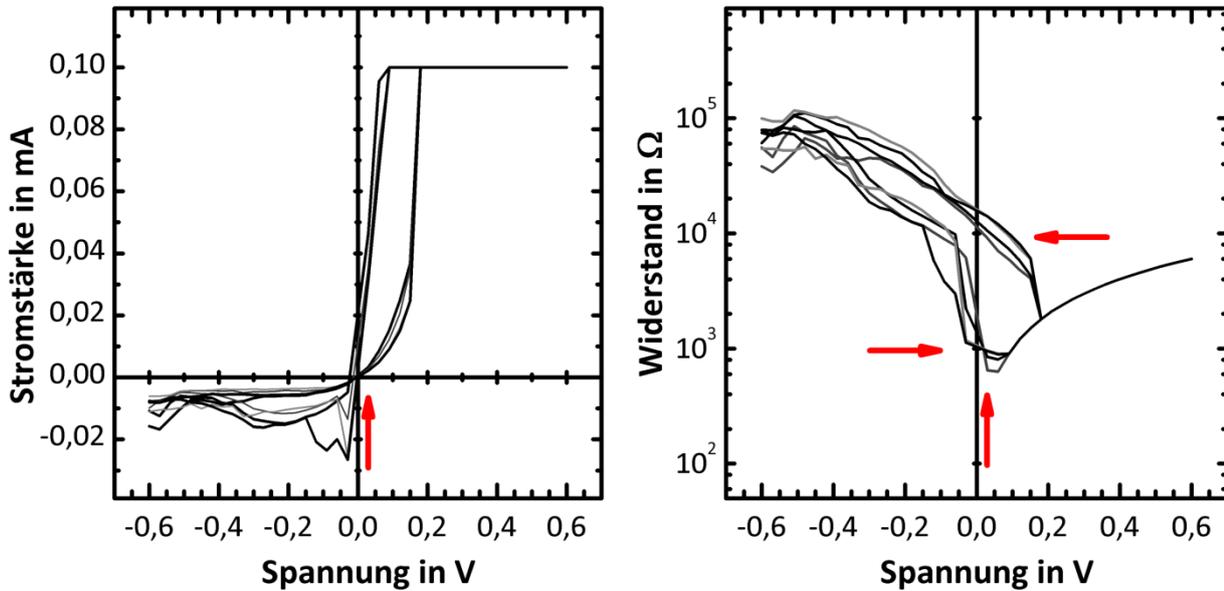


Abb. 6.18: Links: Stromstärke an einer FE-Speicherzelle in Abhängigkeit der angelegten Spannung bei kleinerem Maximalstrom. Rechts: Die dazugehörigen Widerstandswerte (Nullpunkte entfernt). $\vartheta_{SH} = 200 \text{ °C}$, $p_k = 3,0 \text{ hPa}$, $\vartheta_p = 122 \text{ °C}$, $\vartheta_{Kat} = 850 \text{ °C}$, $F_{H_2}/F_{ges} = 0,25$.

In Abb. 6.18 sind die Ergebnisse der elektrischen Messungen an einer Zelle mit dem Grundmaterial $\text{Ge}_{34}\text{Se}_{66}$ abgebildet. Bei diesen Messungen wurde der Strom auf $I_{lim} = 100 \text{ }\mu\text{A}$ begrenzt, was einem Zehntel des zuvor gewählten Wertes entspricht. Auch hier ist eine Hysterese in beiden Diagrammen deutlich erkennbar. Der Unterschied zwischen den Widerständen der beiden Schaltzustände beträgt noch immer eine Größenordnung, sodass diese bei der markierten Lesespannung gut voneinander unterschieden werden können. Für das Umschalten dieser Zelle ist trotz der sehr groben Bauform lediglich eine Leistung von maximal $20 \text{ }\mu\text{W}$ erforderlich. Im Vergleich zu den elektrischen Messungen an PW-Speicherzellen in Abschnitt 5.2.4 demonstriert dies deutlich den Vorteil, den FE-basierte Speicher hinsichtlich des Leistungsbedarfs bieten.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die grundlegende Entwicklung von Prozessen zur chemischen Gasphasenabscheidung von Germanium-Chalkogen-Verbindungen. Verbindungen dieser Art bieten interessante Eigenschaften, welche sich zur dauerhaften, aber dennoch gezielt änderbaren Speicherung von Informationen nutzen lassen. Diese Eigenschaften finden ihre Begründung jeweils in der atomaren Struktur der Materialien. Es können trotz der Ähnlichkeit der beteiligten Elemente wesentliche Unterschiede der Verbindungen je nach dem beteiligten Chalkogen festgestellt werden. So sind Verbindungen aus Germanium und Selen in bestimmten Zusammensetzungen gute Glasbildner, d. h. sie bilden Feststoffe mit einem amorphen atomaren Aufbau. Diese Gläser sind, wengleich isolierend gegenüber der Leitung von Elektronen, sehr leitfähig in Bezug auf bestimmte Metallionen, z. B. Silberionen.

Hingegen sind Verbindungen aus Germanium und Tellur eher schlechte Glasbildner. Zwar können auch diese Verbindungen eine amorphe Phase bilden, doch tendiert diese zur Kristallisation, d. h. zur Ausbildung eines geordneten atomaren Aufbaus. Die Kristallisation sowie auch die erneute Glasbildung werden durch bestimmte Temperaturen ausgelöst. Die beiden Zustände unterscheiden sich wesentlich in ihrer elektronischen Leitfähigkeit.

Diese genannten Eigenschaften der beiden Germaniumchalkogenide ermöglichen zwei Konzepte für die Speicherung von Informationen. Im Falle des Germaniumselenids kann eine leitfähige Silberverbindung durch elektrische Beeinflussung ausgebildet oder unterbrochen werden. Germaniumtellurid kann gezielt erhitzt werden, indem es von elektrischem Strom durchflossen wird, sodass entweder die Kristallisation oder die Glasbildung hervorgerufen wird. Eine besonders günstige Materialkombination entsteht zusammen mit Antimon: Germanium-Antimon-Tellurid. Bei beiden Materialien, Ge-Sb-Te und Ag-Ge-Se, entsteht nach außen eine deutlich messbare Änderung der Leitfähigkeit, anhand der mindestens zwei Zustände unterschieden werden können, ein leitfähiger und einer mit sehr geringer Leitfähigkeit. Da die zugrundeliegenden Änderungen des atomaren Aufbaus einerseits sehr schnell ablaufen, andererseits aber die jeweiligen Zustände sehr haltbar sind, ergeben sich so attraktive Möglichkeiten zur Herstellung nichtflüchtiger, elektronischer Festkörperspeicher.

Für beide Speicherprinzipien ist die Erzeugung schmaler, vertikaler Strukturen aus den jeweiligen Chalkogeniden sinnvoll, weil mit diesen geometrischen Kenngrößen wichtige Eigenschaften der Speicherbauelemente, wie der Leistungsbedarf oder die Unterscheidbarkeit der Zustände, positiv beeinflusst werden. So ergibt sich die Not-

wendigkeit der Entwicklung eines Prozesses zur chemischen Gasphasenabscheidung dieser Chalkogenide.

