

**Elektronenmikroskopische Untersuchung und Optimierung
der strukturellen und nanochemischen Eigenschaften
von Al/AlO_x/Al-Schichtsystemen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der KIT-Fakultät für Physik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION
von

Stefan Fritz M.Sc.
aus Offenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Dez. 2019

Referentin: Prof. Dr. Dagmar Gerthsen
Korreferent: Prof. Dr. Georg Weiß

angefertigt am
Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Abstract

Al/AIO_x/Al-Schichtsysteme sind in Bauelementen auf Basis von supraleitenden Josephson Kontakten von großer Bedeutung. Die elektronischen Eigenschaften solcher Bauelemente werden stark durch die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der Al/AIO_x/Al-Schichtsysteme beeinflusst. Mit Hilfe von transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden in dieser Arbeit die Zusammenhänge zwischen Herstellungsparametern der Schichtsysteme und ihren strukturellen und nanochemischen Eigenschaften auf atomarer Skala analysiert. Das daraus resultierende Verständnis der Wachstumsprozesse wird genutzt, um Eigenschaften der Al/AIO_x/Al-Schichtsysteme gezielt zu optimieren und die Voraussetzungen für verbesserte supraleitende Eigenschaften zu schaffen.

Abstract (englisch)

Al/AIO_x/Al-layer systems are important for several state-of-the-art electronic devices based on superconducting Josephson junctions. The structural and nanochemical properties of the Al/AIO_x/Al-layer systems have a profound influence on the performance and the electronic properties of such devices. In this work, transmission electron microscopy was used to analyze the structural and nanochemical properties of these layer systems on an atomic scale and correlate these properties with the fabrication conditions. The resulting understanding of the growth process was applied to optimize the properties of the Al/AIO_x/Al-layer systems as prerequisite for improved superconducting properties.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	III
Akronyme.....	V
Symbole.....	VII
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	5
2.1 Transmissionselektronenmikroskopie	6
2.1.1 Aufbau und Funktionsweise	6
2.1.2 Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probe	8
2.1.3 Bildentstehung bei der HRTEM	10
2.1.4 Elektronenenergieverlustspektroskopie	12
2.2 Aluminiumoxid	15
2.2.1 Strukturmodifikationen von Al ₂ O ₃	15
2.2.2 Oxidation von Al-Schichten	17
2.3 Josephson Kontakte	20
3 Probenherstellung und -präparation	23
3.1 Herstellungsanlagen.....	24
3.2 Probenherstellung.....	28
3.3 TEM Probenpräparation.....	39
4 Experimentelle Methoden und Datenauswertung	45
4.1 TEM	46

4.2	Optimierung der STEM-EELS-Akquisitionstechniken	48
4.3	Datenauswertung.....	54
4.4	Experimentelle Limitierungen	63
4.5	Dielektrische Messungen	67
5	Strukturelle und nanochemische Eigenschaften von Al/AlO _x /Al-Schichtsystemen	71
5.1	Si/Al-Grenzfläche.....	73
5.2	Untere Al-Schicht	83
5.2.1	Korngröße und Schichtdicke	84
5.2.2	Kornorientierung und Korngrenzen	99
5.2.3	Zusammenfassung des Kapitels 5.2	122
5.3	AlO _x -Schicht.....	125
5.3.1	Schichtdicke und Dickenvariationen	126
5.3.2	Strukturelle Eigenschaften	136
5.3.3	Chemische Zusammensetzung	161
5.3.4	Vergleichbarkeit von dünnen und dicken AlO _x -Schichten.....	169
5.3.5	Dielektrische Messungen bei tiefen Temperaturen.....	177
5.3.6	Zusammenfassung des Kapitels 5.3	181
5.4	Obere Al-Schicht.....	185
6	Zusammenfassung und Ausblick	197
	Literaturverzeichnis.....	203
	Publikationsliste	217
	Abbildungsverzeichnis.....	219
	Tabellenverzeichnis	225

Akronyme

Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Stöchiometrisches Aluminiumoxid
AlO _x	Aluminiumoxid mit unbekanntem Sauerstoffgehalt
BF	Hellfeld (engl.: b right- f ield)
BFP	Hinteren Brennebene der Objektivlinse (engl.: b ack f ocal p lane)
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauelement (engl.: c harge c oupled d evice)
DF	Dunkelfeld (engl.: d ark- f ield)
DM	D igital M icrograph (Steuersoftware der TEMs)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: e lectron e nergy l oss s pectroscopy)
ELNES	Feinstruktur einer Ionisationskante (engl.: e nergy l oss n ear e dge s tructure)
EXELFS	Kantenferne Feinstruktur einer Ionisationskante (engl.: e xtended e nergy l oss f ine s tructure)
FEG	Feldemissionskathode (engl.: f ield e mission g un)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl.: f ocused i on b eam)
GIF	G atan I maging F ilter (EELS-Spektrometer)
HAADF	Weitwinkel-Dunkelfeld (engl.: h igh- a ngle a nnular d ark- f ield)
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: h igh- r esolution t ransmission e lectron m icroscopy)
JJ	Josephson Kontakt (engl.: J osephson j unction)
MBE	Molekularstrahlepitaxie (engl.: m olecular b eam e pitaxy)
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (engl.: m etal- o xide- s emiconductor f ield- e ffect t ransistor)

NEP	N -ethyl-2-pyrrolidon
NVRAM	Nichtflüchtigen Arbeitsspeichern (engl.: n on- v olatile r andom- a ccess m emory)
O	Sauerstoff
PSF	Punktspreizfunktion (engl.: p oint s pread f unction)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: p hysical v apor d eposition)
S/N	Signal-Rausch-Verhältnis (engl.: s ignal- t o- n oise ratio)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl.: s canning t ransmission e lectron m icroscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: t ransmission e lectron m icroscopy)
TIA	TEM Imaging & Analysis (Steuersoftware des TEMs)
TLS	Zwei-Zustandsfluktuatoren (engl.: t wo- l evel t unneling s ystems)
ZLP	Nullverlustpeak (engl.: z ero- l oss- p eak)

Symbole

a_{Al}	Gitterparameter von Aluminium
a_{Si}	Gitterparameter von Silizium
$a(\vec{r})$	Amplitude
$A(\vec{u})$	Aperturfunktion
α	Konvergenzwinkels
$B(\vec{u})$	Wellentransferfunktion
β	Kollektionswinkels
C	Kapazität
C_c	Chromatischer Aberrationskoeffizient
C_s	Sphärischer Aberrationskoeffizient
$\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Suszeptibilität von Al_2O_3
χ_{TLS}	Durch TLS verursachte Beiträge zur Suszeptibilität
$\chi(\vec{u})$	Gesamtphasenschiebung durch Aberrationen
ΔC	Kapazitätsänderung
$\Delta(\Delta E)$	Intervall des Energieverlusts
ΔE	Energieverlust der Primärelektronen durch die Wechselwirkung mit der Probe
Δf	Defokus der Objektivlinse
e	Elementarladung eines Elektrons ($e = 1,602176565 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
E	Energie
E_0	Energie der Primärelektronen
E_{TLS}	Energieaufspaltung von zwei Eigenzuständen eines TLS

$E(\vec{u})$	Dämpfungsfunktion
ε	Permittivität
ε_0	Permittivität des Vakuums ($\varepsilon_0 = 8,854187817 \cdot 10^{-12}$ As/Vm)
f	Frequenz
f_i	Streuamplitude
$H(\vec{u})$	Kontrastübertragungsfunktion
I_0	Kritischer Strom eines JJs
I_{Al}	Integrierte Intensität der Al-L _{2,3} -Ionisationskante
I_O	Integrierte Intensität der O-K-Ionisationskante
$I_{Bild}(\vec{r})$	Bildintensität
I_o	Intensität des Peaks für oktaedrisch koordinierten Al-O-Bindungen
I_t	Intensität des Peaks für tetraedrisch koordinierten Al-O-Bindungen
\vec{k}	Wellenvektor
$k_{Al_2O_3}$	k-Faktor von Al ₂ O ₃
k_B	Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23}$ J/K)
κ	Fit-Parameter
λ	Wellenlänge
N	Zustandsdichte pro Volumen und Energie
N_0	Anzahl der Atome in einem vom Elektronenstrahl durchstrahlten Probenbereich
p	Dipolmoment
$\varphi(\vec{r})$	Phasenschiebung
$\psi_0(\vec{r})$	Wellenfunktion der Primärelektronen
$\psi_{Probe}(\vec{r})$	Wellenfunktion der Elektronen nach der Transmission durch die Probe
$\psi_{Bild}(\vec{r})$	Wellenfunktion der Elektronen in der Bildebene
σ	Wechselwirkungskonstante
σ_k	Streuquerschnitt
T	Temperatur

T_0	Referenztemperatur
θ_{AlO_x}	Verkipfungswinkel der Al/AlO _x -Grenzfläche
θ_{GB}	Neigungswinkel einer Korngrenze
V_m	Mott-Potenzial
$V(\vec{r})$	Kristallpotenzial
x_{AlO_x}	Sauerstoffgehalt von AlO _x

1 Einleitung

Vor wenigen Wochen erreichte Google durch die Vorstellung des *Sycamore* Quantenprozessors weltweit große mediale Aufmerksamkeit, da es sich bei *Sycamore* um den weltweit ersten Quantenprozessoren handelt, mit dem die sogenannte Quantenüberlegenheit demonstriert werden konnte [1]. Der Begriff Quantenüberlegenheit wurde erstmals im Jahr 2012 von John Preskill verwendet [2] und beschreibt die Überlegenheit von Quantencomputern gegenüber klassischen Supercomputern bezüglich der benötigten Rechenzeit für spezielle Berechnungen. Für eine Beispielrechnung, für die der Quantenprozessor 200 Sekunden benötigte, soll ein moderner Supercomputer etwa 10.000 Jahre benötigen [1]. Auch wenn der Weg zu voll funktionsfähigen Quantencomputern, auf denen zum Beispiel der Shor-Algorithmus [3] oder der Grover-Algorithmus [4] angewendet werden können, noch sehr weit ist, und viele Verbesserungen notwendig sind, stellt die Demonstration der Quantenüberlegenheit einen wichtigen Meilenstein dar und verdeutlicht, dass Quantencomputer die nächste Entwicklungsstufe in unserem Informationszeitalter darstellen können. Das Herz des *Sycamore* besteht aus 54 Transmon-Qubits [5, 6], von denen 53 funktionsfähig sind. Die wichtigsten Bestandteile von Qubits sind Josephson Kontakte (JJ, engl.: Josephson junction), die aus Al/AIO_x/Al-Schichtsystemen bestehen [1]. Neben der Verwendung von Al/AIO_x/Al-Schichtsystemen bei verschiedenen Qubit-Typen [7 – 9], finden auf Al/AIO_x/Al-Schichtsystemen basierende JJs auch Anwendung in anderen modernen, supraleitenden Bauelementen, wie zum Beispiel Strahlungsdetektoren [10], Einzelelektronentransistoren [11], Einzelphotonendetektoren [12] oder supraleitende Quanteninterferenzeinheiten [13, 14]. In all diesen Bauelementen haben die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der dünnen AIO_x-Tunnelbarriere einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Bauelemente. Insbesondere können Defekte in der AIO_x-Schicht, die oft als Zwei-Zustandsfluktuatoren (TLS, engl.: two-level tunneling systems) interpretiert werden, zu starkem $1/f$ -Rauschen führen, das die Nachweisempfindlichkeit in Detektoren oder die Kohärenzzeiten in Qubits limitiert. Während die elektrischen Eigenschaften von JJs und das Kopplungsverhalten von TLS bereits in

zahlreichen Studien [15 – 24] untersucht wurde, ist die strukturelle und nanochemische Beschaffenheit der jeweils untersuchten Schichten oft nicht bekannt. Verbesserungen der elektrischen Eigenschaften, wie zum Beispiel verlängerte Kohärenzzeiten von Qubits, werden oft durch *trial and error* Variationen der Herstellungsparameter erzielt, ohne die daraus resultierenden strukturellen Änderungen auf atomarer Ebene zu kennen. So kann es zum Beispiel trotz gleicher Oxidationsparameter bei der Herstellung der JJs zu starken Schwankungen des Tunnelstroms kommen [25]. Mit Kenntnissen über die Morphologie der untersuchten JJs auf atomarer Skala könnten diese Schwankungen möglicherweise erklärt werden.

Mit ihren abbildenden und analytischen Methoden eignet sich die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) hervorragend, um diese Wissenslücke zu schließen. So konnte mithilfe von TEM-Abbildungen gezeigt werden, dass die AlO_x -Schichten in der Regel große Dickenvariationen aufweisen, die zu einem großen Anteil durch Dickenvariationen und Grabenbildung an Korngrenzen der unteren Al-Schicht verursacht werden [26 – 28]. Aufgrund dieser Dickenvariationen trägt weniger als 10 % der Fläche der AlO_x -Tunnelbarriere in einem JJ aktiv zum Tunnelprozess bei [29]. Analytische Transmissionselektronenmikroskopieuntersuchungen zeigten zudem, dass die Tunnelbarriere der JJs in der Regel nicht aus stöchiometrisches Al_2O_3 besteht, sondern aus amorphen AlO_x , das ein Sauerstoffdefizit aufweist [30, 31]. Für komplexe supraleitende Schaltkreise, die eine Vielzahl von JJs enthalten, wie zum Beispiel einem Quantenprozessor, ist es wichtig, dass alle JJs die gleichen elektrischen Eigenschaften haben. Um nicht nur die chemische Zusammensetzung der AlO_x -Schicht durch Variation der Oxidationsparameter zu optimieren, sondern auch deren Struktur und Morphologie, darf nicht nur die AlO_x -Schicht betrachtet werden, sondern es muss das komplette Schichtsystem betrachtet werden, beginnend bei der Grenzfläche zwischen Substrat und unterer Al-Schicht, der unteren Al-Schicht, der AlO_x -Schicht und zuletzt der oberen Al-Schicht. Solche systematischen Untersuchungen, bei denen das gesamte Schichtsystem betrachtet wird und nicht nur eine funktionelle Schicht, existieren bisher kaum.

Ziel dieser Arbeit ist es daher ein umfassendes Verständnis des Schichtwachstums zu entwickeln. Dies soll durch systematische Untersuchung des gesamten Schichtsystems und der Korrelation von Herstellungsparametern mit den strukturellen und nanochemischen Eigenschaften erreicht werden. Im Detail sind folgende Optimierungen erforderlich:

- Präparation von atomar glatten und sauberen Si-Oberflächen, die epitaktisches Al-Wachstum ermöglichen.
- Realisierung von epitaktischem Al-Wachstum mit einer homogenen Schichtdicke, möglichst geringer Oberflächenrauigkeit und einheitlicher Oberflächenorientierung. Dies gilt sowohl für die untere als auch die obere Al-Schicht. Auftretende Korngrenzen bei nicht-monokristallinen Al-Schichten dürfen keine Korngrenzengrabenbildung aufweisen.
- Herstellung einer AlO_x -Schicht mit homogener Schichtdicke und stöchiometrischer Zusammensetzung. Im Idealfall die Herstellung einer monokristallinen Al_2O_3 -Schicht anstelle einer amorphen AlO_x -Schicht.

Die Herstellung von JJs erfolgt typischerweise über ein Schattenbedampfungsverfahren in physikalischen Gasphasenabscheidungsanlagen (PVD, engl.: physical vapor deposition) mit thermischer Verdampfung oder Elektronenstrahlverdampfung [32 – 34]. Die zuvor genannten Optimierungen des Schichtsystems müssen daher in einer solche Herstellungsanlage erfolgen und nicht in einer Molekularstrahlepitaxieanlage (MBE, engl.: molecular beam epitaxy), in denen epitaktisches Al-Wachstum schon seit mehreren Jahrzehnten ausführlich untersucht wurde und atomar glatte Al-Schichten auf Si-Substraten hergestellt werden können [35, 36]. Daher wurde für die Herstellung der Proben eine PVD-Anlage mit Elektronenstrahlverdampfer und einem einfachen Hochvakuumssystem anstelle eines Ultrahochvakuumsystems verwendet. Neben den TEM Untersuchungen wurden an zwei Proben Kapazitätsmessungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt, die Rückschlüsse über die Eigenschaften der TLS ermöglichen. Durch die Korrelation der dielektrischen Eigenschaften mit den strukturellen und nanochemischen Eigenschaften ergibt sich folgende weitere Zielsetzung dieser Arbeit:

- Identifizierung von strukturellen Defekten in der AlO_x -Schicht, die eine mögliche Ursache für TLS darstellen können. Gleichzeitig soll abgeschätzt werden, ob die TLS Beiträge zur Permittivität der AlO_x -Schicht durch eine hohe TLS-Dichte oder durch ein hohes Dipolmoment der TLS dominiert werden.

Diese Arbeit ist in fünf Kapitel unterteilt. In Kapitel 2 werden die zum Verständnis der Arbeit benötigten Grundlagen zur Elektronenmikroskopie und zu JJs vorgestellt. Zudem werden die ablaufenden Prozesse während der selbstlimitierenden Oxidation von reinem Aluminium

erläutert und die wichtigsten Struktur-Modifikationen von Al_2O_3 vorgestellt. Kapitel 3 beinhaltet eine Beschreibung der Probenherstellung und der Präparation von Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie. Die experimentellen Methoden (Datenaufnahme und Datenauswertung), sind in Kapitel 4 beschrieben. Kapitel 5 beschreibt die Analyse der strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der Al/ AlO_x /Al-Schichtsysteme. Entsprechend der Reihenfolge während der Herstellung wird zuerst die Grenzfläche zwischen Si und Al betrachtet. Anschließend wird die untere Al-Schicht, die AlO_x -Schicht und zum Schluss die obere Al-Schicht betrachtet.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel liefert einen kurzen Überblick über die Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Kapitel 2.1 behandelt die elektronenmikroskopischen Grundlagen, bestehend aus Aufbau und Funktionsweise eines TEMs, den wichtigsten Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe und der Bildentstehung bei HRTEM-Abbildungen sowie der Elektronenenergieverlustspektroskopie. Anschließend werden in Kapitel 2.2 verschiedene Strukturmodifikationen von Al_2O_3 und der Oxidationsprozess von reinen Al-Schichten erläutert. Kapitel 2.3 stellt die Anwendung von Al_2O_3 beziehungsweise AlO_x als Tunnelbarriere in Josephson Kontakten vor und liefert einen Überblick über den aktuellen Stand der Forschungen zu Josephson Kontakten, die auf Al/ AlO_x /Al-Schichtsystemen basieren.

2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Grundlagen zur Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erläutert. Dabei wird auf den Aufbau und die Funktionsweise eines TEMs, den wichtigsten Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe und der Bildentstehung bei HRTEM-Abbildungen und der Elektronenenergieverlustspektroskopie eingegangen. Eine detailliertere Beschreibung findet sich in den Referenzen [37 – 39].

2.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Im Wesentlichen besteht ein TEM aus einer Elektronenquelle, einem Kondensorsystem mit zwei oder drei magnetischen Kondensorenlinse, einem abbildenden Linsensystem und verschiedenen Detektoren. Diese Komponenten befinden sich in der evakuierten Mikroskopsäule. Der Probenhalter mit der elektronentransparenten Probe kann über ein Schleusensystem in die Mikroskopsäule eingeschleust werden. Die Elektronenquelle besteht in der Regel aus einer Feldemissionsquelle (FEG, engl.: field emission gun), die einen hohen Strahlstrom bei gleichzeitig geringer Breite der Energieverteilung der Elektronen emittiert. Nach der Emission der Elektronen werden diese durch eine Anode auf die gewünschte Elektronenenergie von 80 – 300 keV beschleunigt und durchlaufen dann einen Wien-Filter, der als Monochromator dient und bei maximaler Anregung die Energiebreite der Elektronen von etwa 0,7 eV auf bis zu 0,12 eV reduzieren kann. Darunter ist das Kondensorenliniensystem angeordnet. Je nach

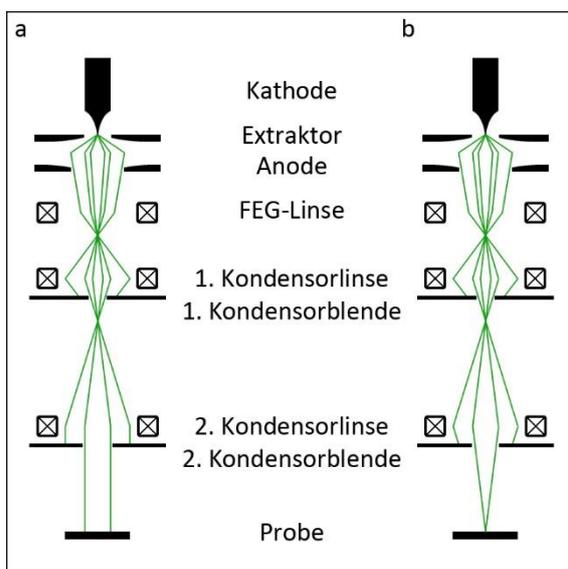


Abbildung 2.1

Vereinfachte schematische Darstellung der Elektronenquelle und dem darauffolgenden Kondensorsystem in einem TEM. Je nach Anregung der Kondensorenlinse wird die Probe a) mit paralleler Beleuchtung (TEM-Modus) oder b) mit fokussierter Beleuchtung (STEM-Modus) beleuchtet.

Anregung der Kondensorenllinsen kann die Probe mit einer parallelen Beleuchtung (Abbildung 2.1a) oder mit einem fokussierten Elektronenstrahl (Abbildung 2.1b) beleuchtet werden.

Abbildung 2.2a zeigt den vereinfachten Strahlengang der Elektronen nach der Transmission durch die elektronentransparente Probe bei paralleler Beleuchtung. Die gebeugten Elektronen werden durch die Objektivlinse fokussiert und in der hinteren Brennebene (BFP, engl.: back focal plane) der Objektivlinse entsteht ein Beugungsbild der Probe. In der Bildebene der Objektivlinse entsteht ein Bild der Probe, das mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet wird. In der Realität besteht das abbildende Linsensystem aus einer Zwischenlinse und einem Projektionslinsensystem (in der Skizze nicht eingezeichnet). Die Anregung der Zwischenlinse, die sich unterhalb des 1. Zwischenbilds befindet, kann so stark variiert werden, dass entweder das Beugungsbild oder das Zwischenbild auf eine CCD-Kamera projiziert wird. Aus mathematischer Sicht entspricht die Entstehung des Beugungsbildes einer Fouriertransformation der Elektronenwelle nach dem Durchlaufen der Probe $\psi_{Probe}(\vec{r})$ und wird durch

$$\psi_{BFP}(\vec{u}) = \mathcal{FT}\{\psi_{Probe}(\vec{r})\} \quad (2.1)$$

beschrieben. Die Entstehung des Bildes entspricht einer inversen Fouriertransformation wodurch sich die Elektronenwellenfunktion in der Bildebene durch

$$\psi_{Bild}(\vec{r}) = \mathcal{FT}^{-1}\{\psi_{BFP}(\vec{u})\} \quad (2.2)$$

beschreiben lässt.

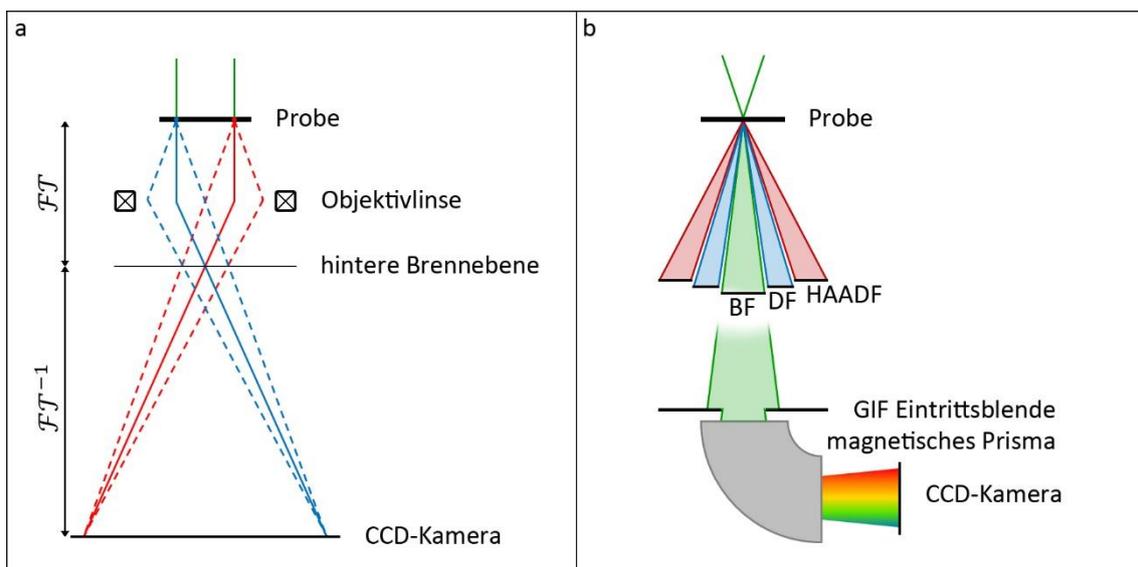


Abbildung 2.2

Schematische Darstellung der Bildentstehung im a) HRTEM-Modus mit paralleler Beleuchtung der Probe und b) STEM-Modus mit fokussierter Beleuchtung der Probe.

Im STEM-Modus (Abbildung 2.2b) werden die Elektronen je nach Streuwinkel von verschiedenen ringförmigen Detektoren detektiert. Elektronen, die nicht, oder nur sehr schwach gestreut werden, werden mit dem Hellfeld-Detektor (BF, engl.: bright field) detektiert. Elektronen mit mittleren Streuwinkeln werden mit dem Dunkelfeld-Detektor (DF, engl.: dark field) und stark gestreute Elektronen mit dem Weitwinkel-Dunkelfeld-Detektor (HAADF, engl.: high-angle annular dark-field) detektiert. Statt zur Bilderzeugung können die schwach gestreuten Elektronen auch für Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, engl.: electron energy loss spectroscopy) verwendet werden, indem das magnetische Prisma des *Gatan Imaging Filter (GIF) Tridium model 865 HR* (Gatan Inc., Pleasanton, USA) einen energiedispersiven Elektronenstrahl erzeugt, der als Spektrum auf einer CCD-Kamera abgebildet werden kann (siehe Kapitel 2.1.4).

2.1.2 Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probe

Bei der Transmission der Elektronen durch die dünne Probe kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen des Elektronenstrahls und der Probe. Diese Wechselwirkungen können prinzipiell in zwei verschiedene Kategorien unterteilt werden. Zum einen finden inelastische Prozesse statt, die zu einem Energieverlust der Primärelektronen führen und für analytische Untersuchungen verwendet werden können. Zum anderen finden elastische Prozesse, wie zum Beispiel Bragg-Beugung statt, die maßgeblich für die Entstehung der Kontraste in den TEM-Abbildungen verantwortlich sind.

Bei paralleler Beleuchtung der Probe kann der Primärelektronenstrahl als ebene Welle $\psi_0(\vec{r})$ beschrieben werden. Durch Streuung und Beugung der Elektronen innerhalb der Probe kommt es zu einer ortsabhängigen Amplitudenänderung $a(\vec{r})$ und einer Phasenschiebung $\varphi(\vec{r})$. Auf der Unterseite der Probe kann die Elektronenwelle $\psi_{probe}(\vec{r})$ durch

$$\psi_{probe}(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r})(1 - a(\vec{r})) \exp(-i\varphi(\vec{r})) \quad (2.3)$$

beschrieben werden. Je nachdem, welcher der beiden Faktoren für die Bildentstehung dominiert, kann zwischen Amplitudenkontrast und Phasenkontrast unterschieden werden. Bei klassischen TEM-Abbildungen dominiert der Amplitudenkontrast, dessen Entstehung im Folgenden erläutert wird.

Bei amorphen Materialien oder unter kinematischen Beugungsbedingungen werden Änderungen der Amplitude $a(\vec{r})$ werden durch Streuung der Elektronen an den Atomen der Probe verursacht, wobei die Streuwinkel und Streuintensitäten elementspezifisch sind und

durch Streufaktoren beschrieben werden können [40, 41]. Vereinfacht zusammengefasst streuen Elemente mit hoher Ordnungszahl stärker als Elemente mit niedriger Ordnungszahl. Dadurch erscheint das Si-Substrat mit einer Ordnungszahl von 14 in einer Hellfeld-Abbildung dunkler als die Al-Schicht (Ordnungszahl 13). Eine Änderung der Probenstärke hat die gleiche Auswirkung. Je dicker die Probenstelle, desto stärker werden die Elektronen gestreut und desto dunkler erscheint die Probenstelle in der Hellfeld-Abbildung. Diese beiden Effekte werden als Massen-Dicken-Kontrast bezeichnet [42].

In kristallinen Proben mit einer periodischen Atomanordnung tritt zudem der Effekt der Elektronenbeugung auf, die durch die kinematische und dynamische Beugungstheorie beschrieben werden kann. In der kinematischen Beugungstheorie, in der nur eine elastische Einfachstreuung berücksichtigt wird und deshalb nur auf sehr dünne Proben anwendbar ist, kann die Wellenfunktion durch

$$\psi_{Probe}(\vec{k}, \vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) \underbrace{\sum_i f_i \exp(2\pi i(\vec{k} - \vec{k}_0)\vec{r}_i)}_{\text{Strukturfaktor } F_s} \underbrace{\sum_j \exp(2\pi i(\vec{k} - \vec{k}_0)\vec{r}_j)}_{\text{Gitteramplitude } G} \quad (2.4)$$

beschrieben werden, wobei der Strukturfaktor die Streuamplitude f_i der i Atome innerhalb einer Elementarzelle berücksichtigt, und die Gitteramplitude die strukturelle Anordnung der j Elementarzellen. Die dynamische Beugungstheorie berücksichtigt auch Mehrfachstreuungsprozesse und wird häufig über den Blochwellen-Ansatz [43] oder das Multi-Slice-Verfahren [44] beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der dynamischen Beugungstheorie findet sich in Referenz [38].

Inelastische Wechselwirkungen

Neben der elastischen Beugung und Streuung der Elektronen können auch inelastische Prozesse stattfinden, bei denen die Primärelektronen einen kleinen Teil ihrer Energie an die Probe abgeben. Der Energieverlust ΔE der transmittierten Elektronen kann mit Hilfe eines Spektrometers aufgezeichnet und für analytische Untersuchungen ausgewertet werden. Die Höhe des Energieverlusts variiert je nach Art der Wechselwirkung. Der kleinste Energieverlust findet bei der Anregung von Phononen statt und liegt im Bereich von unter 0,1 eV [45]. Anstelle von Phononen können auch die Oberflächen- und Volumenplasmonen angeregt werden, die zu einem Energieverlust im Bereich von 5 – 50 eV führen. Die Plasmonen entstehen durch die Anregung von Elektronen im Leitungs- oder Valenzband des Festkörpers. Die Anregung und

Ionisierung von Elektronen der inneren K- und L-Schalen führt zu Energieverlusten von 13 eV bei Wasserstoff bis zu weit über 10 keV bei schweren Elementen [46]. Die Ionisierungsenergie für Elektronen der L-Schale von Aluminium beträgt etwa 73 eV und für die K-Schale von Sauerstoff etwa 533 eV. Die Feinstruktur der Ionisationskanten (ELNES, engl.: energy loss near edge structure) entspricht näherungsweise der lokalen Zustandsdichte im Bereich des Fermi-niveaus an der Probenstelle, an der sich das angeregte Atom befindet und erlaubt daher Rückschlüsse über die Symmetrie und Koordinierung der Bindungen zu den nächsten Nachbarn des angeregten Atoms [45]. Relaxiert ein angeregtes Elektron in den Grundzustand können charakteristische Röntgenstrahlung oder Auger-Elektronen emittiert werden. Bei sehr geringen Anregungsenergien, wie zum Beispiel der Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband, kann bei der Relaxation Kathodolumineszenzstrahlung emittiert werden. Die Signale solcher sekundären Prozesse können über spezielle Detektoren in einem TEM aufgezeichnet werden.

2.1.3 Bildentstehung bei der HRTEM

Bei der HRTEM werden sehr dünne Proben verwendet. Im Idealfall sind die Proben so dünn, dass die Amplitudenänderung $a(\vec{r})$ in Gleichung 2.3 vernachlässigbar gering wird, und primär Phasenkontrast die Bildentstehung dominiert. Die Phase der Elektronenwelle wird durch die positiv geladenen Atomkerne beeinflusst, indem die positiv geladenen Atomkerne die negativ geladenen Primärelektronen anziehen und dabei beschleunigen. Dadurch entsteht eine positive Phasenschiebung gegenüber den Elektronen, die durch Vakuum propagieren. Da die Atomkerne, vor allem in einer kristallinen Probe, stark lokalisiert sind ergibt sich eine ortsabhängige Phasenschiebung $\varphi(\vec{r})$. Bei sehr dünnen Proben ist die Phasenschiebung proportional zum projizierten Kristallpotenzial $V(\vec{r})$ und der Wechselwirkungskonstante σ . Die Elektronenwelle nach dem Austritt aus der Probe ergibt sich somit zu

$$\psi_{Probe}(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) \exp(-i\sigma V(\vec{r})) \quad (2.5)$$

Handelt es sich bei der Probe um ein schwaches Phasenobjekt, das heißt $V(\vec{r}) \ll 1$, kann die Exponentialfunktion mit einer Taylor-Entwicklung zu

$$\psi_{Probe}(\vec{r}) \approx \psi_0(\vec{r})(1 - i\sigma V(\vec{r})) \quad (2.6)$$

vereinfacht werden. Bei der Propagation der Elektronenwelle durch das abbildende Linsensystem des TEMs wird diese durch die Punktspreizfunktion (PSF, engl.: point spread function) beeinflusst, die beschreibt, wie ein punktförmiges Objekt in der Bildebene abgebildet wird. Die Fouriertransformierte der PSF, $H(\vec{u})$ wird auch als die Kontrastübertragungsfunktion bezeichnet und führt zu einer modifizierten Elektronenwelle in der hinteren Brennebene

$$\psi'_{BFP}(\vec{u}) = \psi_{BFP}(\vec{u}) H(\vec{u}) \quad (2.7)$$

Die Kontrastübertragungsfunktion besteht aus drei unterschiedlichen Faktoren

$$H(\vec{u}) = A(\vec{u}) E(\vec{u}) B(\vec{u}) \quad (2.8)$$

Die Aperturfunktion $A(\vec{u})$ ist eine Stufenfunktion, die den Einfluss der Objektivblende in der hinteren Brennebene beschreibt. Je nach Größe der Blende werden hohe Raumfrequenzen ab einer gewissen Grenzfrequenz komplett herausgefiltert. Die Dämpfungsfunktion $E(\vec{u})$ beschreibt den dämpfenden Effekt auf hohe Raumfrequenzen durch Limitierungen der zeitlichen und räumlichen Kohärenz der Elektronen. Die partielle zeitliche Kohärenz wird maßgeblich durch chromatische Aberrationen (C_c) des Linsensystems, also durch Schwankungen der Linsenströme, Linsenspannung und die Energiebreite der Elektronen, begrenzt. Durch den Einsatz von C_c -Korrektoren lässt sich seit einigen Jahren die chromatische Aberration korrigieren [47]. Bei C_c -korrigierten Abbildungen ist der dämpfende Effekt von $E(\vec{u})$ geringer und es können höhere Raumfrequenzen mit hohem Kontrast übertragen werden. Die partielle räumliche Kohärenz wird durch die sphärische Aberration (C_s) und der Defokussierung Δf der Objektivlinse beeinflusst. Die Wellentransferfunktion $B(\vec{u})$ beschreibt diesen Einfluss, der zu einer Gesamtphasenschiebung $\chi(\vec{u})$ führt:

$$B(\vec{u}) = \exp(i\chi(\vec{u})) \quad (2.9)$$

$$\chi(\vec{u}) = \pi\Delta f\lambda u^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3 u^4 \quad (2.10)$$

wobei die sphärische Aberration seit etwa 20 Jahren durch den Einsatz von C_s -Korrektoren korrigiert werden kann [48]. In der Bildebene ergibt sich die Wellenfunktion zu

$$\psi_{Bild}(\vec{r}) = \mathcal{FT}^{-1}\{\psi_{BFP}(\vec{u})H(\vec{u})\} \quad (2.11)$$

und damit die Bildintensität in erster Näherung zu

$$I_{Bild}(\vec{r}) = |\psi_{Bild}(\vec{r})|^2 \approx 1 + 2\sigma V(\vec{r}) \cdot \text{Im}(H(\vec{r})) \quad (2.12)$$

wobei die Intensität auf $|\psi_0(\vec{r})|^2 = 1$ normierte wurde und der Imaginärteil von $H(\vec{u})$ durch

$$\text{Im}(H(\vec{u})) = A(\vec{u})E(\vec{u}) \sin(\chi(\vec{u})) \quad (2.13)$$

gegeben ist. Bei Raumfrequenzen, bei denen die Aperturfunktion und die Dämpfungsfunktion keinen großen Einfluss auf die Kontrastübertragung haben, ist $\sin(\chi(\vec{u}))$ der entscheidende Faktor bei der Kontrastübertragung. Da sich das Vorzeichen des Sinus in Abhängigkeit von der Raumfrequenz ändern kann, kommt es zu raumfrequenzabhängigen Kontrastumkehrungen und der Bildkontrast kann nicht intuitiv interpretiert werden.

Um die atomare Struktur einer kristallinen Probe in einer HRTEM-Abbildung auflösen zu können, muss die Probe in einer niedrig indizierten Zonenachse orientiert sein, damit die Abstände zwischen den einzelnen Atomen groß genug sind, um getrennt voneinander aufgelöst werden zu können. Zudem muss eine große Objektivblende gewählt werden, damit mehrere Bragg Reflexe zur Bildentstehung beitragen können, wodurch in der Bildebene ein Interferenzmuster entsteht.

In der Realität sind die HRTEM-Proben jedoch nicht dünn genug, um als schwaches Phasenobjekte beschrieben werden zu können, und der Phasenkontrast wird durch einen zusätzlichen Amplitudenkontrast überlagert, wodurch die Interpretation der Kontraste in den HRTEM-Abbildungen zusätzlich erschwert wird.

2.1.4 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Durch die Wechselwirkung der Elektronen des Elektronenstrahls mit der Probe kann es zu inelastischen Streuprozessen kommen, bei denen die Elektronen ein Teil ihrer Energie an die Probe abgeben. Dieser Energieverlust wird bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie analysiert und erlaubt Rückschlüsse über die Struktur und chemische Zusammensetzung. Zur Aufzeichnung des Energieverlusts wird ein Spektrometer verwendet, das bei den meisten Mikroskopen am unteren Ende der Mikroskopsäule montiert ist. Alle Elektronen, die innerhalb des Akzeptanzwinkels gestreut werden, der durch die Eintrittsblende des GIFs limitiert wird, tragen zum EELS-Spektrum bei (siehe Abbildung 2.2b). Obwohl inelastische Streuung hauptsächlich vorwärtsgerichtet ist, ist es wichtig, dass für eine quantitative Auswertung immer der gleiche Strahlkonvergenz- und Spektrometerakzeptanzwinkel verwendet wird. Durch elastische Prozesse in große Winkel gestreuten Elektronen können gleichzeitig mit dem HAADF-Detektor detektiert und ermöglichen eine Abbildung der untersuchten Probenbereiche und die Positionierung des fokussierten Elektronenstrahls. Das magnetische Prisma des GIFs erzeugt durch die energieabhängige Trajektorie der Elektronen beim Durchgang durch das magnetische

Feld des Prismas eine energiedispersive Aufspaltung des Elektronenstrahls. Der energiedispersive Strahl wird dann mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet. Durch ein Aufsummieren der gemessenen Intensität in der nicht-energie dispersiven Richtung entsteht aus der 2D-Intensitätsverteilung auf der Kamera ein 1D-Spektrum.

Neben dem Nullverlustpeak (ZLP, engl.: zero loss peak), in dem alle ungestreuten oder elastisch gestreuten Elektronen enthalten sind, kann das EELS-Spektrum in zwei Energieverlustbereiche unterteilt werden. Der *low-loss*-Bereich (0 – 50 eV) entsteht durch Phononen- und Plasmonenstreuung oder durch Interbandübergänge von Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband. Der Energieverlust durch Phononenstreuung ist so gering, dass er vom ZLP, der typischerweise eine Halbwertsbreite im Bereich von 0,7 – 1 eV besitzt, überlagert wird. Selbst bei maximaler Anregung des Monochromators kann die Energieauflösung nicht genug verbessert werden, um die Phononenstreuung abzubilden. Nur speziell entwickelte Mikroskope, die eine Halbwertsbreite des ZLPs von unter 10 meV aufweisen, sind in der Lage Phononenstreuung im EELS-Spektrum nachzuweisen [49]. Plasmonenanregungen liefern den größten Beitrag zum *low-loss*-Bereich. Da die Intensität der Plasmonenstreuung stark mit der Probendicke korreliert, kann der Plasmonpeak zur Bestimmung der Probendicke verwendet werden [45].

Der *core-loss*-Bereich beginnt bei Energieverlusten ab etwa 50 eV und entsteht durch die Wechselwirkung mit Elektronen der inneren Schalen. Dabei entstehen elementspezifische Ionisationskanten, deren Beginn (onset) der Anregung eines Elektrons der entsprechenden Schale in den ersten unbesetzten Zustand entspricht, der in der Regel in der Nähe des Fermi-niveaus liegt. Da auch Anregungen in höhere Energieniveaus möglich sind, bildet die Ionisationskante eine kantennahe Feinstruktur aus, die näherungsweise die lokalen Zustandsdichte im Bereich des Fermi-niveaus abbildet [45]. Abbildung 2.3 zeigt ein typisches

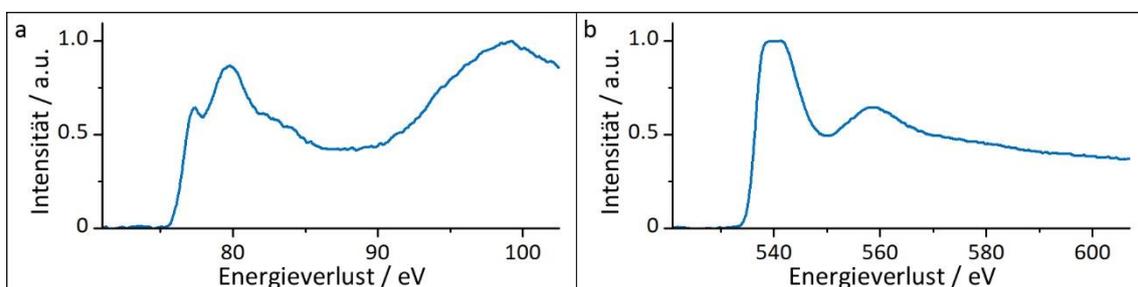


Abbildung 2.3

Typisches EELS-Spektrum der a) Al-L_{2,3} und b) O-K-Ionisationskante einer amorphen AlO_x-Schicht nach Mehrfachstreuungskorrektur und Untergrundabzug.

EELS-Spektrum der Al-L_{2,3} und der O-K-Ionisationskante von amorphem AlO_x. Da die ELNES sehr sensitiv auf Änderungen der Bindungsverhältnisse reagiert, kann sie zum Beispiel genutzt werden, um die Koordination der Al-O-Bindungen in AlO_x zu bestimmen (siehe Kapitel 4.3). Der Energieverlustbereich, der sehr weit von dem Kantenonset entfernt liegt, wird als kantenferne Feinstruktur (EXELFS, engl.: extended energy loss fine structure) bezeichnet und enthält unter anderem strukturelle Informationen über die Abstände zu den nächsten und übernächsten Nachbarn [45]. Zusätzlich können die Ionisationskanten zur Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Probenstelle verwendet werden (siehe Kapitel 4.3).

Zusätzlich zu den elementspezifischen Signalen weist ein EELS-Spektrum einen exponentiell abfallenden Untergrund auf, der durch Mehrfachstreuungsprozesse bei zunehmender Probendicke, Ausläufer von *low-loss*-Anregungen und eventuell vorhandenen Ionisationskanten mit geringerem Energieverlust entsteht. Der Untergrund kann durch einen Fit an das gemessene Spektrum in einem Energieverlustbereich (typischerweise in der Größenordnung von 10 – 25 eV) direkt vor dem Kantenonset angepasst und abgezogen werden [45].

Mit zunehmender Probendicke tritt ein weiterer Effekt auf, der die ELNES überlagern kann. Zusätzlich zu der Anregung eines Elektrons einer inneren Schale kann das Primärelektron des Elektronenstrahls auch noch an einem oder mehreren Streuprozessen mit Plasmonen beteiligt sein, die zu einem zusätzlichen Energieverlust des Primärelektrons führen. Durch diese Mehrfachstreuung kommt es zu einer Faltung der Ionisationskante mit dem *low-loss*-Bereich. Eine weit verbreitete Methode zur Entfaltung der Spektren ist die *Fourier-Log*-Methode, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode findet sich zum Beispiel in den Referenzen [37] und [45].

2.2 Aluminiumoxid

Aluminiumoxid (Al_2O_3) wird aufgrund seiner mechanischen und elektrischen Eigenschaften in vielen verschiedenen Anwendungsbereichen eingesetzt. Al_2O_3 zeichnet sich besonders durch seine hohen Festigkeit (Druckfestigkeit von 4000 N/mm^2 und Biegefestigkeit von 630 N/mm^2 [50]), Härte (Mohs-Härte von $9 - 9,5$ [50]) und Verschleißbeständigkeit aus, wodurch es für viele Anwendungen geeignet ist, bei denen ein Bauteil hohen Belastungen ausgesetzt ist. Für diese Arbeit sind jedoch die elektrischen Eigenschaften von Al_2O_3 entscheidend. Al_2O_3 ist ein guter Isolator mit hoher Durchschlagsfestigkeit (35 kV/mm) und einem spezifischen Widerstand von $10^{18} \Omega\text{mm}^2/\text{m}$. Heutzutage werden dünne Al_2O_3 Schichten in vielen verschiedenen elektronischen Bauelementen verwendet. Als etwa 2 nm dicke Schicht wird amorphes Aluminiumoxid (AlO_x) als Tunnelbarriere in JJs für supraleitende Bauelemente, wie zum Beispiel Qubits, eingesetzt [8]. Etwas dickere Schichten im Bereich von $5 - 20 \text{ nm}$ werden als Dielektrikum für Graphen-Feldeffekttransistoren [51, 52], als Gateoxid in Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (MOSFET) [53, 54], oder als Isolatorschicht in nichtflüchtigen Arbeitsspeichern (NVRAM) [55, 56] eingesetzt.

Allerdings gibt es eine Vielzahl verschiedener Strukturmodifikationen von Al_2O_3 , deren elektrische Eigenschaften sich stark unterscheiden können. Daher werden im Folgenden die, für diese Arbeit, wichtigsten Strukturmodifikationen von Al_2O_3 vorgestellt und die Herstellung von dünnen AlO_x -Schichten durch die Oxidation von reinen Al-Schichten auf atomarer Ebene erläutert.

2.2.1 Strukturmodifikationen von Al_2O_3

Neben der amorphen Phase gibt es zahlreiche kristalline Strukturmodifikationen von Al_2O_3 , die entweder ein Kristallsystem mit hexagonal dichtester Kugelpackung (hcp) oder ein kubisch-flächenzentriertes (fcc) Kristallgitter besitzen und sich durch die unterschiedliche Anordnung der Sauerstoffanionen unterscheiden [57]. Die häufigsten fcc-Strukturen sind die γ - und η -Phase (kubisch), die θ -Phase (monoklin) und die δ -Phase (tetragonal). Die α -Phase (trigonal), κ -Phase (orthorhombisch) und die χ -Phase (hexagonal) basieren auf einer hcp-Struktur [57]. Für diese Arbeit sind insbesondere die kristallinen α - und γ -Phasen sowie die amorphe Phase von

Interesse. Eine detaillierte Beschreibung der strukturellen und elektrischen Eigenschaften der verschiedenen Phasen findet sich in den Referenzen [57] und [58].

α - Al_2O_3

Kristallines α - Al_2O_3 (Abbildung 2.4a [59]), oft auch als Korund oder Saphir bezeichnet, ist die einzige Phase von Al_2O_3 , die in allen Temperaturbereichen unterhalb des Schmelzpunktes von etwa 2050 °C thermodynamisch stabil ist [58]. Diese Phase bildet ein trigonal-rhomboedrisches Kristallsystem der Raumgruppe $R\bar{3}c$ ($a = 4,761 \text{ \AA}$, $c = 12,995 \text{ \AA}$) und besteht aus ausschließlich oktaedrisch koordinierten Al-O-Bindungen. Obwohl α - Al_2O_3 thermodynamisch stabil ist, werden zur Bildung dieser Phase hohe Temperaturen im Bereich von 800 – 1000 °C benötigt, weshalb die direkte Entstehung von α - Al_2O_3 durch Oxidation von reinem Al sehr unwahrscheinlich ist [57, 60].

γ - Al_2O_3

γ - Al_2O_3 (Abbildung 2.4b [59]) besitzt ein kubisches Kristallsystem, das als Defekt-Spinell-Struktur (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, $a = 7,911 \text{ \AA}$) mit unbesetzten Kation-Gitterplätzen beschrieben werden kann, wobei etwa 70 % der Al-Atome oktaedrisch und 30 % tetraedrisch koordiniert sind [61]. Im Vergleich zu α - Al_2O_3 ist die kristalline Fernordnung in γ - Al_2O_3 geringer ausgeprägt [62], weshalb die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von γ - Al_2O_3 , zum Beispiel durch Tempern von amorphem AlO_x , höher ist als für α - Al_2O_3 . γ - Al_2O_3 kann auch durch das Erstarren von flüssigem Al_2O_3 [63], durch Sputterdeposition [64] oder durch Oxidation von reinem Al bei hohen Temperaturen über 500 °C entstehen [65].

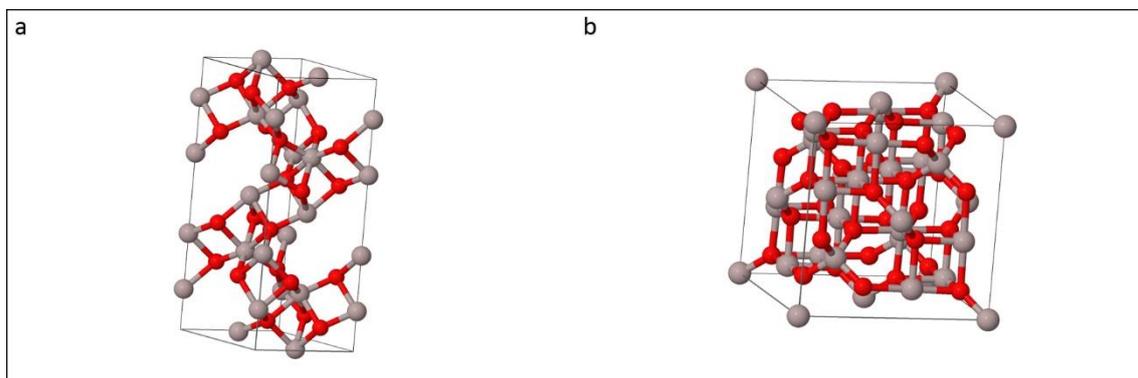


Abbildung 2.4

Schematische Darstellung der Kristallstruktur von a) α - Al_2O_3 (Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a = 4,761 \text{ \AA}$, $c = 12,995 \text{ \AA}$) und b) γ - Al_2O_3 (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, $a = 7,911 \text{ \AA}$) [59]. Al-Atome sind grau und O-Atome rot dargestellt.

Amorphes AlO_x

Die amorphe Phase von Al_2O_3 ist in nahezu allen Fällen nicht stöchiometrisch, sondern weist ein Sauerstoffdefizit auf, weshalb die Bezeichnung AlO_x zutreffender ist, wobei das x für den variierenden Sauerstoffgehalt steht. Je nach Herstellungsverfahren kann es zu großen Unterschieden bezüglich des Sauerstoffgehalts und der Bindungsverhältnisse zwischen den Al- und O-Atomen kommen. Durch Variation der Oxidationsparameter wurden in dieser Arbeit AlO_x -Schichten mit verschiedenen Sauerstoffgehalten zwischen $\text{AlO}_{0,5}$ und $\text{AlO}_{1,3}$ hergestellt. Die große Variation der chemischen Zusammensetzung der AlO_x -Schichten kann durch eine genaue Betrachtung des Oxidationsprozesses (siehe Kapitel 2.2.2) erklärt werden.

Aufgrund der amorphen Struktur und des großen Sauerstoffdefizits bilden sich in amorphem AlO_x strukturelle Defekte, die sich bei tiefen Temperaturen wie quantenmechanische TLS verhalten können. Solche Defekte können sich limitierend auf die elektrischen Eigenschaften von JJs auswirken, deren Tunnelbarriere aus amorphes AlO_x besteht (siehe Kapitel 2.3)

2.2.2 Oxidation von Al-Schichten

Die Oxidation von Al-Schichten mit reinem Sauerstoff (O_2) eignet sich hervorragend für die Herstellung von Tunnelbarrieren für JJs, da die Oxidation einen selbstlimitierenden Prozess darstellt, der zu AlO_x -Schichten mit einer Dicke im Bereich von etwa 2 nm führt. Das selbstlimitierende Verhalten des Oxidationsprozesses bei Oxidationen unterhalb von 300 °C lässt sich mit Hilfe der Cabrera-Mott Theorie [66] erklären. In der ersten Phase der Oxidation chemisorbiert der Sauerstoff auf der reinen Al-Oberfläche. Damit mehr als eine Atomlage AlO_x entstehen kann, muss dann eine Diffusion der O-Ionen in tiefere Al-Schichten erfolgen, oder eine Diffusion der Al-Ionen an die Oberfläche. Studien zeigen, dass die Diffusion der Al-Ionen der bevorzugte Prozess ist [67, 68]. Die Ionen-Diffusion wird durch ein sich selbst generierendes elektrisches Feld angetrieben, das durch Tunneln von Elektronen zwischen dem Fermi-Niveau des reinen Al und energetisch tiefergelegenen Energieniveaus in dem chemisorbierten Sauerstoff entsteht. Die Stärke des elektrischen Felds $-V_m/x$ ist von der Dicke x der AlO_x -Schicht und dem Mott-Potenzial V_m , das sich durch die Potenzialdifferenz der Energieniveaus bildet, abhängig. Um das elektrische Feld aufrecht zu erhalten, müssen für jedes positiv geladene Al^{3+} -Ion das an die Oberfläche der AlO_x -Schicht diffundiert drei Elektronen durch die AlO_x -Schicht tunneln. Da der Tunnelstrom der Elektronen durch die AlO_x -Schicht exponentiell mit der

Schichtdicke abnimmt, kommt es zu dem selbstlimitierenden Effekt der AlO_x -Schichtdicke [69]. Damit erklären sich auch der zeitliche Verlauf der Oxidation und AlO_x -Dickenzunahme. In der frühen Phase der Oxidation ist die AlO_x -Schicht noch sehr dünn. Damit ist die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen sehr hoch und die Al-Ionen können leicht an die AlO_x -Oberfläche diffundieren. Daraus resultiert ein schneller Anstieg der Schichtdicke. Mit zunehmender Schichtdicke verlangsamt sich das Wachstum der AlO_x -Schicht, da die Tunnelwahrscheinlichkeit geringer wird und die Ionen eine längere Strecke bis zur Oberfläche zurücklegen müssen. In der letzten Phase ist die AlO_x -Schicht bereits bis zu ihrer selbstlimitierenden Schichtdicke gewachsen und die Tunnelwahrscheinlichkeit fällt nahezu auf null ab, wodurch der gesamte Oxidationsprozess zum Erliegen kommt. Unabhängig von den gewählten Oxidationsparametern wird immer ein solcher zeitlicher Verlauf der Oxidation auftreten. Jedoch kann das Zeitfenster, innerhalb dem die einzelnen Phasen durchlaufen werden und es zu einem Erliegen des Oxidationsprozesses kommt, stark variieren. So finden sich in der Literatur Experimente, bei denen die selbstlimitierende AlO_x -Schichtdicke bereits nach weniger als 4 min erreicht wurde [68], während in anderen Experimenten die selbstlimitierende AlO_x -Schichtdicke erst nach einer Oxidationszeit von über 200 min erreicht wurde [70].

Zudem kann durch die Wahl der Oxidationsparameter das Mott-Potenzial, und damit die limitierende Dicke und chemische Zusammensetzung der AlO_x -Schicht, stark beeinflusst werden. Eine Änderung der Oxidationsparameter führt in der Regel zu einer Änderung des Sauerstoffbedeckungsgrad der AlO_x -Oberfläche, und damit auch zu einer Änderung des Mott-Potenzials. Je höher der Sauerstoffbedeckungsgrad ist, desto höher ist das Mott-Potenzial und desto dicker wird die AlO_x -Schicht [71]. Der Sauerstoffbedeckungsgrad kann zum Beispiel durch den Sauerstoffdruck, die Oxidationstemperatur und die Orientierung der Al-Schicht beeinflusst werden [68, 70 – 72]. Eine weitere Möglichkeit zu Erhöhung des Mott-Potenzials ist die Verwendung von Ozon (O_3) oder atomarem Sauerstoff (O) anstelle von molekularem Sauerstoff (O_2) [73 – 77] sowie der Beschuss der AlO_x -Oberfläche mit Elektronen oder das Anlegen eines externen elektrischen Feldes [78].

Bei der obigen Betrachtung des Oxidationsvorgangs wurde angenommen, dass bei der Oxidation eine amorphe AlO_x -Schicht entsteht, was in der Regel auch zutrifft, jedoch kann es im Verlauf des Oxidationsprozesses mit zunehmender Schichtdicke unter gewissen Umständen zu einer Strukturänderung kommen, die Folgenden genauer beschrieben wird.

Aus thermodynamischer Sicht strebt das Schichtsystem eine Minimierung der freien Enthalpie an, die maßgeblich durch die Summe der Grenzflächenenergie zwischen Al- und AlO_x -Schicht und der Oberflächenenergie der AlO_x -Schicht beeinflusst wird. Würde eine kristalline Al_2O_3 -Schicht eine geringere Summe aus Grenzflächenenergie und Oberflächenenergie besitzen, so würde sich eine thermodynamische Triebkraft ausbilden, die eine Strukturtransformation auslösen kann. Mittels der Berechnung der freien Enthalpie mit thermodynamischen Modellen kann gezeigt werden, dass in der ersten Phase der Oxidation eine amorphe Struktur aufgrund der geringeren Grenzflächen- und Oberflächenenergie bevorzugt wird [79, 80]. Ab einer kritischen Schichtdicke besitzt jedoch eine kristalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht eine geringere Gesamtenergie. Diese kritische Schichtdicke ist sowohl von der Oxidationstemperatur als auch von der Orientierung der Al-Schicht abhängig und liegt bei Raumtemperatur bei 0,25 nm für eine Al(111)-Oberfläche, bei 2,13 nm für eine Al(100)-Oberfläche und bei 4 nm für eine Al(110)-Oberfläche [80]. Mit zunehmender Temperatur steigt die kritische Schichtdicke kontinuierlich an. Bei 600 °C liegen die kritischen Schichtdicken im Bereich von 0,44 nm bis 7,11 nm [80]. Damit ist die Al(111)-Oberfläche die einzige Oberfläche, bei der die kritische Schichtdicke unterhalb der selbstlimitierenden Schichtdicke des Oxidationsprozesses liegt. Eine strukturelle Transformation von einer amorphen AlO_x -Schicht zu einer kristallinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht sollte daher, zumindest theoretisch, möglich sein. Experimente von Reichel *et al.* [81] haben gezeigt, dass diese Transformation auch experimentell realisierbar ist, jedoch nicht bei Raumtemperatur, sondern erst bei höheren Oxidationstemperaturen. Bei Oxidationstemperaturen unterhalb von 200 °C besitzt die AlO_x -Schicht eine amorphe Struktur, obwohl die gemessene Schichtdicke größer ist als die berechnete kritische Schichtdicke. Bei Temperaturen über 200 °C bildet sich jedoch eine kristalline Al_2O_3 -Schicht.

2.3 Josephson Kontakte

Josephson Kontakte beruhen auf dem Josephson Effekt, der bereits 1962 von B. Josephson beschrieben wurde, und der das Tunneln von Cooper-Paaren zwischen zwei Supraleitern, die durch einen dünnen Isolator getrennt sind, beschreibt [82]. Heutzutage finden JJs Anwendung in vielen verschiedenen supraleitenden Bauelementen, wie zum Beispiel in Qubits [7 – 9], Strahlungsdetektoren [10], Einzelelektronentransistoren [11], Einzelphotondetektoren [12] oder supraleitenden Quanteninterferenzeinheiten [13, 14]. In diesen Anwendungen wird das Supraleiter/Isolator/Supraleiter-Schichtsystem häufig durch ein Al/AIO_x/Al-Schichtsystem realisiert (Abbildung 2.5a), wobei das Al bei einer Temperatur von unter 1,1 K supraleitend wird [83]. Zudem kann dank der selbstlimitierenden Oxidation von reinem Al (siehe Kapitel 2.2.2), die zu AlO_x-Schichtdicken im Bereich von 2 nm führt, relativ einfach eine dünne Tunnelbarriere hergestellt werden. Während ein idealer JJ aus monokristallinen Schichten mit atomar glatten Grenzflächen und konstanten Schichtdicken bestehen würde, kommt es bei real hergestellten JJs (Abbildung 2.5b) zu deutlichen Abweichungen des idealen Aufbaus, die die elektrischen Eigenschaften der JJs beeinflussen können.

In den fertigen Bauelementen äußert sich dies in Form von kurzen Kohärenzzeiten in Qubits oder geringer Nachweisempfindlichkeit von Detektoren. Oft befindet sich zwischen dem Si-Substrat und der unteren Al-Schicht eine dünne SiO_x-Schicht [28, 84, 85]. Durch die Entfernung der SiO_x-Schicht kann sich die Kohärenzzeit signifikant verbessern [86, 87]. Ähnlich wirken sich Dickenvariationen der AlO_x-Schicht aus, die zu Variationen des Tunnelstroms führen [88] und durch die nur ein kleiner Bereich des JJs aktiv zum Tunnelprozess beiträgt [29]. Solche AlO_x-

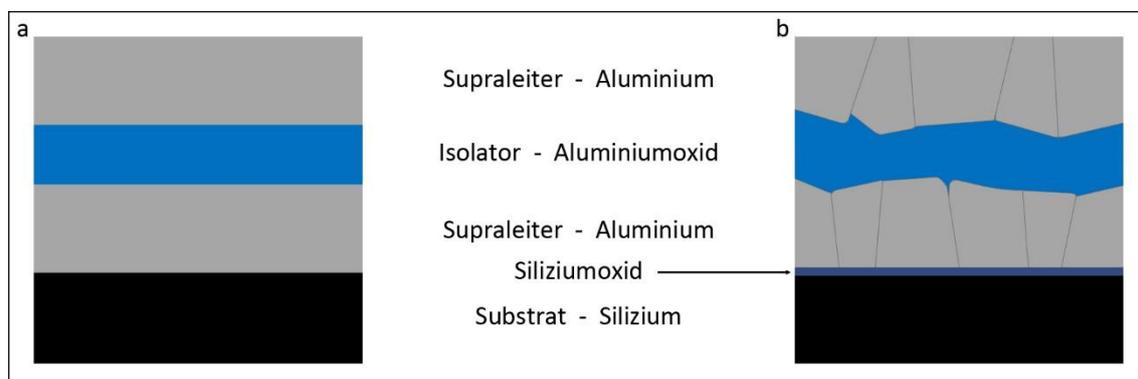


Abbildung 2.5

Schematische Darstellung eines a) idealen und b) realen Josephson Kontaktes aus einem Al/AIO_x/Al-Schichtsystem auf einem Si-Substrat.

Dickenvariation können durch die Oberflächenrauigkeit der unteren Al-Schicht oder durch Grabenbildung an Korngrenzen der unteren Al-Schicht verursacht werden [26 – 28]. Die Optimierung der Morphologie des Al/AIO_x/Al-Schichtsystems bietet daher erhebliches Potenzial zur Verbesserung der Kohärenzzeiten.

Die Dekohärenz von Qubits wird hauptsächlich durch 1/f-Rauschen verursacht, für das es primär drei verschiedene Ursachen gibt [8]. Die erste Ursache sind Ladungsfluktuationen an den Ober- und Grenzflächen der Supraleiter [8], die durch ein geeignetes Qubit-Design stark reduziert werden können [6]. Eine weitere Ursache sind Fluktuationen des magnetischen Flusses, die zum Beispiel durch Fluktuationen des Spins von ungebundenen Elektronen an der Grenzfläche zwischen dem Supraleiter und dem Isolator des JJs verursacht werden können [89 – 91]. Die dritte Ursache sind Fluktuationen des kritischen Stroms I_0 des JJs [15, 92]. Die gängige Vorstellung zur Erklärung dieser Fluktuationen ist die Existenz von TLS in der Tunnelbarriere des JJs [92 – 96], deren Kopplungsverhalten vergleichbar mit dem Verhalten von TLS in amorphen Gläsern ist [97 – 100]. Die elektrischen Eigenschaften und das Kopplungsverhalten einzelner TLS können mit verschiedenen Spektroskopiemethoden, wie zum Beispiel Photon-Spektroskopie [101 – 103], Rabi-Spektroskopie [104 – 106] oder Defekt-Spektroskopie [19, 20], untersucht werden. Mit Hilfe der elektrischen Eigenschaften und des Kopplungsverhaltens der TLS lassen sich Modelle entwickeln, die den mikroskopischen Ursprung der TLS erklären sollen. Mögliche Quellen von TLS können magnetische [17] oder elektrische Dipole [92], Andreev-Zustände [107, 108], Kondo-Zustände [109], Wasserstoff-Defekte [110, 111] oder delokalisierte Atome [18, 112] sein. Da die Modelle zur Beschreibung der Wirkung von TLS mehrere freie Fitparameter besitzen und ähnliche Ergebnisse liefert, sind die experimentellen Daten nicht präzise genug, um die einzelnen Modelle eindeutig zu verifizieren oder zu falsifizieren [113].

Unabhängig davon, welche dieser Modelle zutreffend sind, wird die Entstehung der TLS durch die amorphe Struktur der AIO_x-Tunnelbarriere begünstigt. Sowohl TEM Untersuchungen [30, 31] als auch Simulationen [114] zeigen, dass amorphes AIO_x ein Sauerstoffdefizit und unterkoordinierte Al-O-Bindungen aufweist, wodurch es viele Defekte und ungesättigte Bindungen gibt, die eine potentielle Ursache von TLS sein können [114]. Im Gegensatz dazu zeigen Studien an epitaktisch gewachsenen Al₂O₃-Tunnelbarrieren eine reduzierte TLS-Dichte [115] und reduzierte Kopplungsstärke [116]. Dieser Befund kann durch die, im Vergleich zu amorphem AIO_x, höhere strukturelle Ordnung in epitaktisch gewachsenem Al₂O₃ erklärt werden, wodurch weniger Defekte und damit weniger potenzielle TLS vorhanden sind.

Die Optimierung der strukturellen Beschaffenheit der AlO_x -Schicht kann damit zu einer Reduzierung der TLS-Dichte führen. Um die tatsächliche mikroskopische Ursache der TLS identifizieren zu können, müssen elektrische Messungen und strukturelle Untersuchungen miteinander korreliert werden [31]. In einer neueren Untersuchung konnte durch Korrelation von Röntgenabsorptionsspektroskopie und Messungen des magnetischen Flusses molekularer Sauerstoff als Ursache für magnetisches Rauschen identifiziert werden [117]. Die Anzahl solcher korrelativen Studien ist jedoch noch sehr gering und bietet für zukünftige Forschungen großes Potenzial zur Analyse von TLS und der Verlängerung von Kohärenzzeiten.

3 Probenherstellung und -präparation

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Herstellung und Präparation, der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Al/AIO_x/Al-Schichtsysteme. Zunächst werden im ersten Unterkapitel die drei verwendeten Herstellungsanlagen, zwei physikalische Gasphasenabscheidungsanlagen mit Elektronenstrahlverdampfer und eine Sputterdepositionsanlage, vorgestellt. Anschließend wird der Herstellungsprozess der Al/AIO_x/Al-Schichtsysteme auf einem Si-Wafer im Detail erläutert. Dabei wird nicht im Detail auf die Herstellungsparameter jeder einzelnen Probe eingegangen, sondern nur auf die prinzipielle Herstellungsmethode. Die verschiedenen Proben, die zur Analyse der Al/AIO_x/Al-Schichtsysteme hergestellt wurden, werden in Kapitel 5 zusammen mit ihren jeweiligen Herstellungsparameter vorgestellt.

Für elektronenmikroskopische Untersuchungen müssen aus den bedampften Si-Substraten TEM Proben hergestellt werden, bei denen die zu untersuchenden Bereiche, also die Al/AIO_x/Al-Schichten, elektronentransparent sind. Die dazu notwendigen Präparationsschritte werden im dritten Unterkapitel vorgestellt.

3.1 Herstellungsanlagen

Für die Herstellung der Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wurden drei verschiedene Herstellungsanlagen verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden. Der Großteil der Proben wurde in der Elektronenstrahlverdampfungsanlage *Plassys MEB 550S* (PLASSYS Bestek, Marolles-en-Hurepoix, FR), im Folgenden als *Plassys* bezeichnet, hergestellt. Diese Anlage ist speziell für die Herstellung von Josephson Kontakten ausgelegt und wird in verschiedenen Konfigurationen weltweit von vielen Forschungsgruppen verwendet. Die Herstellung der AlO_x -Schicht findet in dieser Anlage typischerweise mittels dynamischer oder statischer Oxidation statt. Referenzproben wurden in einer anderen Elektronenstrahlverdampfungsanlage, der *PVD75* (Kurt J. Lesker Company, Hastings, UK) und in einer selbst gebauten Sputterdepositionsanlage des Physikalischen Instituts des Karlsruher Instituts für Technologie, der *Plasma1*, hergestellt. Bei der *PVD75* wird die AlO_x -Schicht mittels Elektronenstrahlverdampfung von Al_2O_3 hergestellt und bei der *Plasma1* mittels reaktiver Sputterdeposition.

Plassys

Die *Plassys* ist eine physikalische Gasphasenabscheideanlage mit Elektronenstrahlverdampfer, die speziell für die reproduzierbare Herstellung von JJs entwickelt wurde (Abbildung 3.1). Aus diesem Grund ist ein Verständnis der Zusammenhänge zwischen Herstellungsparametern und strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}$ -Schichtsysteme wichtig, um die Eigenschaften der JJ gezielt zu optimieren. Ein Großteil der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde in dieser Anlage hergestellt. Die Anlage besteht aus zwei Kammern. In der Probenkammer befindet sich der Probenteller mit dem Si-Substrat. In der Hauptkammer befinden sich Elektronenquelle und Tiegel mit dem zu verdampfenden Material. Der Tiegel befindet sich in einem drehbaren Revolver, so dass zwischen sechs verschiedenen Materialien gewechselt werden kann, ohne die Anlage belüften zu müssen. Die Probenkammer und die Hauptkammer sind durch eine Schleuse miteinander verbunden, welche nur während des Aufdampfens geöffnet ist. Der Basisdruck der Hauptkammer liegt in der Größenordnung von 10^{-8} mbar und wird durch eine Kryopumpe (Oxford Instruments CryoPlex 8LP) mit einer Scroll-Vorpumpe (Edwards XDS 35i) aufrechterhalten. Durch die Schleuse zwischen Hauptkammer und Probenkammer wird die Hauptkammer beim Belüften der Probenkammer oder bei anderen

Prozessschritten vor Kontaminationen geschützt. Das Vakuumsystem der Probenkammer verfügt über eine Turbomolekularpumpe (Edwards nEXT 400D 160W) mit Scroll-Vorpumpe (Edwards nXDS 10i), wodurch ein Basisdruck von 10^{-7} mbar erreicht werden kann.

Im Deckel der Probenkammer befindet sich eine UV-Lampe, die zum Beispiel zur Erzeugung von Ozon und atomarem Sauerstoff während der Oxidation genutzt werden kann. Des Weiteren ist eine Kaufman-Quelle angeflanscht, die ein Plasma erzeugen kann. Typischerweise wird mit einem Fluss von 4 sccm Ar und 0,5 sccm O₂ ein Ar/O-Plasma erzeugt, mit dem kohlenstoffhaltige Kontaminationen von der Probenoberfläche entfernt werden können. Da es sich bei der *Plassys* trotz der Unterteilung in Probenkammer und Hauptkammer um ein sogenanntes „Ein-Kammer-System“ handelt, verbleibt die Probe während des kompletten Herstellungsprozesses auf dem Probenhalter in Probenkammer. Der Probenhalter kann stufenlos um bis zu 180° gedreht werden, so dass die Probe in Richtung der Kaufman-Quelle oder in Richtung des aufzudampfenden Materials gedreht werden kann. Zusätzlich kann der Probenhalter durch einen elektrischen Heizdraht auf bis zu 800 °C geheizt werden. Ist die Schleuse zwischen den beiden Kammern geöffnet, kann der Probenhalter durch einen beweglichen Shutter vor unbeabsichtigter Materialdeposition geschützt werden.

Die Dicke der aufgedampften Schicht und die Aufdampfrate werden über einen Schwingquarz gemessen, der sich auf der gleichen Höhe wie der Probenhalter befindet. Durch das aufgedampfte Material, das sich auf dem Quarz ablagert, ändert sich dessen Eigenfrequenz und erlaubt damit die Berechnung der Aufdampfrate und Schichtdicke.

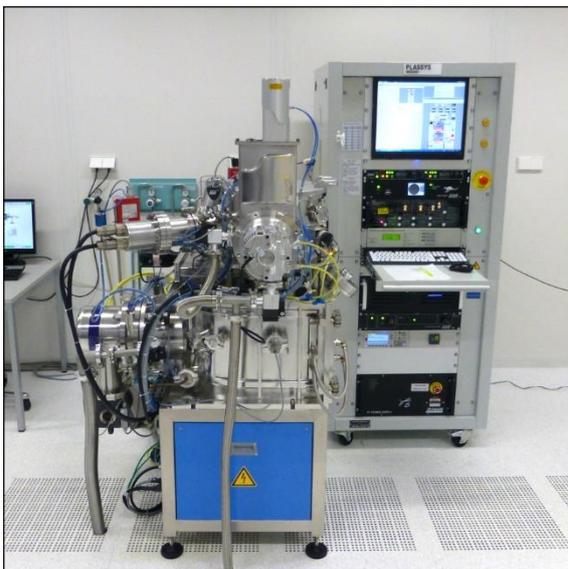


Abbildung 3.1

Foto der *Plassys MEB 550S* (PLASSYS Bestek, Marolles-en-Hurepoix, FR).

Die Aufdampfrate wird durch die Stromstärke des Elektronenstrahls zur Verdampfung des Materials gesteuert. Je höher die Stromstärke, desto größer die Aufdampfrate. Für Al lassen sich damit Aufdampfraten im Bereich von 0,05 nm/s bis etwa 2 nm/s realisieren. Bei diesen Extremwerten kommt es jedoch zu starken Schwankungen der Aufdampfrate, weshalb es sinnvoller ist, etwas größere beziehungsweise kleinere Werte zu verwenden. In der Probenkammer befinden sich zusätzlich die Gasanschlüsse für Stickstoff, der über die Hausleitung des Labors geliefert wird, sowie für Sauerstoff, der direkt von einer Druckgasflasche mit einer Reinheit von 99,9995 % stammt.

Gesteuert wird die Anlage über ein programmierbares Interface, bei dem eine beliebige Abfolge von beliebig vielen einzelnen Prozessschritten automatisch hintereinander ausgeführt werden können. Dadurch können komplexe Herstellungsprozesse, wie zum Beispiel das iterative Oxidieren und Aufdampfen von 1 nm Al zur Erzeugung von dickeren AlO_x -Schichten, reproduzierbar durchgeführt werden.

PVD75

Bei der zweiten Herstellungsanlage, der *PVD75*, handelt es sich ebenfalls um eine physikalische Gasphasenabscheideanlage mit Elektronenstrahlverdampfer. Auch bei dieser Anlage handelt es sich um ein Ein-Kammer-System mit ähnlichem Aufbau wie die *Plassys*, jedoch gibt es keine Trennung von Probenkammer und Hauptkammer. Sowohl der Probenteller als auch der Tiegel mit dem zu verdampfenden Material befinden sich in einer großen Kammer und sind lediglich durch einen mechanischen Shutter voneinander getrennt, der die Probe vor unerwünschter Materialdeposition schützt. Schichtdicke und Aufdampfrate werden wie bei der *Plassys* durch einen Schwingquarz und über ein Softwareinterface gesteuert. Die Programmierung komplexer Herstellungsprozesse ist jedoch nicht möglich. Ein Vorteil dieser Anlage ist, dass der Probenteller geheizt oder auch aktiv gekühlt werden kann. Eine Reinigung der Probenoberfläche, zum Beispiel mit einem Ar-Plasma, ist jedoch nicht möglich.

In dieser Anlage erfolgt die Herstellung der AlO_x -Schicht nicht durch eine thermische Oxidation, sondern durch das Verdampfen von Al_2O_3 -Pellets. Da dieser Prozess, im Gegensatz zur thermischen Oxidation einer reinen Al-Schicht, nicht selbstlimitierend ist, wird die AlO_x -Schichtdicke durch die Aufdampfrate und die Prozessdauer bestimmt. Reproduzierbare AlO_x -Schichtdicken lassen sich damit nur schwer herstellen, da der Herstellungsprozess sehr anfällig für Dickenvariationen durch Schwankungen der Aufdampfrate ist. Das Vakuumsystem ist im

Vergleich zur *Plassys* deutlich leistungsschwächer und der Basisdruck der *PVD75* liegt nur in der Größenordnung von 10^{-6} mbar.

Plasma1

Als dritte Herstellungsanlage wurde die *Plasma1*, eine selbstgebaute Sputterdepositionsanlage des Physikalischen Instituts, verwendet. Die Anlage erzeugt ein Ar-Plasma, das sowohl zur Sputterdeposition der Al-Schichten als auch zum Plasmareinigen der Probe verwendet werden kann, indem unterschiedliche Sputterleistungen verwendet werden. Für die Al-Schichten wird eine Leistung von 300 W verwendet, während die Leistung für die Plasmareinigung auf etwa 20 W reduziert wird. Neben dem Ar-Plasma kann auch ein Ar/O-Plasma erzeugt werden. Die Herstellung der AlO_x -Schicht erfolgt über einen reaktiven Sputterprozess mit einem Ar/O-Plasma. Der Basisdruck der *Plasma1* liegt in der Größenordnung von 10^{-6} mbar. Während des Sputterns liegt der Kammerdruck im Bereich von 10^{-3} – 10^{-2} mbar.

3.2 Probenherstellung

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden verschiedene Proben mit variierenden Herstellungsparametern hergestellt. Als Substrat für das Aufdampfen der Al/ AlO_x /Al-Schichtsysteme wurden Si-Wafer mit einer (001)- und einer (111)-Oberfläche verwendet. Im ersten Schritt der Probenherstellung werden die runden 3" Wafer in 2 x 2 cm große Stücke zersägt. Bei der späteren Präparation der TEM-Proben, müssen die Wafer in zwei Teile gebrochen und zusammengeklebt werden. Um das Brechen des Wafers zu vereinfachen, wird mit einer Drahtsäge ein horizontaler und zwei vertikale Schnitte in das 2 x 2 cm große Stück gesägt, so dass das Stück in sechs identische 6 x 10 mm große Teile unterteilt wird. Der Schnitt wird ungefähr bis zur Hälfte der Waferdicke ausgeführt, damit der Wafer mechanisch noch ausreichend stabil für den Ein- und Ausbau in die Bedampfungsanlage ist, aber genau entlang dieser Einschnitte gebrochen werden kann, ohne dabei zu zersplittern.

Reinigung der Si-Wafer

Nach dem Ansägen der Wafer müssen diese gereinigt werden. Zum einen müssen die Rückstände des Sägeprozesses entfernt werden und zum anderen muss der Schutzlack auf der Oberseite des Wafers entfernt werden. Unabhängig von weiteren Herstellungsprozessen wird dazu bei allen Wafers ein dreistufiger Reinigungsprozess durchgeführt. Im ersten Schritt wird der Wafer in ein Bad mit N-ethyl-2-pyrrolidon (NEP) getaucht, das den Schutzlack auflöst. Anschließend wird der Wafer mit Isopropanol abgespült, um das NEP und die gelösten Lackreste zu entfernen. Im dritten Schritt wird der Wafer mehrmals mit destilliertem Wasser abgespült. Abschließend wird der Wafer auf einem Heizteller auf über 100 °C aufgeheizt, damit das Wasser vollständig verdampfen kann. Die Oberflächen der gereinigten Si-Wafer sind nach diesem Prozessschritt mit einer 3 – 4 nm dicken SiO_x -Schicht bedeckt. Diese Oxidschicht kann entweder schon bei der Waferherstellung entstanden sein oder erst nach dem Reinigungsprozess und Entfernen des Schutzlacks. Durch den Kontakt mit dem Luftsauerstoff kann sich eine solche SiO_x -Schicht bereits innerhalb weniger Minuten nach dem Verdampfen des destillierten Wassers bilden. Welche der beiden Möglichkeiten zutrifft konnte nicht geklärt werden, hat aber auch keine Auswirkungen auf den weiteren Herstellungsprozess, da in beiden Fällen die Bildung des Oxids nicht vermieden werden kann.

HF-Reinigung und Oberflächenrekonstruktion

Bei den *Plassys*-Proben mit Si(111)-Substrat wird nach der Entfernung des Schutzlacks eine HF-Reinigung mit anschließender Oberflächenrekonstruktion durchgeführt. Aufgrund des oberflächenstruktur- und orientierungsabhängigen Wachstumsverhaltens von Al und AlO_x auf Si-Wafern, besitzt eine atomar saubere Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche die besten strukturellen Eigenschaften zur Realisierung von epitaktischem Al-Wachstum und kristallinen AlO_x-Schichten [72, 118 – 121]. Dazu muss im ersten Schritt die amorphe SiO_x-Schicht entfernt werden. Ein dafür geeigneter Prozessschritt ist die Reinigung mit gepufferter Flusssäure, wie zum Beispiel das in dieser Arbeit verwendete *BOE7:1* (Microchemicals GmbH, Ulm, DE), das aus 12,5 % Flusssäure (HF) und 87,5 % Ammoniumfluorid (NH₄F) besteht. Für die Reinigung wird der Wafer für 0:45 – 1:00 min in die gepufferte Flusssäure getaucht und anschließend mehrfach mit destilliertem Wasser abgespült, um die Säure abzuwaschen. Die mittlere SiO_x-Ätzrate wurde aus mehreren Testmessungen an 500 nm dicken SiO₂-Schichten bestimmt und beträgt etwa 1,3 nm/s. Nach diesem Ätzprozess und dem Abspülen mit destilliertem Wasser besitzt der Wafer eine saubere Si-Oberfläche, die mit Wasserstoff gesättigt ist, wodurch die Oberfläche kurzzeitig vor einem erneuten Oxidieren durch den Luftsauerstoff geschützt ist [122, 123]. Da der Wasserstoff bereits nach kurzer Zeit von der Si-Oberfläche desorbieren kann, muss der Wafer innerhalb eines möglichst kurzen Zeitfensters in die Bedampfungsanlage eingebaut und die Probenkammer evakuiert werden. Sobald ein Kammerdruck unterhalb von 10⁻⁶ mbar erreicht ist, wird ein dreiminütiger Ti-Getterprozess ausgeführt, der den Kammerdruck auf etwa 2·10⁻⁷ mbar senkt. Damit sich kein Titan auf dem Si-Wafer ablagern kann, wird der Probenteller mit dem mechanischen Shutter der *Plassys* abgeschirmt. Während des Getterprozesses bildet sich an den Kammerwänden und auf dem Shutter eine dünne Titanschicht, die Gasmoleküle aus der Restgasatmosphäre bei Kontakt chemisch an sich bindet und dadurch den Kammerdruck senkt. Nach dem Ti-Getterprozess ist der Partialdruck des Restsauerstoffs so gering, dass die Wahrscheinlichkeit für ein erneutes Oxidieren der Si-Oberfläche so weit reduziert ist, dass mit den weiteren Prozessschritten begonnen werden kann.

Durch Aufheizen des Wafers auf ca. 175 °C für 20 – 25 min wird eine eventuell noch vorhandene Restfeuchte auf der Si-Oberfläche verdampft. Nachdem die Restfeuchte verdampft ist, wird die Probe für weitere 15 – 20 min auf etwa 800 °C aufgeheizt, damit der restliche Wasserstoff und sonstige Gase von der Si-Oberfläche desorbieren können [124]. Aus der Literatur [118, 125] ist bekannt, dass sich bei diesen Temperaturen aus der Si(111) 1x1-Oberfläche eine Si(111) 7x7-

Oberfläche bildet. Diese 7×7 -Oberflächenrekonstruktion ist temperaturstabil und auch nach dem Abkühlen der Probe existent. Bereits die Si(111) 7×7 -Oberfläche führt im Vergleich zu einer Si-Oberfläche ohne Oberflächenrekonstruktion zu verbesserten Al-Wachstumsbedingungen, die jedoch auf einer Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche noch weiter verbessert werden können [118]. Dazu muss der Wafer nach der 7×7 -Oberflächenrekonstruktion auf unter $100\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt werden. Anschließend muss eine $1/3$ Monolage Al aufgedampft und anschließend für 15 min bei etwa $800\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch stabilisiert werden. Da es sich bei der *Plassys* um einen Elektronenstrahlverdampfer und nicht um eine Molekularstrahlepitaxieanlage handelt, ist das Aufdampfen einer $1/3$ Monolage Al nicht realisierbar, da die Al-Aufdampfrate nicht präzise genug eingestellt und kontrolliert werden kann. Die Einstellung einer Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche ist daher nicht möglich.

Ob die Oberflächenrekonstruktion zur Si(111) 7×7 -Oberfläche erfolgreich war, lässt sich nicht direkt überprüfen, da die *Plassys* über keine Möglichkeit der in-situ Beobachtung der Oberfläche verfügt und damit die genaue Beschaffenheit und Struktur der Oberfläche während und nach den einzelnen Prozessschritten nicht bestimmt werden kann. Durch TEM-Untersuchungen können die Auswirkungen der Si-Oberfläche auf die Wachstumsbedingungen der Al-Schicht analysiert und mit Literaturdaten, wie zum Beispiel der Publikation von McSkimming *et al.* [118], verglichen werden. Die Experimente von McSkimming *et al.* zeigen, dass bei einer Si(111) 7×7 -Oberfläche alle Al-Körner in $[111]$ -Richtung orientiert sind, während bei einer Si(111) 1×1 -Oberfläche ohne Oberflächenrekonstruktion ein Teil der Körner auch in $[001]$ -Richtung orientiert ist. Gleichzeitig nimmt die mittlere Oberflächenrauigkeit einer 100 nm dicken Al-Schicht durch die 7×7 -Oberflächenrekonstruktion von $4,27\text{ nm}$ auf $0,5\text{ nm}$ ab und die maximalen Dickenvariationen von über 25 nm auf etwa 3 nm . Messungen der Orientierung und Schichtdicke der unteren Al-Schicht (siehe Kapitel 5.2) zeigen Al-Schichten mit durchschnittlichen Dickenvariationen von $1,6\text{ nm}$, deren Al-Körner alle in $[111]$ -Richtung orientiert sind und damit gut zu den erwarteten Werten einer Si(111) 7×7 -Oberfläche passen. Dass die Dickenvariationen etwas größer als erwartet ausfallen, kann durch bauartbedingte Nachteile der *Plassys* erklärt werden. Zum einen besitzt die *Plassys* nur ein Hochvakuumssystem, bei dem der Druck in der Probenkammer in der Größenordnung von 10^{-6} mbar liegt. Die MBE-Anlage, in der die Experimente von McSkimming *et al.* durchgeführt wurden, verfügt über Ultrahochvakuum mit einem Basisdruck von unter 10^{-10} mbar . Durch den um vier Größenordnungen höheren Druck in der *Plassys* ist die Wahrscheinlichkeit für die Adsorption

von Restgasmolekülen deutlich erhöht und kann damit für eine höhere Oberflächenrauigkeit sorgen, wie der Vergleich von verschiedenen Al-Schichten in Kapitel 5.2 zeigt. Zum anderen weist die Substrateheizung, die in den Probenhalter integriert ist, einen starken Alterungseffekt auf. Laut Herstellerangabe soll die erreichbare Temperatur bei maximaler Heizleistung ca. 800 °C betragen. Bei der ersten Nutzung der Heizung zur Einstellung einer Oberflächenrekonstruktion (andere Nutzer der Anlage verwenden die Heizung nicht bei so hohen Temperaturen) wurde bei maximaler Heizleistung statt 800 °C nur eine maximale Temperatur von 770 °C erreicht. Bei den ersten zehn Heizvorgängen reduzierte sich die maximal erreichte Temperatur kontinuierlich auf etwa 700 °C (Abbildung 3.2). Zwischen der Herstellung der einzelnen Proben lagen unterschiedlich lange Zeitintervalle von wenigen Tagen bis hin zu mehreren Wochen sowie starke Variationen in der Nutzungsdauer der Heizung bei Temperaturen unterhalb von 300 °C. Daher wird dieser Effekt vermutlich durch thermische Korrosion des Heizdrahts verursacht, die nur bei sehr hohen Temperaturen auftritt. Bei allen darauffolgenden Herstellungsprozessen bewegte sich die maximale Temperatur in einem Bereich von 700 – 710 °C.

Nach der Einstellung der Oberflächenrekonstruktionen muss sich die über 700 °C heiße Probe abkühlen, bevor die erste Al-Schicht bei typischerweise 100 – 200 °C aufgedampft werden kann. Da die *Plassys* über keine aktive Kühlung des Probenhalters verfügt, erfolgt die Wärmeabgabe nur über Wärmestrahlung, Konvektion mit dem Restgas und Wärmeleitung über die Befestigung des Probenhalters an der Wand der Probenkammer. Dadurch dauert das Abkühlen von 700 °C auf 100 °C etwa 100 min, was zu einem weiteren Problem bei der Oberflächenrekonstruktion führen kann. Je länger die Abkühlzeit ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass eventuell vorhandener Sauerstoff in der Restgasatmosphäre auf die Probe trifft und die reine Si(111) 7x7-Oberfläche oxidiert und damit ein epitaktisches Wachstum verhindert oder zu höheren Dickenvariationen der Al-Schicht führt.

In der *PVD75* und der *Plasma1* kann eine Oberflächenrekonstruktion nicht eingestellt werden. Zum einen ist das Vakuumsystem der beiden Anlagen nicht gut genug, um die benötigten Drücke

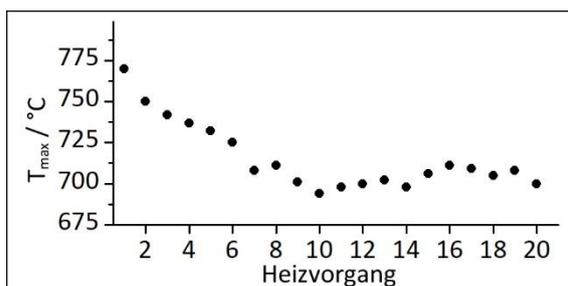


Abbildung 3.2

Maximal erreichte Temperaturen während den ersten 20 Heizvorgängen.

zu erreichen, und zum anderen können die Proben nicht auf die benötigten Temperaturen von über 700 °C aufgeheizt werden. Daher wurden die Al/AlO_x/Al-Schichtsysteme der Referenzproben, die in diesen beiden Anlagen hergestellt wurden, ohne HF-Reinigung und ohne Oberflächenrekonstruktion auf einem Si(001)-Wafer hergestellt.

Deposition der unteren Al-Schicht

Nach der Oberflächenrekonstruktion und dem Abkühlen des Substrats kann die untere Al-Schicht aufgedampft werden. Bei Proben, bei denen keine HF-Reinigung mit anschließender Oberflächenrekonstruktion durchgeführt wurde, wird vor dem Aufdampfen der unteren Al-Schicht noch eine Plasma-Reinigung mit einem Ar/O-Plasma durchgeführt, das mit der Kaufman-Quelle erzeugt wird. Mit diesem Reinigungsprozess kann eventuell vorhandene Kontamination auf der Oberfläche des Si-Substrats entfernt werden. Die Deposition der unteren Al-Schicht erfolgt in der *Plassys* mittels physikalischer Gasphasenabscheidung, bei der reines Al mit einem Elektronenstrahl geschmolzen und verdampft oder direkt sublimiert wird und anschließend auf dem Substrat wieder kondensiert. Die nominelle Dicke der Al-Schicht beträgt bei allen Proben 100 nm. Die Aufdampfrate kann über die Stromstärke des Elektronenstrahls geregelt werden. Um bei jedem Aufdampfprozess eine möglichst identische Aufdampfrate zu erhalten, wird vor jedem Aufdampfprozess die dafür benötigte Stromstärke neu kalibriert, indem der Strom gleichmäßig hoch- und anschließend wieder heruntergefahren wird, während gleichzeitig über den Schwingquarz die aktuelle Aufdampfrate gemessen wird. Diese Kalibrierung ist notwendig, da die benötigte Stromstärke zum Beispiel durch die Füllhöhe des Tiegels beeinflusst werden kann. Auch während des eigentlichen Aufdampfprozesses wird die Stromstärke per Software entsprechend den Messwerten des Schwingquarzes kontinuierlich nachgeregelt. Dies führt zu geringen Schwankungen der Rate beim Aufdampfen in der Größenordnung von $\pm 0,1$ nm/s. Für die Herstellung der unterschiedlichen Proben wurden Aufdampfraten zwischen 0,1 – 1,0 nm/s verwendet. Die Substrattemperaturen betragen zwischen 100 – 300 °C. Tiefere Temperaturen würden aufgrund der fehlenden aktiven Kühlung zu sehr langen Abkühlzeiten nach der Oberflächenrekonstruktion führen, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit für eine Kontamination der Oberfläche durch die Restgasatmosphäre erhöhen würde.

In der *PVD75* wird die untere Al-Schicht ebenfalls durch Elektronenstrahlverdampfung von reinem Al hergestellt. Allerdings kann in dieser Anlage vor dem Aufdampfen der Al-Schicht weder eine Plasmareinigung noch eine Oberflächenrekonstruktion durchgeführt werden. Die Al-

Aufdampfrate und Substrattemperatur können in der gleichen Größenordnung wie in der *Plassys* variiert werden.

In der *Plasma1* wird die untere Al-Schicht mit einem Ar-Sputterprozess erzeugt. Nach dem Einbauen des Substrats wird vor dem eigentlichen Sputterprozess eine Reinigung des Substrats durchgeführt, indem der Ar-Ionenstrahl nicht auf das Sputtertarget, sondern auf das Substrat gerichtet wird. Bei einem Ar-Fluss von 14 sccm und einer Sputterleistung von 20 W wird das Substrat für 2 min gereinigt. Für die Deposition der Al-Schicht wird der Ar-Ionenstrahl auf das Sputtertarget aus reinem Al gerichtet und die Sputterleistung auf 300 W und der Ar-Fluss auf 19 sccm erhöht. Bei einem Kammerdruck von $1,2 \cdot 10^{-3}$ mbar führt dies zu einer effektiven Depositionsrate von etwa 0,4 nm/s. Während der ersten 2 min des Sputterprozesses, in denen sich der Prozess und speziell die Depositionsrate stabilisieren soll, wird das Substrat durch einen mechanischen Shutter geschützt. Dann wird der Shutter geöffnet und die Al-Deposition auf dem Si-Substrat beginnt.

Herstellung der AlO_x -Schicht

Die Herstellung der AlO_x -Schicht erfolgt in der *Plassys* durch eine thermische Oxidation der Al-Schicht, indem reiner Sauerstoff in die Probenkammer geleitet wird. Dabei wird zwischen zwei verschiedenen Methoden der Oxidation unterschieden: der dynamischen und der statischen Oxidation.

Bei der dynamischen Oxidation wird ein kontinuierlicher Sauerstofffluss durch die Probenkammer erzeugt, indem frischer Sauerstoff über das Sauerstoffeinlassventil in die Probenkammer geleitet und gleichzeitig am anderen Ende der Probenkammer wieder abgepumpt wird. Mit dieser Methode kann ein maximaler Sauerstofffluss von 12,8 sccm entstehen, was einem Sauerstoffpartialdruck von 0,02 mbar entspricht. Bei der statischen Oxidation wird das Pumpsystem abgeschaltet und die komplette Probenkammer mit Sauerstoff geflutet. Der Partialdruck des Sauerstoffs wird über ein Nadelventil gesteuert. Der minimal mögliche Sauerstoffdruck wird durch den Drucksensor begrenzt, der in der Steuersoftware ein Startsignal auslösen muss, und im Bereich von 0,1 mbar liegt. Sobald der gewünschte Druck erreicht ist, liefert der Drucksensor ein Signal an die Software, die dann die Stoppuhr für die eingestellte Oxidationszeit startet. Nach dem Ablauf der Prozessdauer schaltet sich das Pumpsystem wieder ein, um den Sauerstoff aus der Probenkammer abzupumpen. Prinzipiell gibt es bei dieser Oxidationsmethode kein oberes Limit für den Sauerstoffpartialdruck. Limitierungen

des Sauerstoffpartialdrucks ergeben sich vielmehr erst durch die Kombination mit anderen Oxidationsparametern, wie zum Beispiel der Oxidationstemperatur. Neben der verwendeten Oxidationsmethode und dem Sauerstoffpartialdruck ist die Substrattemperatur während der Oxidation einer der wichtigsten Parameter, da die Oxidationstemperatur zum einen ein Einfluss auf die Schichtdicke der AlO_x -Schicht hat und zum anderen eine Transformation von einer amorphen zu einer kristallinen Struktur der AlO_x -Schicht auslösen kann [81]. Die maximal erreichbaren Temperaturen, die während des Oxidationsprozesses erreicht werden können, liegen deutlich unterhalb von den maximal erreichbaren Temperaturen bei der Einstellung der Oberflächenrekonstruktion. Durch den Sauerstoff in der Probenkammer ist der Gesamtdruck um mehrere Größenordnungen höher, wodurch ein Großteil der Wärme des Probentellers durch Konvektion an die Umgebung abgegeben wird. Durch die begrenzte Heizleistung können höhere Temperaturen nicht konstant gehalten werden. Je nach eingestelltem Sauerstoffdruck sinkt dadurch die maximal mögliche Oxidationstemperatur auf etwa 300 °C bei einem Druck von 0,2 mbar und auf etwa 100 °C bei 10 mbar. Um dennoch Proben bei hohem Druck und gleichzeitig hoher Temperatur oxidieren zu können, kann ein mehrstufiger Oxidationsprozess verwendet werden, der durch die frei programmierbare Steuersoftware ermöglicht wird. Im ersten Schritt wird die Probe auf etwa 20 °C über der gewünschten Temperatur aufgeheizt und anschließend die Probenkammer mit Sauerstoff geflutet. Trotz maximaler Heizleistung kann die Temperatur dann nicht aufrechterhalten werden und fällt ab. Sobald eine kritische Grenztemperatur, die etwa 20 °C unterhalb der Zieltemperatur liegt, unterschritten wird, wird der Sauerstoff automatisch abgepumpt, so dass die Heizleistung wieder ausreicht, um die Probe erneut auf etwa 20 °C über der Zieltemperatur aufzuheizen. Anschließend wird die Probenkammer wieder mit Sauerstoff geflutet und der gleiche Prozess beginnt von neuem. Diese Schritte können solange wiederholt werden, bis die gewünschte Oxidationszeit erreicht ist. Ist der Sauerstoffdruck oder die Oxidationstemperatur so hoch gewählt worden, dass das Zeitfenster, in dem die Temperatur auf etwa 20 °C unterhalb der Zieltemperatur fällt, kleiner als 1 min wird, sollte das Substrat vor jedem einzelnen Oxidationsschritte stärker geheizt werden, damit die Zeitintervalle nicht zu kurz werden. Ein zu häufiges Abpumpen und Fluten der Probenkammer könnte eventuell Auswirkungen auf die Eigenschaften der AlO_x -Schicht haben und die AlO_x -Schicht durch Variationen in der benötigten Abpumpzeit weniger reproduzierbar machen.

Unabhängig von der gewählten Oxidationsmethode entsteht eine dünne AlO_x -Schicht, deren Dicke, Struktur und chemische Zusammensetzung stark von den Oxidationsparametern abhängig ist. Durch den selbstlimitierenden Effekt der Oxidation (siehe Kapitel 2.2) liegt die AlO_x -Schichtdicke in der Größenordnung von 1 – 2 nm. Für EELS-Messungen zur Untersuchung der strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der AlO_x -Schicht, werden jedoch dickere AlO_x -Schichten in der Größenordnung von 15 – 20 nm benötigt.

Um trotz der selbstlimitierenden AlO_x -Schichtdicke eine solch dicke AlO_x -Schicht herstellen zu können, wird ein iteratives Verfahren verwendet. Nach der Deposition der unteren Al-Schicht und dem ersten Oxidationsprozess wird statt der oberen Al-Schicht nur eine 0,5 – 1,5 nm dicke Al-Schicht aufgedampft. Anschließend wird der Oxidationsprozess mit den gleichen Oxidationsparametern wiederholt. Durch diesen zweiten Oxidationsschritt wächst die Dicke der AlO_x -Schicht auf insgesamt etwa 3 – 4 nm an. Die beiden Prozesse, Aufdampfen einer dünnen Al-Schicht und anschließende Oxidation, können so oft hintereinander ausgeführt werden, bis die gewünschte Zieldicke der AlO_x -Schicht erreicht ist. Damit die dicken AlO_x -Schichten eine möglichst homogene Struktur und chemische Zusammensetzung besitzen, ist es wichtig, dass bei jedem Al-Depositionsprozess und jedem Oxidationsprozess die gleichen Prozessparameter verwendet werden. Dennoch lassen sich Schwankungen nicht vermeiden. Bei statischen Oxidationsprozessen mit geringen Sauerstoffdrücken unterhalb von 1 mbar schwankt der Druck zwischen den einzelnen Oxidationen um etwa $\pm 0,1$ mbar. Bei sehr hohen Sauerstoffdrücken in der Größenordnung von 10 mbar wachsen die Schwankungen auf bis zu $\pm 0,5$ mbar an. Aufgrund der bereits beschriebenen limitierten Heizleistung der Probenheizung kommt es in Abhängigkeit des verwendeten Sauerstoffdrucks bereits während eines einzelnen Oxidationsvorgangs zu Temperaturschwankungen. Außerdem variieren die Temperaturschwankungen zwischen den einzelnen Oxidationsprozessen, so dass sich die Temperaturschwankungen für den kompletten Herstellungsprozess der AlO_x -Schicht bei einer Zieltemperatur von 250 °C und einem Sauerstoffdruck von 10 mbar auf bis zu ± 50 °C aufsummieren können. Bei geringeren Zieltemperaturen oder geringeren Drücken fallen auch die Temperaturschwankungen geringer aus.

Bei der Al-Deposition werden eventuelle Unterschiede zwischen den einzelnen Depositionsprozessen hauptsächlich durch Schwankungen der Al-Aufdampftrate und durch eine ungleichmäßige laterale Verteilung des deponierten Al verursacht. Dadurch wird die dünne Al-Schicht keine homogene Schichtdicke aufweisen, sondern sowohl dickere als auch dünnere

Bereiche. Lokal kann die Dicke der Al-Schicht so groß werden, dass die Al-Schicht beim darauffolgenden Oxidationsprozess nicht vollständig oxidiert werden kann und kleine kristalline Einschlüsse aus reinem Al zurückbleiben (siehe Kapitel 5.3). Damit steigt mit jeder Iteration nicht nur die Dicke der AlO_x -Schicht, sondern auch deren Dickenvariation. Bei einer Probe, bei der die AlO_x -Schicht durch 10 Iterationen hergestellt wurde, können sich die Dickenvariationen der AlO_x -Schicht auf über ± 5 nm aufsummieren.

Neben der Variation der Oxidationstemperatur und des Sauerstoffdrucks kann der Oxidationsprozess durch die zusätzliche Bestrahlung der Probe mit UV-Licht beeinflusst werden. Dazu wird die UV-Lampe eingesetzt, die sich im Deckel der Probenkammer der *Plassys* befindet. Die UV-Lampe kann den molekularen Sauerstoff in der Probenkammer aufspalten, und es bilden sich unter anderem Ozon und atomarer Sauerstoff. Dies führt zu einem oxidationsverstärkenden Effekt, und es können sich dickere AlO_x -Schichten mit einem höheren Sauerstoffgehalt bilden [73 – 77]. Durch die Platzierung der UV-Lampe im Deckel der Probenkammer kommt es allerdings bei der Nutzung der UV-Lampe zu einer Kontamination der Probe. Bei jedem Öffnen der Probenkammer gelangen Moleküle aus der Luft in die Probenkammer und können dort an den Kammerwänden adsorbieren. Die Bindung zwischen den Molekülen und der Kammerwand kann so hoch sein, dass diese beim Abpumpen der Probenkammer nicht von der Kammerwand desorbieren. Bei der jeweils ersten Nutzung der UV-Lampe nach dem Öffnen des Probendeckels werden die UV-Lampe und die Probenkammer ausgeheizt. Durch das Einschalten der UV-Lampe erwärmen sich durch die energiereiche Strahlung die Kammerwand und die Ummantelung der Lampe. Durch die zusätzliche thermische Energie und die Energie der UV-Photonen können die Moleküle an der Kammerwand desorbieren. Dieser Effekt ist durch einen deutlichen Druckanstieg von etwa 10^{-7} mbar auf etwa $4 \cdot 10^{-6}$ mbar innerhalb von wenigen Minuten nach dem Anschalten der UV-Lampe messbar. Danach fällt der Kammerdruck wieder langsam ab. Das Pumpsystem benötigt jedoch etwa 2 Stunden, um wieder den ursprünglichen Kammerdruck von 10^{-7} mbar zu erreichen. In dieser Zeit können die desorbierten Moleküle wieder auf der Probe adsorbieren und eine bis zu 10 nm dicke Kontaminationsschicht erzeugen, die hauptsächlich aus Kohlenstoffverbindungen besteht. Ob der Probenteller mit der Probe während dieses Prozesses zu der UV-Lampe ausgerichtet ist oder von der UV-Lampe weg zeigt, hat keine Auswirkung auf die Entstehung der Kontaminationsschicht. Auch wird die Kontaminationsschicht in beiden Fällen etwa gleich dick. Nach dem Ausheizen der UV-Lampe kann diese beliebig oft ein- und ausgeschaltet werden, ohne dass es zu einem erneuten Druckanstieg oder einer weiteren

Kontamination kommt. Die Kontaminationsschicht, die beim ersten Einschalten der UV-Lampe entsteht, lässt sich leicht durch eine drei- bis fünfminütige Plasmareinigung mit einem Ar/O-Plasma der Kaufman-Quelle entfernen. Bei Si-Substraten, bei denen keine HF-Reinigung mit anschließender Oberflächenrekonstruktion durchgeführt wurde und deren Oberfläche bereits mit einer SiO_x -Schicht bedeckt ist, kann die Plasmareinigung ohne Probleme durchgeführt werden. Bei Proben, die nach der Oberflächenrekonstruktion eine atomar glatte und saubere Si(111) 7x7-Oberfläche besitzen, führt die Plasmareinigung mit dem Ar/O-Plasma jedoch zu einer Oxidation der Oberfläche, bei der sich wieder eine dünne SiO_x -Schicht bildet, die bei der anschließenden Al-Deposition ein epitaktisches Wachstum verhindert. Ein reines Ar-Plasma, das keine Oxidation der Si-Oberfläche verursachen würde, ist nicht ausreichend, um die Kontaminationsschicht vollständig zu entfernen. Auch ein Ausheizen der UV-Lampe vor dem Einbauen des Substrats in die *Plassys* kann das Kontaminationsproblem nicht lösen. In dem kurzen Zeitraum während des Öffnens des Deckels zum Einbauen des Substrats gelangen genug Moleküle in die Probenkammer, um bei erneutem Einschalten der UV-Lampe eine kohlenstoffhaltige Kontaminationsschicht zu erzeugen. Damit ist eine Kombination von HF-Reinigung mit anschließender Oberflächenrekonstruktion und UV-unterstützter Oxidation in der *Plassys* aktuell nicht möglich. Um das Problem zu lösen, würde ein Zwei-Kammer-System mit einer zusätzlichen Oxidationskammer benötigt, in der sich die UV-Lampe befindet und in der der Oxidationsprozess durchgeführt wird. Die Oxidationskammer muss dabei von der Probenkammer mit einer Schleuse getrennt sein, so dass die Oxidationskammer während des Einbaus der Probe nicht belüftet wird und durchgängig unter Hochvakuum steht. Dies würde eine Kontamination der Wände der Oxidationskammer verhindern, und ein Ausheizen der UV-Lampe überflüssig machen. Damit die Probe von der Probenkammer in die Oxidationskammer transferiert werden kann, wird ein Transfermechanismus benötigt, weshalb der Anbau einer zweiten Kammer ein großer technischer Aufwand bedeutet.

In der *PVD75* wird die AlO_x -Schicht nicht durch eine Oxidation der Al-Oberfläche mit reinem Sauerstoff hergestellt, sondern durch physikalische Gasphasenabscheidung. Während bei der Herstellung der unteren Al-Schicht reines Al verdampft wurde, werden für die Herstellung der AlO_x -Schicht kleine Al_2O_3 -Kügelchen als Target verwendet und mit dem Elektronenstrahl verdampft. Die Al_2O_3 -Aufdampftrate ist dabei etwa eine Größenordnung geringer als die Al-Aufdampftrate und liegt in der Regel in einem Bereich von 0,03 – 0,04 nm/s. Im Gegensatz zur Oxidation einer reinen Al-Schicht mit Sauerstoff ist dieser Prozess nicht selbstlimitierend und es

können beliebig dicke Oxidschichten in einem einzigen Prozessschritt hergestellt werden, indem die Prozesszeit entsprechend lang gewählt wird.

In der *Plasma1* erfolgt die Herstellung der AlO_x -Schicht über einen reaktiven Sputterprozess mit einem Ar/O-Plasma, das typischerweise aus 10 sccm einer 9:1 Ar/O-Gasmischung und einem zusätzlich erhöhten Ar-Fluss von 33 sccm erzeugt wird. Als Sputtertarget wird, genauso wie bei der unteren Al-Schicht, reines Al verwendet. Bei einem Kammerdruck von $1,4 \cdot 10^{-2}$ mbar ergibt sich dadurch eine effektive Aufdampftrate von etwa 0,5 nm/s. Um eine möglichst homogene AlO_x -Schicht zu erhalten, wird ein fünfminütiger Pre-Sputterprozess bei geschlossenem Shutter durchgeführt, um mögliche Verunreinigungen des Al-Targets zu entfernen und eine konstante Aufdampftrate zu erhalten. Danach wird der Shutter geöffnet und der reaktive Sputterprozess beginnt. Wie bei der Elektronenstrahlverdampfung von Al_2O_3 , wird bei diesem Prozess die AlO_x -Schichtdicke durch die Prozesszeit bestimmt, und es können ohne Unterbrechung beliebig dicke AlO_x -Schichten hergestellt werden.

Deposition der oberen Al-Schicht

Nach der Herstellung der AlO_x -Schicht wird als letzter Herstellungsschritt die obere Al-Schicht aufgedampft. Wie die untere Al-Schicht, soll auch die obere Al-Schicht eine nominelle Dicke von 100 nm besitzen. Die Al-Deposition erfolgt über den gleichen Herstellungsprozess wie die untere Al-Schicht, das heißt in der *Plassys* und der *PVD75* durch Elektronenstrahlverdampfung und in der *Plasma1* durch Sputterdeposition. Dabei werden die genau gleichen Herstellungsparameter verwendet wie bei der Herstellung der unteren Al-Schicht, damit beide Al-Schichten die möglichst gleichen strukturellen Eigenschaften besitzen.

Nach der Deposition der Al-Schicht und dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur wird die Probenkammer belüftet und der Herstellungsprozess des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems ist abgeschlossen.

3.3 TEM Probenpräparation

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Al/AIO_x/Al-Schichtsysteme müssen aus den 2 x 2 cm großen Substraten elektronentransparente TEM Proben hergestellt werden. Damit die Probe in einen standardmäßigen TEM-Probenhalter eingebaut werden kann, muss die Probe als dünnes Scheibchen mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke am Rand des Scheibchens von 50 – 100 µm vorliegen. Um eine solche Probe zu präparieren wird das Substrat im ersten Schritt nach der Herstellung in der Bedampfungsanlage entlang der vorgesägten Schnitte in die sechs Teilstücke gebrochen. Jeweils zwei dieser 6 x 10 mm großen Stücke werden mit *M-Bond 610 Adhesive* Epoxidharz (Vishay Precision Group, Wendell, USA) so zusammengeklebt, dass die beiden Al/AIO_x/Al-Schichtsysteme nach innen und die Si-Substrate nach außen zeigen (Abbildung 3.3b). Die geklebten Probenstücke werden mit einer kleinen Schraubklemme zusammengedrückt und für 2 Stunden in einen Ofen bei 180 °C gelegt, damit das Epoxidharz vollständig aushärten kann. Bei den Si(111)-Substraten werden die beiden Teilstücke nicht über die komplette Fläche zusammengeklebt. Eines der Teilstücke wird um 90° gedreht, so dass statt einer 6 x 10 mm große Kontaktfläche nur eine 6 x 6 mm Kontaktfläche zwischen den beiden Stücken entsteht. Das bietet den großen Vorteil, dass die fertige TEM-Probe ohne eine große Verkippung der Probe auf der einen Seite des Klebespaltes in [110]-Zonenachse und auf der anderen Seite in [112]-Zonenachse orientiert werden kann, wodurch die Untersuchungen der Orientierungen der Al-Körner erleichtert wird.

Nachdem das Epoxidharz ausgehärtet und die Probe abgekühlt ist, werden die zusammengeklebten Wafer mit einer *Well 3241* Diamantdrahtsäge (well Diamantdrahtsagen

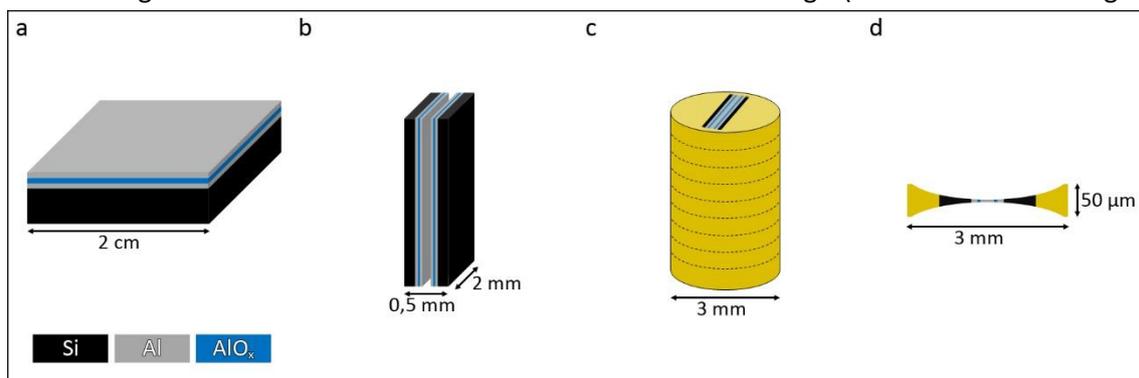


Abbildung 3.3

Schematische Darstellung der Probenpräparation. Das a) deponierte Al/AIO_x/Al-Schichtsystem wird b) zersägt und zusammengeklebt, c) in ein Messingzylinder geklebt und in dünne Scheibchen gesägt und d) mit einem Muldenschleifer und Ionendünung zu einer elektronentransparenten Probe gedünnt.

GmbH, Mannheim, DE) in 2 x 6 mm breite Steifen gesägt. Diese Stücke haben eine Dicke von ca. 1,5 mm. Im nächsten Schritt werden die Stücke mit einer Schleifmaschine des Typs *Phoenix 4000* (Buehler, Esslingen am Neckar, DE) von beiden Seiten gleichmäßig bis auf eine Dicke von 0,49 mm abgeschliffen, so dass sich die Al/AIO_x/Al-Schichten genau in der Mitte der Probe befinden. Das abgeschliffene 2 x 6 x 0,49 mm großen Probenstück wird mit *G1/G2* Zweikomponentenkleber (Gatan Inc., Pleasanton, USA) in einen massiven, etwa 1 cm langen und 3 mm dicken Messingzylinder geklebt, der über eine genau für das Probenstück passende Aussparung verfügt (Abbildung 3.3c). Bei einer Temperatur von 130 °C härtet der Zweikomponentenkleber innerhalb von 30 min vollständig aus. Danach wird der Messingzylinder mit der Diamantdrahtsäge in ca. 300 µm dicke Scheibchen zersägt, die anschließend gleichmäßig von beiden Seiten auf eine finale Dicke von 70 – 90 µm geschliffen werden. Dazu wird Sandschleifpapier mit verschiedener Körnung von P1000 bis zu P2500 verwendet, um eine möglichst glatte Oberfläche der Scheibchen zu erzeugen. Die 70 – 90 µm dicken Probenscheibchen werden dann in einem Muldenschleifer des Typs *Dimple Grinder Model 656* (Gatan Inc., Pleasanton, USA) in einem dreistufigen Prozess von beiden Seiten solange gedünnt, bis die Probe in der Mitte nur noch etwa 1 – 3 µm dick ist. Im ersten Schritt wird zum Muldenschleifen ein Kupferrädchen zusammen mit 3 µm Diamantpaste verwendet. Es wird solange gedünnt, bis die Mulde etwa 5 µm weniger tief als die halbe die Scheibchendicke ist. Im zweiten Schritt wird die Probe für 2 min mit einem Filzrädchen und einer 1 µm Diamantpaste poliert und anschließend im dritten Schritt für ebenfalls 2 min mit Filzrädchen und einer 0,5 µm Diamantpaste poliert. Danach wird die Probe umgedreht und die drei Schleifschritte werden wiederholt. Zunächst wird mit Kupferrädchen und 3 µm Diamantpaste geschliffen, dann mit Filzrädchen und einer 1 µm sowie einer 0,5 µm Diamantpaste. Während das harte Kupferrädchen sowohl den Messingzylinder als auch das Si-Substrat, die Al/AIO_x/Al-Schichten und das Epoxidharz des Klebespalts in etwa gleich stark abschleift, verändert sich das Schleifverhalten beim weichen Filzrädchen sehr stark. Mit dem Filzrädchen wird das weichere Si-Substrat schneller abgeschliffen als die Al/AIO_x/Al-Schichten und das Epoxidharz des Klebespalts. Wird das Filzrädchen zu lange zum Schleifen verwendet, entstehen im Si-Substrat bereits Löcher, während die Al/AIO_x/Al-Schichten noch relativ dick und nicht elektronentransparent sind. Die dadurch freistehende Schicht aus dem Epoxidharz-Klebespalt und den beiden Al/AIO_x/Al-Schichten ist mechanisch nicht stabil genug, um den weiteren Präparationsprozess zu überstehen und würde sich dabei stark verbiegen oder komplett

abbrechen. Komplette kann auf das Schleifen mit dem Filzrädchen nicht verzichtet werden, da diese zum Polieren und zur Erzeugung einer glatten Probenoberfläche benötigt werden. Das bedeutet, dass die Filzrädchen so kurz wie möglich, aber so lange wie nötig zum Einsatz kommen müssen. Ein jeweils zweiminütiges Polieren mit dem Filzrädchen und den 1 μm und 0,5 μm Diamantpasten stellt einen guten Kompromiss zwischen mechanischer Stabilität und Oberflächenrauigkeit der Probe dar. Da die Probe nach dem zweiminütigen Polieren mit der 0,5 μm Diamantpaste nur noch 1–2 μm dick sein darf, ist das Erkennen des richtigen Zeitpunktes zum Wechsel zwischen Kupferrädchen und Filzrädchen von großer Bedeutung. Das Zeitfenster für den Wechsel beträgt ca. 20–30 Sekunden und ist im Vergleich zu der gesamten Schleif- und Polierdauer von mehreren Stunden sehr kurz. Daher ist es unabdingbar, die Dicke der Probe in regelmäßigen Abständen mit Hilfe eines Lichtmikroskops zu messen. Wird die Probe unter Durchlicht betrachtet, kann anhand der Farbe die Dicke der Probe beurteilt werden. Dicke Probenbereiche, sofern sie bereits dünn genug sind damit das Licht diese Bereiche durchdringen kann, erscheinen in einem dunklen Rotton. Mit dünner werdender Probe wird der Farbton heller und geht über Orange und Gelb bis fast zu Weiß über. Über den Farbenvergleich mit einer Referenztafel kann dann die Dicke abgeschätzt werden. Zusätzlich kann bei bereits sehr dünnen Proben durch Umschalten zwischen Durchlicht und Auflicht und dem jeweiligen Fokussieren auf die Unter- und Oberseite der Probe die Dicke bestimmt werden, indem die Differenz der beiden Fokuswerte bestimmt wird. Bei Verwendung des Kupferrädchens und der 3 μm Diamantpaste ist die Oberfläche der Probe zunächst noch so rau, dass die Probe zuerst nur an vereinzelten Stellen so dünn wird, dass diese unter dem Durchlicht im Lichtmikroskop als rötliche Punkte erscheinen. Mit abnehmender Dicke erscheinen immer mehr dieser durchscheinenden Punkte, bis schließlich ein größerer Bereich der Probe mit einem Durchmesser von etwa 0,2 mm rötlich durchscheinend wird. Kurz bevor dieser Punkt erreicht ist, muss vom Kupferrädchen auf das Filzrädchen gewechselt werden. Wird zu einem späteren Zeitpunkt gewechselt, ist die Probe bereits zu dünn, um die Oberfläche der Probe komplett glatt zu polieren und die Al/AlO_x/Al-Schichten werden entweder zerstört, oder weisen bei einer verkürzten Polierzeit zu große Dickenvariationen für die weitere Präparation auf. Erfolgt der Wechsel auf das Filzrädchen zu spät, wird die Probe während dem Polieren nicht dünn genug für die weitere Präparation. Erfolgt der Wechsel innerhalb des richtigen Zeitfensters, erscheint die Probe nach zweiminütigem Polieren mit der 1 μm Diamantpaste im Lichtmikroskop unter Durchlicht hellgelb bis weiß, nach weiteren 2 min mit der 0,5 μm Diamantpaste erscheint sie

Probe im Zentrum weiß und nahezu transparent. Es darf jedoch kein Loch in der Mitte der Probe vorhanden sein.

Im finalen Präparationsschritt wird die Probe in der Ionendünnungsanlage *PIPS 691* (Gatan Inc., Pleasanton, USA) bis zur Elektronentransparenz gedünnt, indem die Probe mit Ar-Ionen beschossen wird, und es durch den Impuls der Ionen zu einem Materialabtrag der Probe kommt. Die Probe wird dabei in einem Winkel von -6° (von unten) und von $+6^\circ$ (von oben) mit der sogenannten *double-sector* Methode gedünnt, das heißt die rotierende Probe wird nicht kontinuierlich mit Ar-Ionen beschossen, sondern der kleine Winkelbereich, in dem der Klebespalt parallel zum Ionenstrahl ausgerichtet ist, wird ausgelassen. Dadurch wird verhindert, dass der Ionenstrahl den Klebespalt zerstört, da das kohlenstoffhaltige Epoxidharz des Klebespalts eine deutlich höhere Ätzrate als das Si-Substrat und die Al/ AlO_x /Al-Schichten aufweist und dadurch schneller gedünnt wird. Bei kontinuierlichem Ionenbeschuss wäre daher der Klebespalt über einen großen Bereich schon komplett abgetragen, während die angrenzende Al-Schicht noch nicht elektronentransparent ist. Durch die fehlende mechanische Stabilität können sich die Al-Schichten im weiteren Verlauf der Ionendünnung leicht verbiegen oder durchbrechen und damit die gesamte Probe unbrauchbar machen.

Zu Beginn der Ionendünnung wird eine Beschleunigungsspannung der Ar-Ionen von 3 kV verwendet. Kurz bevor die Probe ihre endgültige Dicke erreicht hat, wird die Spannung zuerst auf 1 kV und anschließend auf 0,5 kV reduziert, um eine möglichst glatte und homogene Probenoberfläche zu erzielen. Während der letzten Phase der Ionendünnung soll ein linsenförmiges Loch im Klebespalt entstehen, ohne dass das Al/ AlO_x /Al-Schichtsystem zerstört wird. Während der Ionendünnung kann die Probendicke mithilfe eines Lasers abgeschätzt werden. Wird die Probe mit einem Laser beleuchtet, entsteht ein dickenabhängiges, ringförmiges Interferenzmuster. Aus Anzahl, Durchmesser und Abstand der Interferenzringe kann die Dicke abgeschätzt werden. Je mehr Interferenzringe sichtbar sind und je dichter diese beieinander liegen, desto dünner ist die Probe an dieser Stelle.

Nach der erfolgreichen Ionendünnung sollte die fertige Probe direkt in das Mikroskop eingebaut werden, um eine Kontamination der Oberfläche und eine mögliche Oxidation der Al-Schichten durch den Luftsauerstoff zu minimieren. Muss die Probe außerhalb des Mikroskops gelagert werden, so muss die Aufbewahrung in einem Exsikkator oder unter Schutzgas erfolgen. Bei längerer Lagerzeit ist es jedoch sinnvoll die Probenoberfläche in der Ionendünnungsanlage für etwa 2 min bei einer Beschleunigungsspannung der Ar-Ionen von 0,5 kV zu reinigen. Eine

Probenreinigung in einem standardmäßigen Plasmacleaner, der ein Ar/O-Plasma verwendet ist nicht möglich, ohne die chemische Zusammensetzung und die Struktur der Al/AIO_x/Al-Schichtsysteme zu verändern (siehe Kapitel 4.4).

Eine alternative Methode zu der zuvor beschriebenen klassischen Probenpräparation stellt die Präparation mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB, engl.: focused ion beam) in einer FIB/SEM-Anlage, wie zum Beispiel der *FEI Strata 400 STEM* (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) dar. Mit Hilfe des Impulses von Ga⁺-Ionen, die auf bis zu 30 kV beschleunigt werden, kann eine dünne Lamelle aus dem Al/AIO_x/Al-Schichtsystem herausgeschnitten und anschließend an einen sogenannten lift-out-grid aus Kupfer, der für den Einbau in einen Standard TEM-Probenhalter geeignet ist, angebracht werden. Der große Vorteil der FIB-Präparation liegt darin, dass auch Proben aus bereits fertigen JJs oder strukturierten Chips (wie sie zum Beispiel für dielektrische Messungen benötigt werden) präpariert werden können, während bei der mechanischen Präparation nur unstrukturierte, großflächig bedeckte Substrate verwendet werden können. Durch den hohen Impuls der Ga⁺-Ionen kann es jedoch zu Strahlenschäden an der Probe kommen. So könnten zum Beispiel Ga-Ionen in die Al oder die AIO_x-Schicht eingebaut werden, wodurch sich nicht nur lokal die chemische Zusammensetzung der Schicht ändern kann, sondern auch eventuelle Strukturänderungen verursacht werden können.

Beim letzten Prozessschritt der klassischen Probenpräparation, der Ionendünnung mit Ar-Ionen, besetzt zwar auch die Gefahr, dass der Impuls der Ar-Ionen die Struktur der AIO_x-Schicht beeinflussen kann, jedoch ist die Beschleunigungsspannung und der Impuls der Ionen sehr viel geringer als bei der FIB-Probenpräparation. Aus diesem Grund wurde für alle Proben, mit Ausnahme der Probe ReSput, die klassische Probenpräparation angewandt. ReSput wurde aus einem bereits fertig strukturierten elektrischen Schaltkreis entnommen, bei dem es nur einen kleinen Bereich von wenigen mm² gab, in dem das Al/AIO_x/Al-Schichtsystem noch vollständig vorhanden war. Da dieser Bereich zu klein für eine klassische Präparation war, wurde die Probe mit einer FIB präpariert. Offensichtliche Strahlenschädigungen der Probe durch die FIB-Präparation wurden bei der Analyse des Al/AIO_x/Al-Schichtsystem von ReSput jedoch nicht gefunden.

4 Experimentelle Methoden und Datenauswertung

Dieses Kapitel beschreibt die verwendeten Methoden zur Aufnahme und Auswertung der in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Daten. Im ersten Unterkapitel werden kurz die verwendeten TEM Abbildungsmodi aufgelistet. Anschließend wird im Detail auf die STEM-EELS-Messungen eingegangen, die in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielen. Insbesondere werden die für eine quantitative Analyse notwendigen Optimierungen zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses und zur automatisierten und abwechselnden Aufnahme der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten vorgestellt. Im dritten Unterkapitel wird erläutert, wie die aufgenommenen Daten ausgewertet werden, um die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der Al- und AlO_x-Schichten zu bestimmen. Im vierten Unterkapitel werden die experimentellen Limitierungen erläutert. Speziell der endliche Durchmesser der Elektronensonde im STEM-Modus, der die quantitative Auswertung dünner AlO_x-Schichten verhindert, sowie probenbedingte Limitierungen durch strahlinduzierte Probenschädigung und Kontamination der Probe. Im letzten Teil werden kurz die Mess- und Auswertemethode der dielektrischen Messungen bei tiefen Temperaturen erläutert, die von A. Meißner am Physikalischen Institut des KITs durchgeführt wurden und Hinweise über TLS innerhalb der AlO_x-Schicht liefern können.