In dieser Arbeit wurde die Entwicklung der benötigten Prozesse anhand bestimmter Prämissen ausgerichtet. So sollten die Prozesse in erster Linie in einen Gesamtprozess zum Aufbau integrierter Schaltungen eingebunden werden können. Dadurch wird vor allem die Temperatur festgelegt, die das Substrat höchstens erreichen darf. Weiterhin sollten nur Präkursoren zur Anwendung kommen, die eine möglichst geringe Gesundheitsgefährdung darstellen und keine negative Wirkung auf die integrierte Schaltung haben. Unter Einhaltung dieser Voraussetzungen sollten die Chemikalien weiterhin gut dosierbar und stabil in den Reaktor einbringbar sein. Demzufolge wurden alkylierte, metallorganische Verbindungen untersucht.

Mit Hilfe der gewählten Präkursoren wurde zunächst die Entwicklung von Abscheidungsprozessen in konventioneller Weise ohne Aktivierung der Gasphase untersucht. Diese boten zunächst den geringsten experimentellen Aufwand und waren, daraus folgend, am einfachsten zu kontrollieren. Weiterhin wurde so die beste Konformität der abgeschiedenen Schichten auch bei sehr schmalen aber tiefen Strukturen erwartet. Es stellte sich jedoch heraus, dass unter Beibehaltung aller Voraussetzungen, insbesondere der Beschränkung auf geringe Prozesstemperaturen, keine Abscheidung homogener und konformer Schichten erreicht werden konnte. Die Ursache ist in den zu hohen Zersetzungstemperaturen der Präkursoren zu sehen, vor allem in jenen der Germaniumverbindungen.

Dementsprechend wurden die Abscheidungsprozesse mit der Aktivierung der Gasphase erweitert. Um eine größtmögliche Nähe zur konventionellen chemischen Gasphasenabscheidung aufrechterhalten zu können, wurde die Gasphasenaktivierung auf thermischem Weg mit Hilfe eines beheizten Katalysators ausgeführt. Aufgrund der zuvor anhand der konventionellen Abscheidung erlangten Resultate wurde eine Nickellegierung als Material für den Katalysator genutzt. An Nickeloberflächen war bei Experimenten auch bei relativ geringen Temperaturen die Zersetzung der Präkursoren zu beobachten gewesen.

Unter Anwendung der katalytischen Gasphasenaktivierung war die Abscheidung dünner Schichten sowohl von Ge-Sb-Te als auch von Ge-Se möglich. Die jeweilige Zusammensetzung ließ sich effektiv durch eine geeignete Einstellung des hier verwendeten Zuführungssystems der Präkursoren beeinflussen.

Im Fall der Abscheidung von Ge-Sb-Te war eine leichte Zunahme des Germaniumanteils mit der Proben temperatur bei gleichzeitiger Abnahme des Telluranteils zu beobachten. Die Wachstumsrate der Schichten zeigte eine Zunahme mit steigender Proben temperatur und steigendem Kammerdruck. Die geringe Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate deutete auf ein transportlimitiertes Wachstum der Ge-Sb-Te-Schicht auch bei niedrigen Proben temperaturen hin. Die Ursache hierfür war in der Erzeugung von Präkursorradikalen durch den Katalysator zu finden. Denn nur diese Radikale konnten eine Reaktion an der Probenoberfläche eingehen, während ihre Erzeugung jedoch unabhängig von der dort herrschenden Temperatur war. Weiterhin bewirkte ein höherer Kammerdruck eine höhere Zersetzungswahrscheinlichkeit der Präkursoren am Katalysator. Er trug somit zur Vergrößerung der Konzentration der Radikale und schließlich auch zur Erhöhung der Wachstumsrate bei. Eine zusätzlich um den Katalysator herum erzeugte Glimmentladung führte ebenfalls zur Erhöhung der Wachstumsrate.

Die Konformität der Schichtabscheidung war aufgrund der hohen Reaktivität der erzeugten Radikale eher gering. Tendenziell wurden Vertiefungen bei höherem Druck und höherer Proben temperatur besser gefüllt. Auch hier zeigte die kombinierte Gasphasenaktivierung mit Katalysator und Glimmentladung eine positive Wirkung, da auf diese Weise Vertiefungen gleichmäßiger gefüllt werden konnten als mit der katalytischen Aktivierung allein. Die Ursache für die konformere Füllung ist womöglich in der Erhöhung der Radikalkonzentration durch die Glimmentladung zu finden.

Für nahezu alle Versuche wurde Wasserstoff als Prozessgas eingesetzt. Bei der konventionellen Abscheidung hatte dieser die Aufgabe, die Zersetzungstemperatur der Präkursoren zu senken. Bei der katalytisch aktivierten Abscheidung wurde hingegen die Abnahme der Wachstumsrate mit zunehmendem Wasserstoffanteil beobachtet. Weiterhin konnte eine Abnahme der Rauheit der abgeschiedenen Schichten mit zunehmendem Wasserstoffanteil festgestellt werden. Es ist davon auszugehen, dass durch den Wasserstoff eine Verminderung der Konzentration der Präkursorradikale entsteht bzw. die Umwandlung der Radikale in weniger reaktive Verbindungen erfolgt. Zudem sank mit höherem Anteil des Wasserstoffs am Gesamtfluss der Stoffmengenanteil von Tellur in der abgeschiedenen Schicht. Hier bestand die Möglichkeit des Ätzens von Tellur durch Wasserstoff, wobei dieser Effekt aber zu gering war, um allein die gleichzeitige Reduzierung der Wachstumsrate zu erklären.

Die Nutzbarkeit des durch chemische Gasphasenabscheidung erzeugten Ge-Sb-Te für die Verwendung als Phasenwechselmaterial wurde einerseits durch optische Anre-

gung mit einem Laser demonstriert und andererseits durch elektrische Messungen an einzelnen Speicherzellen.

Die katalytische chemische Gasphasenabscheidung von Germaniumselenid lief bei ähnlichen Parametern ab wie diejenige von Ge-Sb-Te. Jedoch waren einige Unterschiede zu erkennen. So zeigte sich keine deutliche Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Proben temperatur, wohl aber vom Kammerdruck. Mit steigendem Druck stieg der Germaniumanteil. Im Gegensatz zu der Abscheidung von Ge-Sb-Te war bei der Abscheidung von Ge-Se eine Abnahme der Wachstumsrate mit steigender Proben temperatur zu beobachten. Da zumindest der Präkursor für Germanium auch schon für die Abscheidung von Ge-Sb-Te verwendet wurde, war nicht von einem gänzlich anderen Mechanismus der Abscheidung von Ge-Se auszugehen. Vielmehr muss ein zweiter, zu der Abscheidung parallel ablaufender Prozess vermutet werden. Durch diesen wurde die Abscheidung gehemmt, wahrscheinlich aufgrund der Sättigung der Präkursorradikale. Dieser Umstand könnte auch die Ursache für die konformere Füllung von Grabenstrukturen sein, die bei der Abscheidung von Ge-Se gegenüber der von Ge-Sb-Te auch ohne zusätzliche Glimmentladung erzielt wurde. Des Weiteren war eine Abhängigkeit der Rauheit der abgeschiedenen Schicht vom Kammerdruck erkennbar. Die Rauheit sank mit abnehmendem Druck.

Um die Eignung der mittels chemischer Gasphasenabscheidung erzeugten Ge-Se-Schichten für die Nutzung in nichtflüchtigen Speichern zu prüfen, wurden Speicherzellen durch die physikalische Gasphasenabscheidung und anschließende thermische Behandlung von Silberelektroden hergestellt. Anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen konnte die beginnende Diffusion des Silbers nach der thermischen Behandlung bei geringer Temperatur beobachtet werden. Röntgenbeugungsmessungen zeigten die verstärkte Ausbildung von Silberselenid bei höheren Temperaturen. Elektrische Messungen an den Speicherzellen demonstrierten die Nutzbarkeit der durch chemische Gasphasenabscheidung erzeugten Ge-Se-Schichten für diesen Zweck. Trotz der sehr großen Zelloberfläche war ein reproduzierbares Umschalten der Zellen auch mit einem vergleichsweise kleinen Begrenzungsstrom von 100 μA möglich.

Insgesamt erwies sich die Methode der katalytischen Aktivierung der Gasphase als vielversprechender Ansatz in Bezug auf die Abscheidung von Germanium-Chalkogen-Verbindungen. Die effiziente Zersetzung aufgrund der hohen Katalysatortemperatur erweiterte den Bereich nutzbarer Präkursoren. Gleichzeitig waren der Betrieb des Katalysators und damit auch die Anregung der Gasphase weitgehend unabhängig von den

übrigen Prozessbedingungen. So war vor allem die freiere Auswahl des Kammerdruckes möglich, ohne dass die Funktion des Katalysators beeinträchtigt wurde. Gleichzeitig erwies sich das verwendete Dosiersystem als sehr geeignet für eine exakte Beeinflussung der Zusammensetzung der abgeschiedenen Materialien.

Für die Zukunft ist eine weitere Untersuchung dieses Verfahrens für die Abscheidung von Chalkogeniden sinnvoll. In erster Linie ist die Erzeugung homogener Schichten über den ganzen Wafer hinweg anzustreben. Dazu bedarf es der Konstruktion eines komplexeren Katalysatorbauteils, als es hier verwendet wurde. Denkbar ist, wie in [111] vorgestellt, die horizontal parallele Anordnung mehrerer Heizdrähte. Die gesamte Oberfläche des aktiven Katalysators soll gering gehalten werden, um einen störenden Einfluss auf die Gasströmung zu vermeiden und eine zusätzliche Aufheizung des Substrates zu minimieren. Zudem soll die Erzeugung einer Glimmentladung in der Nähe des Katalysators möglich sein, da deren Aktivierung der Gasphase auch zwischen den Heizdrähten wirkt. Dafür ist im Gegensatz zu der Variante in [111] die parallele Ansteuerung der Heizdrähte oder gar deren separate Regelung günstig. Werden zwei Gruppen parallel oder einzeln angesteuerter Drähte gebildet, kann zwischen diesen die Glimmentladung erzeugt werden, sodass deren Wirkung örtlich begrenzt ist und ihre unter Abschnitt 2.3 beschriebenen negativen Wirkungen ausbleibt. So kann die einerseits sehr genau definierte, homogene und konforme aber andererseits dennoch zügige und effiziente Abscheidung neuartiger funktioneller Materialien erreicht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Themenschwerpunkt – Das Internationale Einheitensystem (SI). *PTB Mitteilungen* **117** (2). Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig und Berlin, 2007.
- [2] J. Brewer und M. Gill: *Nonvolatile Memory Technologies with Emphasis on Flash*. John Wiley & Sons Inc, 2008.
- [3] R. Micheloni; L. Crippa und A. Marelli: *Inside NAND Flash Memories*. Springer Science+Business Media B.V, 2010.
- [4] D. Ielmini; A. Spinelli und A. Lacaita: Recent developments on flash memory reliability. *Microelectron. Eng.* **80**, 321–328, 2005.
- [5] S. K. Lai: Flash memories: Successes and challenges. *IBM J. Res. Dev.* **52** (4-5), 529–535, 2008.
- [6] M. Popescu: Chalcogenides – past, present, future. *J. Non-Cryst. Solids* **352** (9-20), 887–891, 2006.
- [7] S. Ovshinsky: Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Phys. Rev. Lett.* **21** (20), 1450–1453, 1968.
- [8] Y. Hirose: Polarity-dependent memory switching and behavior of Ag dendrite in Ag-photodoped amorphous As₂S₃ films. *J. Appl. Phys.* **47** (6), 2767–2772, 1976.
- [9] M. Kozicki; M. Mitkova; J. Zhu und M. Park: Nanoscale phase separation in Ag–Ge–Se glasses. *Microelectron. Eng.* **63** (1-3), 155–159, 2002.
- [10] S. Raoux; G. W. Burr; M. J. Breitwisch; C. T. Rettner; Y.-C. Chen; R. M. Shelby; M. Salinga; D. Krebs; S.-H. Chen; H.-L. Lung und C. H. Lam: Phase-change random access memory: A scalable technology. *IBM J. Res. Dev.* **52** (4.5), 465–479, 2008.
- [11] D. Loke; T. H. Lee; W. J. Wang; L. P. Shi; R. Zhao; Y. C. Yeo; T. C. Chong und S. R. Elliott: Breaking the speed limits of phase-change memory. *Science* **336** (6088), 1566–1569, 2012.
- [12] K. Aratani; K. Ohba; T. Mizuguchi; S. Yasuda; T. Shiimoto; T. Tsushima; T. Sone; K. Endo; A. Kouchiyama; S. Sasaki; A. Maesaka; N. Yamada und H. Narisawa: A novel resistance memory with high scalability and nanosecond switching. 2007 IEEE International Electron Devices Meeting, 783–786.
- [13] M. Salinga und M. Wuttig: Phase-change memories on a diet. *Science* **332** (6029) 543–544, 2011.
- [14] G. W. Burr; B. N. Kurdi; J. C. Scott; C. H. Lam; K. Gopalakrishnan und R. S. Shenoy: Overview of candidate device technologies for storage-class memory. *IBM J. Res. Dev.* **52** (4.5), 449–464, 2008.
- [15] S. Lai und T. Lowrey: OUM - A 180 nm nonvolatile memory cell element technology for stand alone and embedded applications. International Electron Devices Meeting. Technical Digest (Cat. No.01CH37224), 36.5.1.