4.1 TEM

Für die Aufnahme der TEM-Abbildungen und EELS-Spektren, die in dieser Arbeit präsentiert werden, wurde das *FEI Titan³ 80-300* (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA), im Folgenden als *Titan* bezeichnet, bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV verwendet. Das Gerät ist mit einem Aberrationskorrektor im abbildenden Linsensystem (C_s -Korrektor) und einem Monochromator ausgestattet. Die EELS-Messungen einer Probe mit dünner AlO_x -Schicht (siehe Kapitel 5.3.4) wurden mit einem *Titan*, das über einen Korrektor im Kondensorlinsensystem verfügt am Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Im Folgenden werden kurz die verwendeten TEM-Methoden aufgelistet. Eine ausführlichere Beschreibung mit Details zur Kontrastentstehung in einem TEM finden sich in Kapitel 2.1 und den Referenzen [37] und [38].

HRTEM

Bei paralleler Elektronenbeleuchtung und hohen Vergrößerungen (230 – 380 kx) können $40 \times 40 \text{ nm}^2$ bis $70 \times 70 \text{ nm}^2$ große Probenbereiche abgebildet werden. Um in den Abbildungen einzelne Atomsäulen getrennt auflösen zu können, werden die Proben in niedrig indizierte Zonenachsen, wie zum Beispiel die [110]- oder [112]-Zonenachse des Si-Substrats orientiert.

STEM

Im Rastertransmissionselektronenmikroskopie-Modus wird der Elektronenstrahl mit Hilfe des Kondensorsystems auf die Probe fokussiert. Bei einer kontinuierlichen Rasterung über die Probe können BF, DF oder HAADF-STEM-Abbildungen aufgenommen werden. Bei mittleren Vergrößerungen im Bereich von 20.000 bis 80.000-facher Vergrößerung liefern diese Abbildungen eine Übersicht über einen $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ bis $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ großen Probenbereich und eignen sich zur Bestimmung der Al-Schichtdicke und der lateralen Korngröße, da die Kontraste in diesen Abbildungen unter anderem material- und orientierungsabhängig sind. Die Aufnahme der EELS-Spektren erfolgt ebenfalls im STEM-Modus, jedoch wird der Strahl für eine Punktmessungen nicht über die Probe gerastert, sondern auf eine Probenstelle fokussiert. Die Positionierung des Elektronenstrahls erfolgt über eine zuvor aufgenommene HAADF-Abbildung. Für die quantitative Auswertung der Spektren zur Bestimmung der Al-O-Bindungsverhältnisse und der chemischen Zusammensetzung der AlO_x -Schicht ist eine Optimierung der

Akquisitionsbedingungen und eine automatisierte Datenaufnahme notwendig, die in Kapitel 4.2 im Detail beschrieben wird.

4.2 Optimierung der STEM-EELS-Akquisitionstechniken

EELS ist eine der wichtigsten und aussagekräftigsten Methoden zur Bestimmung der nanochemischen und strukturellen Eigenschaften der Al/AIO_x/Al-Schichten. EELS-Messungen können sowohl im TEM-Modus bei paralleler Beleuchtung als auch im STEM-Modus bei fokussiertem Elektronenstrahl durchgeführt werden. Um orts aufgelöste Informationen über das Probenmaterial zu erhalten, wurden in dieser Arbeit ausschließlich STEM-EELS-Messungen durchgeführt. Bei einer fokussierten Elektronenbeleuchtung wird die räumliche Auflösung durch den Durchmesser der Elektronensonde begrenzt, der als derjenige Durchmesser definiert ist, innerhalb dem 90 % aller Elektronen die Probe durchstrahlen. Für die Untersuchung der AlO_x-Schicht ist der Durchmesser der Elektronensonde von großer Bedeutung und limitiert die Messungen an sehr dünnen AlO_x-Schichten (siehe Kapitel 4.4). Je kleiner die Elektronensonde und damit der Probenbereich, aus dem die Informationen des Spektrums stammen ist, desto präziser können die lokalen Eigenschaften analysiert werden. Aus technischen Gründen kann der Durchmesser des Elektronenstrahls, der ein gaußförmiges Strahlprofil besitzt, jedoch nicht beliebig reduziert werden. Durch die Einstellung einer hohen *Spotsize* (je höher die *Spotsize*, desto kleiner der Sondendurchmesser) des *Titans* kann ein minimaler Sondendurchmesser von unter 1 nm erreicht werden. Jedoch verringert sich die Strahlintensität mit steigender *Spotsize*. Insbesondere für die Aufnahme der O-K-Ionisationskante wird eine möglichst hohe Strahlintensität benötigt, weshalb ein Kompromiss zwischen einer hohen Strahlintensität und einem geringen Sondendurchmesser gefunden werden muss. *Spotsize 5* stellt einen guten Kompromiss dar und führt zu einem Sondendurchmesser im Bereich von 1,5 – 2,0 nm. Neben der räumlichen Auflösung ist die Energieauflösung der EELS-Spektren ein wichtiger Parameter, insbesondere für die Analyse der Al-L_{2,3}-ELNES. Durch eine maximale Anregung des Monochromators kann die Energieauflösung von 0,7 eV auf bis zu 0,11 eV (bei einer Dispersion des GIFs von 0,01 eV/ch) verbessert werden. Da der Wien-Filter nicht die Energie der einzelnen Elektronen korrigieren kann, sondern nur die Elektronen mit großer Energieabweichung herausfiltert, reduziert sich die Strahlintensität bei maximaler Anregung um mehrere Größenordnungen, so dass auch hier ein Kompromiss zwischen Energieauflösung und Strahlintensität gefunden werden muss. Die Intensität des EELS-Signals der O-K-Ionisationskante, die bei einem Energieverlust von etwa 530 eV beginnt, ist aufgrund der exponentiell abfallenden Intensität eines EELS-Spektrums bereits sehr gering. Da eine

Energieauflösung von 0,7 eV zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der AlO_x -Schicht ausreichend ist, wird der Monochromator bei einem Großteil der Messungen nicht verwendet. Bei Messungen, bei denen ausschließlich die $\text{Al-L}_{2,3}$ -ELNES, beginnend bei einem Energieverlust von etwa 72 eV, wird der Monochromator mit etwa 0,5 kV angeregt, um eine Energieauflösung von etwa 0,5 eV zu erzielen.

Ein weiteres Problem stellt das poissonverteilte Rauschen der CCD-Kamera dar, welches das eigentliche EELS-Signal überlagert. Entsprechend ist das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) eine wichtige Kerngröße, die für die Aufnahme der Spektren optimiert werden muss. Während die Intensität eines EELS-Signals linear mit zunehmender Messzeit steigt, steigt das Rauschen nur proportional zur Wurzel der Messzeit an. Daraus ergibt sich, dass das S/N-Verhältnis proportional zur Wurzel der Messzeit steigt. Je länger die Messzeit, desto höher ist die Qualität des Spektrums. Allerdings lässt sich die Messzeit bei einem einzelnen Spektrum nicht beliebig erhöhen, da der CCD-Chip nur über einen dynamischen Bereich von 14 bit verfügt und damit nur eine begrenzte Anzahl an Elektronen pro Aufnahme verarbeiten kann. Wird diese Anzahl überschritten, so wird das Bild überbelichtet und der CCD-Chip kann dauerhaft beschädigt werden. Dies kann umgangen werden, indem mehrere Spektren mit kurzer Messzeit aufgenommen und aufsummiert werden, wodurch das S/N-Verhältnis, zumindest theoretisch, beliebig erhöht werden könnte. Die Stabilität der Mikroskopjustage und der Probe wird dann zum limitierenden Faktor. Driftet Strahl oder Probe, so wird eine andere Probenstelle beleuchtet und kann bei inhomogenen Proben mit stark variierender Struktur oder chemischer Zusammensetzung zu Verfälschungen des EELS-Signals führen. Insbesondere wenn Strahl oder Probe von der AlO_x -Schicht in die Al-Schicht driften, wird die Messung unbrauchbar.

Zusätzlich können strahlinduzierte Probenschädigungen auftreten, die eine längere Messzeit verhindern. Durch den fokussierten Elektronenstrahl kann eine sehr dünne Probe leicht zerstört werden oder zu einer Strukturänderung führen, wie zum Beispiel dem Übergang von kristalliner zu amorpher Struktur. Ebenfalls kann es zu strahlinduzierter Kontamination der Probe kommen, bei der eine dicke Kohlenstoffschicht aufwächst, die dann das EELS-Signal überlagert. Auch in diesem Fall muss ein Kompromiss zwischen Anzahl der aufzunehmenden Spektren, also der effektiven Belichtungszeit, und der Stabilität und Kontamination der Probe gefunden werden.

Um die gesamte Messdauer zu reduzieren und um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, ist eine automatisierte Aufnahme der Einzelspektren unerlässlich. Die *DigitalMicrograph (DM)* Software (Gatan Inc., Pleasanton, USA) bietet dazu die Möglichkeit zur Programmierung von

verschiedenen Aufnahmeskripten, mit denen gleich mehrere Probleme gelöst werden können. Bei der Addition einer hohen Anzahl an aufgenommenen Spektren tritt ein systematischer Fehler auf. Herstellungsbedingt sind nicht alle 2024×2024 Pixel des CCD-Chips absolut identisch, sondern es können kleinere Variationen zwischen einzelnen Pixeln auftreten, zum Beispiel sogenannte Hotpixel, bei denen ein konstant zu hoher Intensitätswert ausgelesen wird. Sofern so ein Pixel nicht sehr stark beschädigt ist, liegt dieser Effekt bei einem einzelnen Spektrum innerhalb des Rauschens und ist nicht messbar. Da ein Fehlpixel aber bei jedem Spektrum einen zu hohen Wert ausgeben wird, steigt dieser Fehler durch das Aufsummieren der Spektren linear mit der Anzahl der Spektren an, während das Rauschen nur proportional zur Wurzel der Anzahl der Spektren steigt. Bei sehr vielen Spektren kann ein Hotpixel dann als messbarer Peak im endgültigen Spektrum erscheinen und zu einer fehlerhaften Auswertung des Spektrums führen. Um dies zu verhindern, wird eine Funktion in das Aufnahmeskript integriert, durch die das Spektrum nach jeder Aufnahme zufällig um mehrere Pixel auf der CCD-Kamera verschoben wird, indem der *DriftTube*-Wert zufällig innerhalb des Energieintervall von E_{min} bis $E_{min} + \Delta E$ verschoben wird. Unter Annahme einer statistischen Verteilung der Fehlpixel bleibt dieser Fehler dann auch bei einer großen Anzahl an Einzelspektren innerhalb des normalen Rauschens. Durch dieses Verfahren wird der auswertbare Energieverlustbereich der Spektren um ΔE beschnitten, da nur derjenige Energieverlustbereich ausgewertet werden kann, der in allen Spektren enthalten ist. Das deutlich verbesserte S/N-Verhältnis übertrifft diesen Nachteil jedoch deutlich. Bei einer Dispersion des GIFs von 0,02 eV/ch ergibt sich ein aufgenommenes Energieverlustfenster von 40,96 eV. Der interessante Bereich der Al-L_{2,3}-ELNES ist aber nur etwa 30 eV breit, weshalb eine automatisierte Verschiebung der Einzelspektren um $\Delta E = 5$ eV zu keiner Reduzierung des interessanten Bereiches der ELNES führt.

Um aus EELS-Spektren das Konzentrationsverhältnis zwischen zwei verschiedenen Elementen bestimmen zu können, müssen die Ionisationskanten beider Elemente in einem einzelnen Spektrum gleichzeitig aufgenommen werden, damit beide Ionisationskanten unter identischen Bedingungen aufgenommen werden. Bei der AlO_x-Schicht werden dazu die Al-L_{2,3} und die O-K-Ionisationskanten verwendet. Die Ionisationskanten beginnen bei etwa 72 eV und 530 eV und liegen damit über 450 eV auseinander. Aufgrund der großen Differenz des Energieverlusts ist es nur mit der größtmöglichen Dispersion von 0,5 eV/ch möglich, beiden Ionisationskanten in einem Spektrum aufzunehmen, was zu einer entsprechend schlechten Energieauflösung der Ionisationskanten führt. Zusätzlich ergibt sich ein großer Intensitätsunterschied zwischen den

beiden Ionisationskanten, da die Intensität in erster Näherung exponentiell mit dem Energieverlust abfällt und damit die Intensität der O-K-Ionisationskante im Vergleich zur Al-L_{2,3}-Ionisationskante um mehrere Größenordnungen schwächer ist. Da der CCD-Chip nicht überbelichtet werden darf, ist auch die absolute Intensität der O-K-Ionisationskante sehr schwach und liegt nur geringfügig über dem Hintergrundrauschen, wodurch eine quantifizierbare Auswertung der chemischen Zusammensetzung mit solchen Spektren nicht möglich ist. Der einzige Ausweg ist die getrennte Aufnahme der beiden Ionisationskanten.

Durch Schwankungen in den Messbedingungen, zum Beispiel Proben- und Strahldrift oder Strahlstromschwankungen, kommt es bei der getrennten Aufnahme der Ionisationskanten zu Fehlern, die minimiert werden müssen. Daher ist es wichtig, dass die Zeit zwischen der Aufnahme der beiden Spektren möglichst gering und kein manueller Eingriff in den Messvorgang erforderlich ist, der immer zu nicht genau reproduzierbaren Bedingungen führen würde. Zur automatisierten Aufnahme wird ein weiteres Aufnahmeskript verwendet, das abwechselnd sowohl die Al-L_{2,3} als auch die O-K-Ionisationskanten bei einer Dispersion von 0,05 eV/ch aufzeichnen kann, indem der *DriftTube*-Wert des GIFs vor der Aufnahme der Al-L_{2,3} Kante auf $70 \text{ eV} + \Delta E_{min}$ und vor der Aufnahme der O-K Kante automatisch auf $520 \text{ eV} + \Delta E_{min}$ gesetzt wird, wobei ΔE_{min} auch hier die zufällig generierte Energieverschiebung zur Minimierung möglicher Artefakte des CCD-Chips beschreibt. Zusätzlich passt das Skript die Messzeit an die jeweilige Ionisationskante an, um den CCD-Chip möglichst effektiv auszunutzen und ein möglichst hohes S/N-Verhältnis in den einzelnen Spektren zu erreichen. Typische Messzeiten liegen dann im Bereich von 20 – 50 ms für die Al-L_{2,3} und 2 – 5 s für die O-K-Ionisationskante. Abwechselnd werden von jeder Kante zwischen 10 – 20 Einzelspektren aufgenommen, wodurch sich die komplette Messzeit auf über 1 min aufsummieren kann. Herkömmliche Punktmessungen, bei denen der fokussierte Elektronenstrahl während der gesamten Messzeit auf eine Probenstelle fokussiert ist, liefern zwar stark lokalisierte Ergebnisse aus einem sehr kleinen Probenbereich von etwa $2 \times 2 \text{ nm}^2$, jedoch führt die lange Messzeit in den meisten Fällen zu strahlinduzierten Probenschädigungen (siehe Kapitel 4.4), wodurch eine präzise Bestimmung der chemischen Zusammensetzung verhindert wird. Um die Strahlschädigung zu minimieren, müsste die gesamte Messzeit deutlich verkürzt werden, was erneut zu einem schlechteren S/N-Verhältnis führen und die Vorteile der automatischen Datenaufnahme reduzieren würde.

Unter der Annahme, dass sich die chemische Zusammensetzung im Zentrum der AlO_x-Schicht nicht ändert (was zum Beispiel durch EDXS Messungen verifiziert werden kann), kann der

beleuchtete Probenbereich durch eine alternative Belichtungsmethode vergrößert werden, was zu einer signifikanten Reduktion der Strahlenschädigung führt. Anstelle einer dauerhaften Fokussierung auf einen einzelnen Probenpunkt mit dem *Beam Position Marker Tool* kann mit dem *Focus Tool* in der Steuersoftware *TEM Imaging & Analysis* (TIA) auch ein größerer Probenbereich von etwa $3 \times 5 \text{ nm}^2$ ausgewählt werden, über den der Elektronenstrahl kontinuierlich mit hoher Frequenz gerastert wird. Unter Berücksichtigung des Durchmessers der Elektronensonde enthält das EELS-Spektrum dann die gemittelten Werte aus einem etwa $5 \times 7 \text{ nm}^2$ großen Probenbereich. Anstelle von Punktmessungen lassen sich auch Linienprofile aufnehmen, indem das Aufnahmeskript mit der Linienprofilfunktion von TIA kombiniert wird. Dabei muss beachtet werden, dass die Messzeit für das gesamte TIA-Linienprofil identisch ist mit der gesamten Laufzeit des Skriptes und dass die Anzahl der Messpunkte des Linienprofils mit der Anzahl der Einzelspektren pro Ionisationskante übereinstimmt. Die y -Koordinate des daraus resultierenden *SpektrumImages* entspricht dann der jeweiligen Nummer des Messpunktes des Linienprofils. Bei dieser Parameterwahl wird nur jeweils ein Spektrum der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskante pro Messpunkt aufgenommen, weshalb das S/N-Verhältnis im Vergleich zu den Punktmessungen deutlich schlechter ausfällt. Um mehrere Spektren pro Messpunkt aufzunehmen, muss in TIA die Messzeit pro Punkt um ein beliebiges Vielfaches erhöht werden, während gleichzeitig die Anzahl der Spektren in dem Aufnahmeskript um den gleichen Faktor erhöht wird. Daraus können allerdings leicht sehr lange Messzeiten im Bereich von mehreren Minuten entstehen, die zu strahlinduzierten Probenschädigungen führen können. Die Qualität der Linienprofile kann weiter verbessert werden, indem die StripeSTEM-Methode [126] angewendet wird. Dabei wird die Aufnahme einer HAADF-Abbildung mit der Aufnahme eines *SpektrumImages* kombiniert. Die Laufzeit des Skriptes muss auch hier der Aufnahmezeit der HAADF-STEM-Abbildung übereinstimmen. Je nach Anzahl der Einzelspektren wird die HAADF-STEM-Abbildung, die zeilenweise in x -Richtung (parallel zur AlO_x-Schicht) aufgenommen wird, in Abschnitte unterteilt, aus denen sich ein Einzelspektrum zusammensetzt. Wird zum Beispiel die HAADF-Abbildung eines $10 \times 10 \text{ nm}^2$ großen Probenbereichs aufgenommen und das Skript nimmt in dieser Zeit 10 Spektren auf, so stammt das Signal jedes Spektrums aus einem $1 \times 10 \text{ nm}^2$ großen Probenbereich. Da bei dieser Methode für jedes Spektrum über die komplette x -Richtung gemittelt wird, muss die Probenstelle so orientiert sein, dass sie in diese Richtung möglichst homogen ist. Bei der Al/AlO_x-Grenzfläche, bei der sich die

chemische Zusammensetzung nur entlang der y -Richtung (senkrecht zur AlO_x -Schicht) ändern sollte, bietet sich diese Messmethode an.

4.3 Datenauswertung

In diesem Unterkapitel werden die verwendeten Methoden zur Auswertung der aufgenommenen (HR)TEM-Abbildungen und EELS-Spektren vorgestellt.

Analyse der Korngröße und Schichtdicke der Al-Schichten

Zur Analyse der Schichtdicke der Al-Schichten werden BF, DF und HAADF-STEM-Abbildungen verwendet, die bei mittleren Vergrößerungen (40 – 80 kx) aufgenommen wurden und damit einen 1 – 2 μm breiten Querschnitt des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems zeigen. In regelmäßigen Abständen von jeweils 50 nm wird die Schichtdicke mit dem *Line Marker Tool* der TIA-Software gemessen. Die gleichen Abbildungen und die gleiche Messmethoden werden auch zur Bestimmung der Korngrößen verwendet. Da nur Querschnitte des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems aufgenommen werden können und nicht die Oberfläche der Al-Schichten, kann nur die Verteilung der lateralen Korngrößen gemessen werden. Um eine aussagekräftige Statistik über die Verteilung der Korngrößen und Al-Schichtdicken zu erhalten, werden für jede Probe bis zu 25 Abbildungen auf die zuvor beschriebene Weise ausgewertet.

Analyse der Orientierung der Al-Körner und Korngrenzen

Die Al-Schichten besitzen eine polykristalline Struktur mit verschieden orientierten Al-Körnern. Um die Orientierung der Al-Körner zu bestimmen werden HRTEM-Abbildungen verwendet, für deren Aufnahme das Si-Substrats in eine niedrig indizierte Zonenachse, wie zum Beispiel die [110]- oder [112]-Zonenachse orientiert wurde. Für jedes Korn wird mit *ImageJ* [127] über eine Fourier-Transformation das Diffraktogramm des Korns berechnet. Die Orientierung des Korns wird anschließend in *jems* [128] durch ein Vergleich des Diffraktogramms mit berechneten Beugungsbildern von reinem Al bestimmt. Bei der Beschreibung der einzelnen Al-Körner, wird eine Notation verwendet, die immer den Normalenvektor des Si-Substrates (bei einem Si(111)-Substrat die [111]-Richtung) als Referenzrichtung verwendet. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung von verschiedenen möglichen Kornorientierungen. Ein Al-Korn wird im Folgenden als epitaktisch gewachsen bezeichnet, wenn die Orientierung des Korns identisch zu der Orientierung des Si-Substrats ist (Abbildung 4.1a). Bei anderen Al-Körnern ist zwar die [111]-Richtung ebenfalls parallel zur [111]-Richtung des Si-Substrats, aber die Körner weisen eine zusätzliche Rotation um die [111]-Richtung auf (Abbildung 4.1b). Je nach Rotationswinkel

sind in der HRTEM-Abbildung nur die (111)-Gitterebenen und keine weiteren Gitterebenen sichtbar. In einem solchen Fall ist die Durchstrahlungsrichtung im Al-Korn nicht mehr parallel zu einer niedrig indizierten Zonenachse und das Auflösungsvermögen des TEMs ist nicht ausreichend, um neben den (111)-Gitterebenen noch weitere Gitterebenen aufzulösen. Eine genaue Bestimmung des Rotationswinkels ist dann nicht mehr möglich. Anstelle einer Rotation um die [111]-Richtung, kann die [111]-Richtung des Al-Korns auch eine Verkippung aufweisen (Abbildung 4.1c). Da ein solches Korn in die gleiche Zonenachse ausgerichtet ist wie das Si-Substrat, kann die vollständige Orientierung unabhängig vom Kippwinkel bestimmt werden. Es können auch Körner auftreten, die eine Verkippung und eine Rotation aufweisen. Je nach Kombination des Kipp- und Rotationswinkel sind bei solchen Körnern in den HRTEM-Abbildungen keine Gitterebenen mehr sichtbar und erscheinen wie eine amorphe Struktur.

Treffen zwei Körner mit unterschiedlicher Orientierung aufeinander, so bilden sich verschiedene Korngrenzen aus. Da die HRTEM-Abbildungen nur eine projizierte 2D-Darstellung der Korngrenze ermöglichen, ist eine vollständige Charakterisierung der Korngrenze nicht möglich, da nicht sichergestellt werden kann, dass die Korngrenze parallel zur Einstrahlrichtung verläuft. Zur Beschreibung der projizierten HRTEM-Darstellung der Korngrenzen wird folgende Notation verwendet, die anhand der schematischen Darstellung einer Korngrenze in Abbildung 4.1d erläutert wird. Bei dieser Korngrenze trifft ein epitaktisch gewachsenes Korn auf ein Al-Korn, das eine Verkippung der [111]-Richtung um 35° aufweist. In diesem speziellen Fall, in dem nur eine Verkippung der [111]-Richtung auftritt, handelt es sich um eine Kipp-Korngrenze mit einem Korngrenzenwinkel von 35° [129]. Zudem steht die Korngrenze nicht parallel zur [111]-Richtung

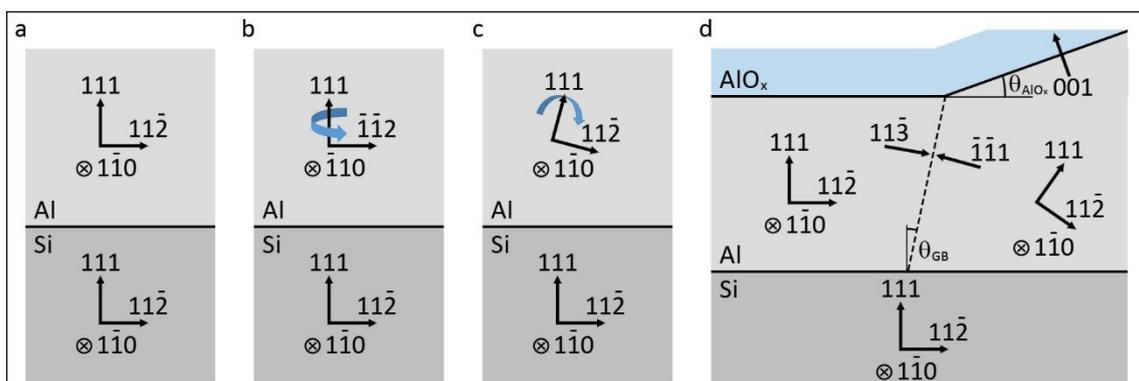


Abbildung 4.1

Schematische Darstellung der verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten von Al-Körnern mit einem a) epitaktisch gewachsenen Korn und Al-Körnern mit zusätzlicher b) 180° Rotation um die [111]-Richtung und c) 15° Verkippung der [111]-Richtung sowie d) einer möglichen Korngrenze zwischen zwei Al-Körnern mit unterschiedlicher Orientierung.

des Si-Substrats, sondern ist um den Neigungswinkel θ_{GB} geneigt, der in dem Beispiel 12° beträgt. Zusätzlich ist die Grenzfläche zur AlO_x -Schicht im rechten Korn um den Winkel θ_{AlO_x} verkippt. Durch die Verkipfung der Grenzfläche ändert sich die Orientierung der Al-Oberfläche und aus der Al(111)-Oberfläche im linken Korn wird eine Al(001)-Oberfläche im rechten Korn. Um die Korngrenze genau zu charakterisieren, werden niedrig indizierte Gitterebenen verwendet, die möglichst parallel zur Korngrenze orientiert sind. In der schematischen Darstellung in Abbildung 4.1d sind das die $(11\bar{3})$ -Gitterebenen des linken Kornes mit einer Abweichung zur Korngrenze von etwa 2° und die $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Gitterebenen des rechten Kornes mit einer Abweichung von etwa $3,5^\circ$. Trotz der geringfügigen Abweichungen kann die Korngrenze als $(11\bar{3})/(\bar{1}\bar{1}1)$ -Korngrenze bezeichnet, zumal sich der Neigungswinkel der Korngrenze nicht immer exakt bestimmen lässt und sich lokal ändern kann. Daher ist die Benennung nach niedrig indizierten Gitterebenen, die auch in der HRTEM-Abbildung aufgelöst werden können, sinnvoll.

Analyse der AlO_x -Schichtdicke

Die Messung der AlO_x -Schichtdicke erfolgt über die Auswertung von HRTEM-Abbildungen, die bei 380.000-facher Vergrößerung aufgenommen wurden. Mit *DigitalMicrograph* wird ein Intensitätsprofil in einem 2 nm breiten Integrationsfenster senkrecht zur AlO_x -Schicht erstellt. Im Gegensatz zur amorphen AlO_x -Schicht zeigt die kristalline Al-Schicht periodische Intensitätsvariationen. Die Dicke der AlO_x -Schicht wird als der Abstand zwischen dem letzten Intensitätsminimum der unteren Al-Schicht und dem ersten Intensitätsminimum der oberen Al-Schicht definiert (Abbildung 4.2). Um eine aussagekräftige Statistik über die AlO_x -Schichtdicke zu erhalten, werden für jede Probe bis zu 25 HRTEM-Abbildungen ausgewertet, bei denen die Dicke in 5 nm Abständen gemessen wird.

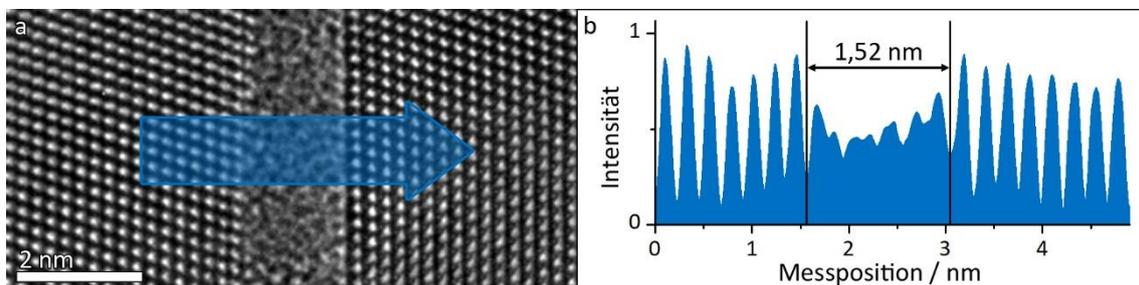


Abbildung 4.2

Darstellung der Methode zur Dickenbestimmung der AlO_x -Schicht mit Hilfe einer a) HRTEM-Abbildung und b) dem dazugehörigen Intensitätsprofil. Das Profil wurde entlang der Markierung in a) mit einem 2 nm breiten Integrationsfenster gemessen.

Strukturbestimmung der AlO_x -Schicht

Die Analyse der Struktur der AlO_x -Schicht erfolgt mithilfe von zwei verschiedenen Methoden. Bei der ersten Methode werden aus den HRTEM-Abbildungen Diffraktogramme berechnet und die Struktur durch einen Vergleich mit berechneten Beugungsbildern in *jems* bestimmt. Für den Vergleich werden die Strukturdaten von reinem Al [130], rhomboedrischem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [131] und kubischem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [132] verwendet. Diese Methode eignet sich jedoch nur bei den kristallinen Anteilen der AlO_x -Schicht. In amorphen Bereichen zeigt ein Diffraktogramm nur Thon-Ringe, deren Durchmesser von der Kontrastübertragungsfunktion des TEM abhängig sind und hauptsächlich durch Mikroskopparameter wie Defokus oder Astigmatismus beeinflusst werden. Für die zweite Methode werden STEM-EELS-Messungen ausgewertet, speziell die $\text{Al-L}_{2,3}$ -Ionisationskante, bei der es bei Änderungen der Bindungsverhältnisse, zum Beispiel durch eine andere kristalline Phase, zu großen Änderungen ihrer ELNES kommt. Abbildung 4.3 zeigt die $\text{Al-L}_{2,3}$ -ELNES der amorphen AlO_x -Phase sowie den beiden kristallinen α - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phasen. Das Spektrum der amorphen Phase wurde in einer *Plassys*-Probe gemessen, deren AlO_x -Schicht mit statischer Oxidation bei 70 °C und einem Sauerstoffdruck von 0,3 mbar hergestellt wurde. Das kristalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CrysTec GmbH Kristalltechnologie, Berlin, DE) und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, DE) wurde als Referenzproben verwendet.

Im Energieverlustbereich zwischen 77 eV und 80 eV zeigt die ELNES der $\text{Al-L}_{2,3}$ -Ionisationskante zwei charakteristische Peaks. Der erste Peak wird durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit vierfach (tetraedrisch) koordinierten Al-Atomen, das heißt Al-Atome mit vier O-Atomen als nächste Nachbarn, hervorgerufen. Der zweite Peak entsteht durch die

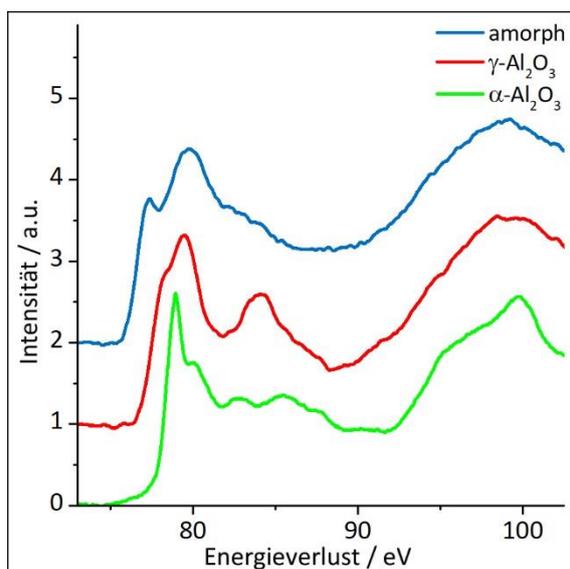


Abbildung 4.3

EELS-Spektrum der $\text{Al-L}_{2,3}$ -Ionisationskante von amorphem AlO_x sowie von kristallinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Wechselwirkung mit sechsfach (oktaedrisch) koordinierten Al-Atomen mit sechs O-Atomen als nächste Nachbarn [133, 134]. Je nach vorliegender Phase des Al_2O_3 variieren die Intensität und der Energieverlust dieser Peaks. In $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, bei dem 100 % der Bindungen oktaedrisch koordiniert sind, liegt der Peak bei 79 eV [133], während die Peaks für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (30 % tetraedrisch und 70 % oktaedrisch koordinierte Bindungen) bei 78 eV und bei 79,5 eV liegen [133]. Über das Intensitätsverhältnis I_t/I_o des tetraedrischen Peaks (I_t) und des oktaedrischen Peaks (I_o) lässt sich der Anteil der beiden Bindungstypen $P_{\text{tetraedrisch}}$ und $P_{\text{oktaedrisch}}$ bestimmen. Der Zusammenhang zwischen den Intensitäten und dem Anteil der Bindungstypen wurde experimentell von J. Bruley *et al.* [135] ermittelt und ist gegeben durch

$$P_{\text{oktaedrisch}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{0,56} \left(\frac{I_t}{I_o} - 0,08 \right)} \quad (4.1)$$

und durch

$$P_{\text{tetraedrisch}} = \frac{\frac{1}{0,56} \left(\frac{I_t}{I_o} - 0,08 \right)}{1 + \frac{1}{0,56} \left(\frac{I_t}{I_o} - 0,08 \right)} \quad (4.2)$$

Die Intensitäten I_t und I_o werden experimentell aus den EELS-Spektren ermittelt, indem zwei Gaußpeaks an das Spektrum gefittet werden, sodass die Summe der beiden Gaußfits bestmöglich mit dem experimentell gemessenen Spektrum übereinstimmt. Abbildung 4.4 zeigt diese Methode für die beiden Referenzproben mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Abbildung 4.4a) und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Abbildung 4.4b).

Mit diesen beiden Referenzproben können auch die experimentell bestimmten Gleichungen 4.1 und 4.2 verifiziert werden, da die Struktur und die Al-O-Bindungsverhältnisse der beiden Referenzproben bekannt ist. Die Auswertung der Referenzspektren ergibt für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ einen

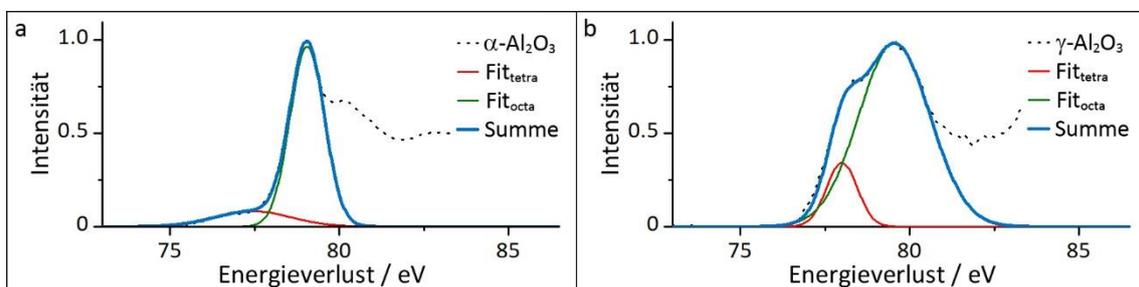


Abbildung 4.4

Darstellung der Methode zur Bestimmung des Anteils von tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Bindungen in a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Summe der beiden Gaußfits soll bestmöglich mit dem experimentell gemessenen Spektrum übereinstimmen.

Anteil von 99,1 % oktaedrisch koordinierten Bindungen und für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein Anteil von 67,7 %. Damit stimmen die Werte gut mit den erwarteten Werten von 100 % und 70 % überein. Abweichungen in der Größenordnung von ± 5 % können leicht durch Ungenauigkeiten beim Fitten der beiden Gaußkurven entstehen, da die beiden Fits insgesamt 6 freie Fitparameter besitzen. Dazu kommen das Rauschen sowie der Untergrundabzug der experimentellen EELS-Spektren, die den Fehler weiter vergrößern können.

Während diese Methode für kristalline Bereiche sehr gute Ergebnisse liefert, ist sie für amorphe AlO_x -Schichten weniger aussagekräftig, da es in amorphen Schichten nicht nur vier- und sechsfach koordinierten Al-O-Bindungen gibt, sondern auch ein-, zwei-, drei- und fünffach koordinierte Bindungen auftreten [30, 114]. Auch wenn in amorphen AlO_x -Schichten keine absolute Bestimmung des Anteils an tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Bindungen möglich ist, so liefert das Intensitätsverhältnis I_t/I_o dennoch einen Anhaltspunkt, ob eher nieder koordinierte oder höher koordinierte Bindungen vorhanden sind. Änderungen des Intensitätsverhältnisses deuten dann auf eine Änderung der kristallinen Nahordnung hin.

Analyse der chemischen Zusammensetzung der AlO_x -Schicht

Neben der Analyse der ELNES der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse, können die EELS-Spektren auch zur Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung der AlO_x -Schichten verwendet werden. Dies beruht auf der Proportionalität zwischen integrierter Intensität der Ionisationskante I_k , der Anzahl der Atome N_0 des entsprechenden Elements im durchstrahlten Probenbereich und dem Streuquerschnitt σ_k mit dem Elektronenstrahl [45]:

$$I_k(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E)) \approx N_0 \cdot I_0(\alpha, \beta, E_0) \cdot \sigma_k(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E)) \quad (4.3)$$

I_0 beschreibt dabei die Intensität der ungestreuten Elektronen in Abhängigkeit des Konvergenzwinkels α , des Kollektionswinkels β , der Energie der Primärelektronen E_0 . Der Streuquerschnitt hängt außerdem von dem Verlustenergieintervall $\Delta(\Delta E)$ ab, das zur Berechnung der integrierten Intensität der Ionisationskante verwendet wird. Um daraus die Anzahl der Atome eines Elements pro Elementarzelle und schlussendlich die Stöchiometrie des Materials zu bestimmen, muss zusätzlich sowohl die Dichte als auch die genaue Dicke des Materials bekannt sein. Diese Daten lassen sich aber nur sehr ungenau bestimmen, weshalb es sinnvoller ist, anstelle der absoluten Anzahl der Atome nur das atomare Konzentrationsverhältnis C_a/C_b von zwei verschiedenen Elementen a und b zu bestimmen. In

einem Material wie AlO_x , das aus lediglich zwei verschiedenen Elementen besteht ergibt sich die Stöchiometrie des Materials direkt aus dem Konzentrationsverhältnis, das gegeben ist durch [45]:

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{\sigma_b(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))}{\sigma_a(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))} \cdot \frac{I_a(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))}{I_b(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))} \quad (4.4)$$

Während die Intensitäten I_a und I_b direkt im EELS-Spektrum gemessen werden können (siehe Abbildung 4.5), müssen die Wechselwirkungsquerschnitte aufwendig berechnet werden, etwa über eine Wasserstoff-Näherung [45, 136] oder über das Hartree-Slater Modell [137 – 139]. Experimentell können die Wechselwirkungsquerschnitte zum Beispiel mit der k-Faktor Methode [45, 140] durch die Verwendung von Referenzproben mit bekannter Stöchiometrie bestimmt werden:

$$k_{a/b}(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E)) = \frac{\sigma_a(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))}{\sigma_b(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))} = \frac{C_b}{C_a} \cdot \frac{I_a(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))}{I_b(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))} \quad (4.5)$$

Im Fall von Al_2O_3 mit $C_{\text{Al}} = 2$ und $C_{\text{O}} = 3$ ergibt sich damit zu:

$$k_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E)) = \frac{3}{2} \cdot \frac{I_{\text{Al}}(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))}{I_{\text{O}}(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))} \quad (4.6)$$

Da die Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten aus experimentellen Gründen nicht zusammen in einem Spektrum aufgezeichnet werden können (siehe Kapitel 4.2) und zur Verbesserung des S/N-Verhältnisses pro Ionisationskante n Spektren mit verschiedene Messzeiten t aufgenommen werden, müssen zusätzliche Korrekturfaktoren in der Gleichung 4.6 berücksichtigt werden. Des Weiteren werden die EELS-Spektren vor dem Untergrundabzug auf 1 normiert, indem sie durch ihren Maximalwert max geteilt werden, um bei allen Spektren einen einheitlichen Untergrundabzug gewährleisten zu können. Dieser Normierungsfaktor muss ebenfalls berücksichtigt werden.

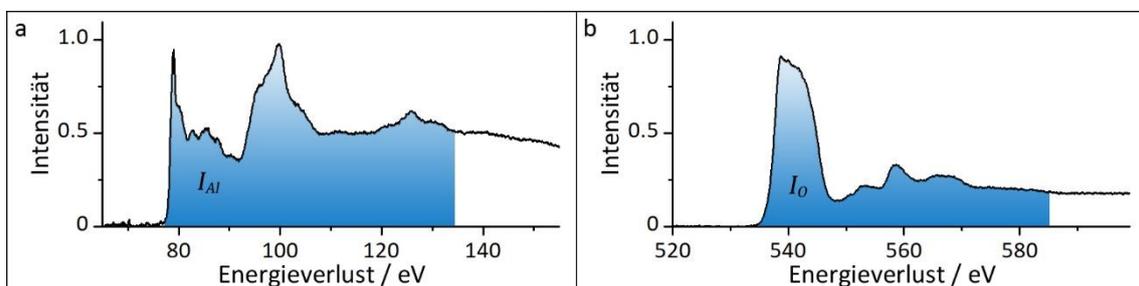


Abbildung 4.5

EELS-Spektren der a) Al-L_{2,3} und b) O-K-Ionisationskante von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die integrierte Intensität I_{Al} und I_{O} zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung entspricht der gefärbten Fläche.

Damit ergibt sich Gleichung 4.6 zu:

$$k_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E)) = \frac{3}{2} \cdot \frac{\text{max}_{\text{Al}}}{\text{max}_{\text{O}}} \cdot \frac{t_{\text{O}}}{t_{\text{Al}}} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Al}}} \cdot \frac{I_{\text{Al}}(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))}{I_{\text{O}}(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))} \quad (4.7)$$

Da der k-Faktor von den Mikroskopparametern α, β und E_0 abhängig ist, ist es wichtig, dass alle EELS-Spektren unter Verwendung der gleichen Parameter aufgenommen wurden.

Abbildung 4.6 zeigt den Faktor $k_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ von jeweils zwei verschiedenen Referenzproben aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit verwendeten Integrationsfenstern $\Delta(\Delta E)$ von 30, 40, 50 und 60 eV.

Für Integrationsfenster von 50 und 60 eV stimmen die Faktoren für alle vier Proben mit einer Standardabweichung von $\pm 0,5 \%$ sehr gut überein, während die Abweichungen bei $\Delta(\Delta E) = 30$ eV auf $\pm 1,5 \%$ ansteigen. Dies lässt sich durch die großen Unterschiede der ELNES zwischen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in den ersten 10 eV der ELNES erklären (siehe Abbildung 4.3). Je kleiner das Energiefenster, desto größer wirken sich die ersten 10 eV der ELNES aus. Auf der anderen Seite ist die Verwendung von großen Integrationsfenstern anfälliger für Fehler bei dem Untergrundabzug. Mit dem k-Faktor $k_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ der Referenzproben kann dann für jede beliebige AlO_x -Schicht der Sauerstoffgehalt x_{AlO_x} berechnet werden, indem die integrierte Intensitäten der Ionisationskanten der zu untersuchenden Probe gemessen werden:

$$x_{\text{AlO}_x} = k_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E)) \cdot \left(\frac{\text{max}_{\text{O}}}{\text{max}_{\text{Al}}} \cdot \frac{t_{\text{Al}}}{t_{\text{O}}} \cdot \frac{n_{\text{Al}}}{n_{\text{O}}} \cdot \frac{I_{\text{O}}(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))}{I_{\text{Al}}(\alpha, \beta, E_0, \Delta(\Delta E))} \right)_{\text{AlO}_x} \quad (4.8)$$

Für jeden Messpunkt wird der Sauerstoffgehalt für jedes der vier Integrationsfenster zwischen 30–60 eV berechnet und davon der Mittelwert bestimmt. Insgesamt lässt sich der systematische Fehler dieser Methode auf unter $\pm 5 \%$ abschätzen und wird hauptsächlich durch den Fehler der getrennten Aufnahme der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten und durch Fehler bei dem Untergrundabzug verursacht. Zur Verifizierung dieser Methode zur Berechnung des Sauerstoffgehalts können EDXS-Vergleichsmessungen am *FEI Osiris* (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) verwendet werden. So liefert zum Beispiel die EDXS-Elementquantifizierung der AlO_x -Schicht von EBPlas-70|9,5 im Mittelwert über einen größeren Probenbereich eine atomare

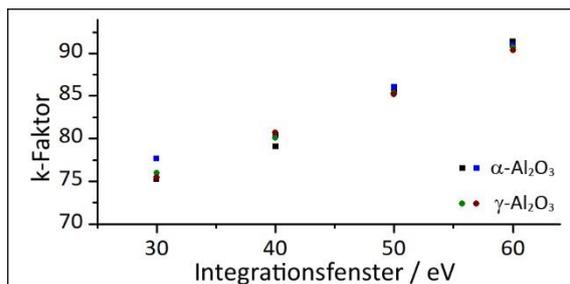


Abbildung 4.6

Experimentell ermittelte $k_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ Faktoren von jeweils zwei verschiedenen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Referenzproben.

Elementverteilung von $43,9 \pm 1,7$ % Al und $56,1 \pm 1,3$ % O. Daraus ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von $x = 1,27 \pm 0,07$. Der nach Gleichung 4.8 berechnete Sauerstoffgehalt beträgt $x = 1,28 \pm 0,08$. Dabei handelt es sich um den Mittelwert von zehn verschiedenen Messpunkten an verschiedenen Probenstellen. Da beide Methoden einen nahezu identischen Sauerstoffgehalt liefern, kann davon ausgegangen werden, dass die Berechnung mit Hilfe der EELS-Spektren zuverlässige Werte liefert.

4.4 Experimentelle Limitierungen

Bei der Durchführung der Messungen zur Untersuchung der strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der Al/AIO_x/Al-Schichtsysteme gibt es zwei grundlegende Limitierungen, die die Genauigkeit der Messungen begrenzen oder sogar eine quantitative Analyse der Daten verhindern. Die erste Limitierung wird durch technische Limits des *Titans* verursacht, während die zweite Limitierung durch die Proben sowie deren Anfälligkeit für Kontamination und strahlinduzierte Probenschädigung hervorgerufen wird.

Im TEM-Modus bei der Aufnahme von HRTEM-Abbildungen wird die räumliche Auflösung des TEMs durch sphärische Aberration begrenzt. Durch den C_s -Korrektor des *Titans* können auch Gitterebenenabstände in der Größenordnung von 1 Å aufgelöst werden. Damit sind viele Gitterebenen von Si, Al und AlO_x auflösbar, sofern die entsprechenden Probenbereiche in niedrigindizierte Zonenachsen orientiert sind. Bei sehr kleinen kristallinen Clustern, wie zum Beispiel den kristallinen Einschlüssen innerhalb der AlO_x-Schicht ist es nicht möglich, diese gezielt in eine Zonenachse zu orientieren. Die Einschlüsse sind so klein, dass deren Reflexe im Beugungsbild so schwach sind, dass diese nicht zur Orientierung der Probe verwendet werden können. Daher wird das Si-Substrat oder die untere Al-Schicht in einer niedrigindizierten Zonenachse orientiert und es kann nur die Struktur derjenigen kristallinen Einschlüsse analysiert werden, die eine ähnliche Orientierung wie das Si-Substrat oder die untere Al-Schicht aufweisen. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Orientierung der Einschlüsse keinen Einfluss auf deren Struktur und chemische Zusammensetzung besitzt. Zeigen alle Einschlüsse, die analysiert werden können, dass sie aus reinem Al mit einer kubischen Kristallstruktur bestehen, ist anzunehmen, dass dies auch auf die Einschlüsse, die aufgrund ihrer Orientierung nicht analysiert werden können, zutrifft.

Viel gravierender sind die elektronenmikroskopischen Limitierungen im STEM-Modus. Hier stellt der Durchmesser der Elektronensonde, also der Durchmesser, der 90 % aller Elektronen in einem gaußförmig angenommenen Elektronenstrahl enthält, die größte Limitierung dar. Je kleiner die Elektronensonde und damit der Probenbereich, aus dem die Informationen des Spektrums stammen ist, desto präziser können die lokalen Eigenschaften analysiert werden. Mit den optimierten Akquisitionsbedingungen (siehe Kapitel 4.2) liegt der Sondendurchmesser im *Titan* im Bereich von 1,5 – 2,0 nm. Bei dickeren AlO_x-Schichten, die einen zentralen Bereich besitzen innerhalb dem die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften konstant sind,

stellt der Sondendurchmesser noch keine Limitierung dar. Das ändert sich, wenn dünne AlO_x -Tunnelbarrieren untersucht werden sollen, die nur 1,5 – 2 nm dick sind. Selbst bei idealer Positionierung des Strahls im Zentrum der Schicht, wird der Strahl nicht nur die AlO_x -Schicht durchstrahlen, sondern auch einen Teil der unteren und/oder oberen Al-Schicht. Der Einfluss der Al-Schichten verfälscht nicht nur die chemische Zusammensetzung, die einen zu geringen Sauerstoffgehalt liefern würde, sondern auch die Analyse der Bindungsverhältnisse und die Auswertung der ELNES. Der Einfluss von verschiedenen Sondendurchmessern lässt sich anhand eines simulierten Linescans senkrecht über die AlO_x -Schicht und dem dabei entstehenden Profil des Sauerstoffgehalts veranschaulichen (Abbildung 4.7). Dabei wurde eine 2 nm breite AlO_x -Schicht angenommen, deren Sauerstoffgehalt an der Grenzfläche zur Al-Schicht von 0 auf 1,5 ansteigt und innerhalb der AlO_x -Schicht konstant bleibt. Mit einer perfekt punktförmigen Sonde könnte, sofern die Strahlaufweitung innerhalb der Probe vernachlässigt wird, der Sauerstoffgehalt 1:1 abgebildet werden. Abbildung 4.7b zeigt den Verlauf des Sauerstoffgehalts in Abhängigkeit der Messposition für drei verschiedene Sondendurchmesser. Bereits bei einem Sondendurchmesser von 0,5 nm ist der Anstieg des Sauerstoffgehalts keine Stufenfunktion mehr, sondern stark verbreitert, was sich bei einem Sondendurchmesser von 1,0 nm fortsetzt. Nur noch genau in der Mitte wird ein Sauerstoffgehalt von 1,5 gemessen. Bei einem Sondendurchmesser von 2,0 nm, also genau der Schichtbreite, kann maximal nur noch ein Sauerstoffgehalt von 1,35 gemessen werden, da nur 90 % der Elektronen die AlO_x -Schicht durchstrahlen. Die Strahlaufweitung des Elektronenstrahls innerhalb der Probe würde den Verlauf des Sauerstoffgehalts mit zunehmender Probendicke noch weiter verbreitern. Zusätzlich kann die Al/ AlO_x -Grenzfläche, zum Beispiel durch die Oberflächenrauigkeit der Al-Schicht, nicht immer perfekt parallel zur Einstrahlrichtung orientiert werden, und der Verlauf des

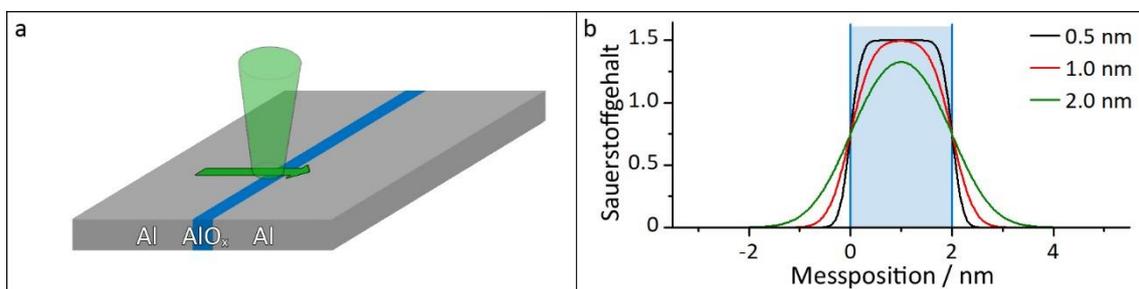


Abbildung 4.7

Schematische Darstellung einer a) AlO_x -Schicht mit einem Sauerstoffgehalt von 1,5 und einem stufenförmigen Abfall des Sauerstoffgehalts an der Grenzfläche sowie b) der berechnete Verlauf des Sauerstoffgehalts bei einer Messung mit verschiedenen Sondendurchmessern von 0,5 nm bis 2,0 nm. Die Strahlaufweitung innerhalb der Probe wurde für die Berechnung vernachlässigt.

Sauerstoffgehalts kann in Realität nicht über eine Stufenfunktion beschrieben werden, sondern wird an der Al/ AlO_x -Grenzfläche innerhalb eines gewissen Grenzflächenbereichs von null auf seinen Maximalwert ansteigen. Um den absoluten Sauerstoffgehalt in der Mitte der AlO_x -Schicht messen zu können, sollte daher der Durchmesser der Elektronensonde maximal halb so groß wie die Dicke der AlO_x -Schicht sein. Um experimentell eine solch kleine Elektronensonde erzeugen zu können, wird ein TEM mit einem Korrektor im Kondensorsystem benötigt.

Abgesehen von den technischen Limitierungen durch das TEM, kann auch die Probe selbst der limitierende Faktor werden. Dies betrifft insbesondere die Analyse der chemischen Zusammensetzung der AlO_x -Schicht. Für diese Messungen werden sehr lange Belichtungszeiten von deutlich über 1 min benötigt, um ein ausreichendes S/N-Verhältnis zu erreichen (siehe Kapitel 4.2). Bei solch langen Belichtungszeiten ist die Wahrscheinlichkeit für strahlinduzierte Probenschädigung oder das Aufwachsen einer Kontaminationsschicht sehr hoch. Durch die hohe Energie der Elektronen können Löcher in die Probe gesputtert werden und dadurch die Messung verfälschen. Eine mögliche Lösung wäre der Betrieb des *Titans* bei einer reduzierten Hochspannung von 80 kV.

Das strahlinduzierte Aufwachsen einer Kontaminationsschicht kann ein sehr großes Problem darstellen. Beim Transport und der Aufbewahrung der Proben können sich leicht Kohlenwasserstoffverbindungen auf der Probe absetzen und diese kontaminieren. Während diese Adsorbatmoleküle zunächst gleichmäßig über der Probe verteilt sind, diffundieren die Moleküle im Verlauf einer Messung in Richtung des fokussierten Elektronenstrahls. Die Diffusion wird durch einen Gradienten im Kohlenwasserstoffgehalt angetrieben, der durch die Polymerisation der vorhandenen Moleküle durch den Elektronenstrahl entsteht. Dadurch kann mit zunehmender Messdauer eine dicke Kohlenstoffschicht entstehen [38]. Das Signal der amorphen Kohlenstoffschicht überlagert dann das Signal der Al- $L_{2,3}$ und O-K-Ionisationskanten und sorgt für ein deutlich verschlechtertes S/N-Verhältnis. Im schlimmsten Fall wird die Kontamination so stark, dass eine quantitative Auswertung unmöglich wird. Die Kohlenstoffkontamination kann sehr effektiv durch eine kurze (2 – 5 min) Reinigung mit Ar/O-Plasma im Plasmareiniger *TPS260* (Binder Labortechnik, Hebertshausen, DE) entfernt werden. Allerdings führt diese Reinigung zu einer deutlichen Änderung der Struktur und chemischen Zusammensetzung der AlO_x -Schicht. Abbildung 4.8 zeigt die ELNES der Al- $L_{2,3}$ -Ionisationskante von EBPlas-70|9,5. Das schwarze Spektrum wurde in der unbehandelten AlO_x -Schicht direkt nach der Probenpräparation hergestellt. Bereits eine Lagerzeit in einem Exsikkator von etwa

einer Woche führt zu einer deutlichen Kontaminationsschicht auf der Probe. Durch eine dreiminütigen Plasmareinigung kann die Kontaminationsschicht vollständig entfernt werden, jedoch zeigt die ELNES nach der Plasmareinigung eine deutliche Änderung Al-O-Bindungsverhältnisse und der kristallinen Nahordnung, die je nach lokaler Probendicke unterschiedlich stark ausfällt. Die Probendicke wurde über die *log-ratio* Methode [141, 142] und die freie Weglänge von Al_2O_3 [143] bestimmt. Insbesondere die Probenbereiche die dünner als 25 nm sind zeigen eine große Übereinstimmung zu kristallinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und einen Sauerstoffgehalt zwischen $x = 1,48$ und $x = 1,50$. Die kristalline Struktur ist ebenfalls in HRTEM-Abbildungen dieser Probenbereiche erkennbar. Auch die Probenstellen mit einer Dicke von 35 nm und 46 nm zeigen mit $x = 1,45$ und $x = 1,35$ einen erhöhten Sauerstoffgehalt im Vergleich zur der unveränderten AlO_x -Schicht von EBPlas-70|9,5 mit einem Sauerstoffgehalt von $x = 1,28$. Aufgrund der deutlichen Strukturänderungen, die durch die Plasmareinigung verursacht werden, kann eine solche Reinigung nicht angewendet werden, um die Kohlenstoffkontamination von der Probe zu entfernen. Daher müssen die Proben direkt nach der Fertigstellung der TEM-Probe untersucht werden und eine längere Lagerzeit, bei der sich Kontamination auf der Probe ansammeln kann, muss vermieden werden. Aus diesem Grund konnte nur eine Probe mit dünner AlO_x -Schicht am *probe-korrigierten Titan* am *Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen* am Forschungszentrum Jülich gemessen werden. Die Kontamination, die durch den Transport entstanden ist, konnte auch durch ein nachtägliches Ionendünnen mit Ar-Ionen nicht entfernt werden.

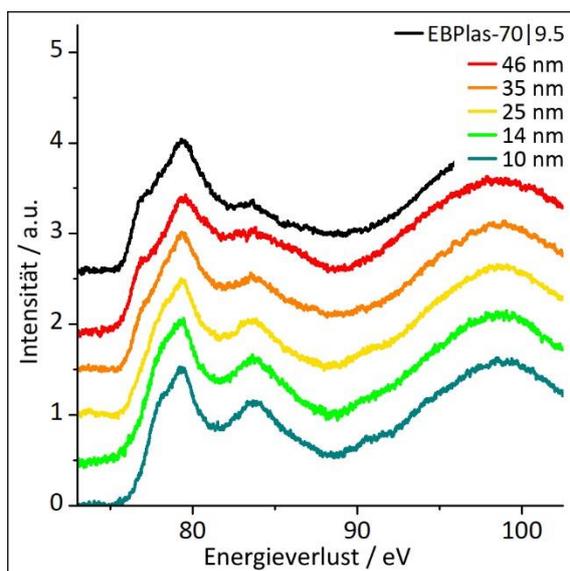


Abbildung 4.8

EELS-Spektren der $\text{Al-L}_{2,3}$ -Ionisationskante der AlO_x -Schicht von EBPlas-70|9,5 direkt nach der Probenpräparation (schwarzes Spektrum) und nach einer dreiminütigen Plasmareinigung bei verschiedenen Probendicken zwischen 10 nm und 46 nm

4.5 Dielektrische Messungen

Dielektrische Messungen sind wichtig, um die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der AlO_x -Schichten, die mit elektronenmikroskopischen Messungen ermittelt werden, mit den elektrischen Eigenschaften der AlO_x -Schichten zu vergleichen. Insbesondere kann die Korrelation von strukturellen und dielektrischen Eigenschaften wichtige Hinweise auf die mikroskopische Natur der TLS liefern und eine gezielte Optimierung der AlO_x -Schicht ermöglichen. Die $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}$ -Schichtsysteme werden in der *Plassys* als planare Schichten auf $2 \times 2 \text{ cm}^2$ großen Si-Substraten aufgedampft. Durch die isolierenden Eigenschaften der AlO_x -Schicht stellt eine solche Probe quasi ein Plattenkondensator dar, der mit einem Dielektrikum gefüllt ist. Um dielektrische Messungen durchführen zu können, müssen die Proben zunächst strukturiert werden, damit die beiden Platten des Kondensators kontaktiert werden können. Da eine Kontaktierung der unteren Al-Schicht aufgrund des Si-Substrats nicht möglich ist, ist es einfacher die Probe so zu strukturieren, dass eine Serienschaltung aus zwei identischen Kondensatoren entsteht, und die beiden elektrischen Kontakte jeweils auf der oberen Al-Schicht angebracht werden können, wobei die untere Al-Schicht als leitende Verbindung zwischen den beiden Kondensatoren fungiert. Dazu werden auf der Probe zwei, jeweils etwa $1 \times 1 \text{ mm}^2$ große Bereiche mit dem Fotolack *Microposit S-1805* (Dow Chemical Company, Midland, USA) bedeckt und anschließend die obere Al-Schicht und die AlO_x -Schicht der unbedeckten Bereiche durch nasschemisches Ätzen mit *Microposit M-319* (Dow Chemical Company, Midland, USA) entfernt. Der Ätzschritt kann durch Eintauchen der Probe in destilliertes Wasser gestoppt werden. Dabei ist es wichtig, dass die untere Al-Schicht komplett intakt bleibt, da diese als elektrisch leitende Verbindung zwischen den beiden Kondensatoren benötigt wird. Da sich während dem Ätzprozess die Al- und AlO_x -Schicht optisch nicht unterscheiden lassen, wohl aber die Al- und die Si-Schicht, wird in mehreren Testmessungen die Zeit bestimmt, in der das komplette $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}$ -Schichtsystem entfernt wird. Für den eigentlichen Ätzprozess wird dann genau halb so lang geätzt. Nach dieser Zeitspanne ist die obere Al-Schicht und etwa die Hälfte der AlO_x -Schicht entfernt. Da die Ätzrate von Al um etwa eine Größenordnung höher ist als die Ätzrate von AlO_x , ist die untere Al-Schicht selbst bei Schwankungen der Ätzdauer oder der Probendicke in jedem Fall noch komplett erhalten. Da die AlO_x -Schicht elektrisch isolierend ist, ist es nicht zwingend erforderlich, dass die AlO_x -Schicht komplett entfernt wird. Nach dem Ätzprozess werden die oberen Al-Schichten der beiden Kondensatoren mit dünnen Kupferdrähten und dem Silber-

Epoxidkleber *EPO-TEK H21* (Epoxy Technology Inc., Billerica, USA) kontaktiert. Eine angelegte Spannung lädt die beiden Kondensatoren in Serie auf, wodurch es in der unteren Al-Elektrode zu einer Ladungsverschiebung kommt, die untere Al-Elektrode aber insgesamt neutral bleibt. Die kontaktierten Proben werden in einen Verdampfungskryostaten eingebaut und auf 1 K abgekühlt. Für die Messung wird die Probe dann innerhalb von 10 – 12 Stunden kontinuierlich von 1 K auf 10 mK abgekühlt. Das langsame Abkühlen ist nötig, damit die Probe ständig im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung ist. Während des Abkühlvorgangs wird alle 2 Minuten ein Messpunkt aufgezeichnet, bei dem die Kapazität mit einer *Andeen-Hagerling 2500A* Kapazitätsmessbrücke (Andeen-Hagerling Inc., Cleveland, USA) gemessen wird. Die genaue Temperatur wird dabei durch mehrere verschiedenen temperaturabhängigen Widerstände bestimmt. Für jeden Messpunkt wird anschließend die Kapazitätsvariationen $\Delta C = C(T) - C_{T_0}$ in Bezug zu einer willkürlichen Referenztemperatur T_0 bestimmt, wobei T_0 für alle untersuchten Proben identisch ist. Mit Hilfe dieser Kapazitätsvariation lassen sich Rückschlüsse über die Beiträge von TLS in einer amorphen Schicht zur Permittivität ε der Schicht ziehen [97 – 99, 144]. Die Permittivität einer AlO_x -Schicht lässt sich durch

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r = \varepsilon_0 (1 + \chi_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \chi_{\text{TLS}}) \quad (4.9)$$

beschreiben, wobei $\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ die temperaturunabhängige Suszeptibilität von kristallinem Al_2O_3 beschreibt. χ_{TLS} ist der temperaturabhängige Beitrag, der von den TLS verursacht wird und gegeben ist durch [144]:

$$\chi_{\text{TLS}}(T) = \kappa \cdot \log\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (4.10)$$

Der genaue Verlauf der logarithmischen Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wird durch den Vorfaktor κ bestimmt, in den unter anderem die Eigenschaften der TLS einfließen (siehe Gleichung 1 in Referenz [92]). Insbesondere ist κ proportional zu $N \cdot p^2$, dem Produkt aus der TLS-Zustandsdichte pro Volumen und Energie N und dem Quadrat ihres Dipolmoments p [92]. Da die Dimensionen des Kondensators aus mikroskopischen Untersuchungen bekannt sind (der Plattenabstand entspricht der AlO_x -Schichtdicke und die Plattenfläche entspricht der Fläche der noch vorhandenen oberen Al-Schicht), lassen sich aus der gemessenen Kapazität die Permittivität und der temperaturabhängige Beitrag der Suszeptibilität χ_{TLS} , der von den TLS verursacht wird, berechnen:

$$\frac{\Delta C}{C_{T_0}} = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon_{T_0}} = \frac{\Delta \chi_{\text{TLS}}}{\varepsilon_{T_0}} \quad (4.11)$$

Wird die Kapazitätsvariation beziehungsweise die Permittivitätsvariation über den Logarithmus der Temperatur aufgetragen, entsteht ein Diagramm, in dem die Messpunkte eine Gerade darstellen sollten. Die Steigung dieser Geraden entspricht dann dem Vorfaktor κ . Unterschiedliche Steigungen bei verschiedenen Proben können daher durch eine Änderung der TLS-Dichte oder durch eine andere strukturelle Natur der TLS, die zu einem anderen Dipolmoment führt, verursacht werden.