-
- [16] A. Pirovano; F. Pellizzer; I. Tortorelli; A. Riganó; R. Harrigan; M. Magistretti; P. Petruzza; E. Varesi; A. Redaelli; D. Erbetta; T. Marangon; F. Bedeschi; R. Fackenthal; G. Atwood und R. Bez: Phase-change memory technology with self-aligned μ Trench cell architecture for 90nm node and beyond. *Solid State Electron.* **52** (9), 1467–1472, 2008.
- [17] D. Ielmini: Threshold switching mechanism by high-field energy gain in the hopping transport of chalcogenide glasses. *Phys. Rev. B* **78** (3), 035308, 2008.
- [18] A. Pantazi; A. Sebastian; N. Papandreou; M. J. Breitwisch; C. Lam; H. Pozidis und E. Eleftheriou: Multilevel phase-change memory modeling and experimental characterization. European\Phase Change and Ovonic Symposium 2009, 34–41.
- [19] J.-K. Ahn; K.-W. Park; S.-G. Hur; C.-S. Kim; J.-Y. Lee und S.-G. Yoon: Structural properties of phase-change InSbTe thin films grown at a low temperature by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Nanosci. Nanotech.* **11** (1), 189–194, 2011.
- [20] S. Privitera; E. Rimini und R. Zonca: Amorphous-to-crystal transition of nitrogen- and oxygen-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films studied by in situ resistance measurements. *Appl. Phys. Lett.* **85** (15), 3044–3046, 2004.
- [21] Haring Bolívar, P.; Merget, F.; Kim, D.-H; Hadam, B.; Kurz, H: Lateral design for phase change random access memory cells with low-current consumption. European\Phase Change and Ovonic Symposium 2004.
- [22] M. H. R. Lankhorst; B. W. S. M. M. Ketelaars und R. A. M. Wolters: Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips. *Nat. Mater.* **4** (4), 347–352, 2005.
- [23] S. Lai: Current status of the phase change memory and its future. IEEE International Electron. Devices Meeting 2003, 10.1.1.
- [24] T. Happ; M. Breitwisch; A. Schrott; J. Philipp; M. Lee; R. Cheek; T. Nirschl; M. Lamorey; C. Ho; S. Chen; C. Chen; E. Joseph; S. Zaidi; G. Burr; B. Yee; Y. Chen; S. Raoux; H. Lung; R. Bergmann und C. Lam: Novel one-mask self-heating pillar phase change memory. 2006 Symposium on VLSI Technology, 2006. Digest of Technical Papers, 120–121.
- [25] R. Brdička und J. Dvořák: *Grundlagen der physikalischen Chemie*. Dt. Verl. der Wissenschaften, 1988.
- [26] O. Stern: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **30**, 508–516, 1924.
- [27] Y. D. Gamburg und G. Zangari: *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Springer Science+Business Media LLC, 2011.
- [28] W. Schmickler und M. Lingner: *Grundlagen der Elektrochemie*. Vieweg, 1996.
- [29] H. Gerischer: Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern – II. Metall-Elektroden. *Z. Phys. Chem.* **26** (5_6), 325–338, 1960.
- [30] H. Gerischer: Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern – I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten. *Z. Phys. Chem.* **26** (3_4), 223–247, 1960.

- [31] A. R. West: *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley, 1985.
- [32] J. Maier: *Physical Chemistry of Materials*. Wiley, 2004.
- [33] R. D. Armstrong und B. R. Horrocks: The double layer structure at the metal-solid electrolyte interface. *Solid State Ionics* **94** (1-4), 181–187, 1997.
- [34] J. Maier: Ionic conduction in space charge regions. *Prog. Solid State Ch.* **23** (3), 171–263, 1995.
- [35] C.-P. Hsiung; H.-W. Liao; J.-Y. Gan; T.-B. Wu; J.-C. Hwang; F. Chen und M.-J. Tsai: Formation and instability of silver nanofilament in Ag-based programmable metallization cells. *ACS Nano* **4** (9), 5414–5420, 2010.
- [36] M. Kozicki; M. Park und M. Mitkova: Nanoscale memory elements based on solid-state electrolytes. *IEEE Trans. Nanotechnology* **4** (3), 331–338, 2005.
- [37] C. Schindler; I. Valov und R. Waser: Faradaic currents during electroforming of resistively switching Ag–Ge–Se type electrochemical metallization memory cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (28), 5974–5979, 2009.
- [38] U. Russo; D. Kamalanathan; D. Ielmini; A. L. Lacaita und M. N. Kozicki: Study of multilevel programming in programmable metallization cell (PMC) memory. *IEEE Trans. Electron. Devices* **56** (5), 1040–1047, 2009.
- [39] D. Kamalanathan; A. Akhavan und M. N. Kozicki: Low voltage cycling of programmable metallization cell memory devices. *Nanotechnology* **22** (25), 254017, 2011.
- [40] D. Kamalanathan; U. Russo; D. Ielmini und M. Kozicki: Voltage-driven on–off transition and tradeoff with program and erase current in programmable metallization cell (PMC) memory. *IEEE Electron. Device Lett.* **30** (5), 553–555, 2009.
- [41] M. N. Kozicki und M. Mitkova: Mass transport in chalcogenide electrolyte films – materials and applications. *J. Non-Cryst. Solids* **352** (6-7), 567–577, 2006.
- [42] P. Fons; H. Osawa; A. Kolobov; T. Fukaya; M. Suzuki; T. Uruga; N. Kawamura; H. Tanida und J. Tominaga: Photoassisted amorphization of the phase-change memory alloy Ge₂Sb₂Te₅. *Phys. Rev. B* **82** (4), 41203, 2010.
- [43] A. Kolobov; M. Krbal; P. Fons; J. Tominaga und T. Uruga: Distortion-triggered loss of long-range order in solids with bonding energy hierarchy. *Nature Chem.* **3** (4), 311–316, 2011.
- [44] M. Lankhorst: Modelling glass transition temperatures of chalcogenide glasses. Applied to phase-change optical recording materials. *J. Non-Cryst. Solids* **297** (2-3), 210–219, 2002.
- [45] M. Chen; K. A. Rubin und R. W. Barton: Compound materials for reversible, phase-change optical data storage. *Appl. Phys. Lett.* **49** (9), 502–504, 1986.
- [46] M. Hashimoto; H. Sugibuchi und K. Kambe: Crystallization of amorphous antimony films deposited onto glass substrates in ultrahigh vacuum. *Thin Solid Films* **98** (3), 197–201, 1982.
- [47] A. Kinbara; M. Ohmura und A. Kikuchi: Crystallization of amorphous antimony films. *Thin Solid Films* **34** (1), 37–40, 1976.

- [48] H. Keller und J. Stuke: Elektrische und optische Eigenschaften von amorphem Tellur. *phys. stat. sol. (b)* **8** (3), 831–840, 1965.
- [49] J. Trefny; D. Peters und J. Fox: Thermoelectric properties of amorphous antimony. *J. Non-Cryst. Solids* **65** (2-3), 215–222, 1984.
- [50] A. Brown und B. Lewis: The systems bismuth-tellurium and antimony-tellurium and the synthesis of the minerals hedleyite and wehrlite. *J. Phys. Chem. Solids* **23** (11), 1597–1604, 1962.
- [51] Yi-Ming Chen und P. Kuo: Effect of Ag or Cu doping on erasable phase-change Sb-Te thin films. *IEEE Trans. Magn.* **34** (2), 432–434, 1998.
- [52] J. Yu; B. Liu; T. Zhang; Z. Song; S. Feng und B. Chen: Effects of Ge doping on the properties of Sb_2Te_3 phase-change thin films. *Applied Surface Science* **253** (14), 6125–6129, 2007.
- [53] S. Fujimori; S. Yagi; H. Yamazaki und N. Funakoshi: Crystallization process of Sb-Te alloy films for optical storage. *J. Appl. Phys.* **64** (3), 1000–1004, 1988.
- [54] A. S. Pashinkin; A. S. Malkova und M. S. Mikhailova: The heat capacity of solid antimony telluride Sb_2Te_3 . *Russ. J. Phys. Chem. A* **82** (5), 878–879, 2008.
- [55] V. Damodara Das; N. Soundararajan und M. Pattabi: Electrical conductivity and thermoelectric power of amorphous Sb_2Te_3 thin films and amorphous-crystalline transition. *J. Mater. Sci.* **22** (10), 3522–3528, 1987.
- [56] N. Yamada; E. Ohno; N. Akahira; K. Nishiuchi; K. Nagata und M. Takao: High speed overwritable phase change optical disk material. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (Suppl. 4), 61–66, 1987.
- [57] N. Yamada; E. Ohno; K. Nishiuchi; N. Akahira und M. Takao: Rapid-phase transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *J. Appl. Phys.* **69** (5), 2849–2856, 1991.
- [58] J. Kalb; M. Wuttig und F. Spaepen: Calorimetric measurements of structural relaxation and glass transition temperatures in sputtered films of amorphous Te alloys used for phase change recording. *J. Mater. Res.* **22** (03), 748–754, 2007.
- [59] T. Siegrist; P. Jost; H. Volker; M. Woda; P. Merkelbach; C. Schlockermann und M. Wuttig: Disorder-induced localization in crystalline phase-change materials. *Nat. Mater.* **10** (3), 202–208, 2011.
- [60] N. K. Abrikosov und G. T. Danilova-Dobryakova: Issledovanie Diagrammy Coctoyaniya $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-GeTe}$. *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **1**, 204–208, 1965.
- [61] B. Legendre; C. Hancheng; S. Bordas und M. Clavaguera-Mora: Phase diagram of the ternary system Ge-Sb-Te. I. *Thermochim. Acta* **78** (1-3), 141–157, 1984.
- [62] M. Wuttig; D. Lüsebrink; D. Wamwangi; W. Wehnic; M. Gilleßen und R. Dronskowski: The role of vacancies and local distortions in the design of new phase-change materials. *Nat. Mater.* **6** (2), 122–128, 2006.
- [63] R. Kojima und N. Yamada: Acceleration of crystallization speed by Sn addition to Ge-Sb-Te phase-change recording material. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (Part 1, No. 10), 5930–5937, 2001.