5 Strukturelle und nanochemische Eigenschaften von Al/AIO_x/Al-Schichtsystemen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Untersuchungen der strukturellen und nanochemischen Eigenschaften von Al/AIO_x/Al-Schichtsystemen beschrieben. Solche Schichtsysteme werden häufig als JJs in supraleitenden Schaltkreisen, wie zum Beispiel Qubits oder Einzelelektronentransistoren eingesetzt. Kritische Stromdichte, Kohärenzzeiten und weitere elektrische Eigenschaften solcher Bauelemente zeigen dabei eine starke Abhängigkeit von den strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der AIO_x-Schicht. Gleichfalls wird die AIO_x-Schicht auch durch die Al-Schichten des Al/AIO_x/Al-Schichtsystems beeinflusst. Daher ist es wichtig, dass nicht nur die AIO_x-Schicht, sondern das komplette Schichtsystem untersucht wird. Dadurch kann ein Verständnis der Zusammenhänge zwischen Herstellungsparametern und Eigenschaften des Schichtsystems entwickelt werden, mithilfe dessen dann ein Schichtsystem mit einer optimierten Struktur hergestellt werden kann, das theoretischen Überlegungen zufolge verbesserte elektrische Eigenschaften besitzt wie zum Beispiel ein geringes magnetisches Rauschen und lange Kohärenzzeiten. Ein optimiertes Schichtsystem könnte aus epitaktischen Al-Schichten mit konstanter Schichtdicke, atomar glatter Oberfläche an den Grenzflächen zur AIO_x-Schicht und einer stöchiometrischen und monokristallinen Al₂O₃-Schicht mit konstanter Schichtdicke bestehen. Das Ziel dieser Experimente ist herauszufinden, ob und unter welchen Bedingungen ein solch optimiertes Schichtsystem in der *Plassys* hergestellt werden kann. Falls kein ideales Schichtsystem hergestellt werden kann, sollen die einzelnen Schichten dahingehend optimiert werden, um so nahe wie möglich an die gewünschte Struktur heranzureichen.

Dieses Kapitel ist in mehrere Unterkapitel unterteilt, in denen jeweils eine Schicht beziehungsweise Grenzfläche des Schichtsystems betrachtet wird. Die Unterteilung erfolgt dazu analog zum Herstellungsprozess. Zuerst wird die Si/Al-Grenzfläche betrachtet, die einen großen Einfluss auf das Wachstum der unteren Al-Schicht besitzt. Im speziellen wird dabei untersucht, wie das Substrat vorbereitet werden muss und welche Reinigungsschritte notwendig sind, um ein epitaktisches Al-Wachstum zu ermöglichen. Im zweiten Unterkapitel werden dann die Untersuchungen der unteren Al-Schichten vorgestellt. Dabei werden die Zusammenhänge zwischen den Wachstumsparametern (Substrattemperatur und Al-Aufdampfrate) und dem Al-Wachstum analysiert, um herauszufinden mit welchen Parametern ein möglichst großflächiges, epitaktisches Al-Wachstum mit homogener Schichtdicke realisiert werden kann. Im dritten Unterkapitel werden die Untersuchungen der AlO_x-Schicht beschrieben. Hier steht die Entwicklung des Verständnisses der Zusammenhänge zwischen Oxidationstemperatur und Oxidationsdruck und strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der AlO_x-Schicht im Vordergrund. Zusätzlich werden in diesem Unterkapitel die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen dünnen und dickeren AlO_x-Schichten erläutert, da aufgrund experimenteller Limitierungen (siehe Kapitel 4.4) ein Teil der Messungen nur in dicken AlO_x-Schichten durchgeführt werden konnte. Im letzten Unterkapitel werden die Untersuchungen der oberen Al-Schicht dargestellt. Im Vordergrund steht dabei der Einfluss der AlO_x-Schicht auf das Al-Wachstum und die Frage, ob und unter welchen Bedingungen trotz der amorphen AlO_x-Schicht ein epitaktisches Wachstum der oberen Al-Schicht realisiert werden kann.

In den einzelnen Unterkapiteln werden nicht immer alle untersuchten Proben besprochen, sondern nur diejenigen, die zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen Herstellungsparameter und strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der jeweiligen Schicht beitragen. In der Einleitung zu den Unterkapiteln werden die jeweils verwendeten Proben vorgestellt und es wird dargestellt, welche Herstellungsparameter variiert wurden und warum diese Parameter gewählt wurden.

5.1 Si/Al-Grenzfläche

Um ein etwa 200 nm dickes Al/AIO_x/Al-Schichtsystem herstellen und untersuchen zu können, wird ein stabiles Substrat als Grundlage benötigt, das sich gleichzeitig auch gut bearbeiten lässt. Dazu werden in den folgenden Experimenten Si-Wafer in unterschiedlichen Orientierungen verwendet. Wie das Fundament eines Gebäudes, haben das Substrat und insbesondere dessen Oberfläche einen großen Einfluss auf die Morphologie und Eigenschaften der Al/AIO_x/Al-Schichtsysteme, da Orientierung, Reinheit und Struktur der Si-Oberfläche einen großen Einfluss auf das Al-Wachstum haben. Für die Anwendung der Al/AIO_x/Al-Schichten in JJs ist ein epitaktisches Al-Wachstum erstrebenswert, um eine ideale Grundlage für die Oxidierung der AIO_x-Schicht bereitzustellen. Epitaktisches Wachstum lässt sich in einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage unter Ultrahochvakuum leicht realisieren, jedoch sind solche Anlagen meistens nicht für Schattenbedampfungsverfahren geeignet, eine Technik die für die Herstellung von komplexen supraleitenden Schaltkreisen, wie zum Beispiel Qubits, unerlässlich ist [32, 33]. In Anlagen, die auf die Herstellung von Qubits durch Schattenbedampfung spezialisiert sind, und die Deposition in der Regel mittels physikalischer Gasphasenabscheidung durch Elektronenstrahlverdampfung erfolgt, ist epitaktisches Wachstum nicht ohne weiteres möglich.

Durch die Verwendung von unterschiedlich orientierten Si-Substraten, verschiedenen Reinigungsmethoden und weiteren zusätzlichen Vorbehandlungen der Substrate wird in diesem Unterkapitel dargestellt, ob und unter welchen Bedingungen epitaktisches Wachstum von Al-Schichten in der *Plassys* unter Hochvakuum möglich ist. Tabelle 5.1 liefert eine Übersicht über die in diesem Unterkapitel verwendeten Proben und deren spezielle Behandlung. Zusätzlich zu den in Tabelle 5.1 aufgeführten Prozessen, wurden alle Proben in einem ersten Reinigungsschritt mit NEP, Isopropanol und destilliertem Wasser gereinigt. Die Bezeichnung „Plasma“ steht für ein Reinigungsprozess mit einem Ar/O-Plasma, das mit der Kaufman-Quelle in der *Plassys* erzeugt wird. „HF“ steht für eine Reinigung mit gepufferter Flußsäure. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Reinigungsschritte findet sich in Kapitel 3.2. Um die Si-Oberfläche und die Si/Al-Grenzfläche zu charakterisieren, werden HRTEM-Abbildungen in niedrig indizierten Zonenachsen und den daraus berechneten Diffraktogrammen analysiert. In den TEM-Hochauflösungsbildern lassen sich Zwischenschichten wie eine dünne SiO_x-Schicht oder Kontaminationsschichten aufgrund von Struktur- und Kontraständerungen identifizieren. Bei kristallinen Bereichen kann die Struktur und Orientierung der Schichten durch den Vergleich von

Tabelle 5.1 Substratbehandlung vor dem Aufdampfen der unteren Al-Schicht der verschiedenen Proben

Probe	Substrat	Reinigung	zusätzliche Behandlung
Si ₀₀₁	Si(001)	-	-
Si ₀₀₁ -Plasma	Si(001)	Plasma	-
Si ₁₁₁ -Plasma	Si(111)	Plasma	-
Si ₁₁₁ -HF a	Si(111)	HF	7x7 Rekonstruktion
Si ₁₁₁ -HF b	Si(111)	HF	7x7 Rekonstruktion

Diffraktogrammen mit simulierten Beugungsbildern in *jems* ermittelt werden. Zur Beschreibung der Orientierung der einzelnen Al-Körner, wird die in Kapitel 4.3 und Abbildung 4.1 beschriebene Notation verwendet. Dabei wird immer der Normalenvektor des Si-Substrates, das heißt bei einem Si(111)-Substrat die [111]-Richtung, als Referenzrichtung verwendet.

Die chemische Zusammensetzung eventueller Zwischenschichten wird über spektroskopische Messungen (EELS oder EDXS) bestimmt.

Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 5.1 zeigt eine HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche von Probe Si₀₀₁, für die ein Si(001)-Wafer ohne spezielle Reinigungsprozesse verwendet wurde. Es wurde lediglich, wie bei allen anderen in dieser Arbeit verwendeten Wafern, der Schutzlack durch eine chemische Reinigung mit NEP, Isopropanol und destilliertem Wasser entfernt. Die kristalline Si-Schicht ist in [1 $\bar{1}$ 0]-Zonenachse orientiert und zeigt über dem Si-Substrat eine amorphe Schicht, die etwa

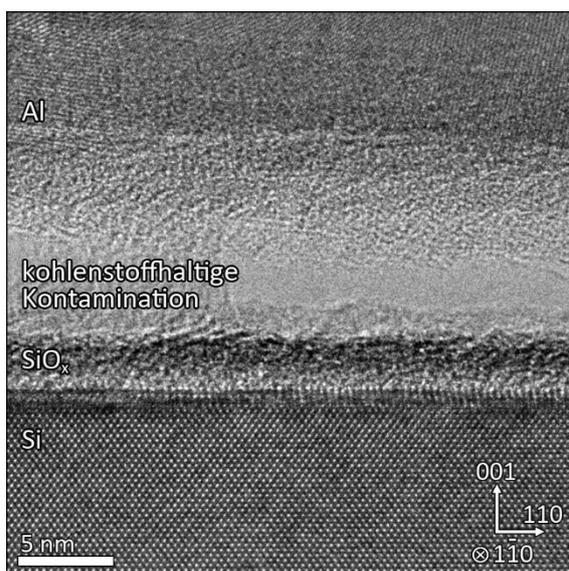


Abbildung 5.1

HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche in Si₀₀₁. Vor dem Aufdampfen der Al-Schicht wurde keine spezielle Reinigung durchgeführt.

3 nm dick ist. Durch EDXS-Messungen wurde diese Schicht als SiO_x identifiziert. Über der SiO_x -Schicht befindet sich eine zweite amorphe Schicht mit hellerem Kontrast, deren Hauptbestandteil Kohlenstoff ist und je nach Probenbereich eine Dicke von etwa 8 – 15 nm aufweist. Darüber liegt die aufgedampfte Al-Schicht. In der Al-Schicht sind Gitterebenen von verschiedenen Körnern sichtbar, deren Orientierung gegenüber der Orientierung des Si-Substrats abweichen. Auf der linken Seite sind (111)-Gitterebenen erkennbar, die um 9° gegenüber der Si/Al-Grenzfläche verkippt sind. Auf der rechten Seite ist ein zweites Al-Korn sichtbar, dessen (111)-Gitterebenen um 75° gegenüber der Grenzfläche verkippt sind. Durch die Auswertung vieler HRTEM-Abbildungen an verschiedenen Probenstellen zeigt sich, dass die Al-Körner in viele unterschiedliche Richtungen ausgerichtet sind. Es existieren jedoch keine epitaktisch gewachsenen Körner, die exakt die gleiche Orientierung aufweisen wie das Si-Substrat.

Abbildung 5.2 zeigt eine HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche von Si_{001} -Plasma, bei der nach dem Einbau in die *Plasys* und vor dem Aufdampfen der unteren Al-Schicht eine Plasmareinigung mit dem Ar/O-Plasma (4 sccm Ar und 0,5 sccm O_2) der Kaufman-Quelle durchgeführt wurde. Die Abbildung zeigt das in $[\bar{1}10]$ -Zonenachse orientierte Si-Substrat mit der darüber liegenden etwa 3 nm dicken SiO_x -Schicht. In dieser Probe gibt es keine kohlenstoffhaltige Kontaminationsschicht mehr. Die kristalline Al-Schicht ist gegenüber dem Si-Substrat um die $[\bar{1}10]$ -Richtung (senkrecht zur Papierebene) verdreht. Die Al(111)-Gitterebenen sind näherungsweise parallel zu den Si(001)-Gitterebenen mit einer Verkipfung von etwa 5° . Über viele HRTEM-Abbildungen betrachtet zeigt sich, dass die Orientierung der Al-Körner nicht komplett zufällig verteilt ist, sondern es überdurchschnittlich viele Körner gibt, deren (111)-Gitterebenen näherungsweise

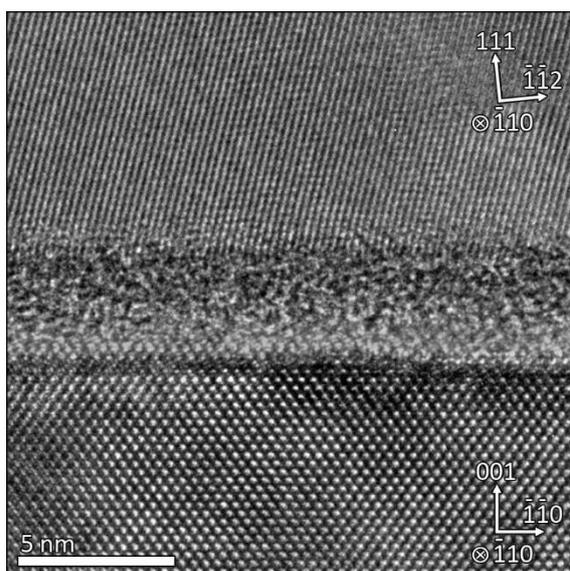


Abbildung 5.2

HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche in Si_{001} -Plasma. Vor dem Aufdampfen der Al-Schicht wurde eine Plasmareinigung in der *Plasys* durchgeführt.

parallel zur Si-Oberfläche sind mit Verkippungen im Bereich von $\pm 10^\circ$. Epitaktisch gewachsene Al-Körner, sind in dieser Probe nicht zu finden.

Abbildung 5.3 zeigt die Si/Al-Grenzfläche in Si₁₁₁-Plasma, bei der ebenfalls eine Plasmareinigung vor dem Aufdampfen der Al-Schicht durchgeführt wurde. Anstelle des Si(001)-Wafers wurde jedoch ein Si(111)-Wafer verwendet. Auch bei dieser Probe finden sich außer der etwa 3 nm dicken SiO_x-Schicht keine weiteren zusätzlichen Schichten durch kohlenstoffhaltige Kontamination. Die (111)-Ebenen viele Al-Körner sind näherungsweise parallel zur Si(111)-Oberfläche orientiert und weisen damit eine deutlich geringere Abweichung zur Orientierung des Si-Substrats auf als die vorherigen Proben. Dennoch finden sich auch hier keine epitaktisch gewachsenen Al-Körner.

Bei Si₁₁₁-HF|a (Abbildung 5.4) wurde der Si(111)-Wafer vor dem Einbau in die *Plassys* für 45 Sekunden einer HF-Reinigung mit BOE7:1 (12,5 % HF und 87,5 % NH₄F) unterzogen. Nach dem Einbau in die *Plassys* wurde eine Hochtemperatur-Oberflächenrekonstruktion mit dem Ziel der Erzeugung einer Si(111) 7x7-Oberfläche durchgeführt. Details zur HF-Reinigung und Oberflächenrekonstruktion finden sich in Kapitel 3.2. Ob die Oberflächenrekonstruktion erfolgreich war, lässt sich anhand der HRTEM-Abbildung (Abbildung 5.4) nicht feststellen. Dafür wäre eine in-situ Beobachtung der Oberfläche während des Rekonstruktionsprozesses notwendig. Allerdings zeigt die HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche noch immer eine etwa 1 – 1,5 nm dicke SiO_x-Schicht, die damit aber weniger als halb so dick ist, wie in allen anderen Proben ohne HF-Reinigung. Die reduzierte Schichtdicke wirkt sich auch auf die Orientierung der Al-Körner aus und die Al(111)-Gitterebenen sind parallel zu den Si(111)-Gitterebenen orientiert,

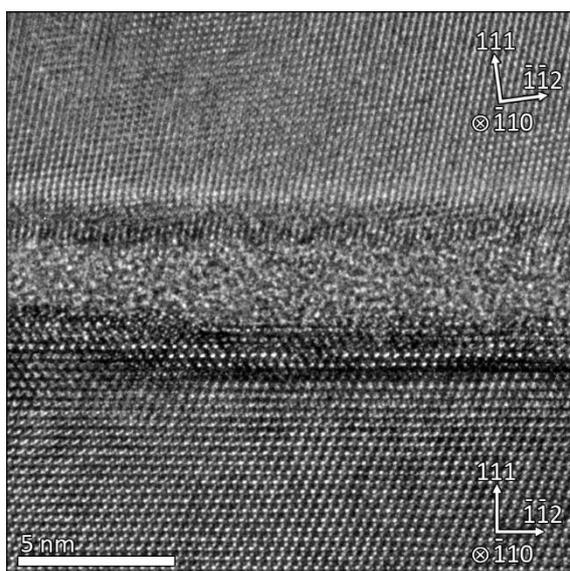


Abbildung 5.3

HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche in Si₁₁₁-Plasma. Vor dem Aufdampfen der Al-Schicht wurde eine Plasmareinigung durchgeführt.

jedoch ist die Al-Schicht um 90° um die $[111]$ -Achse rotiert, weshalb die Al-Schicht in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Zonenachse orientiert ist und nicht wie das Si-Substrat in $[11\bar{2}]$ -Zonenachse.

Abbildung 5.5a zeigt eine HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche in $\text{Si}_{111}\text{-HF|b}$, bei der ebenfalls eine HF-Reinigung mit anschließender Oberflächenrekonstruktion durchgeführt wurde. Im Gegensatz zu $\text{Si}_{111}\text{-HF|a}$ wurde bei dieser Probe trotz der gleichen Prozessschritte die SiO_x -Schicht komplett entfernt. Dadurch ergibt sich eine atomar glatte Grenzfläche zwischen der Si- und Al-Schicht und in beiden Schichten sind die (111) -Gitterebenen parallel zur Grenzfläche. Gleichzeitig sind auch beide Schichten in $[11\bar{2}]$ -Zonenachse orientiert und weisen somit die exakt gleiche Orientierung auf und erfüllen damit alle Bedingungen für epitaktisches Al-Wachstum. Mit $a_{\text{Al}} = 4,049 \text{ \AA}$ und $a_{\text{Si}} = 5,431 \text{ \AA}$ unterscheiden sich die Gitterkonstanten von Al und Si um fast 25 %. Durch diese hohe Gitterfehlpassung kommt es an der Si/Al-Grenzfläche zwangsläufig zu einer hohen Anzahl an Versetzungen mit Burgersvektoren in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Eine Bragg-Filterung mit dem $(\bar{2}20)$ -Reflex (Abbildung 5.5b) hebt die Versetzungen deutlich hervor. Über einen großen lateralen Bereich treten die Versetzungen regelmäßig bei jeder dritten Si-Gitterebene auf. Die Regelmäßigkeit, mit der diese Versetzungen auftreten, zeigt das homogene Wachstum der Al-Schicht in diesem Probenbereich. Dennoch wächst das Al nicht als monokristalline Schicht, sondern es bilden sich auch Körner, deren $[111]$ -Richtung zwar ebenfalls parallel zur Si/Al-Grenzfläche ist, die aber um 180° um die $[111]$ -Richtung rotiert sind (siehe Kapitel 5.2.2). In Probenbereichen, in denen die Oberflächenbehandlung der Si/Al-Grenzfläche zu keiner atomar glatten Oberfläche führt, kommt es oft zu leichten Verkippungen der (111) -Gitterebenen der Al-Körner.

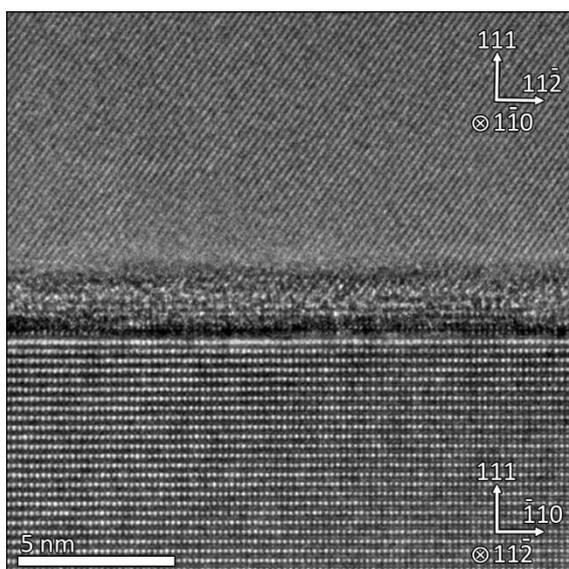


Abbildung 5.4

HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche in $\text{Si}_{111}\text{-HF|a}$. Nach der HF-Reinigung und vor dem Aufdampfen der Al-Schicht wurde in der *Plassys* eine Oberflächenrekonstruktion durchgeführt.

Diskussion

Die Beschaffenheit der Si/Al-Grenzfläche wird maßgeblich durch die verwendete Reinigungsmethode der Si-Wafer beeinflusst. Wird nur der Schutzlack auf dem Wafer entfernt, aber sonst keine weitere Reinigung durchgeführt (wie bei Si_{001}), werden Si- und Al-Schicht durch eine amorphe SiO_x -Schicht und eine amorphe Kontaminationsschicht voneinander getrennt. Ein epitaktisches Al-Wachstum ist bei einer solchen Si/Al-Grenzfläche nicht realisierbar.

Durch eine Plasmareinigung in der *Plassys* kann die Kontaminationsschicht effektiv entfernt werden (Si_{001} -Plasma). Auf die Dicke der nativen SiO_x -Schicht hat die Plasmareinigung jedoch keine Auswirkung. Die SiO_x -Schicht ist sowohl mit als auch ohne Plasmareinigung etwa 3 nm dick. Dies kann zwei verschiedene Gründe haben. Entweder entfernt das Plasma nur die kohlenstoffhaltige Kontamination auf der SiO_x -Schicht und hat keinen Einfluss auf die SiO_x -Schicht, oder die SiO_x -Schicht wird durch den Impuls der Ionen des Plasmas abgesputtert, oxidiert aber direkt im Anschluss wieder durch den Sauerstoff des Ar/O-Plasmas, so dass sich eine neue 3 nm dicke SiO_x -Schicht bildet. Welche der beiden Erklärungen zutrifft, lässt sich ohne in-situ Beobachtung des Prozesses nicht endgültig feststellen. Da ein reines Ar-Plasma, bei dem es keine Neubildung der SiO_x -Schicht geben dürfte, jedoch nicht in der Lage ist die SiO_x -Schicht zu entfernen (siehe Si/Al-Grenzfläche von ReSput in Abbildung 5.26b), ist es wahrscheinlich, dass

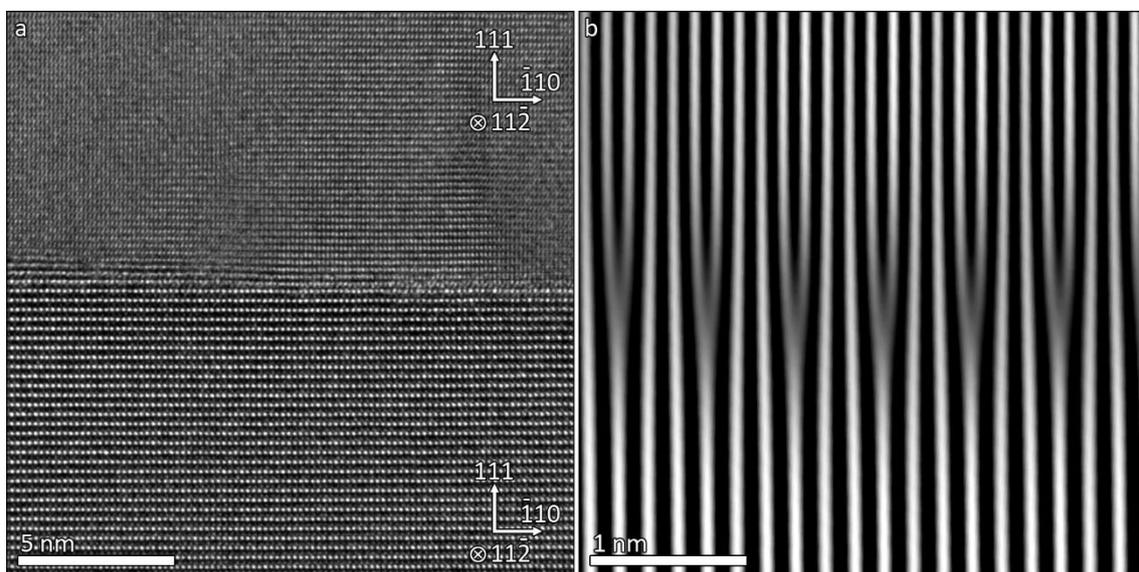


Abbildung 5.5

HRTEM-Abbildung der a) Si/Al-Grenzfläche in Si_{111} -HF|b sowie b) eine vergrößerte Ansicht der Grenzfläche, bei der eine Bragg-Filterung mit dem $(\bar{2}20)$ -Reflex durchgeführt wurde. Nach der HF-Reinigung des Si(111)-Wafers und vor dem Aufdampfen der Al-Schicht wurde in der *Plassys* eine Oberflächenrekonstruktion durchgeführt.

auch ein Ar/O-Plasma mit gleicher Leistung dazu nicht in der Lage ist und daher keinen messbaren Einfluss auf die SiO_x-Schicht hat. Eine Erhöhung der Substrattemperatur oder eine zusätzliche Bestrahlung mit UV-Licht haben ebenfalls keinen messbaren Einfluss auf die Dicke und Struktur der SiO_x-Schicht.

Im Vergleich zu den Si(001)-Substraten zeigt die Verwendung von Si(111)-Substraten (Si₁₁₁-Plasma) keine offensichtlichen Unterschiede bezüglich der SiO_x-Schicht und dem Al-Wachstum. Unabhängig von der Substratorientierung wird durch die amorphe SiO_x-Schicht ein epitaktisches Wachstum verhindert und die Al(111)-Gitterebenen sind nur näherungsweise parallel zur Substratoberfläche orientiert.

Um die SiO_x-Schicht zu entfernen ist ein Reinigungsschritt mit gepufferter Flusssäure nötig. Sowohl bei Si₁₁₁-HF|a (Abbildung 5.4) als auch bei Si₁₁₁-HF|b (Abbildung 5.5) wurde der gleiche HF-Reinigungsprozess mit einer Dauer von 0:45 min verwendet. Dennoch wurde nur bei Si₁₁₁-HF|b die SiO_x-Schicht komplett entfernt. Um eine zu kurze Dauer der HF-Reinigung als Fehlerquelle auszuschließen, wurde zusätzlich die SiO_x-Ätzrate bestimmt, indem verschiedene 500 nm dicke SiO₂-Schichten für jeweils 0:30, 1:00, 1:30 und 2:00 min geätzt wurden. Aus der Dickenreduktion der SiO₂-Schichten ergibt sich eine mittlere Ätzrate von 1,3 nm/s. Bei einer 0:45 min langen HF-Reinigung sollte demnach die 3 nm dicke SiO_x-Schicht in jedem Fall komplett entfernt werden. Die dünne SiO_x-Schicht muss daher nach der HF-Reinigung entstanden sein. Zum Beispiel durch Oxidation durch Luftsauerstoff beim Transport und Einbau in die *Plassys* oder durch Oxidation mit dem Restgas in der *Plassys* während der Oberflächenrekonstruktion. Nach der HF-Reinigung ist die Si-Oberfläche mit Wasserstoffbindungen gesättigt, die ein sofortiges Oxidieren der Oberfläche verhindern sollten [122]. Dennoch kann die Si-Oberfläche bei zu langem Kontakt mit Luft wieder oxidieren, weshalb ein schneller Transport und Einbau in die *Plassys* durchgeführt werden sollte. Um eine 7x7-Oberflächenrekonstruktion zu erreichen, wird das Si-Substrat auf über 700 °C aufgeheizt. Dabei desorbiert der Wasserstoff und es bleibt eine reine Si-Oberfläche zurück, die der Restgasatmosphäre der Probenkammer ausgesetzt ist. Je niedriger der Kammerdruck während der Oberflächenrekonstruktion ist, desto geringer ist auch der Sauerstoffpartialdruck und damit die Wahrscheinlichkeit, dass die Si-Oberfläche wieder oxidiert. Ein Vergleich der Vakuumwerte von Si₁₁₁-HF|a und Si₁₁₁-HF|b zeigt, dass bei der Herstellung von Si₁₁₁-HF|a sowohl der maximale Druck während der Oberflächenrekonstruktion mit $9,7 \cdot 10^{-6}$ mbar ($4,8 \cdot 10^{-6}$ mbar bei Si₁₁₁-HF|b) als auch der Kammerdruck nach dem Abkühlen des Si-Substrats auf 100 °C mit $3,4 \cdot 10^{-7}$ mbar ($1,8 \cdot 10^{-7}$ mbar bei Si₁₁₁-HF|b) um etwa Faktor 2

höher war. Da die Dauer der Oberflächenrekonstruktion bei beiden Proben gleich lang war, ist es sehr wahrscheinlich, dass der erhöhte Kammerdruck bei der Herstellung von Probe Si₁₁₁-HF|a zu einer Oxidierung der reinen Si-Schicht und der Entstehung der dünnen SiO_x-Oberfläche geführt hat.

Mehrfaches Spülen der Probenkammer mit Stickstoff direkt nach dem Einbau der Substrate in die *Plassys* kann den Sauerstoffpartialdruck reduzieren und damit die Wahrscheinlichkeit für die Neubildung einer SiO_x-Schicht reduzieren. Eine Verbesserung des Vakuumsystems, im Idealfall zu einem Ultrahochvakuum, würde erheblich zur Lösung dieses Problem beitragen und reproduzierbare Ergebnisse garantieren. Gleichfalls wäre eine aktive Kühlung der Si-Substrate sehr hilfreich, da sich damit die komplette Prozessdauer deutlich verkürzen und die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer SiO_x-Schicht verringern würde.

Epitaktisches Wachstum, bei dem die Orientierung der Al-Schicht identisch mit der Orientierung der Si-Schicht ist, ist nur dann möglich, wenn sich keine neue SiO_x-Schicht während der Oberflächenrekonstruktion bildet.

Der Einfluss der Oberflächenrekonstruktion auf die Si-Oberfläche und das Al-Wachstum lässt sich anhand von Hochauflösungsbildern nicht beurteilen. Ebenso wenig lässt sich direkt überprüfen, ob die Rekonstruktion tatsächlich erfolgreich war, da die *Plassys* über keine Möglichkeit zur in-situ Beobachtung der Oberfläche verfügt. Allerdings ermöglichen die strukturellen Eigenschaften der Al-Schicht, insbesondere die Orientierung und Dickenvariationen der Al-Schicht, Rückschlüsse über die Si-Oberfläche. Prinzipiell ist ein epitaktisches Al-Wachstum sowohl auf Si(111) 1x1, auf Si(111) 7x7 und auf Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Oberflächen möglich, jedoch ist die Oberflächenrauigkeit der Al-Schicht stark von der Si-Oberfläche abhängig. In Experimenten von McSkimming *et al.* [118] zeigen 100 nm Al-Schichten auf Si(111) 1x1-Oberflächen maximale Dickenvariationen von über 25 nm. Bei Si(111) 7x7-Oberflächen reduzieren sich die maximalen Dickenvariationen auf etwa 3 nm und bei Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Oberflächen sogar auf 2 nm. Ausführliche Messungen der Al-Schichtdicke (siehe Kapitel 5.2.1) zeigen, dass mit geeigneten Al-Depositionsparametern Al-Schichten mit durchschnittlichen Dickenvariationen von $\pm 1,6$ nm und maximalen Dickenvariationen von 5 – 7 nm hergestellt werden können. Dieser Befund spricht für eine, zumindest teilweise, erfolgreiche Oberflächenrekonstruktion zu einer Si(111) 7x7-Oberfläche. Ein weiterer Befund, der für die erfolgreiche Rekonstruktion spricht, ist die Orientierung der Al-Körner. In den Proben mit epitaktischem Al-Wachstum (siehe Proben Al_{100_0,5} und Al_{100_1,0} in Kapitel 5.2) finden sich

ausschließlich Al-Körner, deren (111)-Gitterebenen parallel zu Si-Oberfläche sind. Bei einer Si(111) 1x1-Oberfläche sollten, zusätzlich zu den epitaktisch gewachsenen Al-Körner, auch noch in [001]-Richtung orientierte Al-Körner auftreten [118].

Theoretisch sollte eine Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Oberfläche zu noch homogenen Si-Schichten führen. Für deren Herstellung müsste jedoch nach der 7x7 Rekonstruktion genau 1/3 Monolage Al aufgedampft und bei 700 °C getempert werden. Die Deposition einer 1/3 Monolage ist in der *Plassys* jedoch aus technischen Gründen unmöglich (siehe Kapitel 3.2).

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die strukturellen Eigenschaften der unteren Al-Schicht und des gesamten Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems werden zu einem großen Anteil durch die Struktur und Orientierung der Si-Oberfläche und der Si/Al-Grenzfläche bestimmt. Daher muss die Si/Al-Grenzfläche dahingehend optimiert werden, dass, in Kombination mit geeigneten Al-Depositionsparametern, ein epitaktisches Al-Wachstum erzielt werden kann.

Die HRTEM-Abbildungen der Si/Al-Grenzflächen nach verschiedenen Reinigungsprozessen zeigen, dass ein epitaktisches Al-Wachstum in der *Plassys* nur realisierbar ist, wenn eine atomar glatte und reine Si-Oberfläche vorliegt und es keine dünnen Zwischenschichten, wie zum Beispiel eine SiO_x -Schicht oder eine kohlenstoffhaltige Kontaminationsschicht, zwischen den Si- und Al-Schichten gibt.

Um kohlenstoffhaltige Kontamination zu entfernen, ist ein Reinigungsprozess mit einem Ar/O-Plasma erforderlich, der nach dem Einbau des Si-Substrats in die *Plassys* durchgeführt werden kann. Die 3 nm dicke SiO_x -Schicht kann in diesem Prozessschritt jedoch nicht entfernt werden. Dazu ist eine HF-Reinigung der Si(111)-Substrate mit gepufferter Flusssäure, zum Beispiel BOE7:1, erforderlich. Nach der HF-Reinigung muss das Substrat möglichst schnell in die Bedampfungsanlage transferiert werden, um eine Oxidation der reinen Si-Oberfläche zu vermeiden. Zudem ist ein niedriger Kammerdruck während der Oberflächenrekonstruktion nötig, um eine Oxidation durch die Restgasatmosphäre zu verhindern. Durch zusätzliche Prozessschritte, wie mehrfaches Spülen der Probenkammer mit N_2 oder Ti-Getterprozessen, kann der Sauerstoffgehalt der Restgasatmosphäre verringert und die Wahrscheinlichkeit für eine erfolgreiche Oberflächenrekonstruktion ohne Neubildung einer SiO_x -Schicht erhöht werden.

Ohne eine Oberflächenrekonstruktion wäre das Zeitintervall zwischen Einbau des Substrats in der Plassys und dem Aufdampfen der unteren Al-Schicht deutlich reduziert, was zu einer höheren Wahrscheinlichkeit für eine atomar glatte und saubere Si-Oberfläche führen würde. Allerdings sollte auf eine Oberflächenrekonstruktion nicht verzichtet werden, da sich bei einer Si(111) 7x7-Oberfläche eine Verbesserung des Al-Wachstums zeigt. Alle Al-Körner sind dann ausschließlich in [111]-Richtung orientiert und teilweise lediglich um 180° um die [111]-Achse rotiert, wodurch sich symmetrische Korngrenzen und schlussendlich Al-Schichten mit sehr homogener Schichtdicke bilden. Kapitel 5.2 und 5.3 werden zeigen, dass dadurch die strukturellen Eigenschaften des kompletten Al/AlO_x/Al-Schichtsystems signifikant verbessert werden.

Da mit der aktuellen Ausstattung der Plassys nicht bei jedem Wachstumsexperiment ein ausreichend geringer Sauerstoffpartialdruck erreicht werden kann, sind etwa nur 50 – 75 % der Versuche zur Erzeugung einer sauberen Si(111) 7x7-Oberfläche erfolgreich. Um zuverlässig und reproduzierbar saubere Si(111) 7x7-Oberflächen herstellen zu können, wäre eine Verbesserung der Herstellungsanlage, speziell durch den Einbau eines UHV-Vakuumsystems und einer aktiven Substratkühlung, notwendig.

5.2 Untere Al-Schicht

Nach der Reinigung und Vorbehandlung des Substrats wird die untere Al-Schicht aufgedampft. Die Struktur und Morphologie dieser Al-Schicht hat einen großen Einfluss auf das gesamte Schichtsystem, da sie die Grundlage für die AlO_x -Schicht bildet. Bisherige Studien haben gezeigt, dass unerwünschte Dickenvariationen der AlO_x -Schicht auf die Beschaffenheit der unteren Al-Schicht zurückzuführen sind [27, 28]. Insbesondere an Korngrenzen zwischen zwei verschieden orientierten Al-Körnern, bei denen es durch die unterschiedlichen Grenzflächenenergien zu einer Korngrenzengrabenbildung kommt, dem sogenannten „grain boundary grooving“. Eine Minimierung dieses Effekts würde sich zum Beispiel durch die Reduzierung der Anzahl der Korngrenzen durch größere laterale Dimensionen der Al-Körner erreichen lassen. Eine höhere Symmetrie der aneinandergrenzenden Körner würde die Grabenbildung an der entsprechenden Korngrenze ebenfalls minimieren.

Folglich muss das Wachstum der unteren Al-Schicht dahingehend optimiert werden, dass Al-Körner mit möglichst großer lateraler Ausdehnung hergestellt werden können. Zudem sollen bei allen Körnern die (111)-Gitterebenen parallel zur Si-Oberfläche orientiert sein und die Al-Schicht eine homogene Dicke aufweisen. Im Idealfall wäre das eine einkristalline, epitaktisch gewachsene Al-Schicht mit atomar glatter Oberfläche.

In diesem Unterkapitel wird dargestellt, wie sich Substratvorbehandlungen und Herstellungsparameter, insbesondere Substrattemperatur und Al-Depositionsrate, während des Al-Wachstums auf Korngröße, Kornorientierung, Korngrenzen und Schichtdicke auswirken und ob ein epitaktisches Al-Wachstum in der *Plassys* realisiert werden kann.

Tabelle 5.2 zeigt eine Übersicht der analysierten Proben, die mit verschiedenen Al-Wachstumsparametern hergestellt wurden. Die Probenbezeichnung der *Plassys*-Proben beinhaltet die wichtigsten Depositionsparameter wie Substrattemperatur und Al-Aufdampfrate. Die Vorbehandlung „Plasma“ bedeutet eine Plasmareinigung mit einem Ar/O-Plasma. „HF“ bedeutet die Entfernung der nativen SiO_x -Schicht mit gepufferter Flusssäure mit anschließender 7×7 -Oberflächenrekonstruktion (siehe Kapitel 3.2).

Für die Herstellung der einzelnen Proben wurde die Al-Depositionsrate zwischen 0,1 nm/s und 1,0 nm/s variiert. Diese Werte stellen gleichzeitig auch den unteren und oberen Grenzwert der Depositionsrate dar, die in der *Plassys* realisiert werden können. Die Substrattemperatur wurde zwischen 300 °C und 100 °C variiert. Experimente zu epitaktischem Wachstum in MBE-Anlagen

Tabelle 5.2 Herstellungsparameter während des Wachstums der unteren Al-Schicht

Probe	Substrat	Vorbehandlung	Substrat-temperatur (°C)	Depositionsrate (nm/s)	Druck (mbar)
Al _{Si(001)}	Si(001)	Plasma	50	0,2	1,0·10 ⁻⁷
Al _{Si(111)}	Si(111)	Plasma	50	0,2	1,2·10 ⁻⁷
Al _{300_0,1}	Si(111)	HF	300	0,1	1,7·10 ⁻⁷
Al _{200_0,1}	Si(111)	HF	205	0,1	1,2·10 ⁻⁷
Al _{100_0,1}	Si(111)	HF	95	0,1	7,7·10 ⁻⁸
Al _{100_0,5}	Si(111)	HF	97	0,5	8,8·10 ⁻⁸
Al _{100_1,0}	Si(111)	HF	95	1,0	1,6·10 ⁻⁷
EBLes	Si(001)	-	30	0,13	1,5·10 ⁻⁶
ReSput	Si(001)	Plasma	30	0,39	1,2·10 ⁻³

zeigen, dass in diesem Temperaturbereich Al-Schichten mit sehr geringer Oberflächenrauigkeit hergestellt werden können [36]. Tiefere Temperaturen sind in der *Plassys* ohne eine aktive Substratkühlung nicht realisierbar, da das Substrat bei der Oberflächenrekonstruktion auf über 700 °C aufgeheizt wird und eine zu lange Abkühlzeit zu einer Oxidation der sauberen Si(111) 7x7-Oberfläche führt und damit ein epitaktisches Al-Wachstum verhindert.

Die Oxidationsbedingungen der einzelnen Proben, unabhängig ob es sich dabei um dünne Oxidschichten, oder mehrfach oxidierte, dicke Schichten handelt, spielen für die Analyse der unteren Al-Schicht keine Rolle und werden deshalb in diesem Unterkapitel nicht berücksichtigt. In diesem Kapitel wird ausschließlich die untere Al-Schicht behandelt, auch wenn die Übersichtsbilder teilweise einen größeren Probenbereich mit Oxidschicht oder dem gesamten Schichtsystem zeigen.

5.2.1 Korngröße und Schichtdicke

Die Homogenität der unteren Al-Schicht, die unter anderem durch laterale Korngröße und Schichtdicke bestimmt wird, spielt eine wichtige Rolle für das ganze Al/AIO_x/Al-Schichtsystem, da unerwünschte Dickenvariationen der AIO_x-Schichten zu einem Großteil durch Inhomogenitäten der darunterliegenden Al-Schicht verursacht werden [27, 28].

Zur Analyse der unteren Al-Schicht hinsichtlich lateraler Korngröße und Schichtdicke werden STEM-Hellfeldabbildungen verwendet. Übersichtsbilder, die bei mittleren Vergrößerungen

(40.000 – 80.000-fache Vergrößerung) aufgenommenen werden, zeigen das komplette Schichtsystem mit Si-Substrat, unterer Al-Schicht, AlO_x -Schicht und oberer Al-Schicht über eine laterale Ausdehnung von etwa 1 – 2 μm . Durch die unterschiedlichen Beugungskontraste unterscheiden sich unterschiedlich orientierte Körner voneinander und ermöglichen eine Bestimmung der lateralen Korngrößen. Bilder mit höheren Vergrößerungen eignen sich zur Bestimmung der Schichtdicke, die nominell bei 100 nm liegt.

Experimentelle Ergebnisse

In der ersten Messreihe wurde anhand zweier Proben ($\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ und $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$) der Einfluss der Orientierung des Si-Substrats untersucht. Bei diesen Proben wurden identische Herstellungsparameter verwendet, sowohl was die Substratvorbehandlung mit einer Plasmareinigung in der *Plasys* als auch das Al-Wachstum mit einer Aufdampfrate von 0,2 nm/s bei einer Substrattemperatur von 50 °C betrifft. Damit können Unterschiede des Al-Wachstums direkt auf die Orientierung der Si-Substrate zurückgeführt werden.

Abbildung 5.6 zeigt eine STEM-Hellfeldabbildung von $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$, bei der die untere Al-Schicht bei einer Substrattemperatur von 50 °C und einer Al-Aufdampfrate von 0,2 nm/s hergestellt wurde. Die Abbildung zeigt das komplette Schichtsystem aus Si(001)-Substrat (untere dunkelgrau/schwarze Schicht) mit darüber liegender unterer Al-Schicht, AlO_x -Schicht und oberer Al-Schicht. Die einzelnen Al-Körner in den Schichten sind durch deren unterschiedliche Orientierung und den damit verbundenen variierenden Beugungskontrasten deutlich zu

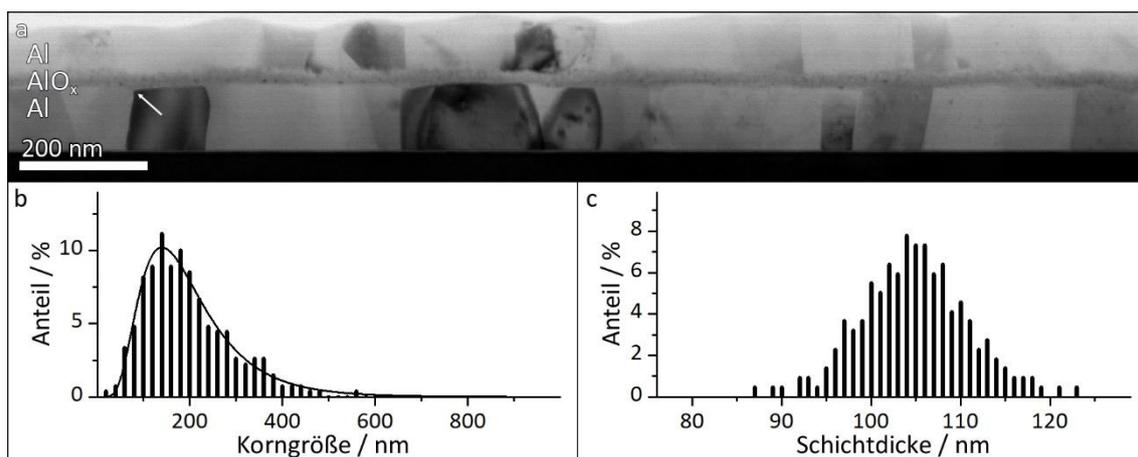


Abbildung 5.6

a) STEM-Hellfeldabbildung des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ sowie der statistischen Verteilung b) der lateralen Korngrößen und c) der Schichtdicke der unteren Al-Schicht. Die untere Al-Schicht wurde bei 50 °C und einer Aufdampfrate von 0,2 nm/s auf einem Si(001)-Substrat hergestellt. In a) ist exemplarisch eine, durch Korngrenzengrabenbildung verursachte, Dickenvariation der unteren Al-Schicht markiert.

erkennen. Dabei fällt auf, dass die Körner immer durch die ganze Schicht reichen und es keine horizontalen Korngrenzen gibt. Die Hellfeldabbildung zeigt ebenfalls Variationen der Schichtdicke (sowohl der Al- also auch der AlO_x-Schicht), die vor allem in Bereichen von Korngrenzen auftreten. Insbesondere an Korngrenzen, bei denen sich der Kontrast der benachbarten Körner deutlich unterscheidet, was meistens auf eine stark unterschiedliche Orientierung der Körner zurückzuführen ist. Diese Korngrenzen weisen oft eine geringe Symmetrie auf und sind oft mit verstärkter Grabenbildung an den Korngrenzen verbunden (siehe Kapitel 5.2.2). Die durchschnittliche laterale Korngröße beträgt 194 ± 92 nm und die Verteilung der lateralen Korngrößen (Abbildung 5.6b) lässt sich gut durch eine Lognormalverteilung nähern, was für ein natürliches, durch die Schichtdicke limitiertes Kornwachstum spricht. Die untere Al-Schicht ist $104,8 \pm 6,0$ nm dick und weist damit eine durchschnittliche Dickenvariation von 5,7 % auf.

Abbildung 5.7 zeigt eine STEM-Hellfeldabbildung von Al_{Si(111)} sowie die dazugehörige Verteilung der lateralen Korngrößen und Schichtdickenvariation. Die Herstellungsparameter der unteren Al-Schicht sind identisch zu Al_{Si(001)}. Lediglich der Kammerdruck war während des Aufdampfprozesses mit $1,2 \cdot 10^{-7}$ mbar minimal höher ($1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar bei Al_{Si(001)}). Auch die Eigenschaften der unteren Al-Schicht ähneln sich stark. Die lognormalverteilten Körner mit einer durchschnittlichen lateralen Korngröße von 177 ± 89 nm weisen ebenfalls viele unterschiedliche Orientierungen auf und es kommt zu Grabenbildung an den Korngrenzen. Die Dicke der Al-

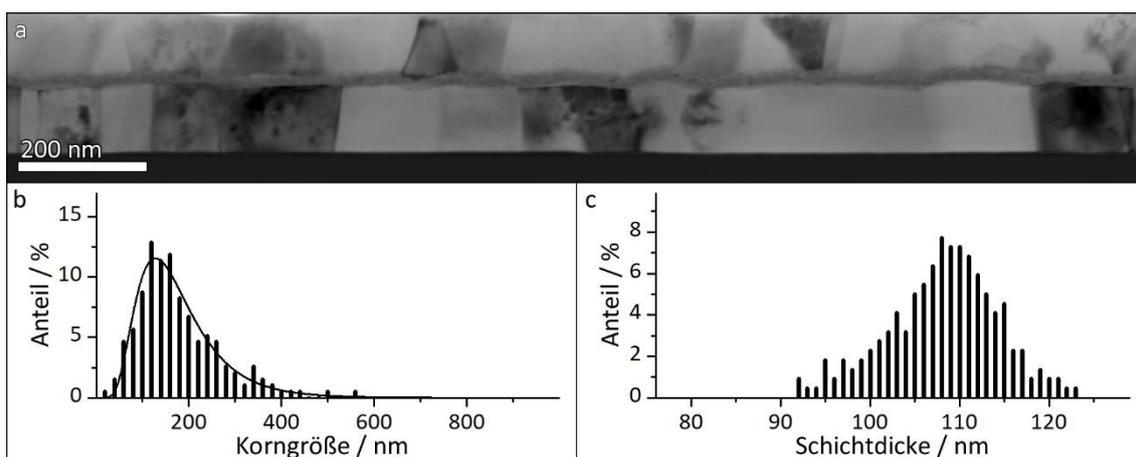


Abbildung 5.7

a) STEM-Hellfeldabbildung des Al/AIO_x/Al-Schichtsystems in Al_{Si(111)} sowie der statistischen Verteilung b) der lateralen Korngrößen und c) der Schichtdicke der unteren Al-Schicht. Die untere Al-Schicht wurde bei 50 °C und einer Aufdampfrate von 0,2 nm/s auf einem Si(111)-Substrat hergestellt.

Schicht beträgt $108,1 \pm 6,1$ nm. Dabei treten auch bei dieser Probe die größten Dickenvariationen in der Nähe von Korngrenzen auf.

Die zweite Messreihe beinhaltet fünf Proben, bei denen Si(111)-Substrate verwendet wurden. Im Gegensatz zur ersten Messreihe wurde bei diesen Substraten ein HF-Reinigungsschritt mit gepufferter Flusssäure und anschließender Oberflächenrekonstruktion durchgeführt (siehe Kapitel 3.2). Dieser Prozessschritt entfernt die native SiO_x -Schicht auf dem Si-Substrat und erzeugt eine Si(111) 7×7 -Oberfläche, die ein homogenes Al-Wachstum begünstigt. Außerdem wurde in dieser Messreihe der Einfluss von Substrattemperatur und Al-Aufdampfrate auf das Al-Wachstum untersucht. Bei den ersten drei Proben wurde bei einer konstanten Aufdampfrate von 0,1 nm/s die Substrattemperatur in 100 °C Schritten von 300 °C auf 100 °C reduziert. Bei den letzten beiden Proben wurde bei konstanter Substrattemperatur von 100 °C die Aufdampfrate auf 0,5 nm/s und 1,0 nm/s erhöht (siehe Tabelle 5.2).

Abbildung 5.8 zeigt eine STEM-Hellfeldabbildung von $\text{Al}_{300,0,1}$ mit der dazugehörigen Verteilung der lateralen Korngrößen und Schichtdicke. Bei diesen Depositionsparametern wächst die untere Al-Schicht nicht als eine durchgängige Schicht, sondern es bilden sich vielmehr einzelne Inseln mit unterschiedlicher Höhe von bis zu 200 nm. Die Inseln bestehen überwiegend aus einem einzelnen großen Korn, können aber auch aus mehreren Körnern bestehen, wobei diese Körner meist einen ähnlichen Kontrast aufweisen. Die Verteilung der durchschnittlich 375 ± 116 nm großen Al-Körner lässt sich nicht durch eine Lognormalverteilung beschreiben und deutet auf einen, im Vergleich zu den vorherigen Proben, anderen Wachstumsmechanismus hin.

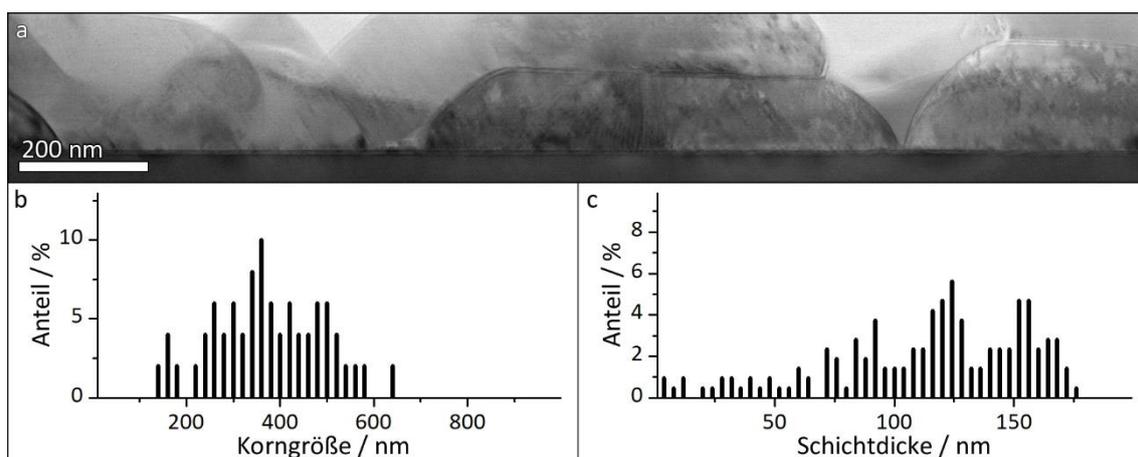


Abbildung 5.8

a) STEM-Hellfeldabbildung des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in $\text{Al}_{300,0,1}$ sowie der statistischen Verteilung b) der lateralen Korngrößen und c) der Schichtdicke der unteren Al-Schicht. Die untere Al-Schicht wurde bei 300 °C mit einer Aufdampfrate von 0,1 nm/s auf ein HF-gereinigtes Si(111)-Substrat aufgedampft.

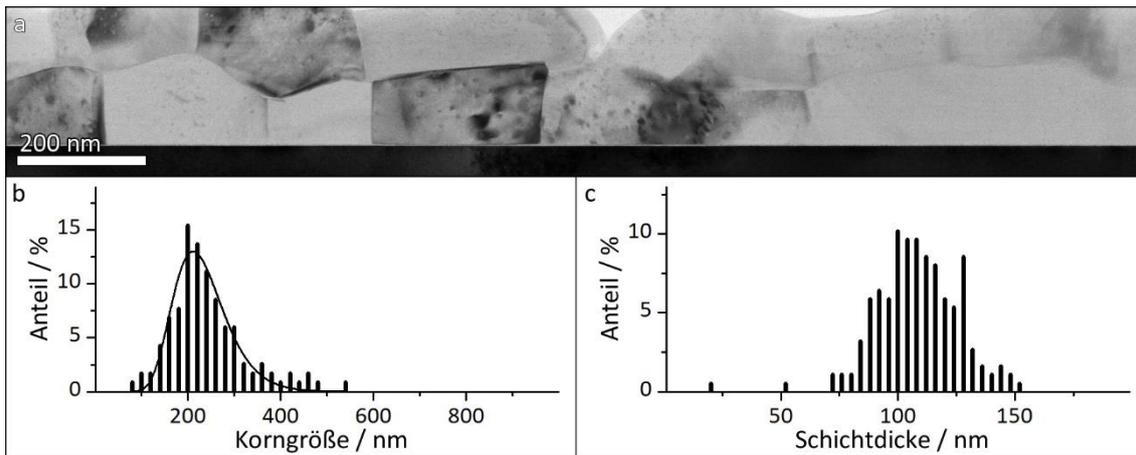


Abbildung 5.9

a) STEM-Hellfeldabbildung des Al/AIO_x/Al-Schichtsystems in Al_{200_0,1} sowie der statistischen Verteilung b) der lateralen Korngrößen und c) der Schichtdicke der unteren Al-Schicht. Die untere Al-Schicht wurde bei 200 °C mit einer Aufdampftrate von 0,1 nm/s auf ein HF-gereinigtes Si(111)-Substrat aufgedampft.

Die Inselbildung führt zu starken Schwankungen der Schichtdicke ($114,1 \pm 41,9$ nm) und es gibt infolge dessen auch keine durchgängige AIO_x-Schicht. Durch ein Absenken der Substrattemperatur auf 200 °C bei gleichbleibender Aufdampftrate (Al_{200_0,1}, Abbildung 5.9) reduziert sich die Dickenvariation auf $\pm 17,8$ nm und es bildet sich wieder eine durchgängige AIO_x-Schicht. Allerdings deuten die lognormalverteilten Körner mit einer durchschnittlichen lateralen Korngröße von 244 ± 87 nm immer noch eine abgeschwächte Form von Inselwachstum an, bei dem die Inseln schon fast vollständig zusammengewachsen sind. Eine weitere Reduzierung der Temperatur auf 100 °C (Al_{100_0,1}, Abbildung 5.10) setzt diesen Trend fort. Die

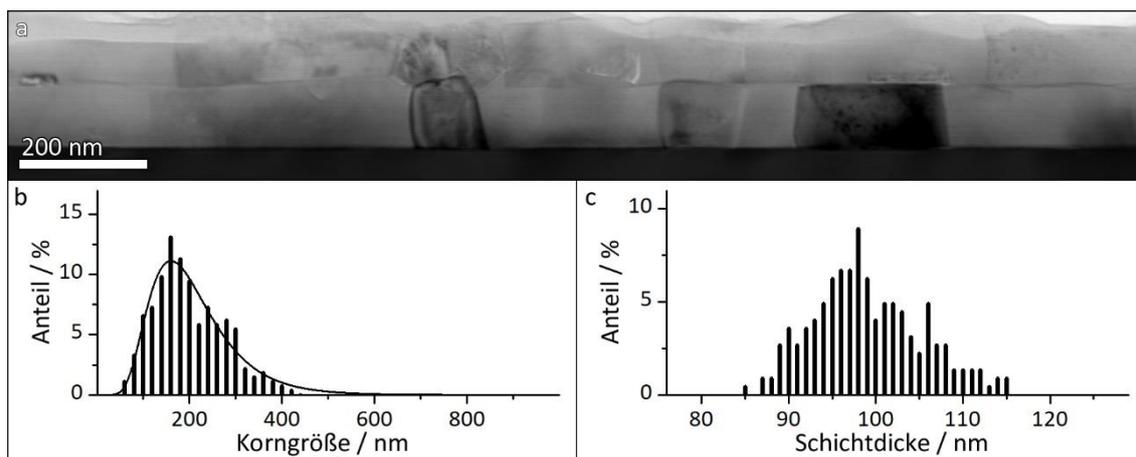


Abbildung 5.10

a) STEM-Hellfeldabbildung des Al/AIO_x/Al-Schichtsystems in Al_{100_0,1} sowie der statistischen Verteilung b) der lateralen Korngrößen und c) der Schichtdicke der unteren Al-Schicht. Die untere Al-Schicht wurde bei 100 °C mit einer Aufdampftrate von 0,1 nm/s auf ein HF-gereinigtes Si(111)-Substrat aufgedampft.

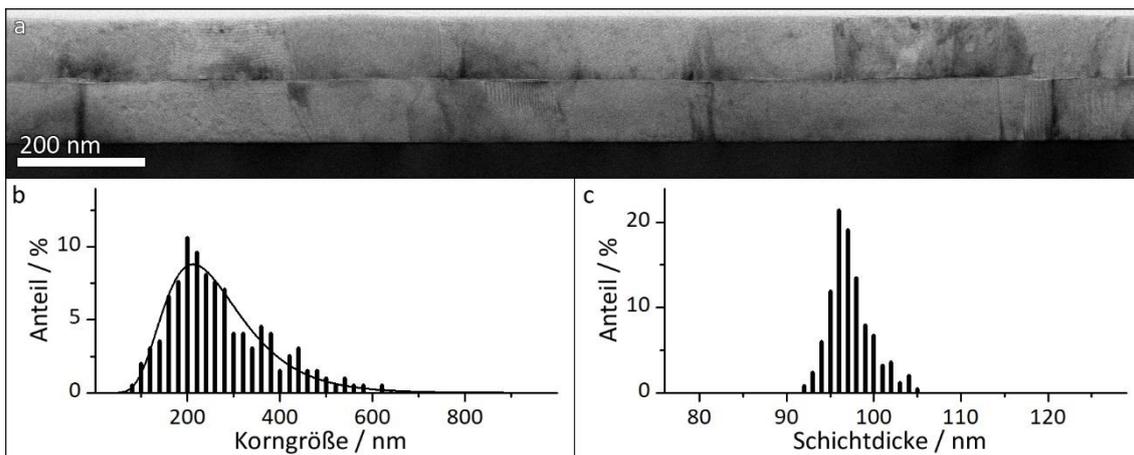


Abbildung 5.11

a) STEM-Hellfeldabbildung des Al/AIO_x/Al-Schichtsystems in Al_{100_0,5} sowie der statistischen Verteilung b) der lateralen Korngrößen und c) der Schichtdicke der unteren Al-Schicht. Die untere Al-Schicht wurde bei 100 °C mit einer Aufdampftrate von 0,5 nm/s auf ein HF-gereinigtes Si(111)-Substrat aufgedampft.

Al-Körner folgen einer Lognormalverteilung und sind mit durchschnittlich 200 ± 71 nm kleiner als bei höheren Temperaturen. Die Schichtdicke ist mit $99,0 \pm 6,2$ nm homogener und die einzelnen Körner weisen für sich betrachtet nur geringfügige Dickenvariationen auf.

Bei Al_{100_0,5} (Abbildung 5.11), bei der eine erhöhte Al-Aufdampftrate von 0,5 nm/s verwendet wurde, steigt die durchschnittliche laterale Korngröße auf 269 ± 71 nm an. Gleichzeitig nehmen die Schichtdickenvariation auf $\pm 2,4$ nm deutlich ab. Im Gegensatz zu den vorherigen Proben unterscheidet sich der Kontrast der einzelnen Körner deutlich weniger, was auf eine einheitlichere Orientierung der lognormalverteilten Körner hindeutet. Auch die Grabenbildung

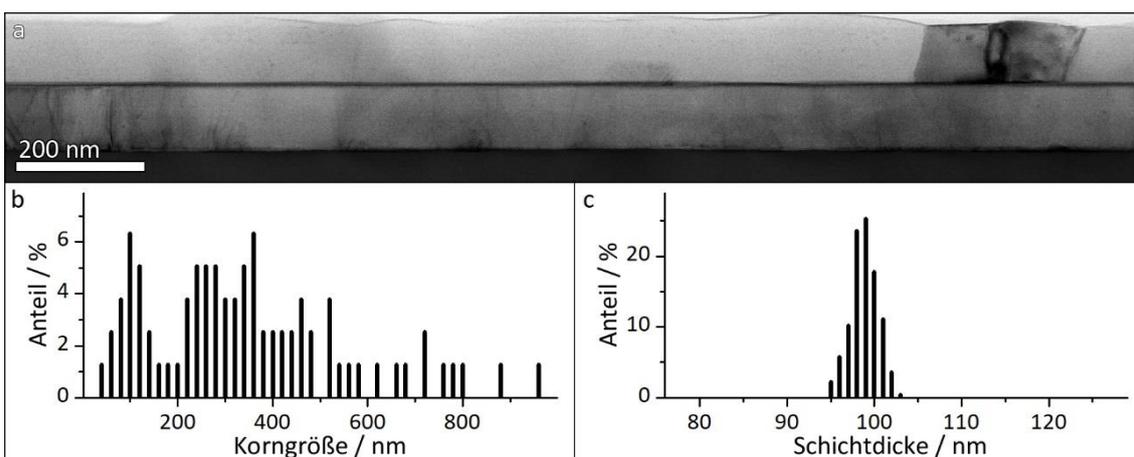


Abbildung 5.12

a) STEM-Hellfeldabbildung des Al/AIO_x/Al-Schichtsystems in Al_{100_1,0} sowie der statistischen Verteilung b) der lateralen Korngrößen und c) der Schichtdicke der unteren Al-Schicht. Die untere Al-Schicht wurde bei 100 °C mit einer Aufdampftrate von 1,0 nm/s auf ein HF-gereinigtes Si(111)-Substrat aufgedampft.

an Korngrenzen ist deutlich reduziert. Bei einer weiteren Steigerung der Aufdampfrate auf 1,0 nm/s (Al_{100_1,0}, Abbildung 5.12) ändert sich die Größenverteilung der Körner deutlich und kann nicht länger durch eine Lognormalverteilung beschrieben werden. Es gibt eine Häufung bei kleinen lateralen Korngrößen und eine breite Verteilung über einen weiten Bereich mit vielen außergewöhnlich großen Körnern, die lateral eine Ausdehnung von bis zu 1 µm erreichen. Die Körner weisen alle eine sehr ähnliche Orientierung auf. Es findet keine Grabenbildung an Korngrenzen statt und die Schichtdicke ($98,8 \pm 1,6$ nm) weist nur minimale Dickenvariationen auf. Dadurch ergibt sich eine sehr glatte Oberfläche der unteren Al-Schicht, die eine ideale Grundlage für die AlO_x-Schicht darstellt und eine homogene Oxidation ermöglicht.

In der dritten und letzten Messreihe wurden zwei Referenzproben aus den anderen beiden Herstellungsanlagen untersucht, um eine größere Bandbreite an verschiedenen Al-Schichten zu erhalten. Die STEM-Hellfeldabbildung von EBLes (Abbildung 5.13) zeigt deutliche Unterschiede zu den vorherigen Proben, obwohl diese Probe auch in einem Elektronenstrahlverdampfer hergestellt wurde. Im Gegensatz zur *Plassys*, kann in dieser Anlage keine Plasmareinigung durchgeführt werden. Zwischen dem Si(001)-Substrat und der Al-Schicht befindet sich über der SiO_x-Schicht eine zusätzliche, etwa 8 – 15 nm dicke, kohlenstoffhaltige Kontaminationsschicht. Die einzelnen Al-Körner folgen zwar einer Lognormalverteilung, jedoch ist die durchschnittliche laterale Korngröße mit 54 ± 23 nm deutlich kleiner. Das hat zur Folge, dass sich die Körner in vertikaler Richtung nicht durch die komplette Al-Schicht hindurchziehen, sondern sich auch

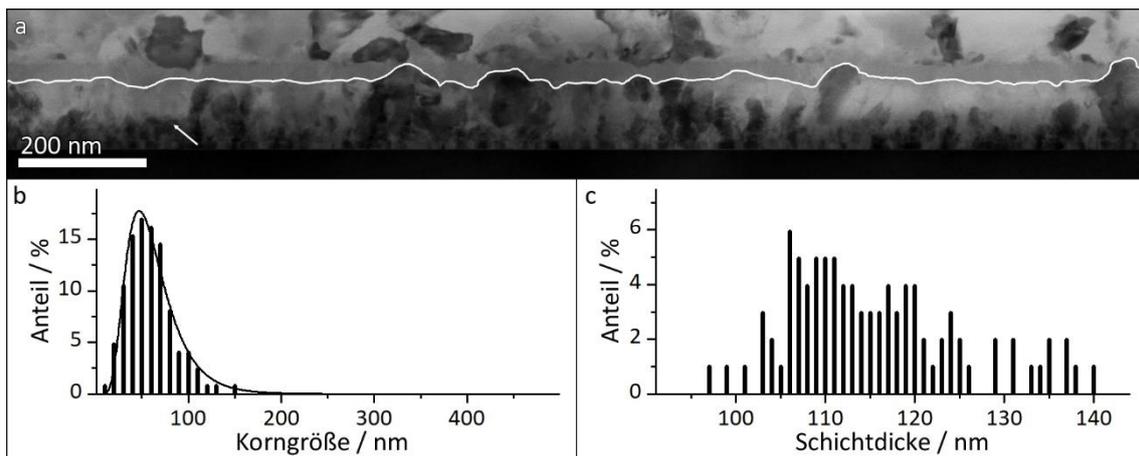


Abbildung 5.13

a) STEM-Hellfeldabbildung des Al/AlO_x/Al-Schichtsystems in EBLes sowie der statistischen Verteilung b) der lateralen Korngrößen und c) der Schichtdicke der unteren Al-Schicht. Die untere Al-Schicht wurde bei 30 °C mit einer Aufdampfrate von 0,13 nm/s auf ein Si(001)-Substrat aufgedampft. Zur besseren Sichtbarkeit ist in a) die Al/AlO_x-Grenzfläche mit einer weißen Linie markiert. Eine horizontale Korngrenze ist ebenfalls markiert.

horizontale Korngrenzen bilden (Markierung in Abbildung 5.13) und das Kornwachstum nicht durch die Schichtdicke limitiert ist. Durch die hohe Anzahl an Körnern und deren unterschiedlichen Orientierungen an der Grenzfläche zur Oxidschicht, kommt es zu starker Korngrenzengrabenbildung und vielen abrupten Änderungen der Al-Schichtdicke. Daraus resultiert auch die breite Verteilung der Al-Schichtdicke (Abbildung 5.13c).

Die zweite Referenzprobe, ReSput (Abbildung 5.14), wurde in einer Sputteranlage auf einem Si(001)-Substrat hergestellt. Die untere Al-Schicht ist mit $58,3 \pm 4,3$ nm dünner als in den anderen Proben. Die durchschnittliche laterale Korngröße beträgt 117 ± 62 nm und die lognormalverteilten Körner ziehen sich in vertikaler Richtung wieder durch die komplette Al-Schicht.

Diskussion

Im Vergleich der beiden Proben $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ und $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$, die beide mit identischen Al-Depositionsparametern aber auf unterschiedlich orientierten Si-Substraten hergestellt wurden, zeigen sich keine signifikanten Unterschiede im Al-Wachstum bezüglich Schichtdicke und Dickenvariationen. $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$ besitzt durchschnittlich eine minimal kleinere laterale Korngröße. Beide Proben zeigen ein normales Kornwachstum, bei dem die einzelnen Körner in vertikaler Richtung die gleiche Ausdehnung haben wie die Al-Schicht. Es gibt also keine horizontalen Korngrenzen, die parallel zur Si/Al-Grenzfläche verlaufen. Die Korngrößen sind lognormalverteilt mit einer durchschnittlichen lateralen Größe im Bereich des 1,5 bis 2-fachen der Schichtdicke.

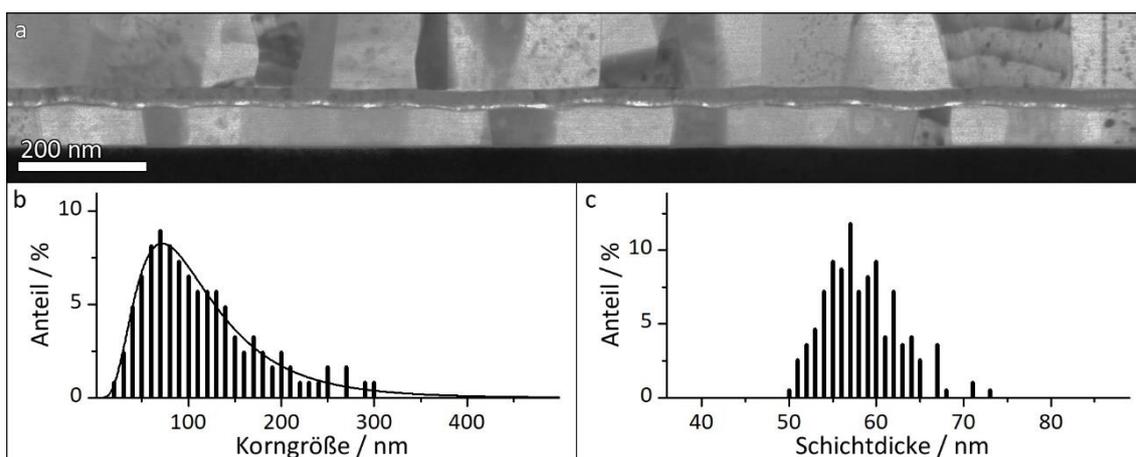


Abbildung 5.14

a) STEM-Hellfeldabbildung des Al/AIO_x/Al-Schichtsystems in ReSput sowie der statistischen Verteilung b) der lateralen Korngrößen und c) der Schichtdicke der unteren Al-Schicht. Die untere Al-Schicht wurde bei 30 °C mit einer effektiven Aufdampftrate von 0,39 nm/s auf Si(001)-Substrat aufgesputtert.

Üblicherweise ist bei normalem Kornwachstum die laterale Korngröße auf das Zwei- bis Dreifache der Schichtdicke limitiert [145 – 147]. Die kleineren Körner werden durch die amorphe SiO_x-Schicht verursacht, da eine glatte amorphe Schicht keine Anisotropie der Grenzflächenenergie aufweist und es damit keine Vorzugsrichtung für die Kornorientierung gibt [147]. Dadurch besteht eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit, dass zwei benachbarte Körner durch eine Rotation um die z-Achse (senkrecht zur Si/Al-Grenzfläche) gegeneinander verdreht sind. Die unterschiedlichen Orientierungen können sich negativ auf die Beweglichkeit der Korngrenzen auswirken und das Kornwachstum stagniert schon bei einer durchschnittlich kleineren lateralen Korngröße. Eine höhere Oberflächenrauigkeit der amorphen SiO_x-Schicht kann die Beweglichkeit der Korngrenzen ebenfalls einschränken, wodurch die geringfügig kleinere laterale Korngröße bei Al_{Si(111)} verursacht werden kann.

Bei der Variation der Al-Schichtdicke gibt es keine Unterschiede zwischen den beiden Proben, die mit Variationen von ± 6,0 nm und ± 6,1 nm identische Oberflächenrauigkeiten der Al-Schicht aufweisen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass unterschiedliche Substratorientierungen keinen nennenswerten Einfluss auf das Al-Wachstum haben. Durch die amorphe SiO_x-Schicht haben die Al-Körner keinen direkten Kontakt mit dem kristallinen Bereich des Substrats und können sich nicht an dessen Orientierung ausrichten, weshalb die Körner beim Wachstum keine substratinduzierte Vorzugsrichtung haben. Bei der Analyse der Kornorientierung dieser beiden Proben (siehe Kapitel 5.2.2) wird dieser Effekt bestätigt. Um epitaktisches Al-Wachstum zu ermöglichen, ist es daher erforderlich, dass die amorphe SiO_x-Schichten entfernt werden und die Oberfläche eine geeignete Rekonstruktion aufweist [118], damit die Al-Körner im direktem Kontakt mit der sauberen Si-Oberfläche sind.

Abgesehen von der Orientierung der Substrate, die bei epitaktischem Wachstum eine große Rolle spielt [148], wird die Morphologie der Al-Schicht maßgeblich durch die Al-Depositionsrate und die Substrattemperatur bestimmt, wie anhand der Proben Al_{300_0,1} bis Al_{100_1,0} (Tabelle 5.3) gezeigt wird. Bei hohen Temperaturen von 300 °C bilden sich die durchschnittlich größten Körner, jedoch weist diese Probe durch das Inselwachstum auch die größten unerwünschten Dickenvariationen auf. Bei geringeren Temperaturen reduziert sich die durchschnittliche Korngröße, während gleichzeitig die Schichten glatter werden und sich die Dickenvariationen von ± 41,9 nm bei 300 °C auf ± 6,2 nm bei 100 °C reduzieren. Bei konstanter Temperatur und erhöhter Al-Aufdampftrate kehrt sich der Trend der Korngrößen wieder um und die

Tabelle 5.3 Durchschnittliche laterale Korngröße und Schichtdicke der unteren Al-Schicht

Probe	Korngröße (nm)	Schichtdicke (nm)
Al _{Si(001)}	194 ± 92	104,8 ± 6,0
Al _{Si(111)}	177 ± 89	108,1 ± 6,1
Al _{300_0,1}	375 ± 116	114,1 ± 41,9
Al _{200_0,1}	244 ± 87	109,8 ± 17,8
Al _{100_0,1}	200 ± 71	99,0 ± 6,2
Al _{100_0,5}	269 ± 107	98,3 ± 2,4
Al _{100_1,0}	347 ± 208	98,8 ± 1,6
EBLes	54 ± 23	118,2 ± 14,1
ReSput	117 ± 62	58,3 ± 4,3

durchschnittliche Korngröße nimmt mit zunehmender Aufdampfrate wieder zu. Die Dickenvariation reduziert sich jedoch weiter auf bis zu $\pm 1,6$ nm bei Al_{100_1,0}. Tiefe Substrattemperaturen bei gleichzeitig hohen Aufdampfraten liefern demzufolge die glattesten Al-Schichten. Diese Probenreihe zeigt ebenfalls, dass es keinen direkten Zusammenhang zwischen der durchschnittlichen Korngröße, also der Anzahl der Korngrenzen, und den Dickenvariationen der Al-Schicht gibt. Vielmehr gibt es durch die geänderten Depositionsparameter eine Änderung des Al-Wachstums, womit sich auch der Einfluss einzelner Korngrenzen ändert und die absolute Anzahl an Korngrenzen für die Homogenität der Schicht nicht entscheidend ist.

Ein weiteres wichtiges Indiz für eine Änderung des Al-Wachstums stellt die Verteilung der Korngrößen dar. Die Proben Al_{200_0,1}, Al_{100_0,1} und Al_{100_0,5} weisen eine Lognormalverteilung auf, während Al_{300_0,1} und Al_{100_1,0} von diesem Verhalten abweichen. Bei Al_{300_0,1} lässt sich dies durch das Inselwachstum erklären und bei Al_{100_1,0} sind es die abnormal großen Körner, die zu dieser Abweichung führen. Um dieses Verhalten zu erklären, müssen die verschiedenen Phasen des Al-Wachstums einzeln betrachtet werden: In der ersten Phase des Al-Wachstums treffen die ersten Al-Atome auf das Si-Substrat und bilden die ersten kleinen Al-Inseln, die den Ausgangszustand des Wachstums darstellen. Trifft ein weiteres Al-Atom auf das Substrat bildet sich entweder eine neue Insel, oder das Atom diffundiert auf dem Substrat, bis es auf eine bereits bestehende Insel trifft und diese vergrößert. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Al-Atome wird dabei stark von der Substrattemperatur beeinflusst. Zusätzlich wird die freie Weglänge auch durch die Aufdampfrate begrenzt, da die Bewegung der Atome durch die Kollision mit einem neu

auftreffenden Atom gestoppt werden kann. Bei hohen Temperaturen und geringen Aufdampfraten ist demnach die Beweglichkeit und freie Weglänge der Al-Atome am höchsten. Das Wachstum der Inseln setzt sich solange fort, bis sie auf eine benachbarte Insel treffen und sich entweder eine Korngrenze bildet, oder bei gleicher Orientierung zu einer Insel zusammenwachsen. Die Größe der Inseln wird dabei maßgeblich durch die Mobilität der Korngrenzen bestimmt, die stark von der Temperatur abhängig ist [149]. Zusätzlich weisen Korngrenzen zwischen verschieden orientierten Körnern oft eine hohe Korngrenzenenergie auf. Daraus resultiert eine thermodynamische Antriebskraft zur Grabenbildung an Korngrenzen, um die freie Energie der kompletten Schicht zu reduzieren. Tiefe und Winkel eines solchen Korngrenzengrabens wird durch das Verhältnis zwischen Korngrenzenenergie und Oberflächenenergie bestimmt [150 – 152]. Dieses Verhalten zeigt sich besonders bei Al_{300_0,1}. Durch die hohe Substrattemperatur und die damit verbundene hohe Beweglichkeit der Adatome und der Korngrenzen bilden sich sehr große Inseln, die mit zunehmender Depositionsdauer weiter wachsen. Eine durchgehende Al-Schicht würde sich bei diesen Depositionsparametern erst bei größerer Schichtdicke bilden [153]. Bei reduzierter Korngrenzenmobilität und Grabenbildung an Korngrenzen, das heißt bei geringeren Substrattemperaturen wie bei Al_{200_0,1} wachsen die Inseln zusammen und es bildet sich eine geschlossene, polykristalline Schicht. Solange die Körner im Durchmesser noch kleiner sind als die Schichtdicke, wachsen die Körner gleichförmig in alle Raumrichtungen bis sie an die Oberfläche der Schicht stoßen und sich das ursprünglich dreidimensionale Wachstum in laterales Wachstum ändert. Das Kornwachstum ist dann durch die Schichtdicke begrenzt [147]. Die laterale Korngröße wächst solange, bis sie typischerweise im Bereich des Zwei- bis Dreifachen der Probendicke liegt. Die Limitierung der Korngröße wird Probendickeneffekt genannt und resultiert aus dem thermodynamischen Bestreben zur Minimierung der Gesamtenergie, die sich durch die Korngrenzenenergie und Grenzflächenenergie an Ober- und Unterseite der Al-Schicht ergibt [145]. In dieser Phase des Wachstums entspricht die Verteilung der Korngrößen einer Lognormalverteilung. Al_{200_0,1} und Al_{100_0,1} zeigen dieses Verhalten, wobei die tiefere Substrattemperatur bei Al_{100_0,1} zu kleineren Körnern und schwächerer Grabenbildung an Korngrenzen führt, was schlussendlich zu einer glatteren Al-Oberfläche führt. Durch das Erhöhen der Al-Aufdampfrate bei Al_{100_0,5} ändert sich hauptsächlich die freie Weglänge der Al-Adatome bei der Diffusion auf der Oberfläche. Durch die höhere Rate steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Adatom bei der Diffusion auf der Oberfläche mit einem weiteren

Adatom kollidiert und gestoppt wird. Dadurch bilden sich in der ersten Wachstumsphase mehr kleinere Inseln, die dann im weiteren Verlauf zu einer Schicht mit einer hohen Korngrenzdicke zusammenwachsen. Durch die hohe Anzahl an Korngrenzen und die damit verbundene hohe Korngrenzenenergie des Gesamtsystems ergibt sich eine starke thermodynamische Triebkraft zur Kornvergrößerung [147]. Dabei wird das Wachstum derjenigen Körner bevorzugt, deren Grenzflächenenergie an Ober- und Unterseite der Schicht am geringsten ist. Für die Al-Körner bedeutet das, dass Körner, deren (111)-Gitterebenen parallel zum Si-Substrat ausgerichtet sind, stärker wachsen als andere Körner, da eine Al(111)-Oberfläche die geringste Oberflächenenergie besitzt [154]. Die Reduzierung der Oberflächenenergie durch die Anpassung der Kornorientierung wirkt als thermodynamische Triebkraft zur Bewegung von Korngrenzen innerhalb von Körnern mit hoher Oberflächenenergie [155]. Dadurch werden Körner mit Al(111)-Oberfläche größer, während anders orientierte Körner kleiner werden oder komplett verschwinden. Damit erklärt sich die im Vergleich zu $Al_{100,0,1}$ größere laterale Korngröße von $Al_{100,0,5}$.

Bei $Al_{100,1,0}$ ist die freie Weglänge der Adatome noch stärker reduziert, wodurch zu Beginn des Wachstums eine höhere Inseldichte erzeugt wird. Nach der Koaleszenz der Inseln enthält die Al-Schicht eine sehr hohe Dichte an Korngrenzen und damit besteht eine noch höhere thermodynamische Triebkraft zum Zusammenwachsen der Körner. Lokal kann diese Triebkraft so groß werden, dass manche Körner mit besonders geringer Grenzflächenenergie übermäßig stark wachsen und die Limitierung des Probendickeneffekts durchbrechen können. Um dieses sekundäre, abnormale Kornwachstum in Gang zu setzen, kann schon eine Abweichung der Oberflächenenergie der unterschiedlichen Körner um wenige Prozent ausreichen [156]. Auf einem atomar glatten Si(111)-Substrat besitzt ein epitaktisch gewachsenes Al(111)-Korn die geringste Grenzflächenenergie an der Si/Al-Grenzfläche und gleichzeitig die geringste Oberflächenenergie an der Oberseite der Al-Schicht. Ein so orientiertes Korn bietet die besten Voraussetzungen für abnormales Kornwachstum. Für das Wachstum dieser Körner gibt es kaum Limitierungen sofern es keine Störung an der Si/Al-Grenzfläche gibt wie zum Beispiel durch atomare Stufen im Si-Substrat, Kontamination, oder wenn das Korn auf ein anderes abnormal großes Korn trifft [147]. Gleichzeitig stagniert das Wachstum der Körner, die nicht abnormal groß werden, bei einer durchschnittlichen Größe im Bereich der Probendicke [147] und damit deutlich früher als in Schichten, in denen ausschließlich normales Kornwachstum auftritt und die laterale Korngröße das Zwei- bis Dreifache der Schichtdicke betragen kann. Genau dieses

Verhalten zeigt Al_{100_1,0} mit einer hohen Anzahl von Körnern im Bereich der Schichtdicke und gleichzeitig vielen abnormal großen Körnern. Gleichzeitig führt die hohe Anzahl an abnormal großen Körnern zu einer Minimierung der Dickenvariation der Al-Schicht. Nicht nur, weil die Anzahl der Korngrenzen geringer wird, sondern auch, weil jede einzelne Korngrenze eine deutlich verminderte Grabenbildung zeigt, da die abnormal großen Körner eine ähnliche Orientierung aufweisen und dadurch Korngrenzen mit einer hohen Symmetrie entstehen.

Zusammenfassend folgt aus dieser Messreihe, dass bei tiefen Substrattemperaturen und hohen Aufdampfraten die glattesten Al-Schichten entstehen und damit die beste Grundlage für die Erzeugung von AlO_x-Schichten mit homogener Dicke bilden.

Die beiden Referenzproben zeigen weitere Zusammenhänge zwischen Depositionsparametern und Al-Wachstum. Jedoch muss dabei berücksichtigt werden, dass eventuelle Einflüsse der unterschiedlichen Herstellungsanlagen nicht ausgeschlossen werden können und sich dadurch Abweichungen im Al-Wachstum ergeben können. Insbesondere gilt dies für die durch Sputterdeposition hergestellte Probe ReSput. Durch einen Vergleich mit geeigneten Proben aus den ersten beiden Messreihen, das heißt mit Proben mit möglichst gleichen Depositionsparametern, lassen sich die, durch die verschiedenen Herstellungsanlagen bedingten, Unterschiede untersuchen. Für einen direkten Vergleich mit ReSput eignet sich Al_{Si(001)} am besten, da diese beiden Proben jeweils auf einem Si(001)-Substrat hergestellt wurden und in beiden Proben eine amorphe, ca. 3 nm dicke SiO_x-Schicht vorhanden ist. Da die Al-Schicht bei ReSput nur etwa halb so dick ist, ist es sinnvoller bei der Dickenvariation die relativen Werte anstelle der absoluten Werte zu betrachten, die bei 7,4 % (ReSput) und bei 5,7 % (Al_{Si(001)}) der Schichtdicke liegen. Damit ist die gesputterte Al-Schicht weniger glatt als die durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellte Al-Schicht, obwohl die effektive Wachstumsrate beim Sputterprozess um Faktor 4 größer war und damit zu glatteren Schichten führen sollte, so wie es bei den Proben Al_{100_0,1} bis Al_{100_1,0} der Fall ist. Bei gleichen Depositionsparametern kann damit durch eine Elektronenstrahlverdampfung glattere Schichten hergestellt werden als durch Sputterdeposition.

Auch bei den lateralen Korngrößen sollten nicht die absoluten Werte verglichen werden, sondern jeweils das Verhältnis zwischen durchschnittlicher lateraler Korngröße und Schichtdicke, da dickere Schichten auch größere laterale Korngrößen aufweisen, jedoch mit einem nichtlinearen Zusammenhang [153]. Bei normalem, durch den Probendickeneffekt limitiertem Wachstum wird das Verhältnis zwischen durchschnittlicher lateraler Korngröße und

Schichtdicke größer, je dünner die Schicht ist. Gleichzeitig steigt mit dünner werdenden Schichten die Rate für orientierungsbedingtes, abnormal großes Kornwachstum, da der Einfluss der Grenzflächenenergie im Vergleich zur Korngrenzenenergie zunimmt und sich die Korngrenzen leichter bewegen können [156]. Das Verhältnis zwischen durchschnittlicher lateraler Korngröße und Schichtdicke beträgt bei ReSput 2,0 und bei $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ 1,9 und bestätigt damit das erwartete Verhalten für normales Wachstum. Wie aufgrund der amorphen SiO_x -Schicht zu erwarten ist, findet auch kein abnormales Kornwachstum statt.

Auch für EBLes ist $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ die am besten geeignete Vergleichsprobe. EBLes wurde zwar bei geringeren Temperaturen aufgedampft, dafür aber mit etwas geringerer Aufdampfrate als $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Depositionsparameter sollten sich in Bezug auf laterale Korngröße und Dickenvariation der Schichten, zumindest teilweise, ausgleichen. Die geringere Temperatur verringert die Beweglichkeit der Adatome, die geringere Rate erhöht jedoch die Zeit bis es zu einem Stoß mit einem anderen adsorbierten Adatom kommt. Entsprechend den vorherigen Ergebnissen sollte sich unter diesen Bedingungen die durchschnittliche laterale Korngröße verkleinern und die Korngrenzendichte erhöhen. Gleichzeitig sollte sich die Grabenbildung an den einzelnen Korngrenzen verringern, so dass sich diese Effekte in Bezug auf Schichtdickenvariationen gegenseitig weitestgehend neutralisieren sollten. Dennoch zeigen sich sehr deutliche Unterschiede zwischen EBLes und $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$. Bei EBLes ist das laterale Kornwachstum nicht durch die Schichtdicke limitiert. Die Körner sind im Mittel weniger als halb so groß wie die Schichtdicke, was ein klares Indiz für eine Abweichung vom Kornwachstum der anderen Proben darstellt. Die Lognormalverteilung der lateralen Korngrößen deutet auf ein dreidimensionales, normales Kornwachstum hin, bei dem jedoch das laterale Wachstum der Körner bis zur Limitierung durch die Schichtdicke verhindert wurde [145, 147]. Eine mögliche Erklärung dieses Effekts liefert der relativ hohen Kammerdruck von $1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar während des Aufdampfprozesses. Das Restgas, hauptsächlich Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe, kann das Kornwachstum negativ beeinflussen [153, 157]. Während des Aufdampfprozesses können diese Restgasatome auf den Al-Körnern adsorbieren und dadurch lokal die Oberflächenenergie verändern, wodurch das weitere Kornwachstum unterdrückt wird und sich stattdessen ein neues Korn bildet. Zusätzlich wird auch die Mobilität der Korngrenzen und damit das Zusammenwachsen der Körner eingeschränkt. Dadurch erklärt sich auch die ausgeprägten Dickenvariationen von EBLes, die mehr als doppelt so groß sind wie in der Vergleichsprobe $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$.

Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Das Al-Wachstum wird von vielen verschiedenen Parametern beeinflusst. Als erstes von der Oberfläche und der Orientierung des Si-Substrats. Durch die native SiO_x-Schicht auf dem Si-Wafer, die eine amorphe Struktur besitzt, geht die Information über die kristallographische Ausrichtung des Substrats verloren. Es gibt daher keine besonderen Unterschiede bezüglich Al-Schichtdicke und Korngröße zwischen der Verwendung von Si(001)- und Si(111)-Substraten. In beiden Fällen tritt normales, durch den Probedickeneffekt limitiertes Wachstum auf. Eine Entfernung der SiO_x-Schicht verbessert das Al-Wachstum und führt zu homogeneren Schichtdicken.

Ein weiterer wichtiger Depositionsparameter ist der Kammerdruck in der Herstellungsanlage während des Aufdampfprozesses. Ein hoher Kammerdruck, wie zum Beispiel bei EBLes, kann das Al-Wachstum behindern und zu rauen Al-Oberflächen mit vielen kleinen Körnern und damit zu ausgeprägten Dickenvariationen führen. Der Kammerdruck wird durch das Vakuumsystem der Anlage limitiert und lässt sich nur minimal beeinflussen, zum Beispiel durch einen Ti-Getterprozess.

Die am leichtesten und in einem großen Bereich beeinflussbaren Depositionsparameter sind Substrattemperatur und Al-Aufdampfrate. Diese beiden Parameter, die im Rahmen dieser Arbeit im Bereich von 100 °C bis 300 °C und von 0,1 nm/s bis 1,0 nm/s variiert wurden, haben einen sehr großen Einfluss auf das Al-Wachstum.

Bei hohen Substrattemperaturen von 300 °C bilden sich keine geschlossenen Al-Schichten, sondern einzelne Inseln, die teilweise keinen direkten Kontakt zur nächsten Nachbarinsel haben. Eine solche Insel besteht aus sehr wenigen Körnern, in vielen Fällen meist nur aus einem einzigen Korn. Durch das Absenken der Temperatur entsteht normales Kornwachstum, bei dem die Korngröße durch den Probedickeneffekt limitiert wird. Das bedeutet, dass die Körner säulenförmig durch die komplette Schicht reichen und in lateraler Richtung bis zum Zwei- bis Dreifachen der Probedicke wachsen. Je geringer die Temperatur, desto kleiner wird die durchschnittliche Korngröße und desto homogener die Al-Schichtdicke. Wird bei tiefer Temperatur die Aufdampfrate erhöht, wird sekundäres Kornwachstum ausgelöst, bei dem abnormal große Körner entstehen. Dadurch erhöht sich gleichzeitig die durchschnittliche laterale Korngröße und die Dickenvariationen der Al-Schicht nehmen ab. Je größer die Aufdampfrate, desto stärker wirkt sich dieser Effekt aus. Bei der tiefsten Substrattemperatur (100 °C) und der höchsten Aufdampfrate (1,0 nm/s) wurde die Al-Schicht mit der geringsten

Dickenvariation ($\pm 1,6$ nm) hergestellt. Solch eine homogene Al-Schicht stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber einer Al-Schicht dar, die mit dem „Standardverfahren“ von $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ hergestellt wurde, und eignet sich ideal für die im nächsten Prozessschritt folgende Oxidation der AlO_x -Schicht.

Weitere Verbesserungen bezüglich der Dickenvariation würden sich vermutlich nur durch eine monokristalline Al-Schicht erzielen lassen. Dazu wären vermutlich eine aktive Substratkühlung und ein UHV-Vakuumsystem nötig, um das Substrat nach der Oberflächenrekonstruktion schnell auf Raumtemperatur abzukühlen und um mögliche Kontamination durch die Restgasatmosphäre zu vermeiden.

5.2.2 Kornorientierung und Korngrenzen

Die Analyse der Korngrößen und Schichtdicke von verschiedenen Al-Schichten (Kapitel 5.2.1) hat gezeigt, dass sich der Wachstumsmodus durch eine Veränderung der Depositionsparameter beeinflussen lässt. Dies wirkt sich insbesondere auf die Orientierung der einzelnen Körner und die Symmetrie der damit verbundenen Korngrenzen aus. Je nach Wachstumsmodus bilden sich verschiedene Korngrenztypen, die einen unterschiedlich starken negativen Einfluss auf die Homogenität der Al-Schicht haben. So ist zum Beispiel die durchschnittliche laterale Korngröße in $\text{Al}_{200,0,1}$ etwas größer als in $\text{Al}_{100,0,1}$, aber dennoch ist die Al-Schicht in $\text{Al}_{100,0,1}$ homogener. Daraus lässt sich schließen, dass, neben der lateralen Korngröße, die Orientierung der einzelnen Körner und die Eigenschaften der Korngrenzen, die sich zwischen zwei Körnern bilden, einen großen Einfluss auf die Morphologie der Al-Schicht haben.

Daher wird in diesem Unterkapitel genauer auf die Orientierung der Al-Körner und Korngrenzen eingegangen und mit den Depositionsparametern und den strukturellen Eigenschaften aus Kapitel 5.2.1 korreliert. Die unterschiedlichen Orientierungen der einzelnen Al-Körner lassen sich bereits anhand der STEM-Hellfeldabbildungen aus Kapitel 5.2.1 erkennen. Die Kontrastunterschiede zweier Körner entstehen durch deren unterschiedliche Orientierung. Wie stark sich die Orientierung der Körner unterscheidet, kann aus den Kontrastunterschieden allerdings nicht ermittelt werden, da verschiedene Effekte zur Kontrastentstehung beitragen (siehe Kapitel 2.1.2).

Eine genaue Analyse der Orientierung erfolgt mit Hilfe von HRTEM-Abbildungen und den daraus berechneten Diffraktogrammen. Zur Beschreibung der Kornorientierung und Korngrenzen wird

die in Kapitel 4.3 eingeführte Notation verwendet. Dabei wird immer der Normalenvektor des Si-Substrates, das heißt bei einem Si(111)-Substrat die [111]-Richtung, als Referenzrichtung verwendet. Ein Al-Korn wird als epitaktisch gewachsen bezeichnet, wenn die Orientierung des Kornes identisch zu der Orientierung des Si-Substrats ist (siehe Abbildung 4.1a). Bei anderen Al-Körnern ist zwar die [111]-Richtung ebenfalls parallel zur [111]-Richtung des Si-Substrats, aber die Körner weisen eine zusätzliche Rotation um die [111]-Richtung auf (siehe Abbildung 4.1b). Anstelle einer Rotation um die [111]-Richtung, kann auch die [111]-Richtung des Al-Korns eine Verkippung aufweisen (siehe Abbildung 4.1c). Zur Charakterisierung von Korngrenzen, werden diejenigen niedrig indizierten Gitterebenen der Al-Körner verwendet, die möglichst parallel zur Korngrenze orientiert sind (siehe Abbildung 4.1d). Zudem wird eine Korngrenze, die nicht parallel zur [111]-Richtung des Si-Substrats verläuft durch den Neigungswinkel θ_{GB} charakterisiert. Eine eventuelle Verkippung der Grenzfläche zwischen Al- und AlO_x -Schicht wird durch den Winkel θ_{AlO_x} beschrieben.

Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 5.15a zeigt eine HRTEM-Abbildung eines typischen Al-Korns in $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$. Die Orientierung der Al-Schicht weicht deutlich von der [001]-Orientierung des Si-Substrats ab. Sie ist um etwa 50° gegenüber dem Si-Substrat verkipppt. Stattdessen steht die [111]-Richtung des Al-Korns fast senkrecht zur Si-Substratoberfläche und ist nur um 5° gegenüber der [001]-

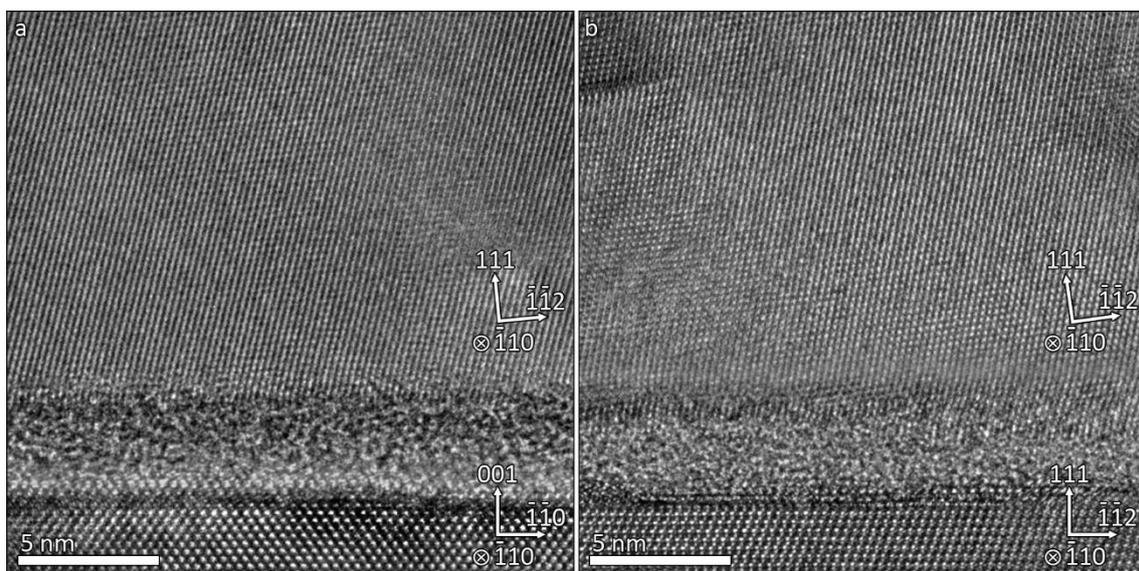


Abbildung 5.15

HRTEM-Abbildungen der Si/Al-Grenzfläche in a) $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ und b) $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$. Beide Körner sind näherungsweise in [111]-Richtung orientiert mit einer Verkippung von a) 5° und b) 7° gegenüber dem Si-Substrat.

Richtung des Si-Substrats verkippt. Über eine große Anzahl von Körnern betrachtet finden sich in $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ keine Körner, die die exakt gleiche Orientierung wie das Substrat aufweisen, sondern sind zumindest in einer, meist aber in zwei Raumrichtungen verkippt. Dennoch ist die Orientierung der Körner nicht komplett zufällig und in alle Richtungen gleichverteilt. Vielmehr sind viele Körner tendenziell eher in [111]-Richtung ausgerichtet mit unterschiedlich starker Verkipfung der [111]-Richtung in einem Winkelbereich von bis zu 20° in Bezug auf die [001]-Richtung des Si-Substrats. Zusätzlich tritt bei vielen Körnern neben der Verkipfung der [111]-Richtung noch eine zusätzliche Drehung um die [111]-Richtung auf, so dass die Körner nicht mehr in der gleichen Zonenachse wie das Si-Substrat abgebildet werden können. Vereinzelt gibt es auch Körner, deren Orientierung sich in allen drei Raumrichtungen stark von der Orientierung des Si-Substrats unterscheidet.

Das Al-Korn von $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$ (Abbildung 5.15b) ist nahezu gleich orientiert wie das Korn von $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$, obwohl das Si-Substrat eine andere Orientierung besitzt. Si-Substrat und Al-Korn sind beide in $[\bar{1}10]$ -Zonenachse orientiert, jedoch ist die [111]-Richtung des Al-Korns um 7° verkippt. Auch in dieser Probe finden sich keine Körner, die eine perfekte Übereinstimmung mit der Orientierung des Si-Substrats zeigen. Viele Al-Körner sind, wie in $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$, tendenziell in [111]-Richtung orientiert und weisen eine Verkipfung von bis zu 20° und teilweise eine zusätzliche Drehung um die [111]-Achse auf. Durch die vielen unterschiedlichen Kornorientierungen in $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ und $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$ bilden sich an der Grenzfläche zweier Körner viele unterschiedliche Typen von Korngrenzen aus, deren Eigenschaften stark variieren können. Typischerweise sind die [111]-Richtungen benachbarte Körner in $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ und $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$ gegeneinander verkippt und unterschiedlich stark um die [111]-Achse verdreht, wodurch sich sehr große Orientierungsunterschiede an den Korngrenzen ergeben können. Abbildung 5.16a zeigt die HTREM-Abbildung einer Korngrenze an der Grenzfläche zur AlO_x -Schicht in $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$. Die beiden [111]-Richtungen sind um etwa 9° gegeneinander verkippt. Zusätzlich ist das rechte Korn noch um [111]-Achse verdreht. An der Grenzfläche zur AlO_x -Schicht findet sich ein 10 nm breiter und etwa 2 nm tiefer Korngrenzengraben, in dem sich ein kleines kristallines Al-Korn befindet, dessen Orientierung sich sehr stark von der der beiden Körner in der Al-Schicht unterscheidet.

Unterscheiden sich die Orientierungen der benachbarten Körner stärker, so ist auch die Grabenbildung an der Korngrenze verstärkt (Abbildung 5.16b). Während das rechte Korn nur um die [111]-Richtung verdreht ist, sind im linken Korn aufgrund von großen Orientierungsabweichungen zum Si-Substrat keine Gitterebenen sichtbar, und es gibt keine

erkennbare Symmetrie an der Korngrenze. Dadurch entsteht ein Korngrenzengraben von etwa 25 nm Breite und 5 nm Tiefe, der zu einer starken Dickenvariation der Al-Schicht führt. Sowohl in Al_{Si(001)} als auch in Al_{Si(111)} gibt es Korngrenzen, die eine höhere Symmetrie aufweisen, da die [111]-Richtungen der benachbarten Körner näherungsweise parallel sind. An solchen Stellen bilden sich hauptsächlich Kleinwinkelkorngrenzen mit Korngrenzenwinkeln im Bereich von 10° bis 15°. An solchen Korngrenzen ist die Grabenbildung reduziert, jedoch kommt es meistens zu einer Verkipfung der Grenzfläche zur AlO_x-Schicht (vergleichbar zu den Korngrenzen in Al_{100_0,1}, Abbildung 5.21).

Wird durch einen HF-Reinigungsprozess die amorphe SiO_x-Schicht zwischen Si-Substrat und Al-Schicht entfernt, ändert sich die Orientierung der Körner und die daraus resultierenden Korngrenzen deutlich. Ohne die amorphe SiO_x-Schicht sollte, im Gegensatz zu Al_{Si(001)} und Al_{Si(111)}, prinzipiell ein epitaktisches Al-Wachstum stattfinden können, bei dem Si-Substrat und Al-Körner die gleiche Orientierung aufweisen (siehe Kapitel 5.1). Trotz des in [111]-Richtung orientierten Si-Substrats wachsen die Al-Körner der Probe Al_{300_01} jedoch fast ausschließlich in [001]-Richtung (Abbildung 5.17a). In Bezug auf die Orientierung des Substrats sind diese Körner um 54,7° um die $[\bar{1}10]$ -Richtung gedreht. Bei fast allen Körnern ist die [001]-Richtung parallel zur [111]-Richtung des Si-Substrats, jedoch ist nur ein Teil dieser Körner in [110]-Zonenachse orientiert, während die restlichen Körner eine zusätzliche Rotation um die [001]-Achse aufweisen. Die

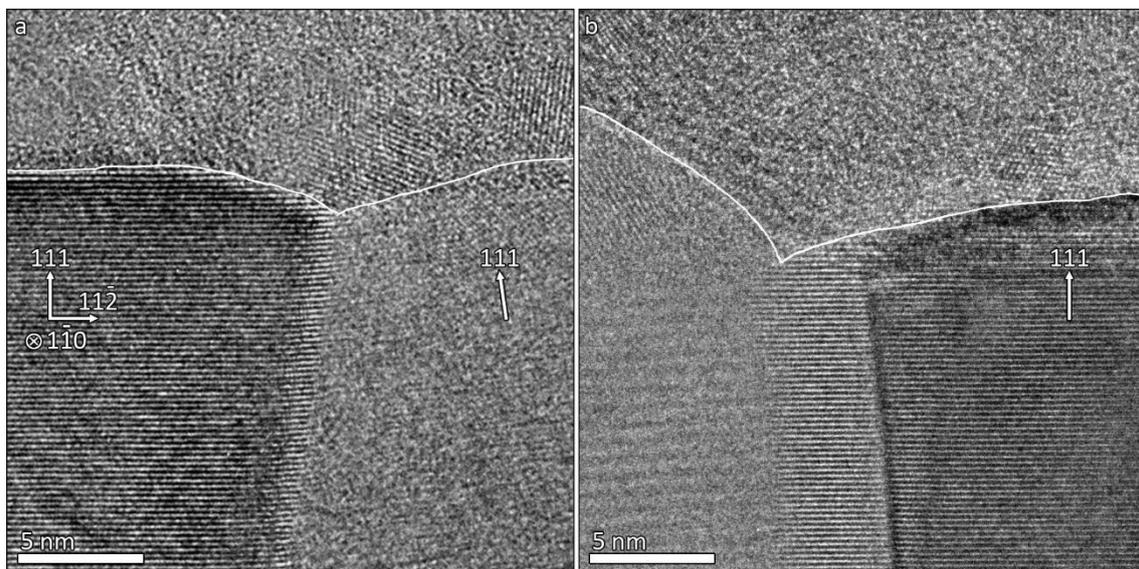


Abbildung 5.16

HRTEM-Abbildungen von zwei verschiedenen Korngrenzen an der Grenzfläche zur AlO_x-Schicht in Al_{Si(111)} mit unterschiedlich stark verdrehten und verkippten Körnern. Die Grenzfläche zur AlO_x-Schicht ist mit einer weißen Linie markiert.

HRTEM-Abbildungen zeigen in diesem Fall keine Atomsäulen, sondern nur die (001)-Gitterebenen der Al-Körner, wie zum Beispiel im linken Korn in Abbildung 5.17b. Bei einigen Körnern ist die [001]-Richtung um wenige Grad im Vergleich zur [111]-Richtung des Substrats verkippt, meist im Bereich von 1° bis 5° . Dies tritt besonders an Probenstellen auf, an denen es keine atomar glatte und saubere Si-Oberfläche gibt, sondern es zu Störungen der Symmetrie der Si-Oberfläche kommt, zum Beispiel durch Stufen an der Oberfläche, durch eine vermutlich unvollständige Si(111) 7x7-Oberflächenrekonstruktion oder durch Kontamination. Innerhalb der Körner können Gitterdefekte auftreten, wodurch sich lokal das Interferenzmuster der HRTEM-Abbildungen ändert, wie zum Beispiel durch Stapelfehler in Abbildung 5.17a. Durch das Inselwachstum in $\text{Al}_{300_{0,1}}$ gibt es kaum Korngrenzen, da nahezu alle Inseln aus einem einzigen Korn bestehen. In den wenigen Inseln, die aus mehreren Körnern bestehen, unterschieden sich die Körner in der Regel nur durch eine Rotation um die [001]-Achse. Abbildung 5.17b zeigt eine solche Korngrenze, bei der die [001]-Achse in beiden Körnern parallel ist. Das linke Korn ist in [110]-Zonenachse orientiert, während das rechte Korn zusätzlich eine Rotation um die [001]-Achse aufweist. Dadurch ergeben sich Drehkorngrenzen [129], die parallel zur [001]-Richtung der Al-Körner verlaufen. Durch die Parallelität der (001)-Oberflächen beider Körner ist die Auswirkung solcher Korngrenzen auf die Al(001)/ AlO_x -Grenzfläche sehr gering. Wie sich bereits in der Hellfeldabbildung dieser Schicht (Abbildung 5.8a) zeigt, werden die extremen Dickenvariationen der Al-Schicht nicht durch die Drehkorngrenzen in der Mitte der mittleren

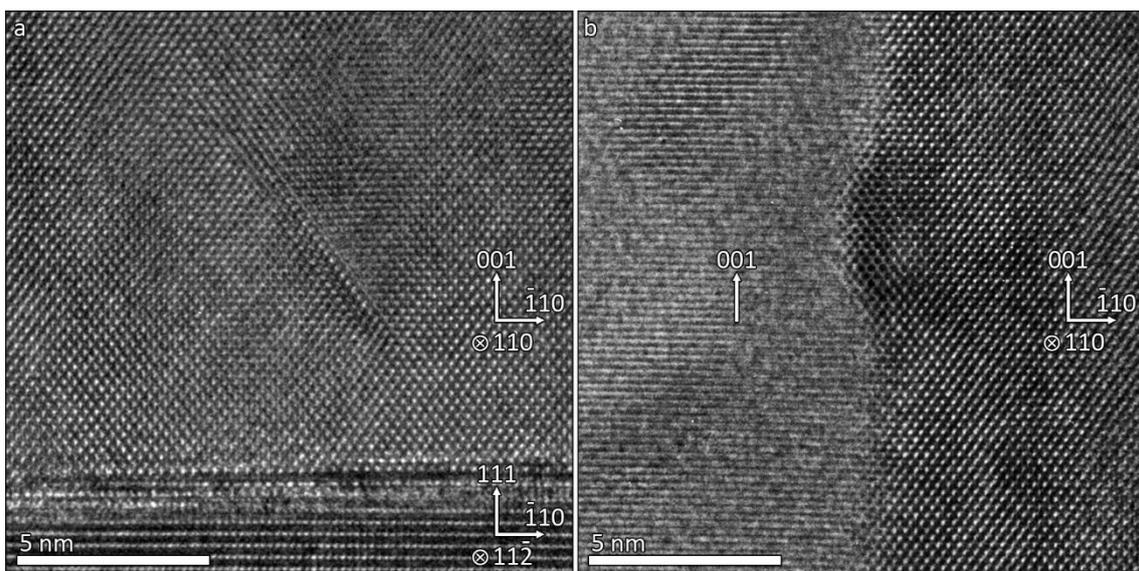


Abbildung 5.17

HRTEM-Abbildungen der a) Si/Al-Grenzfläche und b) einer typischen Korngrenze in $\text{Al}_{300_{0,1}}$.

Insel hervorgerufen, sondern durch die Ränder der Insel, an denen es keine Korngrenzen gibt, da sich die einzelnen Inseln nicht berühren.

Bei einer tieferen Substrattemperatur von 200 °C ($\text{Al}_{200,0,1}$) ändert sich die Orientierung der Al-Körner. Es gibt zwar immer noch Körner, die in [001]-Richtung orientiert und mit den Al-Körnern von $\text{Al}_{300,0,1}$ (Abbildung 5.17a) vergleichbar sind, jedoch sind viele Körner näherungsweise in [111]-Richtung orientiert, mit einer leichten Verkipfung der [111]-Richtung in einem Winkelbereich von 1° bis 10°. Einige Körner besitzen die gleiche Orientierung wie das Si-Substrat und können als epitaktisch gewachsene Körner bezeichnet werden (vergleichbar mit dem Al-Korn von $\text{Al}_{100,0,1}$, Abbildung 5.18a). Je nach Orientierungsunterschied der Körner können sich verschiedene Korngrenztypen bilden. So finden sich an zwei in [001]-Richtung orientierten Körnern die gleichen Kleinwinkelkorngrenzen wie in $\text{Al}_{300,0,1}$ (Abbildung 5.17b). Bei zwei in [111]-Richtung verkippten und/oder verdrehten Körnern bilden sich je nach Kipp- und Drehwinkel Korngrenzen wie sie in $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$ (Abbildung 5.16) oder in $\text{Al}_{100,0,1}$ (Abbildung 5.21) zu finden sind. Bei einer Substrattemperatur von 100 °C ($\text{Al}_{100,0,1}$) steigt der Anteil der epitaktisch gewachsenen Körner (Abbildung 5.18a), bei denen die Orientierung identisch zu der des Si-Substrats ist, weiter an. Wie in $\text{Al}_{300,0,1}$ und $\text{Al}_{200,0,1}$ finden sich aber auch in $\text{Al}_{100,0,1}$ Körner, die exakt in [001]-Richtung orientiert sind (Abbildung 5.18b). Treffen zwei solche Körner aufeinander, können sich zwei verschiedene Typen von Korngrenzen mit unterschiedlichen Korngrenzenwinkel bilden.

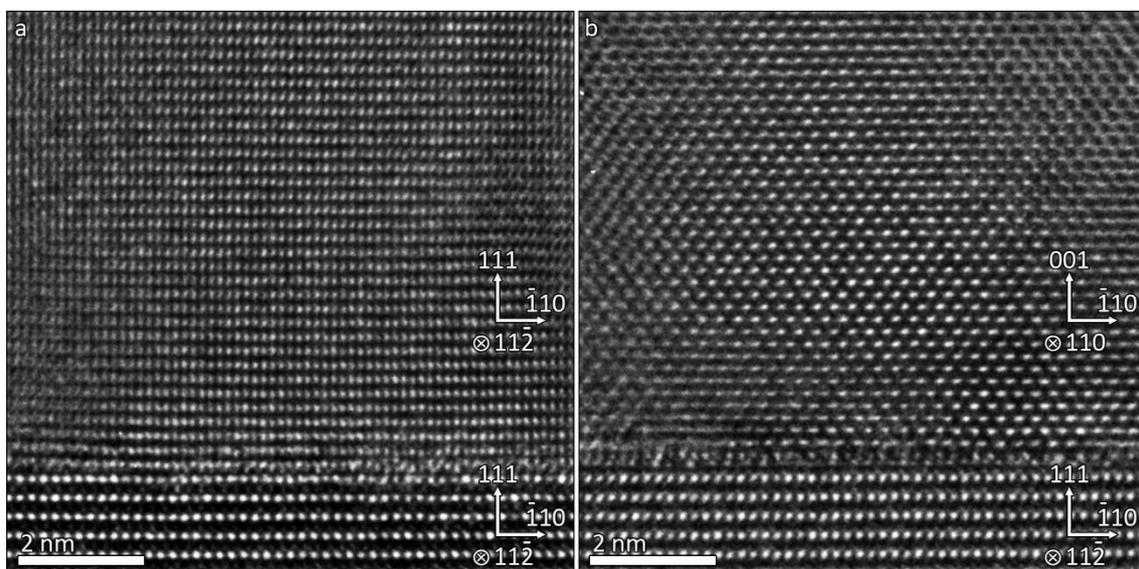


Abbildung 5.18

HRTEM-Abbildungen der Si/Al-Grenzfläche von zwei verschiedenen Probenstellen in $\text{Al}_{100,0,1}$ mit unterschiedlicher Orientierung der Al-Schicht. Die Al-Schicht ist a) in [111]-Richtung und b) in [001]-Richtung orientiert.

Abbildung 5.19a zeigt die HRTEM-Abbildung des ersten Typs, einer $(\bar{1}11)/(3\bar{1}1)$ -Korngrenze, bei der die $(\bar{1}11)$ -Gitterebenen des linken Kornes und die $(3\bar{1}1)$ -Gitterebenen des rechten Kornes parallel zur Korngrenze verlaufen. Die Korngrenze ist um $\theta_{GB} = 24^\circ$ gegenüber der $[111]$ -Richtung des Si-Substrats geneigt. Im rechten Korn besitzt die Al-Schicht eine (111) -Oberfläche, die parallel zum Si-Substrat ist. Abgesehen von einer atomaren Stufe in der Nähe der Korngrenze hat dieses Korn keine weiteren negativen Auswirkungen auf die Al-Schichtdicke. Im Gegensatz dazu bildet sich beim linken, in $[001]$ -Richtung orientierten, Al-Korn eine $(\bar{1}13)$ -Oberfläche an der Grenzfläche zur AlO_x -Schicht. Dadurch kommt es an der Korngrenze zu einer Verkipfung der Al/ AlO_x -Grenzfläche um $\theta_{\text{AlO}_x} = 25^\circ$, was zu einer deutlichen Dickenzunahme der Al-Schicht führt. Eine signifikante Korngrenzengrabenbildung am Schnittpunkt von Korngrenze und AlO_x -Schicht gibt es nicht und beschränkt sich auf die Höhe einer atomaren Stufe in der (111) -Oberfläche. Da die (002) - und (111) -Gitterebenen der jeweiligen Körner zwar parallel verlaufen, jedoch unterschiedliche Gitterebenenabstände von 0,20 nm und 0,23 nm besitzen, bilden sich in regelmäßigen Abständen Versetzungen entlang der Korngrenzen aus (Abbildung 5.19d). Anstelle der $(\bar{1}11)/(3\bar{1}1)$ -Korngrenze (Abbildung 5.19) kann sich beim Aufeinandertreffen von zwei Al-Körnern, von denen jeweils ein Korn in $[001]$ - und eins in $[111]$ -Richtung orientiert ist, auch eine $(\bar{1}10)/(1\bar{1}0)$ -Korngrenze mit $\theta_{GB} = 0^\circ$ bilden, bei der die Korngrenze parallel zur $[001]$ -

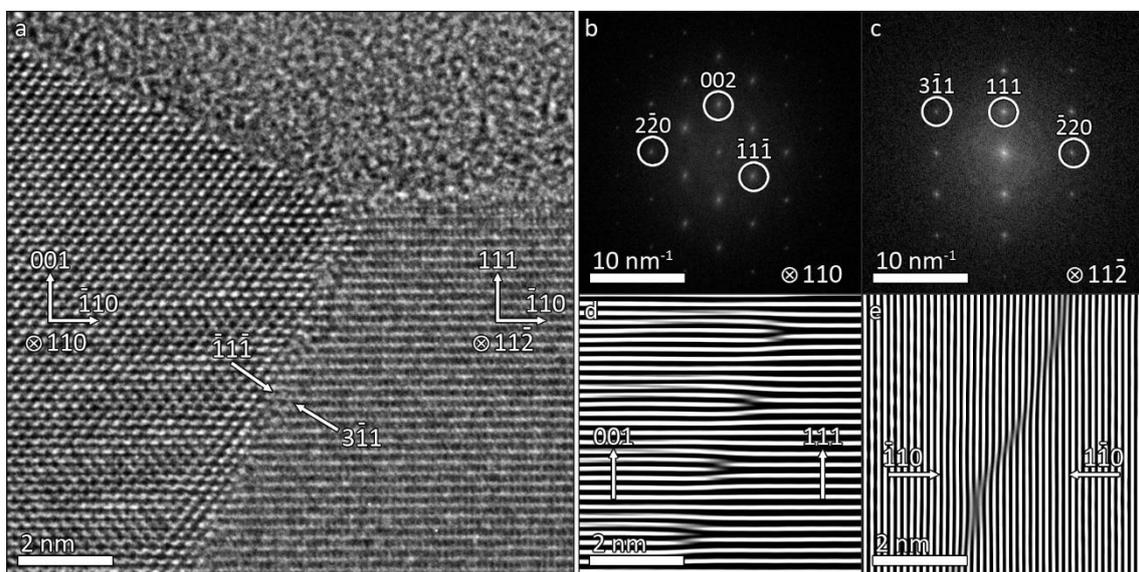


Abbildung 5.19

a) HRTEM-Abbildung einer Korngrenze an der Grenzfläche zur AlO_x -Schicht in $\text{Al}_{100,0,1}$, bei der ein in $[001]$ -Richtung orientiertes Korn auf ein in $[111]$ -Richtung orientiertes Korn trifft, und den dazugehörigen Diffraktogrammen des b) linken Kornes und c) rechten Kornes sowie einem Bragg-gelilterten Ausschnitt der Grenzfläche mit d) dem (002) beziehungsweise (111) -Reflex und e) den beiden $(\bar{2}20)$ -Reflexen.

beziehungsweise [111]-Richtung steht (Abbildung 5.20). Die Auswirkungen auf die AlO_x-Schicht sind aber trotz der anders orientierten Korngrenze nahezu identisch. Auch bei dieser Korngrenze besitzt das in [111]-Richtung orientierte Korn eine Al(111)/AlO_x-Grenzfläche, die parallel zur Si(111)/Al(111)-Grenzfläche verläuft, während das Al(001)-Korn eine Al($\bar{1}13$)/AlO_x-Grenzfläche besitzt. Die Verkipfung der Al/AlO_x-Grenzfläche beträgt ebenfalls $\theta_{\text{AlO}_x} = 25^\circ$. In der HRTEM-Abbildung sind sieben Bereiche an der Korngrenze (elf Bereiche bei der kleineren Vergrößerung in Abbildung 5.20b) mit regelmäßigen Kontrastvariationen zu erkennen, die durch Versetzungen verursacht werden, die durch die Gitterfehlanspassung der (001)- und (111)-Gitterebenen zustande kommen. An der Schnittstelle zwischen der Korngrenze und AlO_x-Schicht kommt es zur Grabenbildung mit einer Grabentiefe von etwa 0,5 nm, was in etwa zwei atomaren Stufen an der (111)-Oberfläche entspricht. In einer Entfernung von etwa 40 nm von der Korngrenze verändert die Al/AlO_x-Grenzfläche erneut ihre Orientierung. Dadurch wird aus Al($\bar{1}13$)/AlO_x-Grenzfläche wieder eine Al(001)/AlO_x-Grenzfläche. Diese Oberfläche ist parallel zur Si/Al-Grenzfläche und behält ihre Orientierung über das gesamte restliche Al-Korn bei. Durch die Änderung der Grenzflächenorientierung kommt es über die laterale Distanz von 40 nm zu einer Dickenzunahme der Al-Schicht um etwa 18 nm.

Neben den perfekt in [001]- oder [111]-Richtung orientierten Körnern gibt es in Al_{100,0,1} auch Körner, die um die [111]-Richtung verdreht sind. Oft weisen derartige Körner noch eine

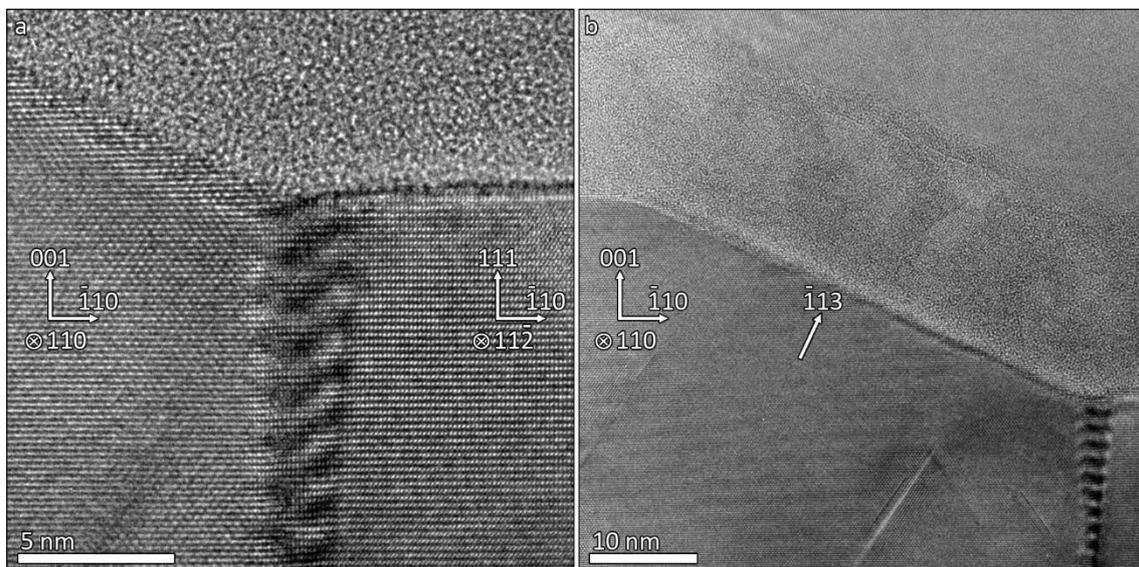


Abbildung 5.20

HRTEM-Abbildungen einer Korngrenze an der Grenzfläche zur AlO_x-Schicht in Al_{100,0,1}, bei der ein in [001]-Richtung orientiertes Korn auf ein in [111]-Richtung orientiertes Korn trifft in verschiedenen Vergrößerungen.

zusätzliche Verkipfung der $[111]$ -Richtung in der Größenordnung von 1° bis 5° auf. Treffen ein in $[111]$ -Richtung orientiertes und ein um die $[111]$ -Richtung verdrehtes Korn aufeinander, so bilden sich typischerweise Kleinwinkel-Kippkorngrenzen [129] mit Korngrenzenwinkeln im Bereich von $5 - 10^\circ$. Treffen zwei Körner aufeinander, die beide in $[111]$ -Richtung orientiert sind, aber eines der Körner eine Rotation um die $[111]$ -Richtung aufweist, entstehen Drehkorngrenzen, deren Korngrenzenwinkel aufgrund der projizierten 2D-Darstellung der Korngrenze in den HRTEM-Abbildungen nicht genau bestimmt werden kann. Abbildung 5.21a zeigt eine HRTEM-Abbildung einer solchen Drehkorngrenze. Bei dem linken Korn ist die $[111]$ -Richtung zusätzlich noch um etwa 3° verkippt. Obwohl in beiden Körnern die (111) -Gitterebenen nahezu parallel sind, kommt es im rechten Korn zu einer Verkipfung der Al/ AlO_x -Grenzfläche um $\theta_{\text{AlO}_x} = 35^\circ$, wodurch sich die Orientierung der Grenzfläche zur AlO_x -Schicht ändert und eine etwa 10 nm lange Al (110) / AlO_x -Grenzfläche entsteht, bevor sich wieder die normale Al (111) / AlO_x -Grenzfläche bildet. Die Korngrenze ist um $\theta_{\text{BG}} = 13^\circ$ gegenüber der $[111]$ -Richtung verkippt und damit näherungsweise parallel zu den $(11\bar{3})$ -Gitterebenen des rechten Korns. Die genaue Orientierung des linken Korns lässt sich aus der HRTEM-Abbildung nicht bestimmen, da durch die Rotation um die $[111]$ -Achse nur die (111) -Gitterebenen sichtbar sind. Zwischen solchen Körnern können sich aber auch $(\bar{1}\bar{1}5)/(11\bar{3})$, $(\bar{1}\bar{1}5)/(11\bar{4})$, $(\bar{1}\bar{1}7)/(11\bar{5})$, $(10\bar{1})/(\bar{2}11)$ oder

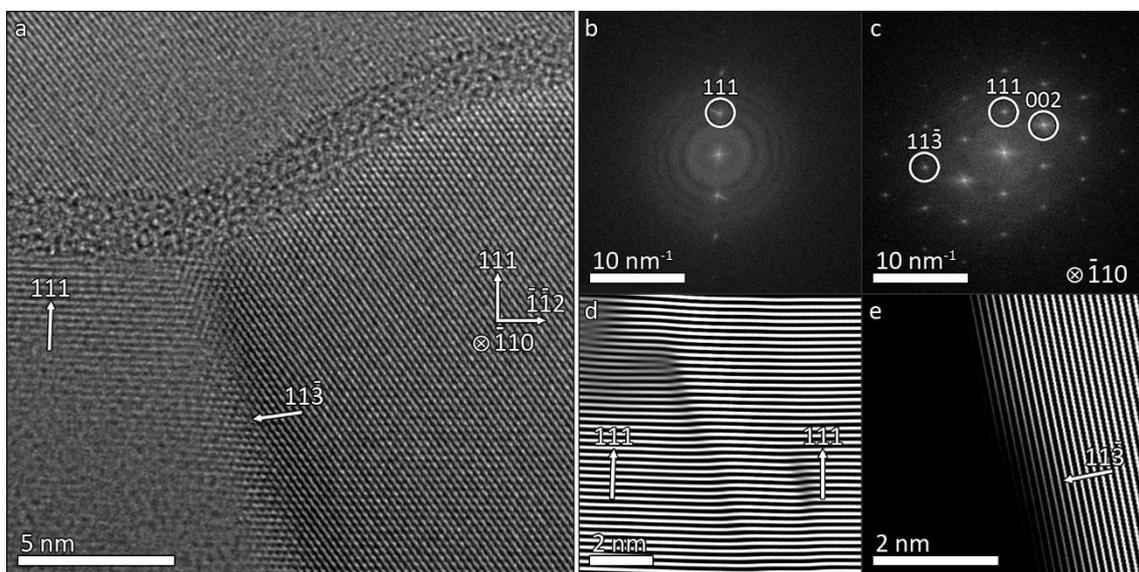


Abbildung 5.21

a) HRTEM-Abbildung einer Korngrenze an der Grenzfläche zur AlO_x -Schicht in $\text{Al}_{100-0,1}$, bei der beide Körner in $[111]$ -Richtung orientiert sind, das eine Korn aber zusätzlich um die $[111]$ -Achse verdreht ist, und den dazugehörigen Diffraktogrammen des b) linken Korns und c) rechten Korns sowie einem Ausschnitt der Korngrenze mit Bragg-Filterung mit d) dem (111) -Reflex und e) dem $(11\bar{3})$ -Reflex.