- [64] M.-Y. Kim und T.-S. Oh: Crystallization behavior and thermoelectric characteristics of the electrodeposited Sb_2Te_3 thin films. *Thin Solid Films* **518** (22), 6550–6553, 2010.
- [65] I. Friedrich; V. Weidenhof; W. Njoroge; P. Franz und M. Wuttig: Structural transformations of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films studied by electrical resistance measurements. *J. Appl. Phys.* **87** (9), 4130–4134, 2000.
- [66] N. Yamada und T. Matsunaga: Structure of laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ sputtered thin films for use in optical memory. *J. Appl. Phys.* **88** (12), 7020–7028, 2000.
- [67] T. Matsunaga; N. Yamada und Y. Kubota: Structures of stable and metastable $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, an intermetallic compound in $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary systems. *Acta Crystallogr. B* **60** (6), 685–691, 2004.
- [68] T. Nonaka; G. Ohbayashi; Y. Toriumi; Y. Mori und H. Hashimoto: Crystal structure of GeTe and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ meta-stable phase. *Thin Solid Films* **370** (1-2), 258–261, 2000.
- [69] A. V. Kolobov; P. Fons; J. Tominaga; A. I. Frenkel; A. L. Ankudinov; S. N. Yannopoulos; K. S. Andrikopoulos und T. Uruga: Why phase-change media are fast and stable: A new approach to an old problem. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (5B), 3345–3349, 2005.
- [70] S. Shamoto; N. Yamada; T. Matsunaga; T. Proffen; J. W. Richardson; J.-H. Chung und T. Egami: Large displacement of germanium atoms in crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. *Appl. Phys. Lett.* **86** (8), 81904, 2005.
- [71] J.-P. Gaspard und R. Ceolin: Hume-Rothery rule in V–VI compounds. *Solid State Commun.* **84** (8), 839–842, 1992.
- [72] K. Shportko; S. Kremers; M. Woda; D. Lencer; J. Robertson und M. Wuttig: Resonant bonding in crystalline phase-change materials. *Nat. Mater.* **7** (8), 653–658, 2008.
- [73] D. Lencer; M. Salinga; B. Grabowski; T. Hickel; J. Neugebauer und M. Wuttig: A map for phase-change materials. *Nat. Mater.* **7** (12), 972–977, 2008.
- [74] W. Wehnic; A. Pamungkas; R. Detemple; C. Steimer; S. Blügel und M. Wuttig: Unravelling the interplay of local structure and physical properties in phase-change materials. *Nat. Mater.* **5** (1), 56–62, 2005.
- [75] A. V. Kolobov; P. Fons; A. I. Frenkel; A. L. Ankudinov; J. Tominaga und T. Uruga: Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media. *Nat. Mater.* **3** (10), 703–708, 2004.
- [76] E. Cho; J. Im; C. Park; W. J. Son; D. H. Kim; H. Horii; J. Ihm und S. Han: Atomic and electronic structures of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; melt-quenched versus ideal glasses. *J. Phys.: Condens. Matter* **22** (20), 205504, 2010.
- [77] J. Im und J. Ihm: Atomic and electronic structures of amorphous GST. European Phase Change and Ovonic Symposium 2009, 69–74.
- [78] B. J. Kooi und J. T. M. de Hosson: Electron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy of the high temperature crystal structures of $\text{Ge}_x\text{Sb}_2\text{Te}_{3+x}$ ($x=1,2,3$) phase change material. *J. Appl. Phys.* **92** (7), 3584–3590, 2002.

- [79] Z. Sun; J. Zhou und R. Ahuja: Structure of phase change materials for data storage. *Phys. Rev. Lett.* **96** (5), 55507, 2006.
- [80] I. I. Petrov; R. M. Imamov und Z. G. Pinsker: Electronographic determination of the structures of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_4Te_7 . *Sov. Phys. Crystallogr.* **13**, 339–344, 1968.
- [81] B. Sa; N. Miao; J. Zhou; Z. Sun und R. Ahuja: Ab initio study of the structure and chemical bonding of stable $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (7), 1585–1588, 2010.
- [82] J. Da Silva; A. Walsh und H. Lee: Insights into the structure of the stable and metastable $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds. *Phys. Rev. B* **78** (22), 224111, 2008.
- [83] A. Pirovano; A. Lacaita; A. Benvenuti; F. Pellizzer und R. Bez: Electronic switching in phase-change memories. *IEEE Trans. Electron. Devices* **51** (3), 452–459, 2004.
- [84] T. Kato und K. Tanaka: Electronic properties of amorphous and crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (10), 7340–7344, 2005.
- [85] A. L. Lacaita und D. Ielmini: Bridging carrier transport and amorphous dynamics in phase change materials. European Phase Change and Ovonic Symposium 2009, 165–173.
- [86] S. Baily; D. Emin und H. Li: Hall mobility of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. *Solid State Commun.* **139** (4), 161–164, 2006.
- [87] H.-K. Lyeo; D. G. Cahill; B.-S. Lee; J. R. Abelson; M.-H. Kwon; K.-B. Kim; S. G. Bishop und B.-k. Cheong: Thermal conductivity of phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. *Appl. Phys. Lett.* **89** (15), 151904, 2006.
- [88] B.-S. Lee; J. R. Abelson; S. G. Bishop; D.-H. Kang; B.-k. Cheong und K.-B. Kim: Investigation of the optical and electronic properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase change material in its amorphous, cubic, and hexagonal phases. *J. Appl. Phys.* **97** (9), 93509, 2005.
- [89] J.-W. Park; S. Eom; H. Lee; J. Da Silva; Y.-S. Kang; T.-Y. Lee und Y. Khang: Optical properties of pseudobinary GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , and Sb_2Te_3 from ellipsometry and density functional theory. *Phys. Rev. B* **80** (11), 115209, 2009.
- [90] W. K. Njoroge; H.-W. Wöltgens und M. Wuttig: Density changes upon crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2.04}\text{Te}_{4.74}$ films. *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** (1), 230–233, 2002.
- [91] B. Xu; Y. Su; Z. G. Liu; C. H. Zhang; Y. D. Xia; J. Yin; Z. Xu; W. C. Ren und Y. H. Xiang: Effects of hydrostatic pressure on the electrical properties of hexagonal $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: Experimental and theoretical approaches. *Appl. Phys. Lett.* **98** (14), 142112, 2011.
- [92] I. Stratan; D. Tsiulyanu und I. Eisele: A programmable metallization cell based on $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **8** (6), 2117–2119, 2006.
- [93] Sang-Jun Choi; Jung-Hyun Lee; Hyung-Jin Bae; Woo-Young Yang; Tae-Wan Kim und Ki-Hong Kim: Improvement of CBRAM resistance window by scaling down electrode size in pure- GeTe film. *IEEE Electron. Device Lett.* **30** (2), 120–122, 2009.
- [94] C. Gopalan; Y. Ma; T. Gallo; J. Wang; E. Runnion; J. Saenz; F. Koushan; P. Blanchard und S. Hollmer: Demonstration of conductive bridging random access memory (CBRAM) in logic CMOS process. *Solid State Electron.* **58** (1), 54–61, 2011.