($\bar{1}\bar{1}0$)/($\bar{1}01$)-Korngrenzen bilden. Außerdem finden sich in Al_{100,0,1} einige wenige, meist sehr kleine, Al-Körner, deren [111]-Richtung um genau 39° verkippt ist und die zudem um 180° um die [111]-Richtung gedreht sind. Diese Körner sind dann in [115]-Richtung orientiert und bilden an der Korngrenze zu einem in [111]-Richtung orientierten Korn eine hochsymmetrische $\Sigma=3$ /[111]-Korngrenze (Abbildung 5.22). Die Korngrenze ist um $\theta_{BG} = 19,5^\circ$ gegenüber der [111]-Richtung verkippt und zeigt in [112]-Richtung. Bis auf wenige Versetzungen an der Korngrenze werden die (112)-Gitterebenen nicht durch die Korngrenze gestört (Abbildung 5.22e). An der Stelle, an der die Korngrenze auf die AlO_x-Schicht trifft, gibt es keine Korngrenzengrabenbildung auf die AlO_x-Schicht. Allerdings ändert sich die Orientierung der Al/AIO_x-Grenzfläche von einer Al(111)/AlO_x-Grenzfläche im rechten Korn zu einer Al(115)/AlO_x-Grenzfläche im linken Korn. Zudem kommt es im linken Korn in einem Abstand von etwa 5 nm von der Korngrenze zu einer Verbiegung der Al/AIO_x-Grenzfläche um etwa 15° und aus der Al(115)/AlO_x-Grenzfläche wird eine Al(001)/AlO_x-Grenzfläche. Insgesamt gibt es in Al_{100,0,1} zahlreiche Korngrenzentypen, deren Einfluss auf die Al/AIO_x-Grenzfläche sich stark unterscheidet.

Bei einer Substrattemperatur von 100 °C und Aufdampfraten von 0,5 nm/s (Al_{100,0,5}) und 1,0 nm/s (Al_{100,1,0}) besteht die Al-Schicht fast ausschließlich aus perfekt in [111]-Richtung orientierten Al-Körnern. Es handelt sich aber nicht um eine monokristalline Al-Schicht, sondern vielmehr setzt sich die Al-Schicht aus zwei Arten von in [111]-Richtung orientierten Al-Körnern

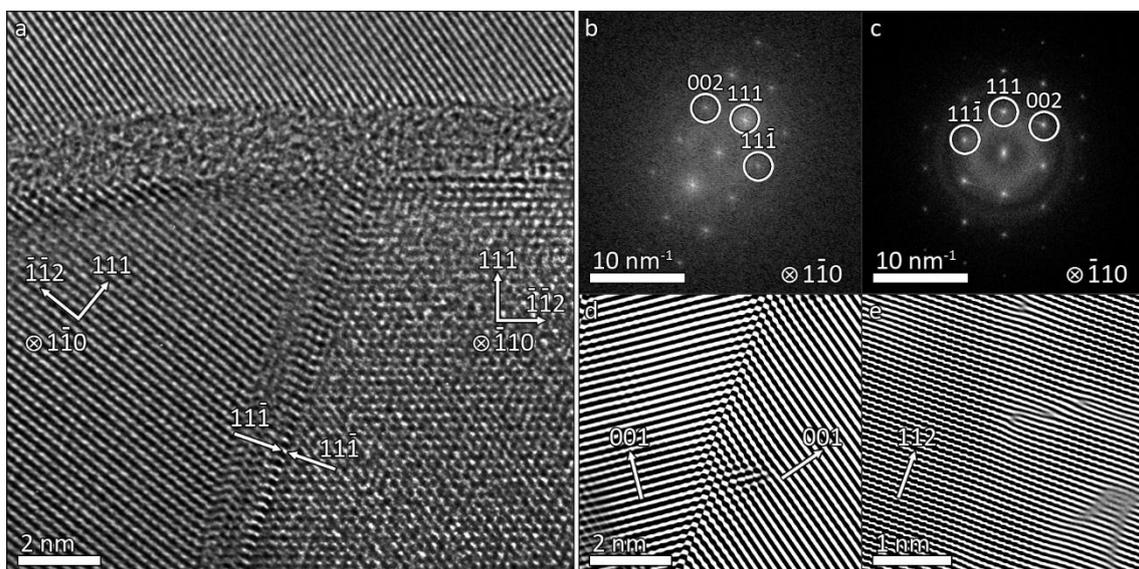


Abbildung 5.22

a) HRTEM-Abbildung einer $\Sigma=3$ /[111]-Korngrenze an der Grenzfläche zur AlO_x-Schicht in Al_{100,0,1} und den dazugehörigen Diffraktogrammen des b) linken Kornes und c) rechten Kornes sowie einem Ausschnitt der Korngrenze mit Bragg-Filterung mit d) den beiden (002)-Reflexen und e) dem (224)-Reflex.

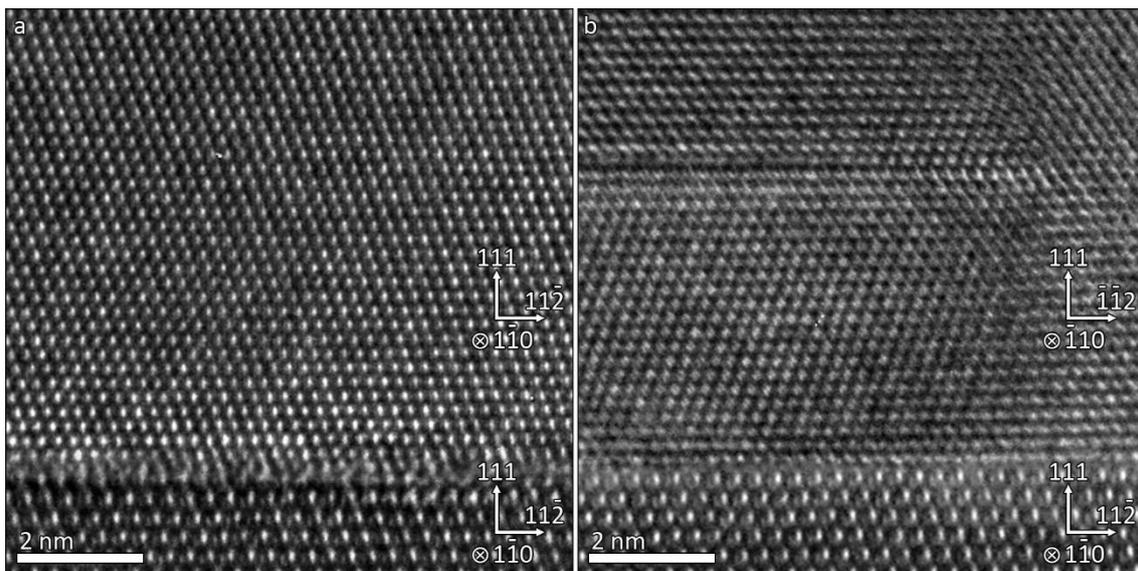


Abbildung 5.24

HRTEM-Abbildungen der Si/Al-Grenzfläche zweier verschiedener Probenstellen in $\text{Al}_{100-1,0}$ mit unterschiedlicher Orientierung der Al-Schicht. Die Orientierung der Al-Schicht ist a) identisch zum Si-Substrat und b) um 180° um die $[111]$ -Achse gedreht.

zusammen. Bei den einen Körnern stimmt die Orientierung perfekt mit der des Si-Substrats überein (Abbildung 5.24a), während die anderen Körner um 180° um die $[111]$ -Achse gedreht sind (Abbildung 5.24b). Beim Aufeinandertreffen zweier so gegeneinander rotierter Körner,

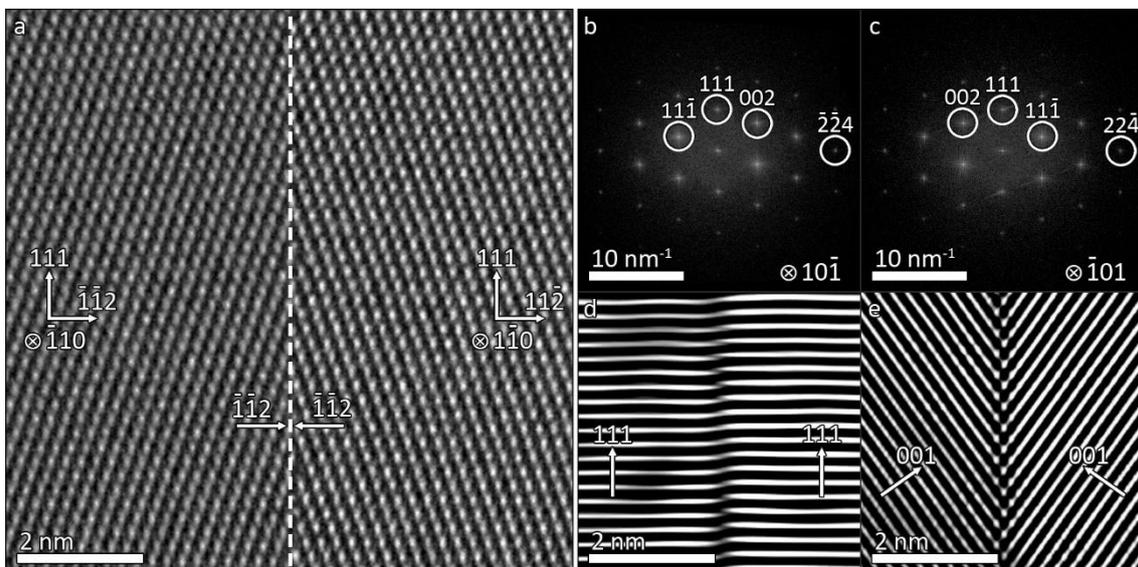


Abbildung 5.23

a) HRTEM-Abbildung einer $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze in $\text{Al}_{100-1,0}$ und den dazugehörigen Diffraktogrammen des b) linken Korns und c) rechten Korns sowie einem Ausschnitt der Korngrenze mit Bragg-Filterung mit d) dem (111) -Reflex und e) den beiden (002) -Reflexen.

bildet sich eine hochsymmetrische $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze (Abbildung 5.23). Je nachdem, ob das linke oder das rechte Al-Korn um 180° rotiert ist, handelt es sich um eine $(\bar{1}\bar{1}2)/(\bar{1}\bar{1}2)$ - oder um eine $(11\bar{2})/(11\bar{2})$ -Korngrenze. Die $\{112\}$ -Ebenen der beiden Körner sind perfekt parallel zur Korngrenze, die senkrecht zur Si-Oberfläche steht ($\theta_{\text{BG}} = 0^\circ$).

Eine Bragg-Filterung unter Verwendung des (111)-Reflexes (Abbildung 5.23d) zeigt, dass die (111)-Ebenen zwar parallel, jedoch in vertikaler Richtung um etwa 0,1 nm gegeneinander verschoben sind. Dieser minimale vertikale Versatz zieht sich bis zur Grenzfläche zur AlO_x -Schicht durch. Die Auswirkungen in Bezug auf Dickenvariationen oder Störung der Al/ AlO_x -Grenzfläche sind jedoch minimal (Abbildung 5.25a). Es gibt weder eine Verkipfung der Al/ AlO_x -Grenzfläche, noch Korngrenzengrabenbildung, sondern eine ebene Al(111)-Oberfläche.

Zusätzlich zu den epitaktisch gewachsenen Körnern gibt es in $\text{Al}_{100,0,5}$ und $\text{Al}_{100,1,0}$ vereinzelt Körner, die um die [111]-Achse verdreht sind, oder deren [111]-Richtung leicht verkippt ist. Die Verkipfung der [111]-Richtung, die in einer Größenordnung von 1° bis maximal 5° liegt, tritt bei diesen beiden Proben an Stellen auf, an denen die Si/Al-Grenzfläche durch Kontamination oder Neubildung einer SiO_x -Schicht verunreinigt ist, oder sich atomare Stufen an der Si(111)-Oberfläche finden. Bei einer Verdrehung oder Verkipfung eines Kornes an einer Korngrenze bilden sich wie in $\text{Al}_{100,0,1}$ Drehkorngrenzen (Abbildung 5.21) oder Kippkorngrenzen (Abbildung 5.25b). Die Auswirkungen dieser Korngrenzen auf die AlO_x -Schicht sind jedoch deutlich geringer als in $\text{Al}_{100,0,1}$. Abbildung 5.25b zeigt die HRTEM-Abbildung einer Kippkorngrenze, bei der das

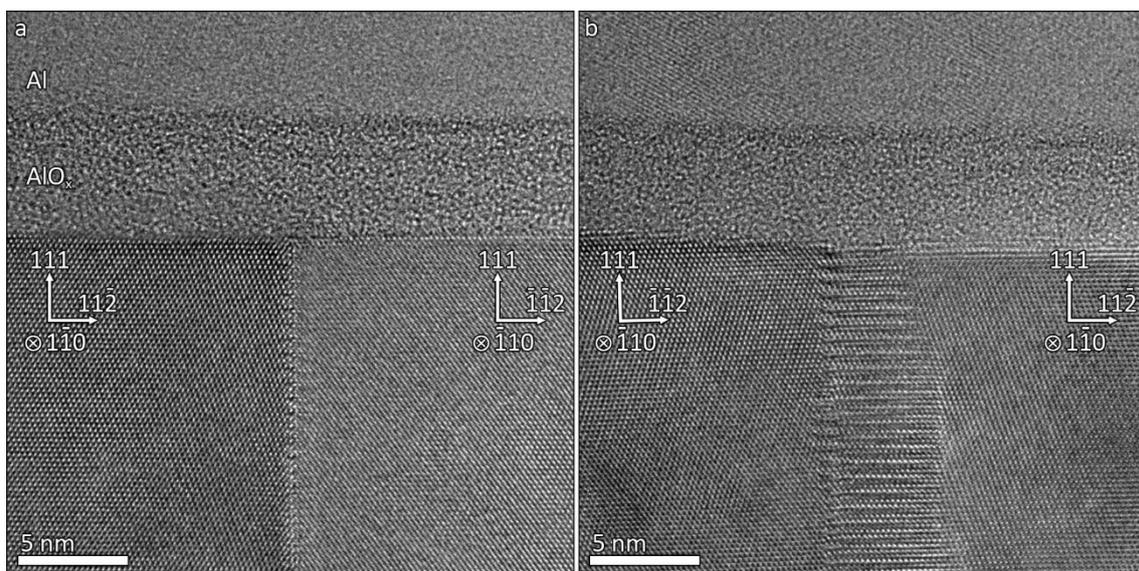


Abbildung 5.25

HRTEM-Abbildung zweier $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen an der Grenzfläche zur AlO_x -Schicht in $\text{Al}_{100,1,0}$ mit a) ideal orientierten Körnern und b) Verkipfung der [111]-Richtung eines Kornes um 2° .

linke Korn um etwa 2° verkippt ist. Aus der $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze wird dadurch eine $(\bar{1}\bar{1}2)/(\bar{1}\bar{1}2)$ -Kippkorngrenze mit einem Korngrenzenwinkel von 2° , deren Eigenschaften sich aber nicht wesentlich von denen einer normalen $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze unterscheiden. Die Verkipfung der Körner wird an der Korngrenze durch Versetzungen in regelmäßigen Abständen und leichte Verschiebung der (111) -Gitterebenen ausgeglichen. An der Grenzfläche zur AlO_x -Schicht kommt es zu mehreren atomaren Stufen in der $\text{Al}(111)$ -Oberfläche des verkippten Al-Korns. Durch die atomaren Stufen besitzt das Korn trotz der Verkipfung der Al/AlO_x -Grenzfläche um $\theta_{\text{AlO}_x} = 2^\circ$ eine gleichbleibende Schichtdicke. Selbst über einen größeren lateralen Bereich von mehreren μm ergibt sich dadurch trotz leicht verkippter Körner eine sehr homogene Al-Schichtdicke.

Die Eigenschaften der Referenzprobe EBLes weichen bezüglich Kornorientierung und Korngrenzen deutlich von den Eigenschaften der *Plassys*-Proben ab. Bereits in den STEM-Hellfeldabbildungen (Abbildung 5.13) zeigt sich, dass es viele kleine Al-Körner mit unterschiedlichen Orientierungen gibt. Abbildung 5.26a zeigt eine typische HRTEM-Abbildung der Si/Al -Grenzfläche von EBLes. Das Si -Substrat ist durch eine amorphe SiO_x - und eine amorphe Kontaminationsschicht bedeckt. Die darüber liegenden Al-Körner sind in viele verschiedene Richtungen ausgerichtet. Die $[111]$ -Richtung der Körner ist teilweise stark verkippt, und zusätzlich sind die Körner oft um die $[111]$ -Richtung verdreht. Da einige Körner kleiner als die TEM Probendicke sind, überlagern sich die Körner in der HRTEM-Abbildung und verhindern so

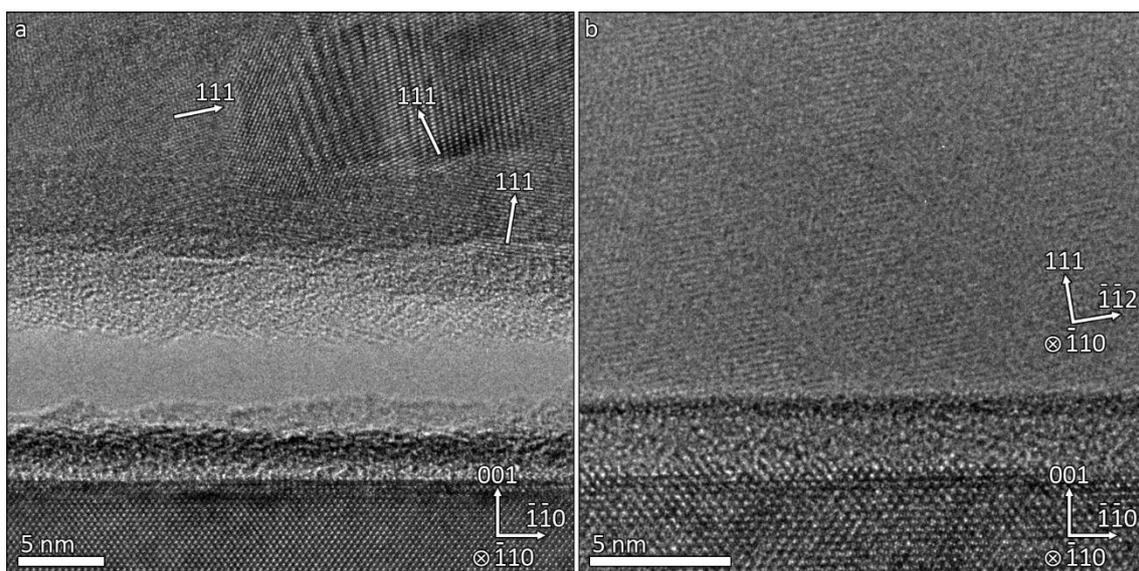


Abbildung 5.26

HRTEM-Abbildungen der Si/Al -Grenzflächen in a) EBLes und b) ReSput.

eine genaue Bestimmung der Orientierung der Al-Körner an den Korngrenzen. Die großen Unterschiede in der Orientierung der Körner deuten jedoch viele Korngrenzen mit einer geringen Symmetrie an wie sie auch in Al_{Si(001)} oder Al_{Si(111)} zu finden sind (siehe Abbildung 5.16). Durch die geringe durchschnittliche laterale Korngröße bilden sich zudem sehr viele Korngrenzen an der Grenzfläche zur AlO_x-Schicht, so dass es durch Grabenbildung an jeder einzelnen Korngrenze und durch die unterschiedlichen Orientierungen der Körner zu sehr ausgeprägten Al-Schichtdickenvariation kommt.

Die Kornorientierungen in der gesputterten Referenzprobe ReSput verhalten sich ähnlich zur Probe Al_{Si(001)}. Obwohl das Si-Substrat in [001]-Richtung orientiert ist, ist das Al-Korn in Abbildung 5.26b näherungsweise in [111]-Richtung orientiert, mit einer 10° Verkippung der [111]-Richtung und einer minimalen Drehung um die [111]-Richtung von etwa 1°. Typischerweise sind die Al-Körner in ReSput um weniger als 15° verkippt und zusätzlich um die [111]-Achse verdreht. Die daraus resultierenden Kipp- und Drehkorngrenzen sind vergleichbar mit denen von Al_{Si(001)} und Al_{Si(111)} (Abbildung 5.16).

Diskussion

Ein Vergleich der unterschiedlich hergestellten Proben zeigt den großen Einfluss der Depositionsparameter auf die Orientierung der Al-Körner und den damit verbundenen Korngrenzen, die sich beim Aufeinandertreffen von verschieden orientierten Körnern bilden. Neben den Depositionsparametern ist die Beschaffenheit des Si-Substrats von großer Wichtigkeit für das Al-Wachstum, insbesondere für epitaktisch gewachsene Körner. Proben, bei denen sich eine amorphe SiO_x-Schicht zwischen kristallinem Si und kristallinem Al befindet (Al_{Si(001)}, Al_{Si(111)}, EBLes und ReSput), zeigen deutlich stärkere Variationen der Orientierung der Al-Körner. Bei diesen Proben gibt es keine epitaktisch gewachsenen Körner und die Körner sind tendenziell in [111]-Richtung orientiert mit Verkippungen der [111]-Richtung in einem Winkelbereich von ± 20° gegenüber der [111]-Richtung eines epitaktisch gewachsenen Kornes. Dabei hat die Orientierung des Si-Substrats keinen messbaren Einfluss auf die Orientierung der Al-Körner. Bei gleichen Depositionsparametern und unterschiedlichen Substratorientierungen zeigen Al_{Si(001)} und Al_{Si(111)} die gleichen Eigenschaften. Während in Al_{Si(111)} die [111]-Vorzugsrichtung der Körner mit der Orientierung des Si(111)-Substrats übereinstimmt, sind die Körner in Al_{Si(001)} ebenfalls vorzugsweise in [111]-Richtung orientiert. Dadurch zeigt sich, dass die Orientierung des Si-Substrats keine Rolle spielt, wenn eine amorphe SiO_x-Schicht mit einer Dicke

von mehreren nm vorhanden ist. Vielmehr ist die [111]-Vorzugsrichtung der Körner energetisch bedingt, da eine Al(111)-Oberfläche die geringste Grenzflächenenergie besitzt. Sowohl an der SiO_x/Al-Grenzfläche als auch an der Al/Vakuum-Grenzfläche [154]. Durch die Orientierung in [111]-Richtung wird die freie Enthalpie des Schichtsystems minimiert.

Zusätzlich weisen die meisten Al-Körner in Bezug zum Si-Substrat eine Rotation um ihre [111]-Richtung auf. Die Rotation um die [111]-Achse lässt sich die amorphe Oberfläche erklären, auf der die Körner wachsen. Im Gegensatz zu einer kristallinen Oberfläche, gibt es auf einer amorphen Oberfläche keine Vorzugsrichtung der Wachstums in x- und y- Richtung (parallel zur Si/Al-Grenzfläche) [147]. Das bedeutet, dass zwar die [111]-Wachstumsrichtung energetisch bevorzugt wird, jedoch alle Rotationswinkel um die [111]-Achse gleich wahrscheinlich sind. Dadurch können zwischen benachbarten Körnern Korngrenzen mit großen Korngrenzenwinkeln entstehen. Durch die zusätzliche Verkippung der [111]-Richtung verringert sich die Symmetrie der Korngrenze noch weiter, was zu starker Grabenbildung an den Korngrenzen führen kann, wie die beiden HRTEM-Abbildungen der Korngrenzen von Al_{Si(111)} (Abbildung 5.16) zeigen.

Ohne die amorphe SiO_x-Schicht, die durch einen HF-Reinigungsprozess entfernt werden kann, besitzt die Oberfläche des Si-Substrats eine Oberflächenanisotropie, die dafür sorgt, dass spezielle Orientierungen der Al-Körner thermodynamisch bevorzugt werden. Sind Substrat und aufgewachsene Schicht aus dem gleichen Material, zum Beispiel beim Wachstum von Si auf Si, bilden sich in der Regel einkristalline Schichten, bei denen die Orientierung zwischen Substrat und aufgewachsener Schicht identisch ist. Ist die aufzuwachsene Schicht aus einem anderen Material, wie beim Wachstum von Al auf Si, spielen die unterschiedlichen Kristalleigenschaften eine wichtige Rolle. Sowohl Si als auch Al kristallisieren in einer kubisch flächenzentrierten (fcc) Struktur, was ein epitaktisches Al-Wachstum erleichtert. Jedoch unterscheiden sich die Gitterkonstanten der mit $a_{Al} = 4,049 \text{ \AA}$ und $a_{Si} = 5,431 \text{ \AA}$ deutlich voneinander. Beim Wachstum von Al(111) auf Si(111) unterscheiden sich damit die Atomabstände in beiden Raumrichtungen in der Grenzflächenebene um 25 % (Abbildung 5.27a, b). Insbesondere in der frühen Phase des Wachstums, in der sich noch keine geschlossene Al-Schicht gebildet hat, sondern nur einzelne Al-Inseln, hat die unterschiedliche Gitterkonstante eine große Auswirkung auf die Kornorientierung. Dies zeigt sich bei der Orientierung der Al-Körner der Probe Al_{300_0.1}, bei der das Al-Wachstum noch nicht soweit fortgeschritten ist, dass sich eine geschlossene Al-Schicht gebildet hat. Obwohl die Al-Schicht teilweise bis zu 200 nm dick ist, entspricht das Al-Wachstum den Erwartungen von normalen, durch den Probendickeneffekt limitiertem Wachstum in seiner

frühen Phase [147]. Je höher die Temperaturen sind, desto länger befindet sich das Wachstum in dieser frühen Phase und desto dicker muss die Schicht sein, bis es zu einem normalen Kornwachstum mit durchgehend geschlossener Schicht kommt [153]. Entsprechend der Inselbildung in Al_{300,0.1} ist das Al-Wachstum in dieser Probe in seiner frühen Phase unterbrochen worden und liefert daher interessante Details über diese Wachstumsphase, da alle Al-Körner in [001]-Richtung orientiert sind, obwohl die Grenzflächenenergie einer Si(111)/Al(111)-Grenzfläche geringer ist, als die Grenzflächenenergie einer Si(111)/Al(001)-Grenzfläche. Der Effekt der Bildung von Al(001)-Körnern in der frühen Phase des Al-Wachstums findet sich auch bei Al-Schichten, die mit anderen Herstellungsverfahren, zum Beispiel mit ICB- oder MBE-Techniken [158, 159], hergestellt wurden und legt nahe, dass dieser Effekt nahezu unabhängig von den Depositionsparametern ist, sondern vielmehr eine Folge der kristallographischen Eigenschaften von Si und Al ist.

Die [001]-Orientierung der Körner kann durch die großen Unterschiede der Gitterkonstanten von Si und Al und damit einhergehenden Verspannungen erklärt werden. Beim Wachstum von Al(001) auf Si(111) unterscheiden sich die Atomabstände in $[\bar{1}10]$ -Richtung wie auch beim Al(111)-Wachstum um 25 %, jedoch in der [110]-Richtung beziehungsweise der $[11\bar{2}]$ -Richtung des Si(111) nur um 14 % (Abbildung 5.27c). Durch den deutlich geringeren Unterschied der Gitterkonstanten wird diese Orientierung trotz der höheren Grenzflächenenergie energetisch bevorzugt, da das Gitter weniger stark verzerrt wird. Dieser Effekt zeigt sich auch beim epitaktischem Wachstum von vielen anderen Materialsystemen [160]. Aufgrund der Symmetrie der Si(111)- und Al(001)-Oberflächen gibt es drei mögliche Orientierungen der Al-Körner [159]. Bei der ersten möglichen Orientierung, die im Folgenden als Al(001) bezeichnet wird, ist die

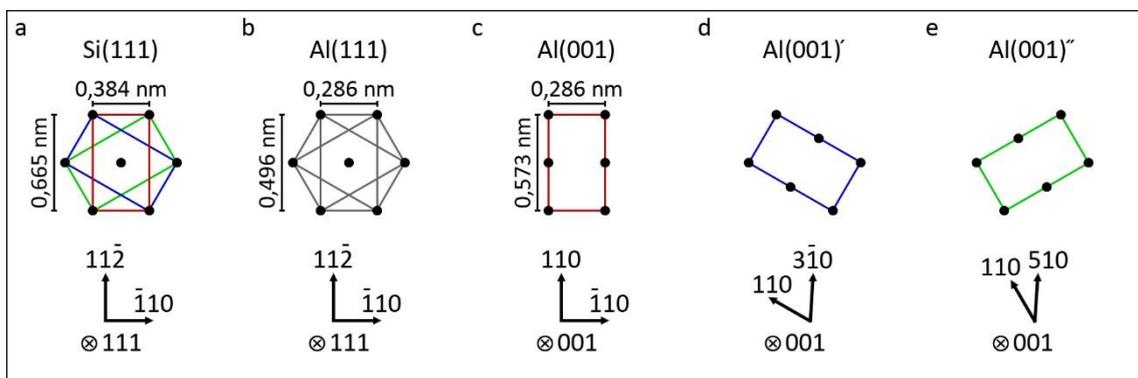


Abbildung 5.27

Schematische Darstellung der Kristallstruktur von a) Si(111), b) Al(111) und c)-e) den drei wahrscheinlichsten Orientierungen von Al(001).

[110]-Richtung parallel zur $[11\bar{2}]$ -Richtung im Si (Abbildung 5.27c). Die beiden weiteren Orientierungsmöglichkeiten, $\text{Al}(001)'$ und $\text{Al}(001)''$, entstehen durch eine Rotation um 60° beziehungsweise um 30° um die $[001]$ -Achse (Abbildung 5.27d, e). Dabei verlaufen dann die $[3\bar{1}0]$ - und $[5\bar{1}0]$ -Richtung bei $\text{Al}(001)'$ sowie die $[310]$ - und $[510]$ -Richtung bei $\text{Al}(001)''$ näherungsweise parallel zur $[110]$ -Richtung in $\text{Al}(001)$, wodurch sich beim Aufeinandertreffen zweier solcher Körner Drehkorngrenzen mit hoher Symmetrie bilden. Die HRTEM-Abbildung 5.17b zeigt eine solche Drehkorngrenze. Während das linke Korn vermutlich die Orientierung $\text{Al}(001)'$ oder $\text{Al}(001)''$ besitzt, besitzt das rechte Korn eine $\text{Al}(001)$ -Orientierung und es bildet sich eine $(1\bar{5}0)/(1\bar{1}0)$ - oder eine $(1\bar{3}0)/(1\bar{1}0)$ -Drehkorngrenze mit einem Neigungswinkel von $\theta_{\text{GB}} = 0^\circ$. Sowohl die $(1\bar{5}0)$ - als auch die $(1\bar{3}0)$ -Gitterebenen sind mit einer geringfügigen Abweichung von $3,7^\circ$ beziehungsweise $3,4^\circ$ näherungsweise parallel zu den $(1\bar{1}0)$ -Gitterebenen. Trifft ein $\text{Al}(001)'$ -Korn auf ein $\text{Al}(001)''$ -Korn entsteht eine $(1\bar{3}0)/(1\bar{5}0)$ -Korngrenze, bei der sich die Orientierung der Gitterebenen sogar nur um $0,3^\circ$ unterscheiden. Zudem sind in diesen Körnern auch die (001) -Gitterebenen parallel, wodurch sich die minimalen Auswirkungen dieser Korngrenzen auf die Grenzfläche zur AlO_x -Schicht erklären. Im Gegensatz zu den unsymmetrischen Korngrenzen in $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ oder $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$ kommt es zu keiner Grabenbildung oder Verkipfung der Al/AlO_x -Grenzfläche.

Ein Absenken der Temperatur auf 200°C ($\text{Al}_{200,0,1}$) und 100°C ($\text{Al}_{100,0,1}$) während des Al-Wachstums hat einen großen Einfluss auf die Orientierung der Al-Körner. Je tiefer die Temperatur, desto höher ist der Anteil der $\text{Al}(111)$ -Körner und desto geringer der Anteil der $\text{Al}(001)$ -Körner. Diese Temperaturabhängigkeit der Orientierung findet sich ebenfalls in anderen Al-Schichten, die mittels ICB-Deposition hergestellt wurden [161]. Bei geringeren Temperaturen wird die freie Enthalpie nicht mehr durch die Verspannungsenergie der Gitterfehlpassung dominiert, sondern durch die Oberflächen- und Grenzflächenenergie. Dadurch bilden sich bei geringeren Temperaturen vermehrt $\text{Al}(111)$ -Körner aus, die eine geringere Oberflächen- und Grenzflächenenergie besitzen. Gleichzeitig ändert sich bei geringeren Temperaturen auch das Wachstum zu einem normalen, durch den Probedickeneffekt limitierten Kornwachstum, bei dem die Kornorientierung maßgeblich durch die Minimierung der Grenzflächenenergie bestimmt wird [147].

Dadurch, dass in $\text{Al}_{200,0,1}$ und $\text{Al}_{100,0,1}$ viele verschieden orientierte Körner vorkommen, gibt es auch eine Vielzahl von verschiedenen Korngrenztypen. Insbesondere wenn ein $\text{Al}(001)$ -Korn auf ein $\text{Al}(111)$ -Korn trifft, wie zum Beispiel in Abbildung 5.19 oder Abbildung 5.20. Durch die

Gitterfehlpassung der Al(001)- und Al(111)-Gitterebenen kommt es an der Korngrenze, unabhängig von der genauen Ausrichtung der Korngrenze, zu zusätzlichen Versetzungen, die die Korngrenzenenergie erhöhen und negative Auswirkungen auf die Al/AIO_x-Grenzfläche haben wie zum Beispiel Korngrenzengrabenbildung oder Verkipfung der Al/AIO_x-Grenzfläche. Während das Al(111)-Korn typischerweise eine Al(111)/AIO_x-Grenzfläche bildet, bildet sich im Al(001)-Korn eine Al($\bar{1}13$)/AIO_x-Grenzfläche, die eine Verkipfung der Al/AIO_x-Grenzfläche um $\theta_{\text{AIO}_x} \approx 25^\circ$ bewirkt. Je nach Ausrichtung der Korngrenze kommt es neben der Verbiegung zu einer unterschiedlich stark ausgeprägten Korngrenzengrabenbildung.

Neben epitaktisch gewachsenen Al(111)-Körnern gibt es weitere Körner, die zwar auch in [111]-Richtung orientiert sind, jedoch gegenüber dem Si(111)-Substrat um die [111]-Richtung verdreht sind. Treffen epitaktische Körner auf verdrehte Körner (siehe Abbildung 5.21), bilden sich verschiedene Drehkorngrenzen aus, die zu Änderungen der Al/AIO_x-Grenzflächenorientierung führen. Die daraus resultierende Dickenvariationen der Al-Schicht sind jedoch deutlich geringer ausgeprägt als an Korngrenzen zwischen Al(001)- und Al(111)-Körnern. Dieser Effekt könnte sich durch die hohe Korngrenzenenergie der Al(001)/Al(111)-Korngrenzen erklären lassen. Durch die Gitterfehlpassung der (001)- und (111)-Gitterebenen entsteht eine hohe Versetzungsdichte, die zu einer hohen Korngrenzenenergie führt. Bei den Drehkorngrenzen zwischen zwei Körnern, die beide in [111]-Richtung orientiert sind, bilden sich deutlich weniger Versetzungen aus, was in der Regel zu geringeren Korngrenzenenergien und geringeren Auswirkungen auf die Al/AIO_x-Grenzfläche führt.

In seltenen Fällen bilden sich in Al_{100_0,1} hochsymmetrische $\Sigma=3/\{111\}$ -Korngrenzen (Abbildung 5.22), die eine minimale Korngrenzenenergie besitzen [162]. Durch die minimale Korngrenzenenergie hat die Korngrenze keinen direkten negativen Einfluss auf die AIO_x-Schicht. Es gibt keine Verkipfung der Al/AIO_x-Grenzfläche und auch keine Grabenbildung. Damit sich eine solche Korngrenze bilden kann, muss allerdings eines der Al-Körner um 39° verkippt sein, damit die [$11\bar{1}$]-Richtungen der beiden Körner parallel sind. Durch diese Verkipfung gibt es nur in einem der Körner eine Al(111)/AIO_x-Grenzfläche, während das andere Korn eine höherindizierte Grenzfläche mit höherer Oberflächenenergie bildet. Um die gesamte Oberflächenenergie zu minimieren, bildet sich in einigen nm Entfernung von der Korngrenze eine Al(001)/AIO_x-Grenzfläche, wodurch es zu einer Verkipfung der Al/AIO_x-Grenzfläche und somit einer Dickenänderung der Al-Schicht kommt. Dadurch hat die $\Sigma=3/\{111\}$ -Korngrenze trotz der minimalen Korngrenzenenergie indirekte Auswirkungen auf die Al/AIO_x-Grenzfläche. Es zeigt

sich deutlich, dass auch eine Korngrenze mit minimaler Korngrenzenenergie indirekte Auswirkungen auf die AlO_x -Schicht haben kann, indem sie eine Verbiegung und die damit verbundene Änderung der Orientierung der Al-Oberfläche an der Al/ AlO_x -Grenzfläche verursacht. Es muss bei der Bewertung des Einflusses der Korngrenzen auf die AlO_x -Schicht daher auch immer die nähere Umgebung der Korngrenze berücksichtigt werden.

Eine Erhöhung der Al-Aufdampfrate von 0,1 nm/s auf 0,5 nm/s ($\text{Al}_{100,0,5}$) und 1,0 nm/s ($\text{Al}_{100,1,0}$) bei einer konstanten Temperatur von 100 °C hat ebenfalls deutliche Auswirkungen auf die Orientierung der Al-Körner. Bei diesen erhöhten Aufdampfraten gibt es keine Al(001)-Körner mehr, sondern lediglich zwei verschiedene Typen von in [111]-Richtung orientierten Körnern (Abbildung 5.24). Bei dem ersten Korntyp stimmt die Orientierung perfekt mit der des Si-Substrats überein, während die Körner des anderen Typs um 180° um die [111]-Achse gedreht sind. Beim Aufeinandertreffen dieser beiden Korntypen bilden sich $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen (Abbildung 5.23). Obwohl die Korngrenzenenergie der $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze im Vergleich zur $\Sigma=3/\{111\}$ -Korngrenze etwas höher ist [163], zeigt die $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze sehr wenig bis gar keine negativen Auswirkungen auf die AlO_x -Grenzfläche, da sie weder eine Verkipfung der Al/ AlO_x -Grenzfläche noch Grabenbildung verursacht. Neben der hohen Symmetrie der Korngrenze durch die Parallelität der $(11\bar{2})$ -Gitterebenen und dem Neigungswinkel $\theta_{\text{GB}} = 0^\circ$, sind auch die beiden (111)-Gitterebenen parallel und sorgen im Idealfall für eine planare Al(111)/ AlO_x -Grenzfläche. Selbst bei einer leichten Verkipfung der [111]-Richtung eines Al-Korns, wie es in $\text{Al}_{100,0,5}$ und vereinzelt auch in $\text{Al}_{100,1,0}$ vorkommt, sind die Auswirkungen auf die Al/ AlO_x -Grenzfläche minimal. Die Verkipfung liegt meist in einem Winkelbereich von weniger als 5° und führt in der Regel zu wenigen atomaren Stufen an der Al(111)/ AlO_x -Grenzfläche (siehe Abbildung 5.25b). Warum sich bei den hohen Aufdampfraten ausschließlich $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen bilden, zeigt eine genauere Betrachtung der Si(111)-Oberfläche nach der HF-Reinigung und der Hochtemperatur-Oberflächenrekonstruktion. Obwohl eine in-situ Analyse der Si-Oberfläche in der *Plassys* aufgrund fehlendem Zusatzequipment nicht möglich ist, ist zu erwarten, dass sich während der Oberflächenrekonstruktion eine Si(111) 7x7-Oberfläche gebildet hat (siehe Kapitel 5.1). Eine Si(111) 7x7-Oberfläche weist in der Regel atomare Stufen mit einer Stufenhöhe von 0,31 nm auf, die parallel zu den $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen verlaufen [164, 165]. Diese Stufen wirken in der frühen Phase des Al-Wachstums als Diffusionsbarriere für die adsorbierten Al-Atome. Zusätzlich wird die Mobilität der Adatome durch die hohe Aufdampfrate eingeschränkt, weshalb sich die Adatome hauptsächlich auf einer

einzelnen Terrasse bewegen, die durch die atomaren Stufen begrenzt wird. Wie die Verteilung der Korngrößen in Kapitel 5.2.2 zeigt, kommt es insbesondere bei Al_{100_1,0} zu abnormalem Kornwachstum (siehe Abbildung 5.12) mit extrem große Körnern, die aufgrund der geringen Grenzflächen- und Oberflächenenergie in [111]-Richtung orientiert sind [156]. Diese Körner wachsen bis zu den atomaren Stufen und treffen dort auf weitere epitaktisch gewachsene Körner. Besitzt das benachbarte Korn die gleiche Orientierung, wachsen die beiden Körner zu einem großen Korn zusammen. In dem Fall, dass das benachbarte Korn um 180° um die [111]-Richtung gedreht ist, bildet sich eine $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze aus. Dabei kann es zu einem vertikalen Versatz der (111)-Gitterebenen der beiden Körner an der $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze um etwa 0,1 nm kommen (siehe Abbildung 5.23d). Addiert mit der Höhe einer zusätzlichen Al(111)-Gitterebene (0,23 nm) entspricht dies genau der Höhe einer atomaren Stufe im Si(111)-Substrat. Dadurch wird das Gitter in den ersten Atomlagen nicht zusätzlich verzerrt und es müssen sich keine zusätzlichen Versetzungen zur Gitterfehlanspassung bilden, was zu einer Erhöhung der Korngrenzenenergie führen würde. Numerische Simulationen [162, 166] zeigen, dass der vertikale Versatz jedoch nicht zwingend eine Folge einer atomaren Stufe im Substrat sein muss, da in den Simulationen über die *embedded-atom* Methode [167] direkt die Struktur des Al ohne die Verwendung eines Substrats berechnet wurde und sich der vertikale Versatz dennoch gebildet hat. Der vertikale Versatz zwischen den beiden Körnern kann sich somit auch als Folge der Minimierung der Gesamtenergie ausbilden. Damit gibt es an Stufen einer Si(111)-Oberfläche beste Voraussetzungen für die Bildung von $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen. Bei $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen, die sich nicht an atomaren Stufen im Si-Substrat gebildet haben, tritt der vertikale Versatz oft nicht auf oder bildet sich erst in einiger Entfernung von der Si-Grenzfläche aus.

Theoretisch könnte anstatt einer $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze auch andere Korngrenzentypen entstehen, bei denen die Korngrenze nicht senkrecht zur Si/Al-Grenzschicht ausgerichtet ist, wie zum Beispiel bei einer $(11\bar{1})/(11\bar{1})$ -Korngrenze mit einem Neigungswinkel von $\theta_{GB} = 20^\circ$. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solcher Korngrenzen ist jedoch gering, da die Korngrenzenenergie der $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze aufgrund ihrer hohen Symmetrie sehr viel kleiner ist [168, 169]. Außerdem wird durch die Verkipfung der Korngrenze deren Fläche um etwa 10 % größer, wodurch die gesamte Korngrenzenenergie weiter erhöht wird und damit die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten dieses Korngrenztyps weiter reduziert wird. Die Wahrscheinlichkeiten für anderen Korngrenztypen, die zwar ebenfalls theoretisch möglich sind, sind aufgrund ihrer noch höheren Korngrenzenenergien noch geringer. Auch experimentell

konnten solche Korngrenzen in keiner der verschiedenen Proben nachgewiesen werden und es finden sich beim Aufeinandertreffen von zwei epitaktischen, um 180° gegeneinander verdrehten Al(111)-Körnern ausschließlich $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen. Auch bei minimaler Verkipfung eines der Al(111)-Körner bilden sich ausschließlich $\{112\}$ -Kippkorngrenzen mit Korngrenzenwinkeln unter 5° (siehe Abbildung 5.25b), die sich, abgesehen von dem minimalen Korngrenzenwinkel, aber nicht sonderlich von den $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen unterscheiden. Durch die Verkipfung kommt es in regelmäßigen Abständen zu zusätzlichen Versetzungen an der Korngrenze, die die Korngrenzenenergie erhöhen. Dennoch bleibt die Korngrenzenenergie deutlich geringer als bei allen anderen theoretisch möglichen Korngrenzen zwischen solchen Körnern.

Die Referenzprobe EBLes zeigt im Vergleich zu den *Plassys*-Proben deutliche Unterschiede bezüglich der Orientierung der Al-Körner. Es gibt viele kleine Körner, deren [111]-Richtung teilweise sehr stark verkippt ist und die zusätzlich um die [111]-Richtung verdreht sind. Insbesondere die Orientierungsunterschiede zu $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$, die mit vergleichbaren Depositionsparametern hergestellt wurde, sind auf den ersten Blick sehr verwunderlich. Sowohl $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ als auch EBLes wurden bei geringen Temperaturen (50°C beziehungsweise 30°C) und einer Al-Depositionsrate von $0,2\text{ nm/s}$ beziehungsweise $0,13\text{ nm/s}$ auf ein Si(001)-Substrat aufgedampft. Die Unterschiede in den Depositionsparametern im Vergleich zu den *Plassys*-Proben sind viel zu klein, um die strukturellen Eigenschaften von EBLes zu erklären. Die tiefere Temperatur von EBLes sollte für eine höhere Anzahl an in [111]-Richtung orientierten Körnern sorgen. Gleichzeitig sollte die erhöhte Depositionsrate von $0,2\text{ nm/s}$ bei $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ im Vergleich zur Standardrate von $0,1\text{ nm/s}$ für verstärktes Kornwachstum in [111]-Richtung sorgen. Neben den Al-Depositionsparametern kann auch das Substrat oder die Herstellungstechnik für die Unterschiede verantwortlich sein. Zwischen Substrat und Al-Schicht befindet sich in EBLes eine dicke amorphe Kontaminationsschicht, die das Al-Wachstum ebenfalls beeinträchtigen kann. Allerdings zeigt der Vergleich von $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$, $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$ und $\text{Al}_{100_0,1}$, dass bereits eine 3 nm dicke native SiO_x -Schicht ausreicht, um epitaktisches Al-Wachstum zu verhindern. Die zusätzliche Dicke der amorphen Kontaminationsschicht kann daher nicht ausschlaggebend, jedoch kann sich eine damit verbundene erhöhte Oberflächenrauigkeit negativ auswirken. Dennoch sollte auch dieser Effekt nicht stark genug sein, um die Orientierung der Al-Körner zu erklären. Ein weitaus größerer Einfluss kann den unterschiedlichen Kammerdrücken in den beiden Herstellungsanlagen zugeschrieben werden, der bei *PVD75* um Faktor 15 schlechter ist als in der *Plassys*. Die Restgasatmosphäre, die auch für die geringe Korngröße in EBLes sorgt, wirkt sich

auch auf die Orientierung der Körner aus. Adsorbierte Restgasatome können lokal die Oberflächenenergie erhöhen und damit das Kornwachstum behindern und die Beweglichkeit der Korngrenzen verringern [147, 153]. Entsprechend der unterschiedlichen Ausrichtung der einzelnen Körner bilden sich viele unsymmetrische Korngrenzen mit größeren Korngrenzenwinkeln und vergleichsweise hohen Korngrenzenenergien. Gleichzeitig ist die Anzahl der Korngrenzen aufgrund der kleinen Körner im Vergleich zu den anderen Proben deutlich höher, was in Summe zu einer hohen Gesamtenergie der Al-Schicht führt.

Die Korngrenztypen und die Orientierung der Al-Körner in der Referenzprobe ReSput sind zu großen Teilen mit der Probe Al_{Si(001)} vergleichbar. Beide Si(001)-Substrate sind von einer 3 nm dicken amorphen SiO_x-Schicht bedeckt, die das Wachstum von in [111]-Richtung orientierten Al-Körnern unterstützt. Aufgrund der Al-Depositionsparameter, der Substrattemperatur von 30 °C und Al-Aufdampfrate von 0,39 nm/s sollte sich für ReSput ein leichter Vorteil bezüglich der Kornausrichtung in [111]-Richtung ergeben. Allerdings ist der Kammerdruck mit $1,2 \cdot 10^{-3}$ mbar um vier Größenordnungen schlechter als bei Al_{Si(001)}. In EBLES führt bereit eine Druckänderung um eine Größenordnung zu einer sichtbaren Verschlechterung des Al-Wachstums. Um zu erklären, warum der hohe Kammerdruck bei ReSput keine negativen Auswirkungen auf das Al-Wachstum hat, müssen die Prozesse bei der Sputterdeposition im Vergleich zur Elektronenstrahlverdampfung betrachtet werden. Beim Sputterprozess führt der Ar-Fluss von 19 sccm, der als Sputtergas verwendet wird, zu dem hohen Kammerdruck. Ar ist als Edelgas jedoch inert und die Wahrscheinlichkeit zur Chemisorption auf Al-Körnern ist äußerst gering. Gleichzeitig wird durch den kontinuierlichen Ar-Fluss die Probenkammer gespült und dadurch der Partialdruck von anderen Restgasen, wie zum Beispiel Sauerstoff, verringert. Daher führt der hohe Kammerdruck bei ReSput nicht wie bei EBLES zur Bildung von vielen kleinen Körnern.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Orientierung der Al-Körner und Eigenschaften von Korngrenzen spielen eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Al/AIO_x/Al-Schichtsystemen, da sie zu einem großen Teil für die Oberflächenrauigkeit und Dickenvariationen der Al-Schicht verantwortlich sind. Korngrenzen haben einen negativen Einfluss auf die Al/AIO_x-Grenzfläche, zum Beispiel Grabenbildung oder eine Verkippung der Al/AIO_x-Grenzfläche. Der Einfluss verschiedener Korngrenzentypen unterscheidet sich jedoch sehr stark. Unsymmetrische Korngrenzen mit hoher Korngrenzenenergie führen häufiger zu Korngrenzengrabenbildung und Verkippung der Al/AIO_x-

Grenzfläche. Bei Kipp- und Drehkorn Grenzen ist die Grabenbildung stark reduziert und es kommt meistens nur zu Verbiegungen der Al/ AlO_x -Grenzfläche. Hochsymmetrische $\Sigma=3/\{112\}$ -Korn Grenzen mit geringen Korn Grenzenenergien zeigen dagegen keinen oder nur minimalen Einfluss auf die Al/ AlO_x -Grenzfläche.

Sowohl die Orientierung der Al-Körner als auch die damit verbundenen Korn Grenztypen sind stark von den Al-Depositionsparametern und der Sauberkeit der Si-Substrate abhängig. Bereits eine etwa 3 nm dicke amorphe Schicht auf dem Si-Substrat verhindert ein epitaktisches Kornwachstum. Unabhängig von der Substratorientierung sind die Körner, die auf amorphen Schichten aufwachsen, näherungsweise in [111]-Richtung orientiert. Sie weisen jedoch eine Verkipfung der [111]-Richtung und eine Rotation um die [111]-Achse auf, wodurch unsymmetrische Korn Grenzen entstehen, die zu Korn Grenzengrabenbildung und Verbiegung der Al/ AlO_x -Grenzfläche führen. Epitaktisches Al-Wachstum wird erst durch die Verwendung eines sauberen Si-Substrats ermöglicht, bei dem die amorphe SiO_x -Schicht mit einer HF-Reinigung komplett entfernt wurde. Die Orientierung der Al-Körner wird dann durch Substrattemperatur und Al-Aufdampf rate bestimmt. Bei hohen Temperaturen (300 °C) und geringen Aufdampf raten (0,1 nm/s) sind die Al-Körner fast ausschließlich in [001]-Richtung orientiert. Bei geringeren Temperaturen bilden sich zusätzlich in [111]-Richtung orientierte Körner. Je tiefer die Temperatur, desto geringer der Anteil der Al(001)-Körner und desto höher der Anteil der Al(111)-Körner. Bei konstanter Temperatur (100 °C) und steigender Aufdampf rate steigt der Anteil der Al(111)-Körner, bis sich bei einer Aufdampf rate von 1,0 nm/s ausschließlich epitaktische Al(111)-Körner bilden. Deren Orientierung ist entweder identisch zu der des Si-Substrats oder um 180° um die [111]-Achse rotiert, wodurch es zur Bildung von $\Sigma=3/\{112\}$ -Korn Grenzen kommt. Sobald die Symmetrie der Si-Oberfläche leicht gestört ist, zum Beispiel durch Kontamination oder geringfügige Oxidation nach der HF-Reinigung, weicht die Orientierung der Al-Körner von der [001]- oder [111]-Wachstumsrichtung ab.

Bei einer reinen Betrachtung der Kornorientierung bildet sich sowohl bei hoher Substrattemperatur in Kombination mit geringer Aufdampf rate (300 °C, 0,1 nm/s) als auch bei tiefer Substrattemperatur in Kombination mit hoher Aufdampf rate (100 °C, 1,0 nm/s) eine Al-Schicht, in der alle Körner in der gleichen Wachstumsrichtung orientiert sind. Da es bei hohen Temperaturen jedoch zur Inselbildung kommt, die eine planare Al(001)-Oberfläche verhindert, bildet sich nur bei einer tiefen Substrattemperatur in Kombination mit einer hohen Aufdampf rate eine ebene Al(111)-Oberfläche, so wie es bei $\text{Al}_{100,1,0}$ der Fall ist.

5.2.3 Zusammenfassung des Kapitels 5.2

In Kapitel 5.2 wurde dargestellt wie sich verschiedene Al-Depositionsparameter, insbesondere Substrattemperatur und Al-Depositionsrate, auf Schichtdicke, Korngröße, Kornorientierung und Korngrenzen einer nominell 100 nm dicken Al-Schicht auswirken, und ob ein epitaktisches Al-Wachstum in einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage (*Plassys*) realisiert werden kann. Dazu wurden in einer Messreihe bei einer konstanten Aufdampfrate von 0,1 nm/s die Substrattemperatur in 100 °C Schritten von 300 °C auf 100 °C reduziert und anschließend bei konstanter Substrattemperatur von 100 °C die Aufdampfrate auf 0,5 nm/s und 1,0 nm/s erhöht (siehe Tabelle 5.2). Bei diesen fünf Proben wurde ein HF-gereinigtes Si(111)-Substrat mit 7x7-Oberflächenrekonstruktion verwendet, da sich diese Substratoberfläche als bestmögliche Ausgangslage für epitaktisches Al-Wachstum erwiesen hat (siehe Kapitel 5.1). Zusätzlich zu diesen Proben wurden bei zwei Proben mit plasmagereinigtem Si(001)- und Si(111)-Substrat der Einfluss einer amorphen SiO_x-Schicht auf das Al-Wachstum untersucht. Bei zwei weiteren Referenzproben, die in einer Sputterdepositionsanlage (*Plasma1*) und einer anderen Elektronenstrahlverdampfungsanlage (*PVD75*) hergestellt wurden, wurde der Einfluss von unterschiedlichen Herstellungsanlagen und Herstellungsverfahren untersucht.

Ziel ist eine möglichst homogene Al-Schicht ohne Dickenvariationen und mit einheitlicher Orientierung an der Al/AlO_x-Grenzfläche. Im Idealfall sollte eine monokristalline, epitaktische Al-Schicht entstehen. Da eine monokristalline Al-Schicht in der *Plassys* nicht realisierbar ist, ergeben sich zwangsläufig Korngrenzen, die sich ungünstig auf die Planarität der Al/AlO_x-Grenzfläche auswirken können. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass es in Summe dabei weniger auf die Korngrenzendichte und damit die laterale Korngröße ankommt, sondern vielmehr auf die Orientierung benachbarter Körner und dem damit verbundenen Korngrenzentyp. Die Korngreneigenschaften werden maßgeblich durch Substrattemperatur und Aufdampfrate beeinflusst.

Bei hohen Substrattemperaturen von 300 °C bilden sich keine geschlossene Al-Schichten, sondern einzelne, in [001]-Richtung orientierte Al-Inseln, die keinen direkten Kontakt zur nächsten Nachbarinsel haben und nur aus einem einzigen oder sehr wenigen Körnern bestehen. Obwohl diese Probe die größte durchschnittliche laterale Korngröße aufweist, und die wenigen Korngrenzen zwischen den Al(001)-Körnern nur einen geringen Einfluss auf die Al/AlO_x-Grenzfläche haben, weist diese Probe die größten Dickenvariationen auf (siehe Tabelle 5.3).

Damit erweisen sich diese Depositionsparameter trotz einheitlicher Kornorientierung und geringer Auswirkung der Drehkorn Grenzen auf die Morphologie der Al-Schicht als vollkommen ungeeignet für die Herstellung von JJs. Eine geschlossene Al-Schicht ist bei diesen Depositionsparameter erst bei größeren Schichtdicken zu erwarten und es ist zu vermuten, dass es bei dickeren Schichten aus energetischen Gründen, wie zum Beispiel geringere Grenzflächen- und Oberflächenenergie, bei einigen Körnern zu [111]-Orientierungen kommen würde, da das Inselwachstum von $Al_{300,0,1}$ den Erwartungen für die frühe Wachstumsphase von normalem Kornwachstum entspricht, so wie es auch bei tieferen Substrattemperaturen auftritt.

Bei Temperaturen von 200 °C und 100 °C findet normales Kornwachstum statt, bei dem die Schichtdicke die Korngröße in Wachstumsrichtung und die laterale Korngröße auf das Zwei- bis Dreifache der Probendicke begrenzt wird. Je geringer die Temperatur, desto kleiner sind die Al-Körner und desto höher ist der Anteil der in [111]-Richtung orientierten Körner. Gleichzeitig wird die Al-Schichtdicke mit abnehmender Substrattemperatur homogener. Dabei sorgen insbesondere Korngrenzen zwischen den in [001]-Richtung und den in [111]-Richtung orientierten Al-Körner für große Schichtdickenvariationen, da diese Korngrenzen aufgrund der hohen Korngrenzenenergien zu einer Verkipfung der Al/ AlO_x -Grenzfläche und teilweise auch zu Korngrenzengrabenbildung führen. Die hohe Korngrenzenenergie wird unter anderem durch die hohe Versetzungsdichte verursacht, die ihrerseits durch die Gitterfehlpassung von den in [001]- und [111]-Richtung orientierten Körnern verursacht wird.

Bei tiefer Temperatur (100 °C) und erhöhter Aufdampfrate $\geq 0,5$ nm/s findet ein sekundäres Kornwachstum statt, bei dem abnormal große Körner entstehen, die aufgrund der geringsten Grenzflächen- und Oberflächenenergie der (111)-Gitterebenen in [111]-Richtung orientiert sind. Insbesondere bei einer Aufdampfrate von 1,0 nm/s ist das Wachstum von abnormal großen Körnern stark ausgeprägt. Diese Probe zeigt auch die geringsten Al-Schichtdickenvariationen aller Proben ($\pm 1,6$ nm). Die geringe Schichtdickenvariation ist jedoch keine direkte Folge der großen Körner, sondern vielmehr eine Folge der Existenz von $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen, die sich zwischen den einzelnen Al-Körnern bilden und die Planarität der Al/ AlO_x -Grenzfläche kaum beeinträchtigt.

Ein Vergleich der Proben $Al_{100,0,1}$ und $Al_{Si(111)}$ verdeutlicht die negativen Auswirkungen der amorphen SiO_x -Schicht auf das Al-Wachstum. $Al_{Si(111)}$ wurde bei tieferer Temperatur (50 °C statt 100 °C) und höher Aufdampfrate (0,2 nm/s statt 0,1 nm/s) aufgedampft als $Al_{100,0,1}$. Entsprechend den Erkenntnissen aus der ersten Messreihe sollten sowohl tiefere Temperaturen

als auch höhere Aufdampfraten zu einer höheren Anzahl an perfekt in [111]-Richtung orientieren Al-Körnern führen. Die dadurch entstehenden Korngrenzen sollen geringere Korngrenzenenergien besitzen und damit zu geringeren Schichtdickenvariationen führen. Damit wäre für Al_{Si(111)} eine homogenere Al-Schicht zu erwarten. Tatsächlich weisen aber beiden Proben nahezu gleiche Dickenvariationen auf. Außerdem sind die Al-Körner in Al_{Si(111)} nicht epitaktisch in [001]- oder [111]-Richtung gewachsen, sondern nur näherungsweise in [111]-Richtung orientiert und zusätzlich verkippt und/oder verdreht. Die nicht eingetretene Verbesserung der Al-Schicht von Al_{Si(111)} in Bezug auf Al_{100_0,1} lässt sich eindeutig durch die amorphe SiO_x-Schicht erklären, die ein epitaktisches Al-Wachstum verhindert.

Die Referenzprobe EBLes verdeutlicht, dass ein gutes Vakuumsystem für die Herstellung von homogenen Al-Schichten unerlässlich ist, und der Kammerdruck während des Aufdampfvorgangs großen Einfluss auf das Al-Wachstum besitzt. Die kleine durchschnittliche Größe der Al-Körner und die starken Dickenvariationen von EBLes lassen sich auf das Vakuumsystem der *PVD75* zurückführen, dass zu einem um Faktor 10–15 höheren Kammerdruck führt als das Vakuumsystem der *Plassys*.

Die Al-Schicht von ReSput, die mittels Sputterdeposition in der *Plasma1* hergestellt wurde, zeigt im Vergleich zu den mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellten Proben der *Plassys* nur einen schwachen Einfluss der unterschiedlichen Depositionsverfahren. Bei vergleichbaren Depositionsparametern liefert die Elektronenstrahlverdampfung in der *Plassys* etwas homogenere Al-Schichten. Epitaktische Al-Schichten können in der *Plasma1* aufgrund der fehlenden Möglichkeit zur notwendigen Hochtemperaturbehandlung nach der HF-Reinigung jedoch nicht hergestellt werden.

Mit einer minimalen Dickenvariation von lediglich $\pm 1,6$ nm bei der Probe Al_{100_1,0} ist das Optimierungspotenzial der unteren Al-Schicht weitestgehend ausgeschöpft. Homogenere Schichten wären vermutlich nur durch noch größere Al-Körner oder im Idealfall einer monokristallinen Al-Schicht möglich. Dies wäre möglicherweise durch höhere Al-Aufdampfraten und tiefere Substrattemperaturen realisierbar. Um tiefere Substrattemperaturen zu erreichen, ohne eine Oxidierung der Si-Oberfläche nach der HF-Reinigung und Oberflächenrekonstruktion zu riskieren, würde jedoch ein aktives Kühlsystem benötigt werden. Sehr vielversprechend wäre auch eine Verbesserung des Vakuumsystems von einem Hochvakuum zu einem Ultrahochvakuum mit einem Kammerdruck in der Größenordnung von 10^{-9} – 10^{-10} mbar.

5.3 AlO_x-Schicht

Die AlO_x-Schicht stellt die wichtigste Komponente des Al/AlO_x/Al-Schichtsystems dar. Ihre Eigenschaften, wie zum Beispiel Struktur, chemische Zusammensetzung oder Morphologie bestimmen weitestgehend die elektrischen Eigenschaften von supraleitenden Schaltkreisen, die aus Al/AlO_x/Al-Schichtsystemen aufgebaut sind. Eine Analyse dieser Eigenschaften auf atomarer Skala und deren Korrelation mit den verwendeten Herstellungsparametern ist daher unverzichtbar, um die Herstellung der AlO_x-Schicht zu optimieren.

Im ersten Unterkapitel wird die Analyse der Morphologie von dünnen AlO_x-Tunnelbarrieren dargestellt, die durch einen statischen Oxidationsprozess in der *Plassys* hergestellt wurden. Anhand dieser Proben wird der Einfluss der Oxidationsparameter und der unteren Al-Schicht auf die Schichtdicke und Dickenvariationen der AlO_x-Schicht dargestellt. Im zweiten Unterkapitel wird die Analyse der strukturellen Eigenschaften von dickeren AlO_x-Schichten dargestellt, die mit einem iterativen Herstellungsverfahren in der *Plassys* hergestellt wurden (siehe Kapitel 3.2). HTREM-Abbildungen erlauben dabei eine Strukturbestimmung über einen lateralen Bereich von wenigen µm, während die Feinstruktur der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten aus verschiedenen EELS-Spektren wichtige Details über die lokalen Bindungsverhältnisse zwischen Al- und O-Atomen liefert. Anschließend wird im dritten Unterkapitel die Analyse der chemischen Zusammensetzung dieser unterschiedlichen Proben dargestellt. Mit diesen Daten lassen sich die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften darstellen und ermöglichen die Entwicklung eines Verständnisses über die Zusammenhänge zwischen diesen Eigenschaften und den jeweiligen Herstellungsparametern. Im vierten Unterkapitel werden eventuelle Unterschiede zwischen dicken und dünnen AlO_x-Schichten betrachtet. Dies ist wichtig, um die zuvor gewonnen Erkenntnisse durch die Analyse der dickeren AlO_x-Schichten auf die dünnen AlO_x-Tunnelbarrieren übertragen zu können. Im letzten Unterkapitel werden die Ergebnisse von dielektrischen Messungen an zwei Proben (EBPlas-UV und ReSput) dargestellt, die am Physikalischen Institut von A. Meißner durchgeführt wurden. Diese Messungen ermöglichen die Korrelation von strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der AlO_x-Schicht mit deren dielektrischen Eigenschaften. Dieses Wissen ermöglicht die Herstellung einer theoretisch idealen AlO_x-Schicht, um daraus möglichst leistungsfähige supraleitende Schaltkreise zu bauen, die unter anderem ein geringes Rauschen und lange Kohärenzzeiten aufweisen sollen.

5.3.1 Schichtdicke und Dickenvariationen

Dickenvariationen einer AIO_x-Tunnelbarriere, die zum Beispiel als Josephson Kontakt in einem supraleitenden Schaltkreis eingesetzt wird, können ein großes Problem darstellen, da der Tunnelstrom durch die Tunnelbarriere exponentiell mit der Schichtdicke skaliert. Dadurch trägt in Schaltkreisen mit größeren AIO_x-Dickenvariationen nur ein kleiner Anteil von unter 10 % der gesamten Fläche aktiv zum Tunnelprozess bei [29, 170]. Eine homogene Schichtdicke würde die aktive Fläche deutlich vergrößern und damit das Rauschen reduzieren. Zudem ist eine reproduzierbare Schichtdicke wichtig für alle supraleitenden Schaltkreise, die mehr als einen JJ besitzen, da im Idealfall alle JJs die gleichen elektrischen Eigenschaften besitzen.

Daher wird in diesem Unterkapitel die Auswirkung der Morphologie der unteren Al-Schicht, insbesondere der Dickenvariationen der unteren Al-Schicht, auf die Morphologie der AIO_x-Schicht dargestellt. Die Dickenvariationen der unteren Al-Schicht werden, wie in Kapitel 5.2 dargestellt, maßgeblich durch die Art des Al-Wachstums und der damit verbundenen Kornorientierung und sich bildenden Korngrenzen bestimmt. Um die Dickenvariation der AIO_x-Schicht zu analysieren und untereinander vergleichen zu können, werden in diesem Unterkapitel nur Proben beschrieben, deren Al-Schicht in der *Plassys* auf einem HF-gereinigten Substrat mit Si(111) 7x7-Oberfläche aufgedampft wurde (Al_{300_0,1}, Al_{200_0,1}, Al_{100_0,1}, Al_{100_0,5} und Al_{100_1,0}) und deren AIO_x-Schicht mittels statischer Oxidation oxidiert wurde. Der Oxidationsprozess ist bei diesem Prozess selbstlimitierend und führt zu reproduzierbaren und vergleichbaren Schichtdicken. Mehrfach oxidierte Proben mit dickerer AIO_x-Schicht, wie zum Beispiel bei Al_{Si(001)} oder Al_{Si(111)}, eignen sich für diese Analyse nicht, da das iterative Aufdampfen und Oxidieren von jeweils 1 nm Al zu starken Dickenvariationen führen kann (siehe Kapitel 5.3.2) und die Ergebnisse an dieser Stelle verfälschen würde. Die Referenzproben EBles und ReSput eignen sich ebenfalls nicht, da die AIO_x-Schichtdicken bei diesen Herstellungsverfahren nicht selbstlimitierend sind, sondern über die Prozessdauer gesteuert werden und damit nur sehr schwer identische Schichtdicken reproduziert werden können.

Zusätzlich wurden bei den untersuchten Proben verschiedene Oxidationsparameter verwendet, um den Einfluss dieser Parameter auf die absolute AIO_x-Schichtdicke zu analysieren. Tabelle 5.4 zeigt die verwendeten Oxidationsparameter der untersuchten Proben zusammen mit den Dickenvariation der unteren Al-Schicht, die durch das unterschiedliche Al-Wachstum verursacht werden. Die Oxidationstemperaturen wurden einem Temperaturbereich zwischen 200 °C und

Tabelle 5.4 Oxidationsparameter für die Herstellung der AlO_x-Schicht der Proben mit unterschiedlichem Al-Wachstum der unteren Al-Schicht

Probe	Al-Schichtdicke (nm)	Oxidationsparameter	
		Temperatur (°C)	Sauerstoffdruck (mbar)
Al _{300_0,1}	114,1 ± 41,9	330 - 300	0,28
Al _{200_0,1}	109,8 ± 17,8	200 - 180	0,27
Al _{100_0,1}	99,0 ± 6,2	320 - 215	9,3
Al _{100_0,5}	98,3 ± 2,4	290 - 260	0,24
Al _{100_1,0}	98,8 ± 1,6	240 - 145	10,3 (+ Plasma)

300 °C variiert, da in diesem Temperaturbereich die Möglichkeit zur Entstehung von kristallinen γ -Al₂O₃-Schichten besteht (siehe Kapitel 2.2.2). Der Sauerstoffdruck wurde zwischen 0,2 mbar und 10 mbar variiert, um den Einfluss auf die AlO_x-Schichtdicke zu untersuchen. Aus dem gleichen Grund wurde bei der Oxidation von Al_{100_1,0} ein zusätzliches Ar/O-Plasma verwendet. Höhere Sauerstoffdrücke sind aufgrund der limitierten Heizleistung der Probenheizung nicht realisierbar (siehe Kapitel 3.1).

Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 5.28 zeigt HRTEM-Abbildungen der AlO_x-Schichten der fünf *Plassys*-Proben, die mit verschiedenen Depositionsparametern auf einer sauberen Si(111) 7x7-Oberfläche aufgedampft wurden. Aufgrund des Al-Wachstums sind die Al-Schichten bei Al_{300_0,1} und Al_{200_0,1} (Abbildung 5.28a und b) an der Al/AlO_x-Grenzflächen in [001]-Richtung orientiert, während die Al-Schichten bei den anderen drei Proben in [111]-Richtung orientiert sind. Unabhängig von der Kornorientierung zeigen alle Proben einen relativ scharfen Übergang zwischen der Al- und AlO_x-Schicht mit einer Breite von 0,2 – 0,3 nm, was in etwa einem Gitterebenenabstand entspricht. Die AlO_x-Schicht ist in diesen Bildausschnitten sehr homogen und 1,6 nm (Al_{300_0,1}), 1,7 nm (Al_{200_0,1}), 1,7 nm (Al_{100_0,1}) und 1,5 nm (Al_{100_0,5}) dick. Die 4,8 nm dicke AlO_x-Schicht von Al_{100_1,0} (Abbildung 5.28e) weicht deutlich von den anderen Schichten ab. Dickenvariationen werden hauptsächlich durch atomare Stufen in den Al-Schichten verursacht. Solche Stufen finden sich auch in den epitaktisch gewachsenen Al-Körnern und können nicht verhindert werden. Da die atomaren Stufen in der unteren und oberen Schicht nicht an den gleichen lateralen Positionen auftreten (siehe Abbildung 5.28d), ergeben sich zwangsläufig Variationen in der AlO_x-Schichtdicke. Unterscheiden sich zudem die Orientierung der beiden Al-Schichten, so ändert sich

auch die Stufendichte auf Ober- und Unterseite, was ebenfalls zu Dickenvariationen führt. Innerhalb von Körnern mit nahezu atomar glatter Al-Oberfläche unterscheiden sich die einzelnen Proben kaum. Dies ändert sich, wenn ein größerer lateraler Probenbereich betrachtet wird, in dem auch Korngrenzen in der Al-Schicht auftreten. Je nach Korngrenzentyp kann es zu Grabenbildung und/oder einer Verkipfung der Al/ AlO_x -Grenzfläche kommen (siehe Kapitel 5.2.2). Durch eine Verbiegung der AlO_x -Schicht kommt es lokal zu einer Änderung der

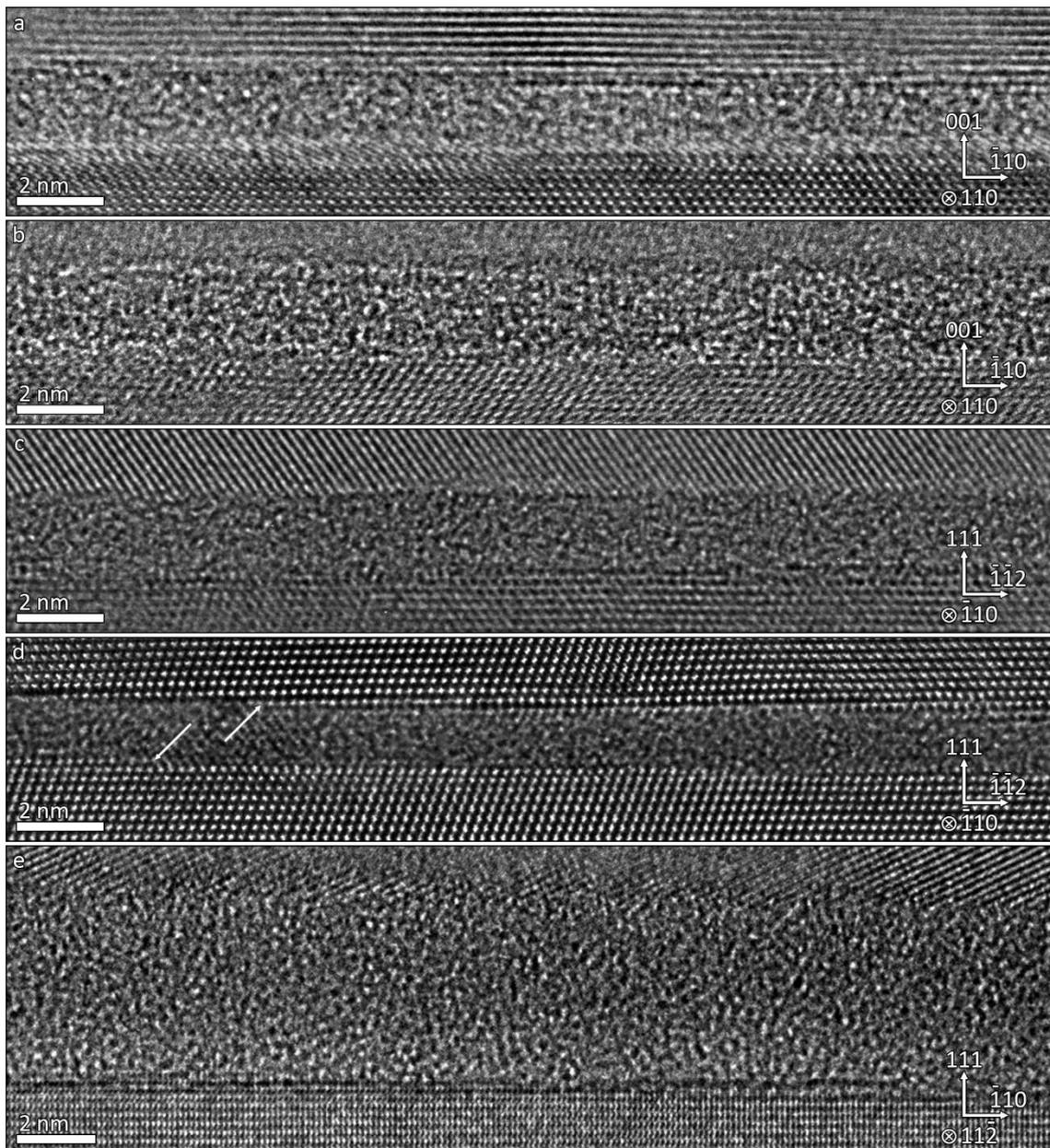


Abbildung 5.28

HRTEM-Abbildungen der AlO_x -Schicht in a) $\text{Al}_{300_0,1}$, b) $\text{Al}_{200_0,1}$, c) $\text{Al}_{100_0,1}$, d) $\text{Al}_{100_0,5}$ und e) $\text{Al}_{100_1,0}$. In d) ist exemplarisch eine atomare Stufe an der unteren und oberen Al-Schicht markiert.

Orientierung der Al-Oberfläche an der Grenzfläche zur AlO_x-Schicht und auch zu einer Änderung der AlO_x-Schichtdicke. Abbildung 5.29a zeigt diesen Effekt anhand des Übergangs von einer Al(111)-Oberfläche zu einer Al(110)-Oberfläche. Im linken Korn ist die AlO_x-Schicht mit Al(111)/AlO_x-Grenzfläche $1,6 \pm 0,1$ nm dick. Im Bereich der Al(110)-Oberfläche ist die AlO_x-Schicht etwa $1,8 \pm 0,1$ nm dick. Im Bereich Al(111)-Oberfläche im rechten Korn ist die Schicht wieder nur $1,6 \pm 0,1$ nm dick. Damit ist AlO_x-Schicht auf einer Al(110)-Oberfläche über 10 % dicker als auf einer Al(111)-Oberfläche. Direkt an der Korngrenze, an der die Al/AlO_x-Grenzfläche verkippt ist, ist die AlO_x-Schicht sogar bis zu $1,9 \pm 0,2$ nm dick. Bei einer höher indizierten Oberfläche, wie der Al(113)-Oberfläche in Abbildung 5.29b verringert sich die AlO_x-Schichtdicke von $1,7 \pm 0,1$ nm im rechten Al(111)-Korn auf etwa $1,4 \pm 0,1$ nm an der Al(113)-Oberfläche. An der dicksten Stelle direkt an der Korngrenze ist die Schicht maximal $1,7 \pm 0,1$ nm dick und zeigt keine signifikante Grabenbildung. Durch die Korngrenzen und die damit verbundene Änderung der Al/AlO_x-Grenzflächenorientierung kann es damit zu einer lokalen Dickenvariation im Bereich von 0,3 – 0,4 nm kommen. Im Vergleich dazu ist die Dickenvariation, die durch eine $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze in Al_{100_0,5} oder Al_{100_1,0} (Abbildung 5.25) verursacht wird, sehr viel kleiner und in nahezu allen Fällen geringer als 0,1 nm.

Um die Auswirkungen von Korngrenzen und unterschiedlicher Kornorientierung zu erfassen, zeigt Tabelle 5.5 die durchschnittliche Dicke der AlO_x-Schicht, die in regelmäßigen Abständen über einen lateralen Bereich von 1 μm gemessen wurde. Al_{300_0,1} zeigt mit $\pm 0,29$ nm ($\cong 17,7$ %)

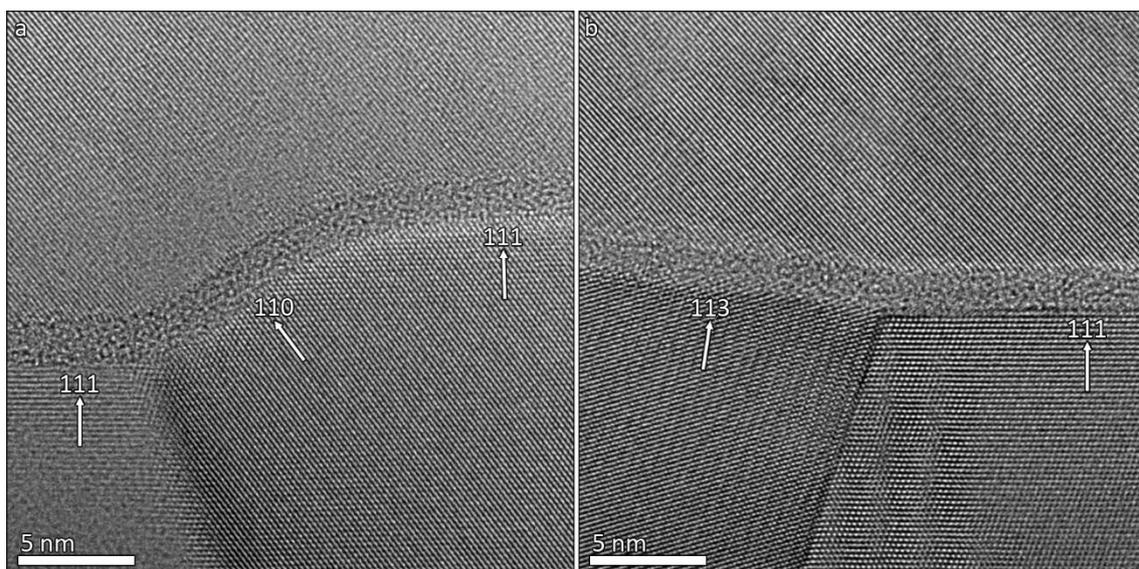


Abbildung 5.29

HRTEM-Abbildungen der AlO_x-Schicht in Al_{100_0,1} in einem Probenbereich, in dem sich durch eine Korngrenze die Orientierung der Al-Oberfläche an der Grenzfläche zur AlO_x-Schicht ändert.

Tabelle 5.5 Durchschnittliche AIO_x-Schichtdicke und Dickenvariation der verschiedenen *Plasys*-Proben

Probe	Al-Schichtdicke (nm)	AIO _x -Schichtdicke (nm)	AIO _x -Dickenvariation (%)
Al _{300_0,1}	114,1 ± 41,9	1,62 ± 0,29	± 17,7
Al _{200_0,1}	109,8 ± 17,8	1,65 ± 0,23	± 14,2
Al _{100_0,1}	99,0 ± 6,2	1,73 ± 0,19	± 10,7
Al _{100_0,5}	98,3 ± 2,4	1,59 ± 0,11	± 6,9
Al _{100_1,0}	98,8 ± 1,6	4,88 ± 0,17	± 3,5

die größten Dickenänderungen aller Proben. Gleichzeitig zeigt diese Probe auch die größten Dickenvariationen in der unteren Al-Schicht. Mit abnehmender Substrattemperatur wird die untere Al-Schicht homogener und auch die Dickenvariation der AIO_x-Schicht reduziert sich auf ± 0,19 nm (\cong 10,7 %) bei einer Substrattemperatur von 100 °C. Bei einer Erhöhung der Al-Aufdampfrate und dem Entstehen von epitaktisch gewachsenen Al-Körnern (Al_{100_0,5}) verringert sich die Dickenvariation auf ± 0,11 nm (\cong 6,9 %). Die plasmaunterstützte Oxidation der Probe Al_{100_1,0}, bei der während der statischen Oxidation mit 10,3 mbar ein zusätzliches Ar/O-Plasma verwendet wurde, führt zu einer 4,88 ± 0,17 nm dicken AIO_x-Schicht.

Um den Einfluss der Oxidationszeit zu untersuchen, wurden zusätzliche Proben mit den gleichen Al-Depositionsparametern wie Al_{100_0,5} hergestellt, jedoch mit einer deutlich reduzierten Oxidationszeit von nur 20 s und einer erhöhten Oxidationszeit von 30 min. Die durchschnittliche AIO_x-Schichtdicke der Probe mit kurzer Oxidationszeit beträgt 1,14 ± 0,10 nm und ist damit deutlich dünner als die restlichen Proben mit einer Oxidationszeit von 5 min. Eine Verlängerung der Oxidationszeit von 5 min auf 30 min führt zu keinen messbaren Änderungen der AIO_x-Schichtdicke (1,57 ± 0,12 nm).

Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine eindeutige Abhängigkeit der Dickenvariationen der AIO_x-Schichten von den Dickenvariationen der unteren Al-Schichten (siehe Tabelle 5.5). Je größer die Variationen der unteren Al-Schicht sind, desto größer sind auch die Variationen der AIO_x-Schicht. Die homogenste AIO_x-Schicht mit der geringsten Dickenvariation ist auf den epitaktisch gewachsenen Al-Körnern von Al_{100_0,5} entstanden. Wird nur die relative Dickenvariation betrachtet, setzt sich dieser Trend auch bei Al_{100_1,0} fort. Die höhere absolute Dickenvariation ist bei Al_{100_1,0} jedoch keine Folge der Beschaffenheit der unteren Al-Schicht,

sondern der Tatsache geschuldet, dass die AlO_x-Schicht durch die plasmaunterstützte Oxidation etwa dreimal so dick ist wie die AlO_x-Schichten bei einer normalen statischen Oxidation. Durch die dickere AlO_x-Schicht nimmt die Rauigkeit der AlO_x-Oberfläche zu und erzeugt damit stärkeren Dickenvariationen an der Grenzfläche zur oberen Al-Schicht.

Bei den 1,5 – 1,8 nm dicken AlO_x-Schichten werden die Dickenvariationen maßgeblich durch die untere Al-Schicht beziehungsweise durch die Orientierung der Al-Körner und der sich bildenden Korngrenzen bestimmt. Je nach Korngrenzentyp kann die Dicke der AlO_x-Schicht direkt an den Korngrenzen durch Korngrenzengrabenbildung stark zunehmen. Je unsymmetrischer die Korngrenze und je höher die Korngrenzenenergie ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass es zur Korngrenzengrabenbildung kommt. Während es bei den unsymmetrischen Korngrenzen zu Dickenvariationen von 0,3 – 0,4 nm kommt, sind es bei hochsymmetrischen $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen weniger als 0,1 nm. Dass die Korngrenzen aber nicht allein für die Dickenvariationen verantwortlich sind, zeigt sich bei Al_{300_0,1}. Die Drehkorngrenzen zwischen den Al(001)-Körnern innerhalb einer einzelnen Insel erzeugen im Vergleich zu den $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen nur geringfügig größere Dickenvariationen im Bereich von 0,1 – 0,2 nm. Dennoch weist die AlO_x-Schicht über einen großen lateralen Bereich betrachtet die größte Dickenvariation auf. Dafür ist das ausgeprägte Inselwachstum verantwortlich. Nur ein kleiner Teil der gesamten AlO_x-Schicht befindet sich auf der glatten Al(001)-Oberfläche (siehe Abbildung 5.8), während sich der Rest auf den gekrümmten Seitenflächen der Inseln befindet. Durch die Krümmung ändert sich kontinuierlich die Orientierung der Al-Oberfläche an der Grenzfläche zur AlO_x-Schicht und damit auch die Dicke der AlO_x-Schicht. Die Orientierungsabhängigkeit der AlO_x-Schichtdicke ist je nach Wahl der Oxidationsparameter, insbesondere der Oxidationstemperatur, unterschiedlich stark ausgeprägt [72, 171] und ändert sich in Abhängigkeit der Temperatur. In-situ Beobachtungen des AlO_x-Wachstums von Reichel *et al.* [72] zeigen, dass die Dickenzunahme der AlO_x-Schicht bei steigender Temperatur auf einer Al(110)-Oberfläche deutlich stärker ausgeprägt ist, als auf einer Al(001)-Oberfläche. Bei einer Al(111)-Oberfläche wird die AlO_x-Schicht mit steigender Temperatur sogar dünner. Dieser Befund zeigt, dass der Oxidationsprozess nicht ausschließlich thermisch, das heißt durch die Mobilität der Sauerstoffionen limitiert wird, da sonst steigende Temperaturen in allen Fällen zu einer dickeren AlO_x-Schicht führen müssten. Einen großen Einfluss besitzt auch das Mott-Potenzial, das die Triebkraft der selbstlimitierenden Oxidation ist, in dem es das elektrische Feld erzeugt, das den Ionen-transport innerhalb der AlO_x-Schicht antreibt (siehe Kapitel 2.2). Das Mott-Potenzial

korreliert stark mit dem Sauerstoffbedeckungsgrad, der sich aus dem Verhältnis zwischen Adsorption und Desorption von Sauerstoff (O₂) auf der Al-Oberfläche ergibt und der eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweist [71]. Zusätzlich besitzen verschiedenen Al-Orientierungen unterschiedliche Anordnungen der Al-Atome an der Oberfläche, wodurch sich die Chemisorptionsrate und der Sauerstoffbedeckungsgrad sowie die Bindungsenergien und die Energiebarrieren für den Ionentransport ändern.

So verringert sich der Sauerstoffbedeckungsgrad bei Temperaturen unterhalb von etwa 200 °C bei einer dicht gepackten Al(111)-Oberfläche mit zunehmender Temperatur, was zu der Abnahme der AlO_x-Schichtdicke führt [72, 172, 173]. Bei höheren Temperaturen kann es zu einem Übergang von einer amorphen zu einer kristallinen Struktur der AlO_x-Schicht kommen, der dann zu weiteren Dickenänderungen führt [81, 174, 175]. Bei den in diesem Kapitel besprochenen Proben ist eine solche Strukturänderung aber trotz der Oxidationstemperaturen im Bereich von 200 – 300 °C nicht aufgetreten. Bei den weniger dicht gepackten Oberflächen wie einer Al(001)- oder Al(110)-Oberfläche steigt das Mott-Potenzial mit steigenden Temperaturen und der Ionentransport wird verstärkt, weshalb die AlO_x-Schichtdicke mit steigender Temperatur zunimmt [72].

Durch den Effekt der orientierungsabhängigen Dicken der AlO_x-Schicht kann ein Großteil der Dickenvariationen von Al_{200_0,1} und Al_{100_0,1} erklärt werden. In diesen Proben kommen sowohl in [001]-Richtung orientierte als auch in [111]-Richtung orientierte Al-Körner vor. Damit kommt es zwangsläufig zu orientierungsbedingten Änderungen der AlO_x-Schichtdicke auftreten. Zusätzlich kommt es an Korngrenzen oft zu einer zusätzlichen Verkipfung der Al/AlO_x-Grenzfläche (siehe Abbildung 5.20), bei der über einen lateralen Bereich von etwa 20 – 50 nm eine andere Orientierung der Al-Grenzfläche auftritt und damit eine weitere Änderung der AlO_x-Schichtdicke hervorruft. Auch bei Korngrenzen zwischen zwei in [111]-Richtung orientierten Al-Körnern kommt es zu Verkipfungen der Al/AlO_x-Grenzfläche (siehe Abbildung 5.29), die zu einer Änderung der Orientierung und damit zu einer Dickenänderung der AlO_x-Schicht führen.

In Al_{100_0,5} und Al_{100_1,0} besitzen alle Körner eine Al(111)-Oberfläche, wodurch die orientierungsabhängigen Dickenvariationen entfallen. Zudem enthalten diese Proben fast ausschließlich ideale Σ=3/{112}-Korngrenzen, deren Auswirkung auf die AlO_x-Schicht minimal ist, da sie weder zu Verbiegungen der Al/AlO_x-Grenzfläche noch zu Korngrenzengrabenbildung führen, wodurch auch diese Ursache für Dickenvariation entfällt beziehungsweise minimiert wird. Die verbleibende Hauptursache für AlO_x-Dickenvariationen in diesen beiden Proben sind

atomare Stufen an der Al(111)/AlO_x-Grenzfläche, die vor allem an Al-Körnern auftreten, deren [111]-Richtung minimal gegenüber der Grenzfläche verkippt ist. Im Vergleich zu den anderen Ursachen für Dickenvariationen verursacht dieser Effekt jedoch deutlich geringere AlO_x-Dickenvariationen, weshalb diese beiden Proben die homogensten AlO_x-Schichten besitzen. Neben der Dickenvariation liefert auch die absolute AlO_x-Schichtdicke der Proben wichtige Details zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen den Eigenschaften der AlO_x-Schicht und den Oxidationsparametern. Den eindeutigsten Einfluss der Oxidationsparameter auf die AlO_x-Schichtdicke zeigt die plasmaunterstützte Oxidation von Al_{100_1,0} mit einer, im Vergleich zur normalen statischen Oxidation, um Faktor 3 dickeren AlO_x-Schicht. Da die Oxidationstemperatur und der Oxidationsdruck von Al_{100_1,0} mit dem von Al_{100_0,1} vergleichbar sind, können die großen Unterschiede nur durch das zusätzliche Ar/O-Plasma (5 sccm Ar und 10 sccm O₂) verursacht worden sein. Durch das Plasma werden energetisch angeregt O-Atome und Ionen erzeugt, die sehr viel leichter mit der Al-Oberfläche reagieren können. Dadurch steigt die Chemisorptionsrate und der Sauerstoffbedeckungsgrad nimmt zu. Folglich steigen auch das Mott-Potenzial und das elektrische Feld, das den Ionentransport durch die AlO_x-Schicht antreibt und damit letztendlich zu einer dickeren AlO_x-Schicht führt [176]. Für die Herstellung von JJs für supraleitende Bauelemente ist diese Oxidationsmethode jedoch nur bedingt einsetzbar, da der Tunnelstrom aufgrund der dicken AlO_x-Schicht sehr klein und der Tunnelwiderstand entsprechend sehr groß wird.

Auch die dünnen AlO_x-Schichten zeigen einen Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die Schichtdicke. Um die Einflüsse von Dickenvariationen durch Korngrenzen zu vermeiden, muss die Schichtdicke in idealen Probenbereichen, wie zum Beispiel in Abbildung 5.28, bei gleicher Al-Orientierung betrachtet werden. Ein Vergleich von Al_{100_0,1} (9,3 mbar) und Al_{100_0,5} (0,24 mbar) zeigt eine druckbedingte Zunahme der AlO_x-Schichtdicke von 1,5 nm auf 1,7 nm. Dieser Effekt lässt sich durch den höheren Druck erklären, der für einen höheren Sauerstoffbedeckungsgrad und ein höheres Mott-Potenzial und letztlich damit für eine höhere AlO_x-Schichtdicke sorgt [71]. Für die Schichtdicke spielt es dabei keine Rolle, ob der Druck schrittweise erhöht oder von Anfang an auf den Enddruck eingestellt wird. Lediglich der maximale Enddruck ist entscheidend [70]. Ein zeitlich aufgelöstes Wachstum der AlO_x-Schichtdicke, zum Beispiel in den Experimenten von Cai *et al.* [70, 71] oder Reichel *et al.* [72], zeigt eine große AlO_x-Schichtdickenzunahme in der ersten Phase des Oxidationsprozesses und den darauffolgenden Sättigungsbereich der selbstlimitierenden Schichtdicke. Ohne die Möglichkeit der in-situ Betrachtung der Oberfläche

ist eine zeitlich aufgelöste Beobachtung des Oxidationsprozesses in der *Plassys* nicht möglich. Jedoch erlaubt die Auswertung der AIO_x-Schichtdicke einer Messreihe mit unterschiedlich langen Oxidationszeiten (0:20 min, 5 min und 30 min) bei identischem Sauerstoffdruck (0,3 mbar) zumindest eine Einschätzung, innerhalb welchen Zeitfenstern sich die unterschiedlichen Phasen der Oxidation in der *Plassys* abspielen. Die Probe mit einer Oxidationszeit von nominell 0:20 min besitzt mit 1,14 nm eine deutlich dünnere AIO_x-Schicht als die Probe mit einer Oxidationszeit von 5 min (1,59 nm). Aufgrund der benötigten Zeit zum Fluten der Probenkammer mit Sauerstoff und zum Abpumpen des Sauerstoff aus der Probenkammer wird die effektive Oxidationszeit um etwa 0:20 – 0:30 min verlängert, so dass die effektive Oxidationszeit bei der dünneren AIO_x-Schicht bei etwa 0:45 min lag. Der große Unterschied der Schichtdicken zeigt, dass sich die Oxidation nach einer effektiven Oxidationszeit von 0:45 min noch in der ersten Phase des Oxidationsprozesses befindet und die AIO_x-Schichtdicke mit zunehmender Oxidationszeit weiter ansteigt. Eine Verlängerung der Oxidationszeit von 5 min auf 30 min (1,57 nm) führt jedoch zu keiner weiteren Zunahme der AIO_x-Schichtdicke. Der Sättigungsbereich des Oxidationsprozesses und die selbstlimitierende Schichtdicke sind demnach bereits spätestens nach 5 min erreicht. Längerer Oxidationszeiten sollten daher auch keinen messbaren Änderungen der strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der AIO_x-Schichten verursachen.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Dickenvariationen einer dünnen AIO_x-Schicht, die als Tunnelbarriere in einem supraleitenden Bauelement dienen soll, können die Leistungsfähigkeit der Bauelemente stark beeinflussen, da der Tunnelwiderstand exponentiell mit der AIO_x-Schichtdicke ansteigt und durch Dickenvariationen nur ein kleiner Teil der gesamten Fläche der Tunnelbarriere aktiv zum Tunnelprozess beiträgt. Die AIO_x-Schichten müssen daher hinsichtlich Dickenvariationen optimiert werden, um eine möglichst homogene Schichtdicke zu erzielen.

Innerhalb einer Probe werden die AIO_x-Dickenvariationen durch Korngrenzengrabenbildung, Änderung der Orientierung der Al-Oberfläche an der Al/AIO_x-Grenzfläche und durch atomare Stufen an der Al-Oberfläche verursacht. Durch Grabenbildung an Korngrenzen kommt es in der Regel zu einer lokalen Zunahme der AIO_x-Schichtdicke in der Größenordnung von 0,1 – 1,0 nm. Je nach Korngrenzentyp kommt es zudem zu einer Verkipfung der Al/AIO_x-Grenzfläche, die mit einer Orientierungsänderung der Al-Oberfläche verbunden ist. Je nach Temperatur und

Orientierung der Al-Oberfläche nimmt die AlO_x-Schichtdicke zu oder ab. In der Regel führt eine Al(110)-Oberfläche zu einer dickeren AlO_x-Schicht als eine Al(111)-Oberfläche, die ihrerseits zu einer minimal dickeren AlO_x-Schicht führt als eine Al(001)-Oberfläche. Atomare Stufen in der Al-Oberfläche sind die dritte Ursache für AlO_x-Dickenvariationen, die jedoch nur zu vergleichsweise geringen Dickenänderungen führen. Die atomaren Stufen werden durch minimale Verkipfung der Kornorientierung gegenüber der Grenzfläche oder durch Inhomogenitäten in der Al-Schichtdicke verursacht.

Die Analyse verschiedener Proben mit jeweils unterschiedlichen Al-Depositionsparametern zeigt einen klaren Zusammenhang zwischen den Dickenvariationen der unteren Al-Schicht und der AlO_x-Schicht. Je höher die Substrattemperatur während des Al-Wachstums und je geringer die Al-Depositionsrate ist, desto größer sind die Dickenvariationen der unteren Al-Schicht und die Dickenvariationen der AlO_x-Schicht (siehe Tabelle 5.5). Eine einheitlich in [111]-Richtung orientierte Al-Oberfläche in Kombination mit hochsymmetrischen $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen, wie sie bei tiefen Substrattemperaturen (≤ 100 °C) und hohen Al-Depositionsraten ($\geq 0,5$ nm/s) erzielt werden kann, liefert die besten Voraussetzungen für eine AlO_x-Schicht mit möglichst geringer Dickenvariation.

Weitere Verbesserungen der AlO_x-Dickenvariationen lassen sich vermutlich nur durch eine weitere Reduzierung der Korngrenzendichte erreichen. Im Idealfall sollte eine monokristalline, epitaktisch gewachsene untere Al-Schicht vorliegen.

Die mittlere Dicke der AlO_x-Schicht lässt sich gezielt durch die Wahl der Oxidationsparameter innerhalb eines Bereichs von etwa 1 – 2 nm steuern. Da eine homogene Al-Schichtdicke nur mit in [111]-Richtung orientierten Körnern realisierbar ist, entfällt die Option einer anderen Al-Oberflächenorientierung zur Steuerung der AlO_x-Schichtdicke. Die AlO_x-Schichtdicke kann aber auch durch die Oxidationstemperatur beeinflusst werden. Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C nimmt die Dicke der AlO_x-Schicht auf einer Al(111)-Oberfläche mit steigender Temperatur ab. Bei höheren Temperaturen kehrt sich dieser Effekt um und die AlO_x-Schichtdicke nimmt mit steigender Temperatur zu. Sofern der Sättigungsbereich der selbstlimitierenden Oxidation noch nicht erreicht ist, kann die AlO_x-Schichtdicke auch über die Oxidationszeit gesteuert werden. Insbesondere in der frühen Phase der Oxidation, in der die Wachstumsrate der AlO_x-Schicht sehr hoch ist, können gleiche Schichtdicken jedoch nur schwer reproduziert werden, da zum Beispiel Änderungen in der Dauer des Abpumpprozesses nicht beeinflusst

werden können. Mit zunehmender Dauer des Oxidationsprozesses nimmt der Einfluss der Oxidationszeit ab, bis sie im Sättigungsbereich keinen Einfluss mehr auf die Schichtdicke hat.

Die einfachste Methode zur Beeinflussung der AIO_x-Schichtdicke ist das Variieren des Sauerstoffdrucks. Je höher der Sauerstoffdruck, desto dicker wird die AIO_x-Schicht. Sofern die Oxidationszeit lang genug ist, um dem Sättigungsbereich zu erreichen, ist nicht der genaue Druckverlauf, sondern nur der Enddruck entscheidend, wodurch eine hohe Reproduzierbarkeit der AIO_x-Schichtdicke erzielt werden kann.

Durch plasmaunterstützte statische Oxidation lassen sich AIO_x-Schichten herstellen, die bis zu 5 nm dick sind. Das Ar/O-Plasma erzeugt energetisch angeregte O-Atome, die einfacher von der Al-Oberfläche adsorbiert werden können, wodurch das Mott-Potenzial steigt und sich der selbstlimitierende Effekt der AIO_x-Schichtdicke zu größeren Dicken hin verschiebt. Solch dicke AIO_x-Schichten sind für den Einsatz als Tunnelbarriere in supraleitenden Bauelementen aufgrund des hohen Tunnelwiderstandes jedoch nur bedingt einsetzbar, könnten jedoch zum Beispiel als Gate-Dielektrikum in Graphen-Feldeffekttransistoren eingesetzt werden [51, 52].

5.3.2 Strukturelle Eigenschaften

Neben den Dicken und Dickenvariationen der AIO_x-Schicht haben auch deren strukturellen Eigenschaften einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von Bauelementen, in denen Al/AIO_x/Al-Schichten verwendet werden. Insbesondere wird die Kohärenzzeit von Qubits die auf Al/AIO_x/Al-JJs basieren zu einem Großteil durch Rauschen limitiert, dessen Ursache auf Defekte in der amorphen AIO_x-Tunnelbarriere zurückzuführen ist [18, 92, 112]. Unabhängig von der genauen Art der Defekte, seien es nun elektrische oder magnetische Dipole, Verunreinigungen, Gitterfehlstellen, freie Bindungen, delokalisierte Sauerstoff, Wasserstoff-Bindungen oder andere Defekte, sollte eine höhere Symmetrie der Al-O-Bindungen in der AIO_x-Schicht die Defektdichte reduzieren. Speziell in einer perfekt kristallinen Al₂O₃-Tunnelbarriere sollte die Anzahl der Defekte stark reduziert sein, wodurch das 1/f-Rauschen der Qubits ebenfalls reduziert werden sollte. Tatsächlich zeigen Qubits mit epitaktisch gewachsener Al₂O₃-Tunnelbarriere eine reduzierte TLS-Dichte [115] und eine verringerte Kopplungsstärke [116].

Um die strukturellen Eigenschaften gezielt beeinflussen zu können, muss daher der Zusammenhang zwischen den Oxidationsparametern und den strukturellen Eigenschaften der AIO_x-Schicht untersucht werden. Dazu wurden in der *Plassys* verschiedene Proben mit

Tabelle 5.6 Oxidationsparameter der verschiedenen *Plassys*-Proben während der Herstellung der AlO_x-Schichten

Probe	Oxidationsparameter			
	Typ	Temperatur (°C)	O ₂ -Druck (mbar)	Zeit (min)
EBPlas	dynamisch	30 - 35	0,015 ± 0,01	12,5
EBPlas-UV	dynamisch + UV	50 - 60	0,02 ± 0,01	12,5
EBPlas-70 0,3	statisch	80 - 60	0,3 ± 0,1	12,5
EBPlas-70 9,5	statisch	80 - 45	9,5 ± 0,5	5
EBPlas-250 0,3	statisch	280 - 220	0,3 ± 0,1	5
EBPlas-250 9,5	statisch	310 - 210	9,5 ± 0,5	6

unterschiedlichen Oxidationsparametern hergestellt (siehe Tabelle 5.6). Dabei wurde sowohl der Oxidationstyp, dynamische Oxidation mit konstantem Sauerstofffluss und statische Oxidation mit konstantem Sauerstoffdruck, als auch Oxidationstemperatur und Sauerstoffdruck variiert. Die unterschiedlichen Oxidationszeiten sollten keinen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften haben, da sich der selbstlimitierende Oxidationsprozess bei allen Proben bereits im Sättigungsbereich befinden sollte. Aufgrund experimenteller Limitierungen kann die Analyse der strukturellen und nanochemischen Eigenschaften durch STEM-EELS-Messungen nicht an dünnen AlO_x-Tunnelbarrieren durchgeführt werden (siehe Kapitel 4.4). Im STEM-Modus beträgt der Durchmesser der Elektronensonde im *Titan* etwa 1,5 – 2,0 nm. Für eine quantitative Auswertung muss die AlO_x-Schicht mindestens doppelt so dick wie der Sondendurchmesser sein. Daher wurden für die Analyse der strukturellen und nanochemischen Eigenschaften AlO_x-Schichten mit Dicken von 15 – 25 nm hergestellt (siehe Kapitel 3.2).

Die Auswertung von HRTEM-Abbildungen und den daraus berechneten Diffraktogrammen im ersten Teil dieses Unterkapitels ermöglichen Aussagen über die Struktur der AlO_x-Schicht.

Die Analyse der charakteristischen Merkmale der kantennahen Feinstruktur der Al-L_{2,3} und O-K- Ionisationskanten im zweiten Teil dieses Unterkapitels liefert Informationen über die Bindungsverhältnisse zwischen den Al- und O-Atomen und die Symmetrie der Struktur in einen lokalisierten Bereich von wenigen nm.

Die Probe EBPlas wurde mit den „Standardparametern“ hergestellt, einer dynamischen Oxidation bei Raumtemperatur und einem Sauerstofffluss von 10 sccm. Mit der Probe EBPlas-UV wurde die Auswirkung von UV-Bestrahlung auf die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften analysiert. Mit den statisch oxidierten AlO_x-Schichten wurde der Einfluss von

Oxidationstemperatur und Sauerstoffdruck auf die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der AlO_x-Schicht untersucht. Für den Sauerstoffdruck wurde der minimal und maximal mögliche Druck verwendet, der in der *Plasys* (in Kombination mit hohen Oxidationstemperaturen) realisiert werden kann. Die Temperatur wurde bei zwei Proben über 200 °C gewählt, um eine mögliche Strukturänderung von einer amorphen zu einer kristallinen Struktur zu untersuchen (siehe Kapitel 2.2.2). Die anderen beiden Proben wurden bei den tiefst möglichen Temperaturen oxidiert, die sich ohne aktive Substratkühlung realisieren lassen.

Experimentelle Ergebnisse (HRTEM)

Die Struktur der dünnen AlO_x-Schichten zeigt in den HRTEM-Abbildungen (siehe Abbildung 5.28) rein visuell keine offensichtliche Abhängigkeit von den Oxidationsparametern. Alle AlO_x-Schichten besitzen eine amorphe Struktur und sowohl an der unteren Grenzfläche als auch an der oberen Grenzfläche einem sehr dünnen Übergangsbereich zwischen den Al- und AlO_x-Schichten in der Größenordnung von einem Gitterebenenabstand (0,2 – 0,3 nm).

Im Vergleich dazu zeigen die dickeren AlO_x-Schichten mit iterativem Oxidationsverfahren eine Änderung in ihrer Struktur, da sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche in der AlO_x-Schicht vorkommen. Abbildung 5.30 zeigt eine HRTEM-Abbildung der durchschnittlich 20 nm dicken AlO_x-Schicht von EBPlas, die bei Raumtemperatur mittels dynamischer Oxidation mit einem Sauerstofffluss von 10 sccm (entsprechend einem Sauerstoffdruck von 0,015 mbar) hergestellt wurde. Der Übergang von der unteren Al-Schicht zur AlO_x-Schicht ist mit einer Breite im Bereich eines Gitterebenenabstandes vergleichbar scharf ausgeprägt wie bei den dünnen AlO_x-Schichten. Im Gegensatz dazu zeigt die obere AlO_x/Al-Grenzfläche starke Dickenvariationen von bis zu 5 nm. Dadurch überlagern sich in der HRTEM-Abbildung im Übergangsbereich die AlO_x- und die obere Al-Schicht, wodurch die Grenzschicht verschwimmt und keine klare Schichtgrenze erkennbar ist.

Die AlO_x-Schicht besteht aus einer amorphen Matrix, in der zahlreiche Nanokristallite eingebettet sind (weiße Kreise in Abbildung 5.30a). Abbildung 5.30b zeigt das Diffraktogramm des rot umkreisten kristallinen Einschlusses aus Abbildung 5.30a. Aufgrund des geringen Durchmessers der kristallinen Einschlüsse weisen die daraus berechneten Diffraktogramme oft ein geringes S/N-Verhältnis auf. Neben dem Nullstrahl (ZOB) sind dennoch vier Reflexe erkennbar, die sich als (11 $\bar{1}$)- und (111)-Reflex beziehungsweise als ($\bar{1}\bar{1}1$)- und ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)-Reflex identifizieren lassen. Der Abstand und die Position der Reflexe in Bezug zum Nullstrahl zeigen

eine sehr gute Übereinstimmung mit simulierten Beugungsbildern der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur von Al (Raumgruppe Fm3m und einem Gitterparameter von $a = 4.06 \text{ nm}$), die mithilfe der *jems*-Software berechnet wurden. Die einzelnen kristallinen Einschlüsse besitzen unterschiedliche Orientierungen. Viele Einschlüsse sind nicht perfekt in einer Zonenachse orientiert, so dass die Diffraktogramme meist nur Reflexe entlang einer Richtung zeigen. So ist der $(11\bar{1})$ -Reflex in Abbildung 5.30b aufgrund einer geringen Verkippung des kristallinen Einschlusses deutlich schwächer sichtbar als der (111) -Reflex. Es kann auch vorkommen, dass sich zwei gegeneinander verdrehte kristalline Einschlüsse überlagern und das Diffraktogramm dann manche Reflexe doppelt und in unterschiedlichen Richtungen zeigt. Das Diffraktogramm der amorphen Matrix (Abbildung 5.30c) zeigt außer dem Nullstrahl keine Reflexe und entspricht damit den Erwartungen für einen amorphen Probenbereich. Über einen lateralen Problembereich von $1 \mu\text{m}$ betrachtet, können etwa 19 % der Fläche der AlO_x-Schicht den kristallinen Al-Einschlüssen zugeordnet werden, während die restlichen 81 % eine amorphe Struktur zeigen. Zudem fällt bei genauer Betrachtung auf, dass die untersten 1 – 2 nm der AlO_x-Schicht vollständig amorph sind.

Abbildung 5.31 zeigt eine HRTEM-Abbildung der AlO_x-Schicht von EBPlas-UV und das Diffraktogramm eines kristallinen Einschlusses, der in $[100]$ -Zonenachse orientiert ist (weiße

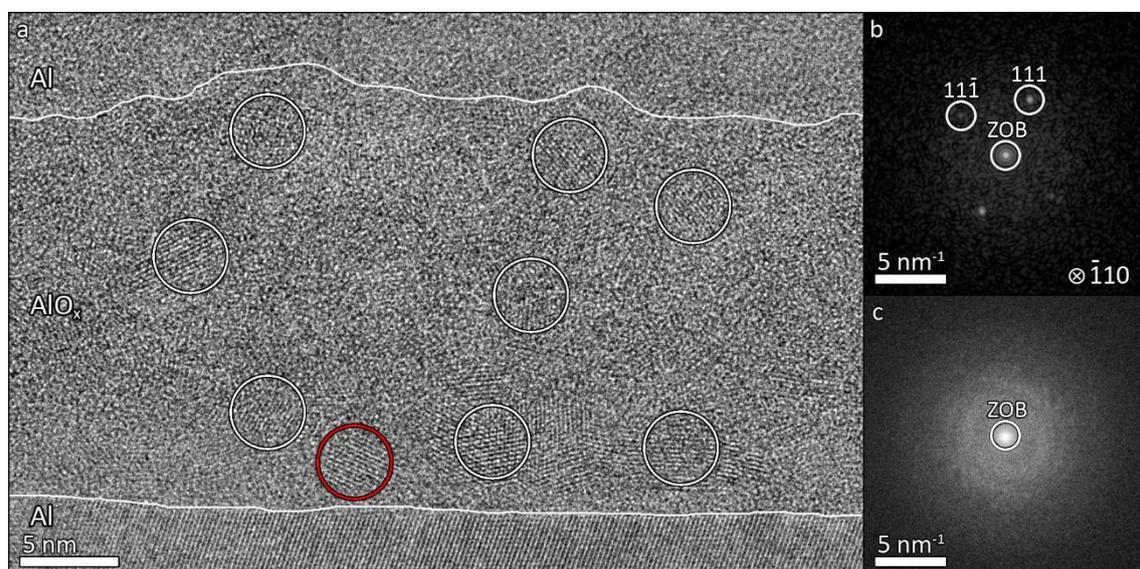


Abbildung 5.30

HRTEM-Abbildung der AlO_x-Schicht in EBPlas mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem b) kristallinen und c) amorphen Probenbereich der AlO_x-Schicht berechnet wurden. Der Probenbereich für das Diffraktogramm in b) ist in a) mit einem roten Kreis markiert. Sowohl der Nullstrahl (ZOB) als auch zwei Bragg-Reflexe sind in den Diffraktogrammen markiert. In a) sind die beiden Al/AlO_x-Grenzflächen mit einer weißen Linie und die Nanokristallite mit weißen Kreisen markiert.

Markierung in Abbildung 5.31a) sowie das Diffraktogramm der amorphen AIO_x-Matrix. Auch in dieser Probe stimmen die Diffraktogramme der kristallinen Einschlüsse mit den berechneten Beugungsbildern von reinem Al überein, jedoch hat sich im Vergleich zu EBPlas die Anzahl der Einschlüsse verringert. Insgesamt zeigt etwa nur noch 14 % der Fläche der gesamten AIO_x-Fläche auf den HRTEM-Abbildungen eine kristalline Struktur. Der unterste Bereich der AIO_x-Schicht direkt über der Al(111)/AIO_x-Grenzfläche ist, wie bei EBPlas, durchgängig amorph und erst darüber befinden sich kristalline Al-Einschlüsse. Insgesamt zeigen beide Proben weitere Übereinstimmungen, wie zum Beispiel die Art der Übergänge zwischen der AIO_x-Schicht und der unteren beziehungsweise oberen Al-Schicht. Mit einer durchschnittlichen Dicke von etwa 15 nm ist die AIO_x-Schicht von EBPlas-70|0,3 (Abbildung 5.32) etwas dünner, da bei der Herstellung lediglich sieben Iterationen mit Al-Deposition und anschließender statischer Oxidation bei einem Sauerstoffdruck von 0,3 mbar ausgeführt wurden.

Auch bei EBPlas-70|0,3 zeigt die HRTEM-Abbildung eine amorphe AIO_x-Matrix und kristalline Al-Einschlüsse, deren Anteil auf etwa 8 % reduziert ist. Wird der Sauerstoffdruck während der statischen Oxidation auf 9,5 mbar erhöht, besteht die AIO_x-Schicht bei EBPlas-70|9,5 (Abbildung 5.33) nahezu ausschließlich aus amorphem AIO_x und der Anteil an kristallinen Al-Einschlüssen ist auf unter 3 % reduziert.



Abbildung 5.31

HRTEM-Abbildung der AIO_x-Schicht in EBPlas-UV mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem b) kristallinen und c) amorphen Probenbereich der AIO_x-Schicht berechnet wurden. Der Probenbereich für das Diffraktogramm in b) ist in a) mit einem weißen Kreis markiert. Sowohl der Nullstrahl als auch zwei Bragg-Reflexe sind in den Diffraktogrammen markiert.

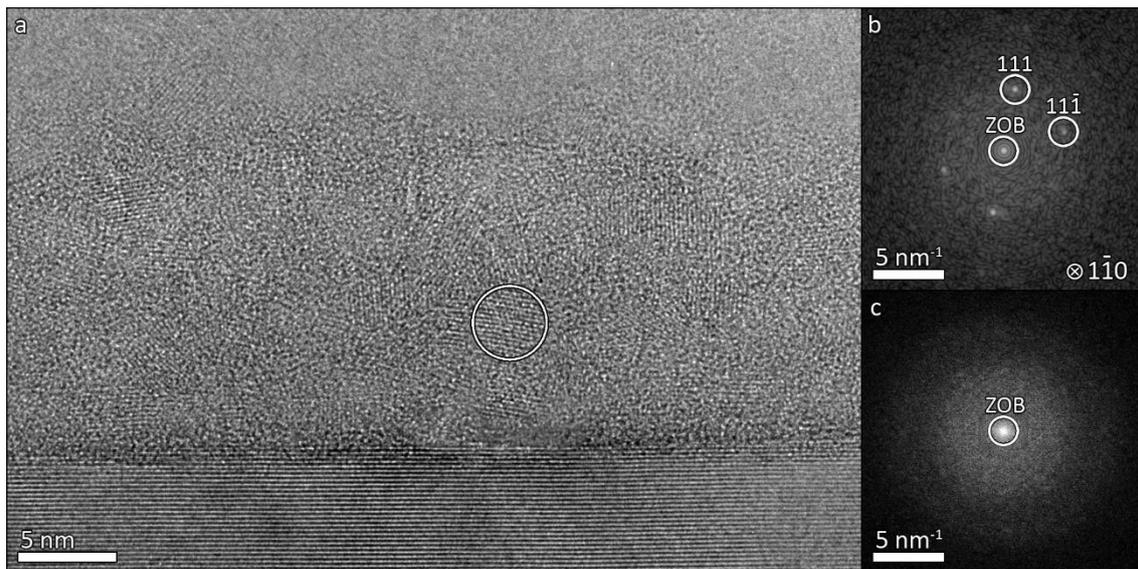


Abbildung 5.32

HRTEM-Abbildung der AlO_x-Schicht in EBPlas-70|0,3 mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem b) kristallinen und c) amorphen Probenbereich der AlO_x-Schicht berechnet wurden. Der Probenbereich für das Diffraktogramm in b) ist in a) mit einem weißen Kreis markiert. Sowohl der Nullstrahl als auch zwei Bragg-Reflexe sind in den Diffraktogrammen markiert.

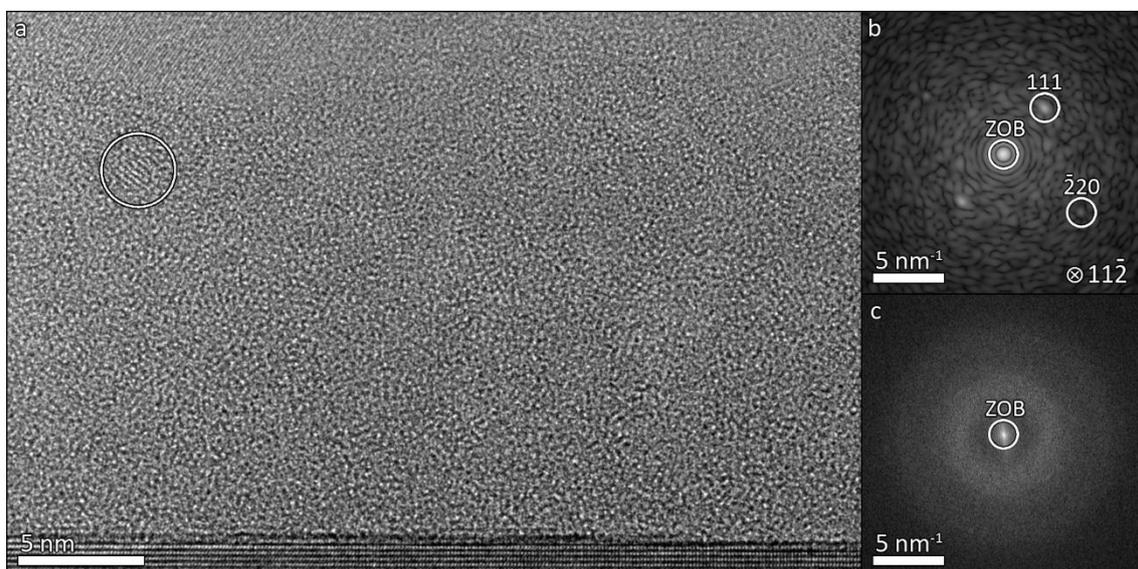


Abbildung 5.33

HRTEM-Abbildung der AlO_x-Schicht in EBPlas-70|9,5 mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem b) kristallinen und c) amorphen Probenbereich der AlO_x-Schicht berechnet wurden. Der Probenbereich für das Diffraktogramm in b) ist in a) mit einem weißen Kreis markiert. Sowohl der Nullstrahl als auch zwei Bragg-Reflexe sind in den Diffraktogrammen markiert.

Abbildung 5.34 und Abbildung 5.35 zeigen HRTEM-Abbildungen von EBPlas-250|0,3 und EBPlas-250|9,5, deren AlO_x-Schichten mittels statischer Oxidation bei einer Temperatur von 250 °C und einem Sauerstoffdruck von 0,3 mbar beziehungsweise 9.5 mbar hergestellt wurde. Auch diese beiden Proben zeigen eine amorphe AlO_x-Matrix, in der sich kristalline Einschlüsse befinden, die aus reinem Al bestehen. Genau wie bei den beiden Proben mit einer Oxidationstemperatur von 70 °C ändert sich zwischen den Proben nur der Anteil der kristallinen Einschlüsse. Bei EBPlas-250|0,3 sind es 8 % und bei EBPlas-250|9,5 beträgt der Anteil 3 %.

Insgesamt zeigen die verschiedenen *Plassys*-Proben viele Gemeinsamkeiten trotz der unterschiedlichen Oxidationsparameter. Alle Proben bestehen aus einer amorphen AlO_x-Matrix, in der sich kristalline Al-Einschlüsse befinden. Lediglich die Anteile der kristallinen Einschlüsse zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck während der Oxidation (siehe Tabelle 5.7). Je größer der Sauerstoffdruck, desto geringer ist der Anteil der kristallinen Einschlüsse. Außerdem zeigen alle Proben in den untersten 1 – 2 nm der AlO_x-Schicht eine durchgehend amorphe Struktur und auch die Form der unteren und oberen Grenzfläche zu den Al-Schichten ist nahezu gleich.

Die Referenzprobe EBLes (Abbildung 5.36), bei der die AlO_x-Schicht durch Elektronenstrahlverdampfung von Al₂O₃-Pellets hergestellt wurde, zeigt im Vergleich zu den

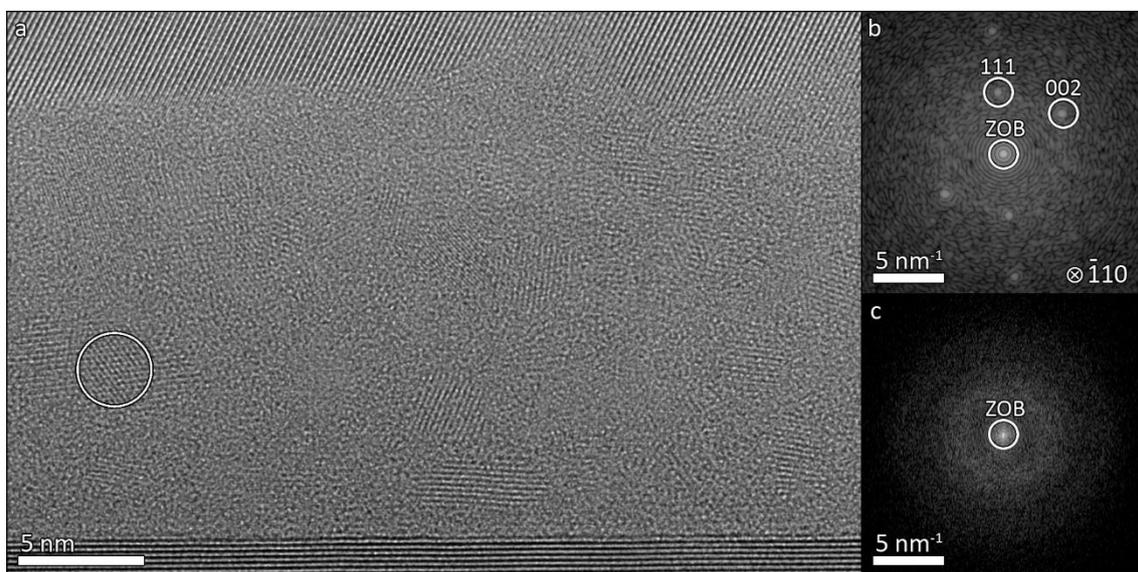


Abbildung 5.34

HRTEM-Abbildung der AlO_x-Schicht in EBPlas-250|0,3 mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem b) kristallinen und c) amorphen Probenbereich der AlO_x-Schicht berechnet wurden. Der Probenbereich für das Diffraktogramm in b) ist in a) mit einem weißen Kreis markiert. Sowohl der Nullstrahl als auch zwei Bragg-Reflexe sind in den Diffraktogrammen markiert.

Tabelle 5.7 Anteil der nanokristallinen Al-Einschlüsse innerhalb der amorphen AlO_x-Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks

Probe	Sauerstoffdruck (mbar)	nanokristalline Einschlüsse
EBPlas	0,015 ± 0,01	19 %
EBPlas-UV	0,02 ± 0,01	14 %
EBPlas-70 0,3	0,3 ± 0,1	8 %
EBPlas-70 9,5	9,5 ± 0,5	3 %
EBPlas-250 0,3	0,3 ± 0,1	8 %
EBPlas-250 9,5	9,5 ± 0,5	3 %

Plassys-Proben deutliche Unterschiede in der Struktur der AlO_x-Schicht. Anstatt einer amorphen AlO_x-Schicht besitzt EBLes eine nanokristalline Struktur. Beide Diffraktogramme, die aus den weiß markierten Bereichen in Abbildung 5.36 berechnet wurden, stimmen mit der kubischen Phase von γ -Al₂O₃ überein, die eine Defekt-Spinell-Struktur der Raumgruppe Fd $\bar{3}$ m mit einem Gitterparameter von $a = 7.91 \text{ nm}$ [132] besitzt. Auch die anderen Probenbereiche zeigen die kristalline Struktur von γ -Al₂O₃. Die einzelnen Körner sind alle in unterschiedlichen Richtungen orientiert, wodurch sich viele Korngrenzen innerhalb der γ -Al₂O₃-Schicht bilden. Die lokal stark ausgeprägten Dickenvariationen der unteren Al-Schicht übertragen sich auch auf die γ -Al₂O₃-

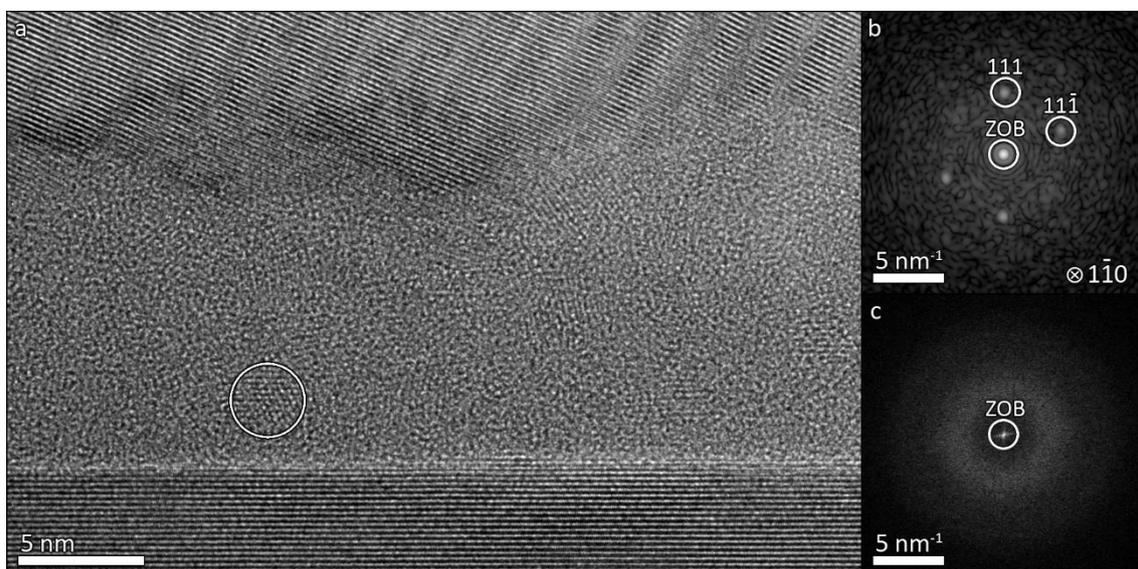


Abbildung 5.35

HRTEM-Abbildung der AlO_x-Schicht in EBPlas-250|9,5 mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem b) kristallinen und c) amorphen Probenbereich der AlO_x-Schicht berechnet wurden. Der Probenbereich für das Diffraktogramm in b) ist in a) mit einem weißen Kreis markiert. Sowohl der Nullstrahl als auch zwei Bragg-Reflexe sind in den Diffraktogrammen markiert.