- [95] I. Valov; R. Waser; J. R. Jameson und M. N. Kozicki: Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology* **22** (25), 254003, 2011.
- [96] C. Schindler; S. C. P. Thermadam; R. Waser und M. N. Kozicki: Bipolar and unipolar resistive switching in Cu-doped SiO₂. *IEEE Trans. Electron. Devices* **54** (10), 2762–2768, 2007.
- [97] C. Schindler: *Resistive switching in electrochemical metallization memory cells*; Zugl. Dissertation an der RWTH Aachen, 2009.
- [98] M. Kozicki; M. Mitkova; M. Park; M. Balakrishnan und C. Gopalan: Information storage using nanoscale electrodeposition of metal in solid electrolytes. *Superlattice Microst.* **34** (3-6), 459–465, 2003.
- [99] M. Mitkova; Y. Wang und P. Boolchand: Dual chemical role of Ag as an additive in chalcogenide glasses. *Phys. Rev. Lett.* **83** (19), 3848–3851, 1999.
- [100] X. Feng; W. Bresser und P. Boolchand: Direct evidence for stiffness threshold in chalcogenide glasses. *Phys. Rev. Lett.* **78** (23), 4422–4425, 1997.
- [101] S. Chakravarty; D. G. Georgiev; P. Boolchand und M. Micoulaut: Ageing, fragility and the reversibility window in bulk alloy glasses. *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (1), L1–L7, 2005.
- [102] S. Raoux und M. Wuttig: *Phase Change Materials*. Springer, 2009.
- [103] M. Ferhat und J. Nagao: Thermoelectric and transport properties of β -Ag₂Se compounds. *J. Appl. Phys.* **88** (2), 813–816, 2000.
- [104] T. Kawaguchi; S. Maruno und S. R. Elliott: Optical, electrical, and structural properties of amorphous Ag–Ge–S and Ag–Ge–Se films and comparison of photoinduced and thermally induced phenomena of both systems. *J. Appl. Phys.* **79** (12), 9096–9104, 1996.
- [105] M. Mitkova und M. Kozicki: Silver incorporation in Ge–Se glasses used in programmable metallization cell devices. *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 1023–1027, 2002.
- [106] H. O. Pierson: *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*. Noyes Publications, 1992.
- [107] D. M. Dobkin und M. K. Zuraw: *Principles of Chemical Vapor Deposition*. Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [108] B. Schroeder: Status report: solar cell related research and development using amorphous and microcrystalline silicon deposited by HW(Cat)CVD. *Thin Solid Films* **430** (1-2), 1–6, 2003.
- [109] A. H. Mahan; J. Carapella; B. P. Nelson; R. S. Crandall und I. Balberg: Deposition of device quality, low H content amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* **69** (9), 6728–6730, 1991.
- [110] H. Matsumura: Catalytic chemical vapor deposition (CTC-CVD) method producing high quality hydrogenated amorphous silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (Part 2, No. 12), L949–L951, 1986.
- [111] H. Matsumura: Formation of silicon-based thin films prepared by catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD) method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (Part 1, No. 6A), 3175–3187, 1998.
- [112] H. Matsumura; H. Umemoto und A. Masuda: Cat-CVD (hot-wire CVD): how different from PECVD in preparing amorphous silicon. *J. Non-Cryst. Solids* **338-340**, 19–26, 2004.

- [113] M. Heintze; R. Zedlitz; H. N. Wanka und M. B. Schubert: Amorphous and microcrystalline silicon by hot wire chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **79** (5), 2699–2706, 1996.
- [114] E. C. Molenbroek; A. H. Mahan und A. Gallagher: Mechanisms influencing “hot-wire” deposition of hydrogenated amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* **82** (4), 1909–1917, 1997.
- [115] E. C. Molenbroek; A. H. Mahan; E. J. Johnson und A. C. Gallagher: Film quality in relation to deposition conditions of a-Si:H films deposited by the “hot wire” method using highly diluted silane. *J. Appl. Phys.* **79** (9), 7278–7292, 1996.
- [116] A. Abrutis; V. Plausinaitiene; M. Skapas; C. Wiemer; O. Salicio; A. Pirovano; E. Varesi; S. Rushworth; W. Gawelda und J. Siegel: Hot-wire chemical vapor deposition of chalcogenide materials for phase change memory applications. *Chem. Mater.* **20** (11), 3557–3559, 2008.
- [117] Swagelok Company: *ALD Diaphragm Valve Technical Report*. MS-06-106-E, R4, Juli 2010.
- [118] E. Ivers-Tiffée und W. von Münch: *Werkstoffe der Elektrotechnik*. B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage, Wiesbaden, 2007.
- [119] C. Cardinaud; G. Turban; B. Cros und M. Ribes: X-ray photoelectron spectroscopy analyses of plasma-deposited GeSe_x films. *Thin Solid Films* **205** (2), 165–170, Dezember 1991.
- [120] Y. Avigal; D. Itzhak und M. Schieber: Low carbon contamination of epitaxial germanium films produced by pyrolysis of alkyl germanium compounds. *J. Electrochem. Soc.* **122** (9), 1226–1229, 1975.
- [121] T. Katsuyama; S. Satoh und H. Matsumura: Fabrication of high-purity chalcogenide glasses by chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **59** (5), 1446–1449, 1986.
- [122] M. Ritala; V. Pore; T. Hatanpää; M. Heikkilä; M. Leskelä; K. Mizohata; A. Schrott; S. Raoux und S. M. Rossnagel: Atomic layer deposition of Ge₂Sb₂Te₅ thin films. *Microelectron. Eng.* **86** (7-9), 1946–1949, 2009.
- [123] P. H. Mogul; M. C. Hochberg; R. Michiel; G. K. Nestel; B. L. Wamsley und S. D. Coren: Physical properties of tetra-n-alkylgermanes (C₁-C₆). *J. Chem. Eng. Data* **19** (1), 4–6, 1974.
- [124] P. Mazerolles und M. Lesbre: Réactivité comparée des vinyl- et allylgermanes. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **248**, 2018–2020, 1959.
- [125] M. P. Brown und G. W. A. Fowles: Hexamethyl compounds of silicon, germanium, and tin. *J. Chem. Soc.*, 2811–2814, 1958.
- [126] J. House: Cohesion energies and solubility parameters for tetra-n-alkylgermanes. *Thermochim. Acta* **69** (3), 361–366, 1983.
- [127] D. Grant und J. R. van Wazer: Process for the preparation of tetraorgano germanes (U.S. Patent No. 3442921). USA, 1969.
- [128] Hexamethyldigermanium(IV); Sicherheitsdatenblatt (CAS-Nr. 993-52-2); Sigma-Aldrich: Steinheim, 21.01.2011.
- [129] Tetramethylgermanium; Sicherheitsdatenblatt (CAS-Nr. 865-52-1); Sigma-Aldrich: Steinheim, 21.01.2011.

- [130] Tetraethylgermanium; Sicherheitsdatenblatt (CAS-Nr. 597-63-7); Sigma-Aldrich: Steinheim, 21.01.2011.
- [131] Tetraisopropylgermanium; Sicherheitsdatenblatt (CAS-Nr. 4593-82-2); Merseburger Spezialchemikalien: Schkopau, 07.11.2007.
- [132] Triethyl-tert-butylgermanium; Sicherheitsdatenblatt (CAS-Nr. 276682-22-5); Merseburger Spezialchemikalien: Schkopau, 17.04.2008.
- [133] Tetraallylgermanium; Sicherheitsdatenblatt (CAS-Nr. 1793-91-5); Merseburger Spezialchemikalien: Schkopau, 07.09.2007.
- [134] J. Soderquist: Vinylmetalloids I. Coupling reactions of group IV metalloidal halides with magnesium in tetrahydrofuran. *J. Organomet. Chem.* **156** (1), 227–233, 1978.
- [135] R. Zablotna: Measurement of the vapour pressures of tetraalkyl germanes. *B. Acad. Pol. Sci.-Chim.* **14** (11-12), 835–841, 1966.
- [136] G. Cerveau; C. Chuit; R. J. P. Corriu und C. Reye: Reactivity of dianionic hexacoordinate germanium complexes toward organometallic reagents. A new route to organogermanes. *Organometallics* **10** (5), 1510–1515, 1991.
- [137] R. L. Geddes und E. Mack, Jr.: The thermal decomposition of gaseous germanium tetraethyl. *J. Am. Chem. Soc.* **52** (11), 4372–4380, 1930.
- [138] T. A. Sladkova; O. P. Berezhanskaya; B. M. Zolotarev und G. A. Razuvaev: Use of mass-spectrometric methods for studying the thermal decomposition of tetraalkylgermanes. *B. Acad. Sci. USSR Ch+*, 1144–1149, 1978.
- [139] I. B. Rabinovich; V. I. Tel'noi; N. V. Karyakin und G. A. Razuvaev: The thermochemistry of tetraethylgermane and hexaethyldigermane. *Dokl. Chem.* **148/153**, 216–218, 1963.
- [140] G. A. Razuvaev; G. A. Domrachev; B. S. Kaverin; K. G. Kochetikhina und B. A. Nesterov: A study of the thermal decomposition of organogermanium compounds. *Dokl. Chem.* **186/193**, 784–786, 1969.
- [141] V. A. Yablokov; A. V. Dozorov; I. A. Feshchenko und Zorin A. D.: Kinetics of the thermal decomposition of tetramethylgermane in the gas phase. *J. Gen. Chem. USSR* **53**, 106–108, 1983.
- [142] K. G. Kochetikhina; G. A. Domrachev und G. A. Razuvaev: Thermal decomposition of tetraalkylgermanes. *J. Gen. Chem. USSR* **40**, 1265–1268, 1970.
- [143] R. T. Morrison und R. N. Boyd: *Organic Chemistry*. Allyn and Bacon, 1983.
- [144] R.-Y. Kim; H.-G. Kim und S.-G. Yoon: Ge film growth in the presence of Sb by metal organic chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **102** (8), 083531, 2007.
- [145] D. J. Cole-Hamilton; A. E. D. McQueen und J. B. Mullin: Method for preparation of organotellurium and selenium compounds (U.S. Patent No. 5166428). USA, 1992.
- [146] T. McAllister: Chemical kinetics of telluride pyrolysis. *J. Cryst. Growth* **96** (3), 552–560, 1989.
- [147] Trimethylantimony; Material Safety Data Sheet (CAS-Nr. 594-10-5); Epichem Group: Bromborough, März 2005.

- [148] Triisopropylantimon(III); Sicherheitsdatenblatt (CAS-Nr. 73300-45-5); Merseburger Spezialchemikalien: Schkopau, 07.11.2007.
- [149] M. Fulem; P. Morávek; J. Pangrác; E. Hulicius; T. Šimeček; K. Růžička; V. Růžička; B. Kozyrkin und V. Shatunov: Vapor pressure of trimethylantimony and tert-butyldimethylantimony. *J. Chem. Eng. Data* **55** (1), 362–365, 2010.
- [150] E. J. Rosenbaum und C. R. Sandberg: Vapor pressures of trimethylphosphine, trimethylarsine and trimethylstibine. *J. Am. Chem. Soc.* **62** (6), 1622–1623, 1940.
- [151] C. H. Bamford; D. L. Levi und D. M. Newitt: Physical and chemical properties of organometallic compounds. Part I. The vapour pressures and freezing points of simple metal alkyls of Groups II, III, and V. *J. Chem. Soc.*, 468–471, 1946.
- [152] M. G. M. van der Vis; E. H. P. Cordfunke; R. J. M. Konings und A. Oskam: Vibrational frequencies, vapour pressure and an assessment of the thermodynamic properties of dimethyl telluride. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (6), 973–978, 1996.
- [153] R. H. Vernon: Organic derivatives of tellurium. Part II. Constitution of the dimethyltellurium dihaloids. *J. Chem. Soc., Trans.* **117**, 889–898, 1920.
- [154] M. L. Bird und F. Challenger: The formation of organo-metalloidal and similar compounds by micro-organisms. Part VII. Dimethyl telluride. *J. Chem. Soc.*, 163–168, 1939.
- [155] W. Kuhn; P. Tommack; W. Gebhardt und W. Richter: Ultraviolet spectra and vapour pressures of selected precursors for MOVPE: DEZn, DiPTE, and PhAsH₂. *Chemtronics* **4** (3), 224–225, 1989.
- [156] J. Hails und S. Irvine: Screening of organotellurium compounds for use as MOVPE precursors. *J. Cryst. Growth* **107** (1-4), 319–324, 1991.
- [157] D. F. Foster; N. L. Pickett und D. J. Cole-Hamilton: A new one pot high yield synthesis of ditertiarybutylselenide. *Polyhedron* **18** (8-9), 1329–1333, 1999.
- [158] W. E. Hoke und P. J. Lemonias: Low-temperature metalorganic growth of CdTe and HgTe films using ditertiarybutyltelluride. *Appl. Phys. Lett.* **48** (24), 1669–1671, 1986.
- [159] R. W. Gedridge, Jr.; K. T. Higa und R. A. Nissan: Syntheses and mechanistic studies of symmetric tetraorganytellurium(IV) (R₄Te) and diorganytellurium(II) (R'₂Te) compounds (R = R' = Me, n-Bu, Me₃SiCH₂, and CH₂=CH; R' = t-Bu and allyl). *Organometallics* **10** (1), 286–291, 1991.
- [160] Di-tert-butyltellur; Sicherheitsdatenblatt (CAS-Nr. 83817-35-0); Merseburger Spezialchemikalien: Schkopau, 07.11.2007.
- [161] C. H. Chen; Z. M. Fang; G. B. Stringfellow und R. W. Gedridge, Jr.: The use of triisopropylantimony for the growth of InSb and GaSb. *J. Appl. Phys.* **69** (11), 7605–7611, 1991.
- [162] C. A. Larsen; S. H. Li und G. B. Stringfellow: Decomposition mechanisms of trimethylantimony and reactions with trimethylindium. *Chem. Mater.* **3** (1), 39–44, 1991.

- [163] S. J. W. Price und J. P. Richard: Determination of conditions for the suppression of $\text{CH}_3 + \text{Sb}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ and evaluation of $D[(\text{CH}_3)_2\text{Sb}-\text{CH}_3]$. *Can. J. Chem.* **50** (7), 966–971, 1972.
- [164] N. N. Travkin; B. K. Skachkov; I. G. Tonoyan und B. I. Kozyrkin: Thermographic Investigation of organometallic compounds. *J. Gen. Chem. USSR* **48**, 2428–2431, 1978.
- [165] S. H. Li; C. A. Larsen; G. B. Stringfellow und R. W. Gedridge, Jr.: Decomposition studies of triisopropylantimony and triallylantimony. *J. Electron. Mater.* **20** (6), 457–463, 1991.
- [166] M. Almond: Vibrational spectroscopy of dimethyl telluride, diethyl telluride and di-tert-butyl telluride in the liquid phase. *J. Mol. Struct.* **239** (1-2), 69–82, 1990.
- [167] Dimethyltelluride; Sicherheitsdatenblatt (CAS-Nr. 593-80-6); Sigma-Aldrich: Gillingham, 03.03.2011.
- [168] Diisopropyltellur; Sicherheitsdatenblatt (CAS-Nr. 51112-72-2); Merseburger Spezialchemikalien: Schkopau, 17.04.2008.
- [169] D. Jackson: Influence of carrier gases on pyrolysis of organometallics. *J. Cryst. Growth* **94** (2), 459–468, 1989.
- [170] J. B. Mullin; S. Irvine und D. Ashen: Organometallic growth of II–VI compounds. *J. Cryst. Growth* **55** (1), 92–106, 1981.
- [171] W. Bell; J. Stevenson; D. J. Cole-Hamilton und J. E. Hails: Evidence for a surface-bound free radical mechanism during the decomposition of $^1\text{Pr}_2\text{Te}$ in the presence or absence of mercury and/or Me_2Cd under MOVPE conditions obtained from deuterium-labelled precursors. *Polyhedron* **13** (8), 1253–1265, 1994.
- [172] R. U. Kirss; D. W. Brown; K. T. Higa und R. W. Gedridge: Pyrolysis pathways of symmetrical and unsymmetrical organotellurium(II) compounds. *Organometallics* **10** (10), 3589–3596, 1991.
- [173] Ditertiarybutylselenide; Sicherheitsdatenblatt (CAS-Nr. 34172-60-6); Sigma-Aldrich: Gillingham, 10.12.2010.
- [174] N. L. Pickett; D. F. Foster; N. Maung und D. J. Cole-Hamilton: Studies of the thermal and photochemical decomposition mechanisms of Bu^1_2Se in the presence or absence of Me_2Zn using deuterium labelled analogues. *J. Mater. Chem.* **9** (12), 3005–3014, 1999.
- [175] W. Kuhn; R. Helbing; B. Qu'Hen und O. Gorochov: Thermal dissociation of ditertiarybutylselenide and methylallylselenide and its impact on the growth of ZnSe by metalorganic vapour phase epitaxy. *J. Cryst. Growth* **146** (1-4), 580–586, 1995.
- [176] S. L. Flegler; J. W. Heckman und K. L. Klomprens: *Scanning and transmission electron microscopy*. Oxford University Press, 1995.
- [177] B. G. Yacobi; D. B. Holt und L. L. Kazmerski: *Microanalysis of solids*. Plenum Press, 1994.
- [178] W. Kleber und H.-J. Bautsch: *Einführung in die Kristallographie*. Verl. Technik, 1998.
- [179] P. J. Eaton und P. West: *Atomic force microscopy*. Oxford University Press, 2010.

-
- [180] S. D. Robertson; T. Chivers; J. Akhtar; M. Afzaal und P. O'Brien: Nickel(ii) complexes of heterodichalcogenido and monochalcogenido imidodiphosphate ligands: AACVD synthesis of nickel ditelluride. *Dalton Trans.* (48), 7004–7011, 2008.
- [181] X. Liu; R. Hu; L. Chai; H. Li; J. Gu und Y. Qian: Synthesis and characterization of hexagonal NiTe₂ nanoplates. *J. Nanosci. Nanotech.* **9** (4), 2715–2718, 2009.
- [182] R.-Y. Kim; H.-G. Kim und S.-G. Yoon: Structural properties of Ge₂Sb₂Te₅ thin films by metal organic chemical vapor deposition for phase change memory applications. *Appl. Phys. Lett.* **89** (10), 102107, 2006.
- [183] H.-W. Wöltgens: *Combinatorial Material Synthesis Applied to Ge-Sb-Te Based Phase Change Materials*; Zugl. Dissertation an der RWTH Aachen, 2003.
- [184] Y. Komura; A. Tabata; T. Narita; M. Kanaya; A. Kondo und T. Mizutani: Film properties of nanocrystalline 3C-SiC thin films deposited on glass substrates by hot-wire chemical vapor deposition using CH₄ as a carbon source. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (1), 45–50, 2007.
- [185] L. S. Hirsch; R. Haakenaasen; T. Colin; K. S. Ziemer; C. D. Stinespring; S. Lovold und T. H. Myers: X-ray photoelectron spectroscopy study of oxide and Te overlayers on as-grown and etched HgCdTe. *J. Electron. Mater.* **28** (6), 810–816, 1999.
- [186] C. R. Kleijn: *Transport Phenomena in Chemical Vapor Deposition Reactors*. Huisdrukkerij TU Delft, 1991.
- [187] G. B. Raupp und T. S. Cale: Step coverage prediction in low-pressure chemical vapor deposition. *Chem. Mater.* **1** (2), 207–214, 1989.
- [188] J. Siegel; A. Schropp; J. Solis; C. N. Afonso und M. Wuttig: Rewritable phase-change optical recording in Ge₂Sb₂Te₅ films induced by picosecond laser pulses. *Appl. Phys. Lett.* **84** (13), 2250–2252, 2004.
- [189] N. Moloto; M. J. Moloto; N. J. Coville und S. Sinha Ray: Synthesis and characterization of nickel selenide nanoparticles: size and shape determining parameters. *J. Cryst. Growth* **324** (1), 41–52, 2011.