Schicht. Der Übergangsbereich zwischen Al- und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ist, im Gegensatz zu den *Plassys*-Proben, sowohl an der unteren als auch an der oberen Grenzfläche mit 0,3 – 0,5 nm etwa gleich dick.

Die zweite Referenzprobe ReSput (Abbildung 5.37), deren AlO_x -Schicht durch reaktives Sputtern mit einem Ar/O-Plasma hergestellt wurde, unterscheidet sich in ihrer Struktur deutlich von den anderen Proben. Die Schicht ist in zwei Bereiche unterteilt. Einem unteren Bereich mit etwas hellerem Kontrast und einem oberen Bereich mit dunklerem Kontrast. Der untere Bereich ist durchschnittlich $8,6 \pm 2,1$ nm dick und zeigt eine durchgehend amorphe Struktur ohne kristalline Einschlüsse. Dagegen besitzt der obere Bereich der AlO_x -Schicht eine kristalline Struktur. Wie bei EBLes ergibt der Vergleich von Diffraktogrammen und simulierten Beugungsbildern, dass es sich bei den kristallinen Bereichen um die kubische Defekt-Spinell-Struktur von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ handelt. Damit ist ReSput die einzige Probe, bei der es während des Wachstums der AlO_x -Schicht zu einem Übergang von einer amorphen zu einer kristallinen Struktur gekommen ist. Die einzelnen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Körner sind wie bei EBLes in unterschiedliche Richtungen orientiert, wodurch sich innerhalb des kristallinen Bereichs viele Korngrenzen mit geringer Symmetrie bilden. Die einzelnen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Körner sind jedoch deutlich größer als in EBLes.

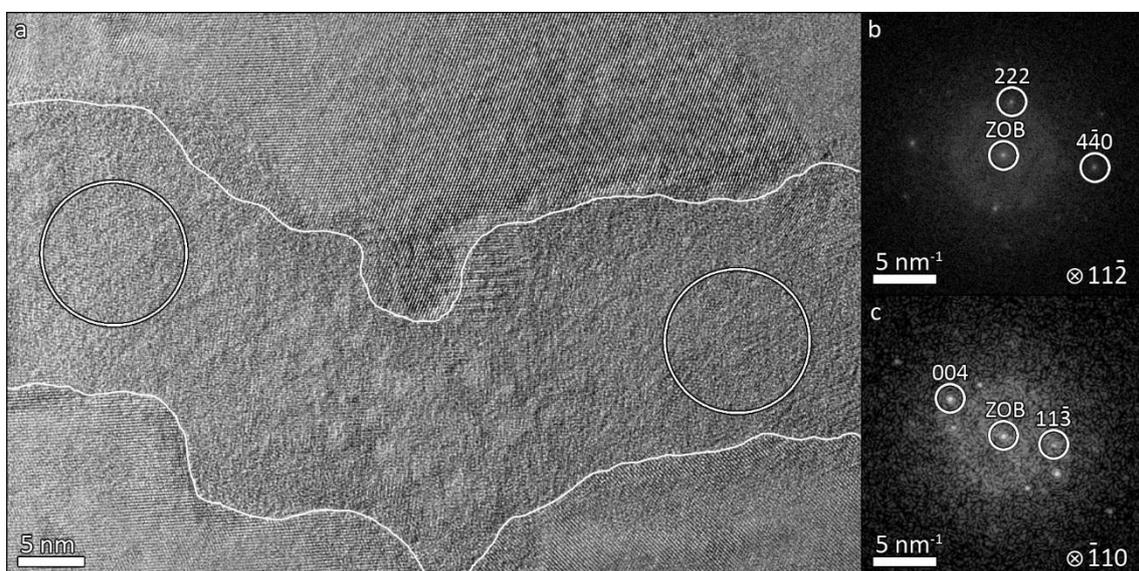


Abbildung 5.36

HRTEM-Abbildung der AlO_x -Schicht in EBLes mit b), c) zwei Diffraktogrammen, die aus verschiedenen orientierten kristallinen Probenbereichen der AlO_x -Schicht berechnet wurden. Das Diffraktogramm in b) wurde aus dem linken umrandeten Probenbereich berechnet und das Diffraktogramm in c) aus dem rechten Probenbereich. Sowohl der Nullstrahl als auch zwei Bragg-Reflexe sind in den Diffraktogrammen markiert. Die beiden Al/ AlO_x -Grenzflächen in a) sind mit weißen Linien markiert.

Diskussion

Trotz unterschiedlicher Oxidationsparameter zeigen die HRTEM-Abbildungen der *Plassys*-Proben (Abbildung 5.30 – Abbildung 5.35) viele Gemeinsamkeiten. Insbesondere zeigen alle AlO_x-Schichten eine amorphe Struktur, in der sich kristalline Al-Einschlüsse befinden. Der Anteil der Einschlüsse (siehe Tabelle 5.7) wird dabei durch dem Sauerstoffdruck während der Oxidation beeinflusst. Je größer der Sauerstoffdruck, desto geringer ist der Anteil der kristallinen Einschlüsse. Eine Änderung der Temperatur von 70 °C auf 250 °C hat dagegen keine messbaren Auswirkungen auf den Anteil der kristallinen Einschlüsse oder die Struktur der AlO_x-Schicht. Dies ist insofern verwunderlich, da in der Literatur sowohl experimentelle [81] als auch theoretische [80] Arbeiten zu finden sind, die bei Oxidationstemperaturen über 200 °C eine kristalline Struktur des AlO_x finden oder vorhersagen. Die Analyse der Al-O Bindungsverhältnisse mittels EELS im nachfolgenden Unterkapitel liefert weitere wichtige Details zu einer möglichen Transformation des amorphen AlO_x in eine kristalline Struktur und wird daher an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Die kristallinen Al-Einschlüsse kommen ausschließlich in den Proben mit iterativem Oxidationsprozess vor, bei denen mehrfach eine 1 nm dicke Al-Schicht aufgedampft und anschließend oxidiert wurde. In den dünnen AlO_x-Schichten mit einfacher Oxidation kommen

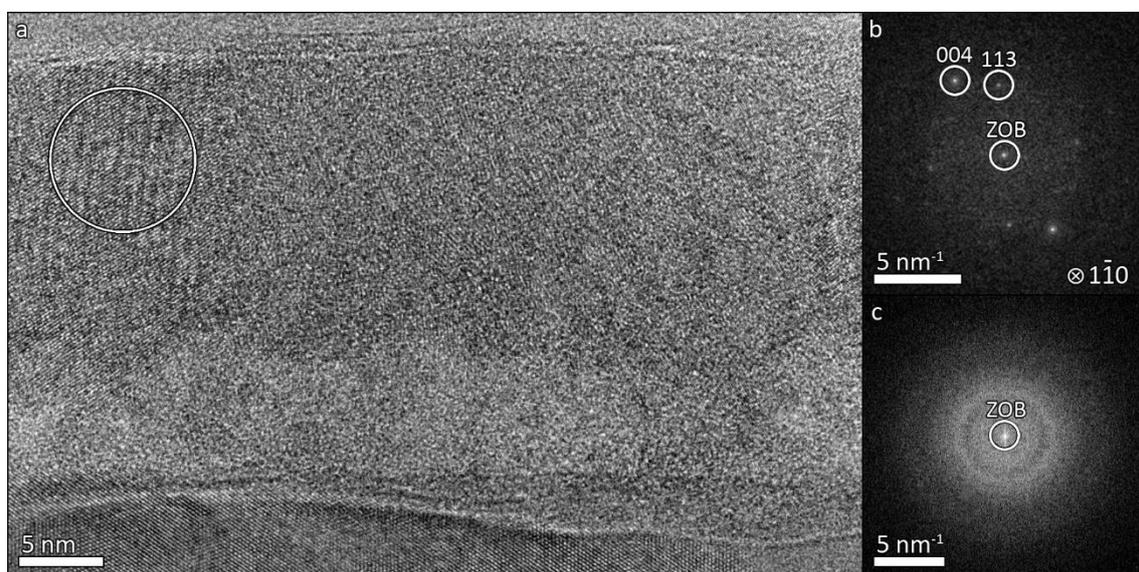


Abbildung 5.37

HRTEM-Abbildung der AlO_x-Schicht in ReSput mit zwei Diffraktogrammen, die aus dem b) oberen kristallinen und c) unteren amorphen Probenbereich der AlO_x-Schicht berechnet wurden. Der Probenbereich für das Diffraktogramm in b) ist in a) mit einem weißen Kreis markiert. Sowohl der Nullstrahl als auch zwei Bragg-Reflexe sind in den Diffraktogrammen markiert.

solche kristallinen Einschlüsse nicht vor (siehe Abbildung 5.28). Daher ist es naheliegend, dass die Einschlüsse eine direkte Folge des iterativen Oxidationsprozesses sind. Diese Hypothese wird dadurch unterstützt, dass in allen Proben, selbst in EBPlas, der Probe mit der höchsten Anzahl an kristallinen Einschlüssen, keine Einschlüsse in den untersten 1 – 2 nm der AlO_x-Schicht zu finden sind. Dieser unterste Bereich der AlO_x-Schicht entsteht während der ersten Oxidation der Al-Schicht und vor dem Aufdampfen der ersten 1 nm Al. Die Oxidationsbedingungen sind identisch zu denen der dünnen AlO_x-Schichten aus Kapitel 5.3.1, bei denen alle Proben eine durchgängig amorphe Struktur aufweisen. Erst ab der zweiten Oxidation, das heißt nach der Deposition von 1 nm Al, bilden sich kristalline Einschlüsse. Es ist anzunehmen, dass die Al-Schicht bei der Deposition der 1 nm dicken Schicht nicht als homogene und gleichmäßig dicke Schicht aufwächst, sondern Inseln und viele kleine Körner bildet, die in unterschiedlichen Richtungen orientiert sind, so wie es in der frühen Phase von normalem Kornwachstum zu erwarten ist (siehe Kapitel 5.2). Es ist sehr wahrscheinlich, dass dabei einige Bereiche der Al-Schicht so dick werden, dass diese im darauffolgenden Oxidationsprozess nicht vollständig oxidiert werden können, und ein kristalliner Al-Einschluss zurückbleibt. Wie dick die Al-Schicht sein darf, um vollständig oxidiert werden zu können, hängt von den Oxidationsparametern und der lokalen Orientierung der Al-Körner ab. In Kapitel 5.3.1 wurde gezeigt, dass ein höherer Sauerstoffdruck zu einer dickeren AlO_x-Schicht führt. Damit lässt sich auch der Zusammenhang zwischen dem Anteil der kristallinen Einschlüsse und dem Sauerstoffdruck während der Oxidation erklären. Je höher der Sauerstoffdruck ist, desto geringer ist der Anteil der kristallinen Einschlüsse (siehe Tabelle 5.7). Mit steigendem Sauerstoffdruck nimmt das Mott-Potenzial während der Oxidation zu, und es können dickere AlO_x-Schichten entstehen. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass die komplette Al-Schicht oxidiert werden kann, selbst wenn diese lokal etwas dicker als 1 nm ist. Der Anteil der Körner, die nicht oxidiert werden können, verringert sich damit mit steigendem Sauerstoffdruck und somit auch der Anteil der kristallinen Al-Einschlüsse.

Um den Einfluss der Al-Einschlüsse auf die AlO_x-Schicht zu bestimmen, wird deren prozentualer Anteil auf folgende Weise ermittelt. In HRTEM-Abbildungen wird der prozentuale Anteil der Fläche mit kristalliner Struktur zu Fläche mit amorpher Struktur bestimmt. Unter der Annahme, dass keine räumliche Anisotropie vorliegt, spiegelt das Flächenverhältnis auch näherungsweise das Volumenverhältnis wider. Auf den HRTEM-Abbildungen zeigen die kristallinen Einschlüsse meist eine kreisähnliche Form mit einem Durchmesser im Bereich von 2 – 5 nm. Fehler können

dadurch auftreten, dass die Probe um einen Faktor 10 dicker als der Durchmesser der einzelnen Einschlüsse ist. Säulenförmige Einschlüsse, die genau in Durchstrahlungsrichtung ausgerichtet sind und in den HRTEM-Abbildungen kreisförmig erscheinen würden, sind jedoch sehr unwahrscheinlich. Folglich überlagern sich die kristallinen Einschlüsse und amorphen Bereiche, zeigen aber dennoch eine kristalline Struktur in den HRTEM-Abbildungen. Einschlüsse, die in den HRTEM-Abbildungen nebeneinander liegend oder überlappend erscheinen, können in unterschiedlichen Tiefen der Probe liegen und deutlich voneinander getrennt sein. Damit überschätzt das aus den HRTEM-Abbildungen ermittelte Flächenverhältnis das tatsächliche Volumenverhältnis der kristallinen Einschlüsse. Es gibt aber auch Effekte, die zu einer Unterschätzung des Volumenverhältnisses führen können. Sehr kleine kristalline Einschlüsse, oder solche, die sehr stark von einer hochsymmetrischen Einstrahlrichtung verkippt sind, können in HRTEM-Abbildungen oft nicht als kristalline Struktur identifiziert werden. Ebenso können in Durchstrahlungsrichtung übereinanderliegende Einschlüsse nicht getrennt voneinander aufgelöst werden und werden als ein einzelner Einschluss gewertet.

Aufgrund der Größenverhältnisse zwischen Probendicke und Durchmesser der kristallinen Einschlüsse kann aber angenommen werden, dass mehr amorphe Bereiche von kristallinen Bereichen überdeckt werden als umgekehrt, und dass das Volumenverhältnis in Realität kleiner ist als das ermittelte Flächenverhältnis. Unter der Annahme, dass dieser Effekt für alle Proben nahezu gleich ist, erlaubt das Flächenverhältnis dennoch eine sinnvolle Korrelation zwischen der Anzahl der kristallinen Al-Einschlüsse und dem Sauerstoffdruck während der Oxidation. Die Schlussfolgerung, dass ein höherer Sauerstoffdruck zu einem geringeren Volumenanteil an kristallinen Al-Einschlüssen führt, ist demnach auch weiterhin gültig, wenn auch die absoluten Werte geringer sein könnten als in Tabelle 5.7 angegeben.

Die Struktur der beiden Referenzproben EBLes und ReSput unterscheiden sich deutlich von den *Plassys*-Proben, was auf die unterschiedlichen Herstellungsverfahren und Herstellungsanlagen zurückzuführen ist. Bei EBLes wurde die AlO_x-Schicht mittels Elektronenstrahlverdampfung von Al₂O₃-Pellets aufgedampft. Durch die Verwendung von stöchiometrischem Al₂O₃ sollte gewährleistet sein, dass während des gesamten Prozesses Al- und O-Atome immer im richtigen Verhältnis vorhanden sind, um auch auf der Probe stöchiometrisches Al₂O₃ zu bilden. Direkt nach dem Verdampfen sollte der Sauerstoff in atomarer Form als O-Atom vorliegen und nicht als O₂-Molekül. Dadurch muss bei der Chemisorption auf der Probe die Dissoziationsenergie von 5,1 eV pro O₂-Molekül [177] nicht mehr aufgebracht werden, wodurch sich die

Chemisorptionsrate erhöhen sollte. Außerdem könnten die Al- und O-Atome bereits auf ihrem Weg durch die Probenkammer miteinander reagieren und sich direkt als kleine Al₂O₃-Cluster auf der Probe ablagern. Es ist ebenfalls denkbar, dass durch den Elektronenstrahl nicht nur einzelne Atome verdampft werden, sondern ganze Al₂O₃-Cluster. Solche Cluster, unabhängig davon ob sie sich erst auf dem Weg zum Substrat bilden, oder bereits aus Cluster aus dem Target herausgelöst werden, könnten eine Erklärung für die unterschiedlichen Orientierungen der Körner in der γ -Al₂O₃-Schicht sein. Jedes Cluster kann theoretisch als Wachstumskeim für ein größeres Korn dienen. Je größer der Cluster ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass er nicht die Orientierung der unteren Al-Schicht beziehungsweise der bereits vorhandenen γ -Al₂O₃-Schicht annimmt, sondern ein neues Korn mit abweichender Orientierung bildet.

Die zweigeteilte Struktur von ReSput stellt ebenfalls ein Spezialfall dar. Es ist die einzige Probe, bei der eine kristalline und eine amorphe AlO_x-Schicht vorliegen. Berechnungen der freien Enthalpie des Al/AIO_x-Schichtsystems [79, 80] zeigen, dass es je nach Oxidationsbedingung, insbesondere je nach Temperatur und Substratorientierung, eine kritische Schichtdicke gibt, oberhalb der ein Übergang von amorpher zu kristalliner Struktur energetisch bevorzugt wird. Diese kritischen Schichtdicken liegen bei Raumtemperatur im Bereich von 0,3 nm für eine Al(111)-Oberfläche, 2,1 nm für eine Al(100)-Oberfläche und 4,1 nm für eine Al(110)-Oberfläche [80]. Mit steigender Temperatur nimmt die kritische Schichtdicke geringfügig zu. Bei einer nicht atomar glatten und nicht perfekt in [111]- oder [001]-Richtung orientierten Al-Oberfläche, wie sie in ReSput zu finden ist, könnte die kritische Schichtdicke noch höher sein. Mit einer Dicke von durchschnittlich 8,6 nm liegt die amorphe Schicht jedoch deutlich über der kritischen Schichtdicke. Zusätzlich zeigen die Experimente von Reichel *et al.* [81], dass, sofern der Übergang von amorpher zu kristalliner Struktur erfolgt, die komplette Schicht eine kristalline Struktur annimmt und nicht nur der Bereich oberhalb der kritischen Schichtdicke. Außerdem erfolgt der Übergang von amorpher zu kristalliner Struktur bei statischer Oxidation erst ab einer Oxidationstemperatur von über 150 – 200 °C. Diese beiden Punkte stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen von ReSput, da die Schicht zum einen nicht vollständig kristallin ist, und zum anderen die Herstellung der AlO_x-Schicht bei Raumtemperatur erfolgte.

Folglich müssen noch weitere Faktoren bei der Entstehung des Übergangs von kristalliner zu amorpher Struktur eine Rolle spielen. Die wichtigste Rolle spielt vermutlich die für die AlO_x-Schicht verwendete Herstellungsmethode. Während Reichel *et al.* [81] für ihre Experimente statische Oxidation in einer UHV-Anlage verwendeten, wurde ReSput durch einen reaktiven

Sputterprozess hergestellt. Während des Sputterprozesses muss zwischen zwei Phasen unterschieden werden, die jeweils einen Einfluss auf die Struktur der AlO_x-Schicht haben können. In der ersten Phase, dem Pre-Sputterprozess, ist das Ar/O-Plasma bereits gezündet, der Shutter zwischen Al-Target und Probe ist jedoch noch geschlossen, sodass kein Material die saubere Al-Oberfläche erreichen kann. In diesem Prozessschritt wird das Al-Target vor dem eigentlichen Sputterprozess von möglichen Kontaminationen gereinigt. Trotz des geschlossenen Shutters kommt das Ar/O-Plasma in Kontakt mit der reinen Al-Oberfläche und kann diese oxidieren. Dieser Prozessabschnitt bei der Oxidation kann mit der plasmaunterstützten Oxidation in der *Plassys* verglichen werden, bei der ebenfalls ein Ar/O-Plasma verwendet wurde. Bei der plasmaunterstützten Oxidation in der *Plassys* ist bei einem Oxidationsdruck von 10 mbar eine amorphe AlO_x-Schichtdicke von 4,9 nm entstanden (siehe Abbildung 5.28e). Bei ReSput war der effektive Druck während der Oxidation mit $1,4 \cdot 10^{-2}$ mbar um drei Größenordnungen geringer, weshalb zu erwarten ist, dass die Schichtdicke durch die Oxidation während des Pre-Sputterprozesses geringer als 4,9 nm sein wird und damit nur teilweise für die 8,6 nm dicke amorphe Schicht verantwortlich sein kann. In der zweiten Phase des Sputterprozesses nach dem Öffnen des Shutters gibt es mehrere Prozesse, bei denen das AlO_x entstehen kann. Durch den Sputterprozess wird reines Al auf der bereits vorhandenen AlO_x-Schicht deponiert und nach der Adsorption durch das Ar/O-Plasma oxidiert. Dabei sollte amorphes AlO_x entstehen, dessen Eigenschaften und Struktur dem plasmaoxidierten AlO_x des Pre-Sputterprozesses entsprechen. Durch diesen Prozess könnte der restliche Teil der amorphen Schicht entstanden sein.

Abgesehen von diesem Prozess könnten die Al-Atome auch bereits auf dem Weg zur Probe durch das Plasma oxidiert werden und zum Beispiel als tetraedrisch koordiniertes AlO₄ oder ähnliche Verbindungen auf die Probe treffen. Durch die bereits vorhandenen Bindungen zwischen den Al- und O-Atomen könnte dann selbst bei Raumtemperatur eine kristalline Al₂O₃-Schicht entstehen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass das reine Al-Target, zumindest teilweise, durch das Plasma oxidiert wird. Dieses AlO_x kann dann, wie bei der Elektronenstrahlverdampfung in EBLes, als kleine AlO_x oder Al₂O₃-Cluster abgesputtert werden und eine kristalline Al₂O₃-Schicht erzeugen.

Welcher dieser drei Prozesse nach dem Öffnen des Shutters tatsächlich stattfindet, kann aufgrund fehlender in-situ Beobachtungsmöglichkeiten nicht eindeutig bestimmt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass alle diese drei Prozesse in unterschiedlich starker Ausprägung zum Wachstum der AlO_x-Schicht beitragen und insbesondere die letzten beiden Prozesse für die

kristalline Struktur im oberen Bereich der AlO_x-Schicht verantwortlich sind. Weitere strukturelle Details, die Rückschlüsse auf den Wachstumsprozess ermöglichen, ergeben sich aus den spektroskopischen Untersuchungen, die im nächsten Unterkapitel behandelt werden.

Insgesamt unterscheidet sich die Struktur der beiden Referenzproben sehr stark von der Struktur der *Plassys*-Proben, was hauptsächlich auf die unterschiedlichen Herstellungsverfahren zurückzuführen ist. Auch wird die Schichtdicke bei den beiden Referenzproben, im Gegensatz zu den *Plassys*-Proben, maßgeblich durch die Dauer des Depositionsprozesses bestimmt. Damit können zwar leicht beliebig dicke AlO_x-Schichten hergestellt werden, jedoch ist die Schichtdicke viel schwieriger zu reproduzieren als bei einer selbstlimitierenden Oxidation. Damit sind die Herstellungsverfahren der beiden Referenzproben ungeeignet für die Herstellung von JJs in supraleitenden Schaltkreisen. Sie könnten sich jedoch zum Beispiel als vorteilhaft für die Herstellung von Gate-Oxiden in modernen Graphen-Feldeffekt-Transistoren erweisen, bei denen etwas dickere AlO_x-Schichten benötigt werden [51, 52].

Experimentelle Ergebnisse (EELS)

Die HRTEM-Abbildungen im vorherigen Unterkapitel liefern einen guten Überblick über die Struktur der Proben, erlauben jedoch nur eine Unterscheidung zwischen kristalliner und amorpher Struktur ohne genaue Details über die Bindungsverhältnisse zwischen den einzelnen Atomen zu liefern. Die ELNES der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten liefert zusätzlich wichtige Details zur lokalen Struktur der AlO_x-Schicht. Bei der Aufnahme der EELS-Spektren wurde der Elektronenstrahl so gut wie möglich auf die amorphe AlO_x-Schicht fokussiert, um den Einfluss der kristallinen Al-Einschlüsse zu minimieren. Eine detaillierte Beschreibung der Akquisitionsbedingungen der EELS-Spektren findet sich in Kapitel 4.2.

Abbildung 5.38 zeigt die EELS-Spektren der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten der sechs *Plassys*-Proben mit unterschiedlichen Oxidationsparametern (siehe Tabelle 5.6). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde ein Referenzspektrum von kristallinem γ -Al₂O₃ ergänzt, das in γ -Al₂O₃ mit einer Reinheit von 99,9 % (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, DE) aufgenommen wurde. Das EELS-Spektrum der Al-L_{2,3}-Ionisationskante von γ -Al₂O₃ (schwarz gepunktetes Spektrum in Abbildung 5.38a) zeigt den Beginn der Ionisationskante bei einer Energie von 76 eV, der zusätzlich als Referenz für die anderen Spektren mit einer schwarz gestrichelten Linie markiert ist. Bei 77,9 eV und bei 79,4 eV treten zwei Peaks auf, die mit grau gestrichelten Linien markiert sind. Diese beiden Peaks werden durch tetraedrisch beziehungsweise oktaedrisch koordinierte

Al-O-Bindungen hervorgerufen [133, 134, 178]. Der Energieverlustbereich von etwa 81 – 89 eV, speziell der Peak bei 84 eV, entsteht durch die Periodizität der kristallinen Struktur von γ -Al₂O₃ [133, 178, 179]. Je stärker eine Strukturperiodizität ausgeprägt ist, desto höher ist die Intensität dieses Peaks. Der breite Peak im Bereich von 95 – 105 eV enthält Informationen über Bindungsabstände zwischen benachbarten Atomen, die jedoch nur durch eine Korrelation mit numerischen Simulationen zugänglich sind [133].

Im Gegensatz zu den HRTEM-Abbildungen, in denen die amorphe Matrix bei allen Proben sehr ähnlich aussieht, unterscheiden sich die EELS-Spektren der verschiedenen Proben deutlich. Der Beginn der Ionisationskante im Spektrum von EBPlas (braunes Spektrum in Abbildung 5.38a) beginnt bereits bei 72,5 eV, bevor es bei 76 eV einen weiteren Anstieg der Verlustintensität gibt, der mit dem Beginn der Ionisationskante von γ -Al₂O₃ übereinstimmt. Der Energieverlust von 72,5 eV entspricht dabei dem Beginn der Ionisationskante von reinem Al [133]. Der Peak der tetraedrisch koordinierten Al-O-Bindungen ist bei EBPlas deutlich stärker ausgeprägt als bei γ -Al₂O₃ und zu geringeren Verlustenergien (77,3 eV) verschoben. Der Peak der oktaedrisch koordinierten Al-O-Bindungen ist dagegen schwächer ausgeprägt und zu höheren Energieverlusten (80,1 eV) verschoben. Außerdem gibt es keinen Peak im Energieverlustbereich von 81 – 89 eV und somit keinen Hinweis auf eine Periodizität der Struktur, wie es für eine

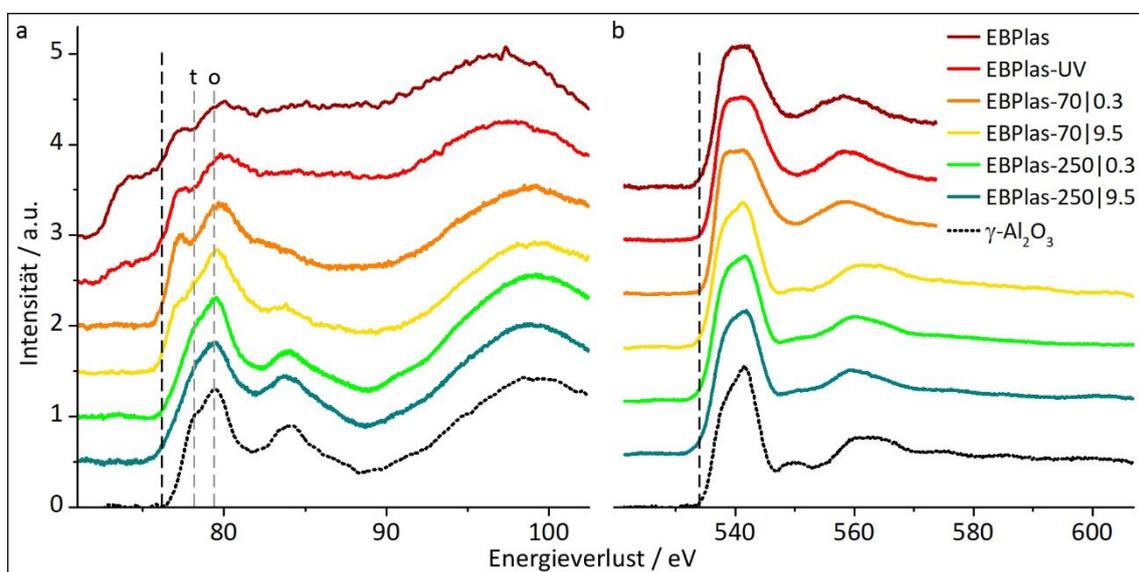


Abbildung 5.38

EELS-Spektren der a) Al-L_{2,3} und b) O-K-Ionisationskante der *Plassys*-Proben mit unterschiedlichen Oxidationsparametern sowie einer kristallinen γ -Al₂O₃ Referenzprobe (schwarzes Spektrum). Der Beginn der γ -Al₂O₃ Ionisationskante ist mit einer schwarz gestrichelten Linie markiert. Die grauen Linien markieren die beiden Peaks, die durch tetraedrisch beziehungsweise oktaedrisch koordinierte Al-O-Bindungen in γ -Al₂O₃ hervorgerufen werden.

amorphe Schicht zu erwarten ist. Der breite Peak mit einem Maximum bei 97,5 eV zeigt im Vergleich zu γ -Al₂O₃ einen geringeren Energieverlust und ist weniger stark ausgeprägt. Das EELS-Spektrum der Al-L_{2,3}-Ionisationskante von EBPlas-UV (rotes Spektrum in Abbildung 5.38a) zeigt viele Übereinstimmungen mit dem Spektrum von EBPlas. Auch EBPlas-UV zeigt einen, wenn auch schwächer ausgeprägten, Beginn der Ionisationskante bei 72,5 eV und einen weiteren starken Intensitätsanstieg bei 76 eV. Der Energieverlust der Peaks der tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Al-O-Bindungen ist identisch zu EBPlas und es gibt ebenfalls keinen, durch eine Struktur-Periodizität hervorgerufenen, Peak im Energieverlustbereich zwischen 81 – 89 eV. Das EELS-Spektrum von EBPlas-70|0,3 (oranges Spektrum in Abbildung 5.38a) zeigt im Gegensatz zu den vorherigen Proben kein Signal von reinem Al und die Al-L_{2,3}-Ionisationskante beginnt erst bei 76 eV. Die Peaks bei 77,3 eV und 79,8 eV sind etwas schärfer und damit deutlicher sichtbar. Der Peak der oktaedrischen Al-O-Bindungen hat sich zu einem geringfügig kleineren Energieverlust verschoben. Zudem deutet sich ein weiterer Peak im Bereich von 83 – 84 eV an, der jedoch nur schwach ausgeprägt ist. Bei dem EELS-Spektrum von EBPlas-70|9,5 (gelbes Spektrum in Abbildung 5.38a) ist der Peak bei 84 eV schon deutlicher erkennbar, aber noch immer sehr schwach ausgeprägt. Auch die beiden Peaks der Al-O-Bindungen bei 77,3 eV und 79,6 eV verändern sich. Der Peak der tetraedrisch koordinierten Al-O-Bindungen ist deutlich schwächer angeregt. Dafür ist der Peak der oktaedrisch koordinierten Al-O-Bindungen schärfer und besitzt eine höhere Intensität. Dieser Trend setzt sich mit EBPlas-250|0,3 (grünes Spektrum in Abbildung 5.38a) fort. Der Peak der tetraedrisch koordinierten Al-O-Bindungen zeigt einen höheren Energieverlust und ist nur noch als Schulter des Peaks der oktaedrisch koordinierten Al-O-Bindungen bei 79,5 eV zu erkennen. Der Peak bei 84 eV tritt dagegen verstärkt auf. Damit besitzt dieses EELS-Spektrum bereits eine sehr große Ähnlichkeit mit dem Referenzspektrum von γ -Al₂O₃. Das EELS-Spektrum von EBPlas-250|9,5 (türkisblaues Spektrum in Abbildung 5.38a) zeigt ebenfalls eine große Übereinstimmung mit der γ -Al₂O₃-Referenz. Der Energieverlust aller wichtigen Peaks stimmt mit γ -Al₂O₃ überein. Die Peaks besitzen eine ähnlich große Intensität, sind aber etwas unschärfer, weshalb auch der Peak der tetraedrisch koordinierten Al-O-Bindungen nur schwer zu erkennen ist. Insgesamt zeigt die ELNES der Al-L_{2,3}-Ionisationskante der verschiedenen Proben eine deutliche Abhängigkeit von den Oxidationsparametern. Je höher die Oxidationstemperatur und je höher der Sauerstoffdruck ist, desto ausgeprägter ist die Übereinstimmung mit der kristallinen γ -Al₂O₃-Referenz.

Tabelle 5.8 Energieverlust der Peaks für tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Al-O-Bindungen und deren Intensitätsverhältnis für unterschiedlich oxidierte Proben

Probe	Energieverlust des Peaks „t“ / eV	Energieverlust des Peaks „o“ / eV	Intensitätsverhältnis I_t/I_o
EBPlas	77,3	80,1	0,519
EBPlas-UV	77,3	80,0	0,516
EBPlas-70 0,3	77,3	79,8	0,508
EBPlas-70 9,5	77,3	79,6	0,392
EBPlas-250 0,3	77,9	79,5	0,344
EBPlas-250 9,5	77,9	79,4	0,347
γ -Al ₂ O ₃	77,9	79,4	0,338

Eine Analyse der Intensitätsverhältnisse der Peaks der tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Al-O-Bindungen erlaubt im Idealfall eine Bestimmung der prozentualen Anteile der unterschiedlichen Bindungen anhand von Gleichung 4.1 und Gleichung 4.2 [135]. Allerdings existieren in den amorphen Schichten neben den tetraedrisch (4-fach) und oktaedrisch (6-fach) koordinierten Bindungen aber auch 1-, 2-, 3- und 5-fach koordinierte Al-O-Bindungen [30], die ebenfalls einen Einfluss auf die ELNES der Al-L_{2,3}-Ionisationskante haben und die somit keine einfache Berechnung der Al-O-Bindungsverhältnisse erlauben. Dennoch zeigt das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Peaks eine Tendenz, ob eher niedrig oder ob eher höher koordinierte Al-O-Bindungen in der Probe vorhanden sind. Mit steigender Oxidationstemperatur und steigendem Sauerstoffdruck verringert sich das Intensitätsverhältnis und zeigt damit eine Verschiebung von niedrig koordinierten zu höher koordinierten Al-O-Bindungen (siehe Tabelle 5.8).

Die ELNES der O-K-Ionisationskante der verschiedenen *Plassys*-Proben (Abbildung 5.38b) zeigt ebenfalls Unterschiede in Abhängigkeit von den verwendeten Oxidationsparametern, wengleich diese deutlich geringer ausfallen als bei der Al-L_{2,3}-Ionisationskante. Alle Spektren zeigen den Beginn der Ionisationskante bei einem Energieverlust von 533 eV. Bei dem Spektrum der γ -Al₂O₃-Referenz folgt ein intensiver Hauptpeak mit einem Maximum bei 541 eV. Allerdings ist dieser Peak nicht symmetrisch, sondern zeigt eine Schulter bei etwa 539 eV. Es folgen zwei deutlich schwächere Peaks bei 550 eV und bei 563 eV. Die EELS-Spektren der O-K-Ionisationskante von EBPlas, EBPlas-UV und EBPlas-70|0,3 sind im Wesentlichen identisch und zeigen die größten Unterschiede zur γ -Al₂O₃-Referenz. Der große Hauptpeak bei 540 eV ist

symmetrisch mit einer abgeflachten und etwa 3 eV breiten Spitze. Wie schon bei der Al-L_{2,3}-Ionisationskante nähert sich auch die O-K-Ionisationskante von EBPlas-70|9,5, EBPlas-250|0,3 und EBPlas-250|9,5 in ihrer Form immer mehr der γ -Al₂O₃-Referenz an. Der abgeflachte Hauptpeak wird spitzer mit einem Maximum bei 541 eV. Der zweite Peak bei 550 eV zeichnet sich ebenfalls ab, wenn auch mit geringerer Intensität als bei γ -Al₂O₃. Der Energieverlust des dritten Peaks ist mit 562 eV (EBPlas-70|9,5) beziehungsweise 560 eV (EBPlas-250|0,3 und EBPlas-250|9,5) etwas geringer als bei γ -Al₂O₃.

Abbildung 5.39 zeigt die EELS-Spektren der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten der beiden Referenzproben EBLes und ReSput zusammen mit der kristallinen γ -Al₂O₃-Referenz. Die EELS-Spektren, die in den kristallinen Bereichen von EBLes (rotes Spektrum in Abbildung 5.39) und ReSput (dunkelgrünes Spektrum in Abbildung 5.39) aufgenommen wurden, zeigen eine gute Übereinstimmung mit der γ -Al₂O₃-Referenz, sowohl was die Peaks der tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Al-O-Bindungen als auch den Peak der mittelreichweitigen strukturellen Ordnung betrifft. Damit bestätigt sich der Befund der HRTEM-Analyse, dass die kristallinen Bereiche dieser beiden Proben in der γ -Phase von Al₂O₃ vorliegen.

Wird der Elektronenstrahl auf eine Korngrenze positioniert, bei der zwei unterschiedlich orientierte γ -Al₂O₃-Körnern aufeinandertreffen (orangenes beziehungsweise blaues Spektrum in

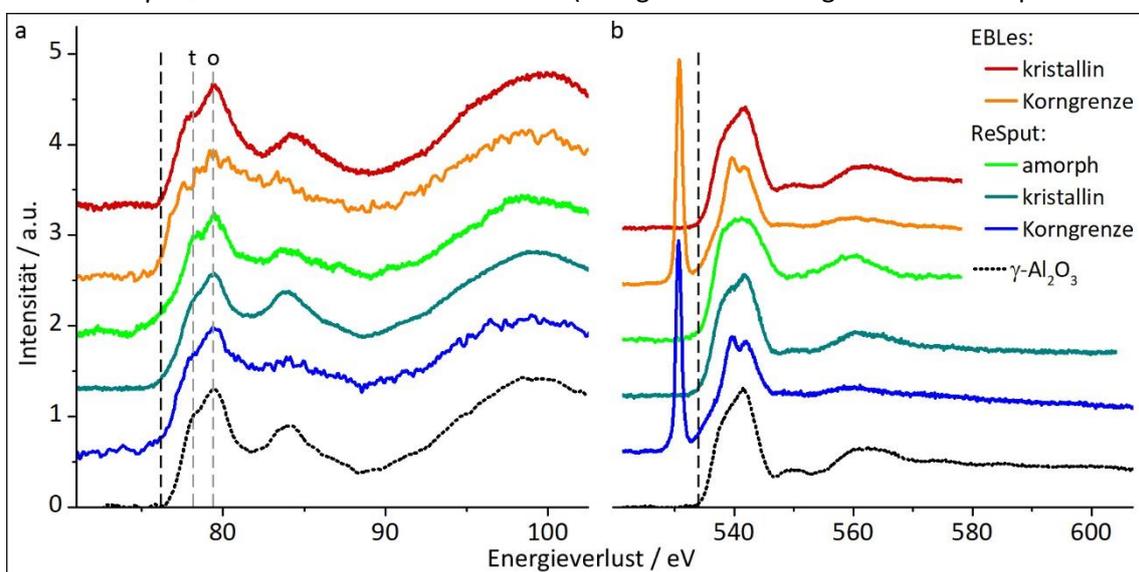


Abbildung 5.39

EELS-Spektren der a) Al-L_{2,3} und b) O-K-Ionisationskante in verschiedenen Probenbereichen der Proben EBLes und ReSput sowie einer γ -Al₂O₃ Referenzprobe (schwarzes Spektrum). Der Beginn der γ -Al₂O₃ Ionisationskante ist mit einer schwarz gestrichelten Linie markiert. Die grauen Linien markieren die beiden Peaks, die durch tetraedrisch beziehungsweise oktaedrisch koordinierte Al-O-Bindungen in γ -Al₂O₃ hervorgerufen werden.

Abbildung 5.39a), so ändert sich die ELNES der Ionisationskante. Abgesehen von dem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis, das durch die reduzierte Belichtungszeit hervorgerufen wird, ist der Peak der mittelreichweitigen strukturellen Ordnung im Bereich eines Energieverlustes von 84 eV aufgrund der geringeren Symmetrie an den Korngrenzen deutlich abgeschwächt.

Das EELS-Spektrum aus dem unteren Bereich von ReSput, der auf den HRTEM-Abbildungen eine amorphe Struktur zeigt, besitzt ebenfalls einen abgeschwächten Peak bei 84 eV und zeigt einen etwas stärker angeregten Peak für tetraedrisch koordinierten Al-O-Bindungen. Im Vergleich mit den amorphen *Plasys*-Proben ist die Übereinstimmung des amorphen Bereichs von ReSput mit EBPlas-70|9,5 am größten. Insgesamt gibt es jedoch keine extremen Unterschiede der Al-L_{2,3}-Ionisationskante zwischen den verschiedenen Probenbereichen.

Bei der O-K-Ionisationskante (Abbildung 5.39b) ändert sich das deutlich. Während die Spektren in den kristallinen Bereichen von EBLes und ReSput der γ -Al₂O₃-Referenz entsprechen und das Spektrum des amorphen Bereichs von ReSput wie erwartet einen abgeflachten Hauptpeak besitzt, weisen die Spektren, die an Korngrenzen aufgenommen wurden, deutliche Veränderungen auf. Die Spektren zeigen einen sehr intensiven und scharfen Peak bei 530,6 eV. Zusätzlich ist der breite Hauptpeak in zwei Peaks bei 539,6 eV und bei 541,9 eV aufgespalten. Je nach Korngrenze variiert die Intensität des scharfen Vorpeaks, der Energieverlust bleibt jedoch immer identisch bei 530,6 eV. Auch die Position der Peaks im aufgespaltenen Hauptpeak ändert sich nicht, wenn der Strahl auf eine andere Korngrenze fokussiert wird. Eine strahlinduzierte Probenschädigung als Ursache dieses Problems kann auch ausgeschlossen werden. Wird der Strahl auf eine Korngrenze fokussiert, so nimmt die Intensität des Vorpeaks nicht langsam zu, sondern ist von Beginn der Messung an sichtbar und ändert seine Intensität nicht in Abhängigkeit der Belichtungszeit, sondern bleibt auch bei längeren Belichtungszeiten konstant. Dieses Verhalten ist sowohl bei ReSput als auch bei EBLes an allen Korngrenzen identisch. Auch wechselnde Probendicken beeinflussen lediglich die Intensitäten der Peaks. Daher müssen diese Peaks durch eine Änderung der Al-O-Bindungen verursacht werden. Der Vergleich mit Literaturdaten von Röntgenspektroskopie- [180], Photoabsorptionsspektroskopie- [181] und EELS-Messungen [182] zeigt, dass dieser Energieverlust der Energiesignatur von O-O-Bindungen von molekularem Sauerstoff (O₂) entspricht. Entsprechend den Literaturdaten kann der Peak bei 530,6 eV der Anregung des π -Orbitals von O₂-Molekülen zugeordnet werden. Die beiden Peaks bei 539,6 eV und 541,9 eV werden durch die Anregung von σ -Orbitalen verursacht. Die O₂-Signaturen finden sich nur in den Proben EBLes und ReSput und ausschließlich an

Korngrenzen zwischen zwei unterschiedlich orientierten der γ -Al₂O₃-Körnern. Weder an der Grenzfläche zwischen γ -Al₂O₃ und unterer beziehungsweise oberer Al-Schicht, noch an der Grenzfläche zwischen γ -Al₂O₃ und amorpher AlO_x-Schicht finden sich Hinweise auf O₂.

Diskussion

Die Feinstruktur der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskante liefert wichtige Hinweise auf die Bindungsverhältnisse und Struktur der AlO_x-Schicht. Während alle *Plassys*-Proben auf den HRTEM-Abbildungen lediglich eine amorphe Struktur mit kristallinen Al-Einschlüssen zeigen, offenbaren die Ionisationskanten deutliche Änderungen in Abhängigkeit von den Oxidationsbedingungen und zeigen mit steigender Oxidationstemperatur und steigendem Oxidationsdruck eine graduelle Transformation von einer amorphen hin zu einer kristallinen Struktur. EBPlas und EBPlas-UV sind die einzigen beiden Proben, deren Spektren einen Beginn der Al-L_{2,3}-Ionisationskante bei 72,5 eV zeigen, was auf die Existenz von reinem Al zurückzuführen ist. Dies ist auf den hohen Anteil an kristallinen Al-Einschlüssen (siehe Tabelle 5.7) zurückzuführen, die durch das iterative Herstellungsverfahren der AlO_x-Schichten entstehen. Das EELS-Spektrum von EBPlas zeigt die höchste Intensität von reinem Al und besitzt gleichzeitig den höchsten Anteil an kristallinen Einschlüssen. Damit liegt es nahe, dass das Al-Signal durch die kristallinen Einschlüsse verursacht wird. Bei dieser Probe ist der Anteil der kristallinen Einschlüsse so hoch, dass der Elektronenstrahl selbst bei präziser Positionierung noch immer einen Teil der Al-Einschlüsse durchstrahlt und damit das Signal bei 72,5 eV erzeugt. Durch den verringerten Anteil an kristallinen Einschlüssen in EBPlas-UV nimmt auch die Intensität des Al-Signals ab. Abgesehen von diesem Al-Signal entsprechen die ELNES der Al-L_{2,3}-Ionisationskanten der beiden Proben den Erwartungen für eine amorphe Struktur und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu Literaturdaten für amorphes AlO_x (zum Beispiel aus Referenz [133]). Wie für eine amorphe Struktur zu erwarten ist, gibt es keinen Hinweis auf eine Strukturperiodizität, da kein Peak im Energieverlustbereich zwischen 81 – 89 eV vorhanden ist. Zudem deutet der stark angeregte Peak bei 77,3 eV darauf hin, dass in diesen Proben eher niederkoordinierte Al-O-Bindungen vorliegen. Nicht nur tetraedrisch (4-fach) koordinierte Al-O-Bindungen, sondern vor allem auch 1-, 2- und 3-fach koordinierte Bindungen. Sowohl theoretische Rechnungen [114] als auch experimentelle Ergebnisse [30] zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit für niederkoordinierte Bindungen in amorphem AlO_x sehr hoch ist. Bei EBPlas-UV kommt es durch die UV-Beleuchtung während der Oxidation zur Erzeugung von

atomarem Sauerstoff und Ozon, was einen großen Einfluss auf die AlO_x-Schicht hat [77]. So verringern sich zum Beispiel die durchschnittlichen Bindungsabstände zwischen den Al- und O-Atomen bei einer Oxidation in atomarem Sauerstoff [74]. Eine Änderung der Bindungsabstände kann zu einer Änderung der Feinstruktur der Al-L_{2,3}-Ionisationskante führen und die Energieverschiebung des Peaks bei 97,5 eV erklären, der bei den statisch oxidierten *Plassys*-Proben und der γ -Al₂O₃-Referenz bei einem Energieverlust von 99,5 eV liegt.

Bei den *Plassys*-Proben, bei denen die AlO_x-Schicht mittels statischer Oxidation hergestellt wurde, zeigt sich in den Spektren kein Signal von reinem Al. Dies ist durch den Wechsel der Oxidationsmethode von dynamischer zu statischer Oxidation zu erklären, da bei statischer Oxidation höhere Sauerstoffdrücke verwendet werden können, was zu einer höheren Sauerstoffaufnahme und zu weniger kristallinen Al-Einschlüssen führt. Damit erklärt sich auch der Unterschied zwischen EBPlas-70|0,3 und EBPlas-70|9,5. Durch den erhöhten Sauerstoffdruck steigt der Sauerstoffbedeckungsgrad und es werden mehr höher koordinierte Al-O-Bindungen gebildet, weshalb der Peak der tetraedrisch koordinierten Al-O-Bindungen bei EBPlas-70|9,5 eine verringerte Intensität aufweist.

Eine Erhöhung der Oxidationstemperatur bei EBPlas-250|0,3 und EBPlas-250|9,5 hat noch deutlichere Auswirkungen auf die Feinstruktur. Diese Proben zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit der γ -Al₂O₃-Referenz und passen damit zu anderen experimentellen [81] und theoretischen [80] Arbeiten, die bei Oxidationstemperaturen über 200 °C eine kristalline Struktur der AlO_x-Schicht finden. Diese Ergebnisse stehen jedoch im scheinbaren Widerspruch zu den HRTEM-Abbildungen, die eine amorphe Struktur vermuten lassen. Werden jedoch limitierende Faktoren bei der Aufnahme der HRTEM-Abbildungen berücksichtigt, kann sich dieser Widerspruch auflösen. Ein kristallines Korn ist nur dann als solches in einer HRTEM-Abbildung erkennbar, wenn es eine gewisse Mindestgröße im Vergleich zur TEM Probendicke besitzt, und zudem in einer möglichst niedrig indizierten Zonenachse orientiert ist.

Bei genauer Betrachtung lassen sich aber auch in der Feinstruktur der Al-L_{2,3}-Ionisationskante Hinweise auf Abweichungen von einer perfekt kristallinen Struktur erkennen. So sind die Peaks in den Spektren der *Plassys*-Proben im Vergleich zur γ -Al₂O₃-Referenz weniger scharf und weisen eine vergrößerte Halbwertsbreite auf. Dies kann ein Indiz für geringfügig abweichende Bindungsverhältnisse und Strukturperiodizität sein, wodurch es zu minimalen Variationen des Energieverlustes kommt, was zu breiteren Peaks führen kann. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Struktur der AlO_x-Schicht bei erhöhter Oxidationstemperatur der kristallinen γ -Al₂O₃-

Struktur zwar immer weiter annähert, diese aber noch nicht vollständig erreicht hat. Es bilden sich lediglich nanoskalige Cluster mit kristalliner Struktur aus, die auf HRTEM-Abbildungen nicht zu erkennen sind.

Die O-K-Ionisationskante bestätigt diese Schlussfolgerungen. Mit steigendem Sauerstoffdruck und steigenden Oxidationstemperaturen vollzieht sich auch in diesen Spektren eine Transformation von einer amorphen zu einer kristallinen γ -Al₂O₃-Struktur. Die Transformation ist jedoch noch nicht vollständig abgeschlossen, da es noch kleinere Abweichungen zum Spektrum γ -Al₂O₃-Referenz gibt. Der Hauptpeak ist etwas verbreitert und weniger spitzt und auch der zweite Peak bei 550 eV ist noch deutlich schwächer ausgeprägt. Eine finale Aussage über die Eigenschaften der AlO_x-Schicht lässt sich jedoch erst nach der Analyse der chemischen Zusammensetzung im nächsten Unterkapitel (Kapitel 5.3.3) treffen.

In den Referenzproben EBLes und ReSput gibt es zwei beziehungsweise drei verschiedene Probenbereiche, die betrachtet werden müssen. Die Spektren der kristallinen Bereiche entsprechen dabei weitestgehend den Spektren der γ -Al₂O₃-Referenz und bestätigen die Erwartungen aus den HRTEM-Abbildungen. In EBLes sind die Peaks etwas verbreitert, und der Peak der tetraedrisch koordinierten Al-O-Bindungen ist etwas stärker angeregt. Dies kann durch die geringe Größe der γ -Al₂O₃-Körner verursacht werden. Die einzelnen Körner könnten auch geringfügige Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung oder den Al-O-Bindungsverhältnisse aufweisen. Werden diese Körner dann zeitgleich vom Elektronenstrahl durchstrahlt, ergibt sich eine Überlagerung von zwei minimal unterschiedlichen Spektren, deren Superposition zu einer scheinbaren Verbreiterung der Peaks führt.

Wird der Elektronenstrahl auf eine Probenstelle mit einer Korngrenze zwischen zwei kristallinen γ -Al₂O₃-Körnern fokussiert, beinhalten die Spektren die Signatur von molekularem Sauerstoff. Da sich die Intensität der O₂-Peaks auch bei längerer Elektronenbestrahlung nicht ändert, ist davon auszugehen, dass der Sauerstoff nicht an der Oberfläche adsorbiert ist oder sich erst durch die Elektronenbeleuchtung bildet, sondern fest in die Struktur eingebaut. Zudem sollte sich adsorbierter Sauerstoff nicht nur an den Korngrenzen zwischen zwei kristallinen γ -Al₂O₃-Körnern finden lassen, sondern auf der gesamten Probe. Da auch in den amorphen *Plasys*-Proben kein molekularer Sauerstoff nachgewiesen werden konnte, ist es naheliegend, dass die Ursache für die Bildung des molekularen Sauerstoffs in den unterschiedlichen Herstellungsverfahren der AlO_x-Schichten liegt. Bei der Elektronenstrahlverdampfung von Al₂O₃ und reaktiven Sputterdeposition reagieren Al- und O-Atome nicht erst auf der Probenoberfläche

miteinander wie es bei der dynamischen und statischen Oxidation der *Plassys*-Proben der Fall ist, sondern teilweise bereits in der Gasphase auf dem Weg zur Probe. Dadurch können sich verschiedene Al-O-Verbindungen wie zum Beispiel tetraedrisch koordiniertes AlO₄ oder oktaedrisch koordiniertes AlO₆ bilden. Auf Basis dieser Cluster können größere kristalline γ -Al₂O₃-Körner entstehen, die aus 30 % tetraedrisch und 70 % oktaedrisch koordinierten Bindungen bestehen. An Korngrenzen zwischen zwei kristallinen γ -Al₂O₃-Körner können aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der Körner die Abstände zwischen den einzelnen Atomen variieren und sich Leerstellen bilden, in denen der molekulare Sauerstoff eingebaut werden kann. Da die Bindungen der AlO₄- und AlO₆-Clustern gesättigt sind, wird der molekulare Sauerstoff keine feste Bindung zu den Körnern eingeben können. Nur bei Kontakt mit unterkoordiniertem oder reinem Al, zum Beispiel an der Grenzfläche zwischen einem kristallinen γ -Al₂O₃-Korn und amorphen AlO_x-Schicht, kann der überschüssige Sauerstoff starke Al-O-Bindungen eingehen. Damit erklärt sich auch, warum der molekulare Sauerstoff ausschließlich an Korngrenzen von γ -Al₂O₃-Körnern und an keinen anderen Probenstellen zu finden ist.

Für die Anwendung dieser AlO_x-Schichten in JJs kann der molekulare Sauerstoff an den Korngrenzen zu einem großen Problem werden. Adsorbierter Sauerstoff an Oberflächen ist in JJs eine der dominierenden Ursachen für magnetisches 1/*f*-Rauschen, das zum Beispiel die Kohärenzzeiten von supraleitenden Qubits limitiert [112, 117, 183]. Molekularer Sauerstoff innerhalb der AlO_x-Schicht könnte vergleichbare magnetischen Eigenschaften haben und damit ebenfalls ein erhöhtes 1/*f*-Rauschen verursachen.

Das EELS-Spektrum der amorphen Bereiche von ReSput zeigt eine große Ähnlichkeit zu dem Spektrum von EBPlas-70|9,5. Während die Oxidationstemperaturen dieser Proben übereinstimmen, unterscheidet sich der Sauerstoffdruck deutlich. Im Vergleich zu den 9,5 mbar bei EBPlas-70|9,5 war der Sauerstoffdruck bei ReSput mit 0,014 mbar um fast zwei Größenordnungen geringer. Aufgrund der Oxidationsbedingungen (Sauerstoffdruck und Temperatur) wäre daher eigentlich eine Übereinstimmung zu den Spektren von EBPlas oder EBPlas-UV zu erwarten, deren Spektren sich jedoch deutlich von ReSput unterscheiden. Dieser Befund lässt sich durch den oxidationsverstärkenden Effekt des Plasmas erklären. Im Plasma liegt der Sauerstoff nicht nur in molekularer, sondern auch in atomarer Form vor. Die angeregten oder ionisierten O-Atome können sehr viel leichter an der Al-Oberfläche chemisorbieren, da die Dissoziationsenergie von 5,1 eV pro O₂-Molekül nicht mehr aufgebracht werden muss. Die Folge

ist ein höherer Sauerstoffbedeckungsgrad, womit die plasmaunterstützte Oxidation den gleichen Effekt erzielt wie eine Erhöhung des Sauerstoffdrucks [71].

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Optimierung der strukturellen Eigenschaften von AlO_x-Schichten ist eine der wichtigsten Aufgaben, um die Leistungsfähigkeit von supraleitenden Schaltkreisen auf Basis von Al/AIO_x/Al-Schichtsystemen zu verbessern. So sind zum Beispiel Limitierungen der Kohärenzzeit von Qubits, die unter anderem aus Al/AIO_x/Al-Schichten aufgebaut sind, auf Defekte innerhalb der amorphen AlO_x-Tunnelbarriere zurückzuführen [18, 92, 112]. Ein Verständnis der Zusammenhänge zwischen Oxidationsparametern und strukturellen Eigenschaften ist daher unerlässlich für die Optimierung dieser Schichten. Die Auswertung von HTREM-Abbildungen und den daraus berechneten Diffraktogrammen erlauben eine Strukturbestimmung in größeren Probenvolumina (ca. 5 x 5 x Probendicke nm³ bis zu 70 x 70 x Probendicke nm³), während die Feinstruktur der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten Informationen über die lokalen Bindungsverhältnisse aus noch kleineren Probenvolumina (ca. 2 x 2 x Probendicke nm³) liefert.

In den HRTEM-Abbildungen zeigen alle *Plassys*-Proben eine amorphe AlO_x-Schicht, in der sich kristalline Al-Einschlüsse befinden. Die Anzahl der kristallinen Einschlüsse hängt stark von dem verwendeten Sauerstoffdruck ab, ist jedoch unabhängig von der Oxidationstemperatur. Je höher der Sauerstoffdruck, desto geringer ist der Anteil der Einschlüsse (siehe Tabelle 5.7). Die ELNES der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten zeigt, dass sich, trotz ähnlich aussehender HRTEM-Abbildungen der verschiedenen Proben, die lokalen Bindungsverhältnisse in Abhängigkeit der Oxidationsparametern stark ändern. Bei tiefen Oxidationstemperaturen (< 70 °C) und geringen Sauerstoffdrücken (< 0,3 mbar) entspricht die ELNES den Erwartungen für eine amorphe AlO_x-Schicht. Mit steigenden Sauerstoffdrücken und Oxidationstemperaturen steigt auch der Anteil der höher koordinierten Al-O-Bindungen. Gleichzeitig bildet ein Peak bei einem Energieverlust von 84 eV aus, der durch periodische Strukturen hervorgerufen wird und für kristalline Strukturen charakteristisch ist. Insbesondere die Feinstruktur der beiden Proben EBPlas-250|0,3 und EBPlas-250|9,5, die bei Temperaturen von etwa 250 °C oxidiert wurden, zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit γ -Al₂O₃. Damit vollzieht sich mit Änderung der Oxidationsparameter schrittweise eine Transformation von einer amorphen Struktur bei EBPlas hin zu einer (nahezu) kristallinen Struktur bei EBPlas-250|9,5. Geringfügige Schwankungen der Bindungswinkeln und Bindungsabständen können jedoch die Bildung von größeren kristallinen

Körnern, die auch in HRTEM-Abbildungen sichtbar sind, verhindern. Auch ein eventueller Sauerstoffmangel der AlO_x-Schichten könnte eine vollständige Transformation zu einer kristallinen Al₂O₃-Schicht verhindern. Erst die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der unterschiedlichen Proben liefert die letzten benötigten Informationen, um die vorliegenden Strukturen erklären zu können.

Kristalline γ -Al₂O₃-Schichten lassen sich nur durch die Elektronenstrahlverdampfung von Al₂O₃-Pellets (EBLes) oder reaktiver Sputterdeposition mit Ar/O-Plasma (ReSput) herstellen. Die Bildung von nanokristallinem γ -Al₂O₃ trotz niedriger Oxidationstemperaturen kann auf die unterschiedlichen Herstellungstechniken zurückgeführt werden. Sowohl bei der reaktiven Sputterdeposition als auch bei der Elektronenstrahlverdampfung von Al₂O₃ können Al- und O-Atome schon vor der Adsorption auf der unteren Al-Schicht miteinander reagieren und zum Beispiel AlO₄- und AlO₆-Cluster bilden, die dann als Keim für ein kristallines Korn dienen können. Der untere Bereich der AlO_x-Schicht von ReSput, bei dem die Oxidationsbedingungen mit plasmaunterstützter statischer Oxidation vergleichbar sind, zeigt so wie die *Plassys*-Proben mit statischer Oxidation eine amorphe Struktur.

5.3.3 Chemische Zusammensetzung

Die Feinstruktur der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten liefert wichtige strukturelle Details wie zum Beispiel eine schrittweise Transformation der *Plassys*-Proben von einer amorphen zu einer kristallinen Struktur im Nahordnungsbereich oder die Existenz von molekularem Sauerstoff an Korngrenzen von γ -Al₂O₃-Körnern. Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Proben beziehungsweise Probenbereiche ist wichtig, um diese Effekte zu verstehen und kann auch eine Erklärung liefern, warum eine vollständige Transformation von amorphen AlO_x-Schichten zu kristallinen γ -Al₂O₃-Schichten in der *Plassys* nicht erfolgreich war. Details zur Berechnung des Sauerstoffgehalts und den optimalen Akquisitionsbedingungen für EELS-Spektren finden sich in den Kapiteln 4.2 und 4.3.

Experimentelle Ergebnisse

Die chemische Zusammensetzung beziehungsweise der Sauerstoffgehalt der AlO_x-Schichten, die unterschiedlich oxidiert wurden, wird entsprechend Gleichung 4.8 aus den integrierten Intensitäten der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten berechnet. Abbildung 5.40 zeigt den Sauerstoffgehalt der analysierten AlO_x-Schichten. Ein Sauerstoffgehalt von $x = 1,5$ entspricht dabei der Zusammensetzung von stöchiometrischem Al₂O₃. Der Sauerstoffgehalt der *Plas*-Proben zeigt eine deutliche Abhängigkeit von dem jeweils verwendeten Sauerstoffdruck und Oxidationsverfahren. Die AlO_x-Schicht von EBPlas, bei deren Herstellung eine dynamische Oxidation mit einem Sauerstofffluss von 10 sccm ($\pm 0,015$ mbar) verwendet wurde, zeigt mit $x = 0,48 \pm 0,06$ einen äußerst geringen Sauerstoffgehalt. Durch eine Erhöhung des Sauerstoffflusses auf 12,7 sccm ($\pm 0,02$ mbar) und zusätzlicher Bestrahlung mit UV-Licht steigt der Sauerstoffgehalt bei EBPlas-UV auf $x = 1,10 \pm 0,09$ an. Bei statischer Oxidation mit einem Sauerstoffdruck von 0,3 mbar steigt der Sauerstoffgehalt bei einer Oxidationstemperatur von 70 °C (EBPlas-70|0,3) auf $x = 1,16 \pm 0,11$ an und auf $x = 1,22 \pm 0,13$ bei einer Temperatur von 250 °C (EBPlas-250|0,3). Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffdrucks auf 9,5 mbar führt zu einem Sauerstoffgehalt von $x = 1,28 \pm 0,08$ (EBPlas-70|9,5) beziehungsweise $x = 1,30 \pm 0,09$ (EBPlas-250|9,5).

Bei den Referenzproben hängt der Sauerstoffgehalt stark von den jeweils betrachteten Probenbereichen ab. Die kristallinen Bereiche von EBLes und ReSput entsprechen mit

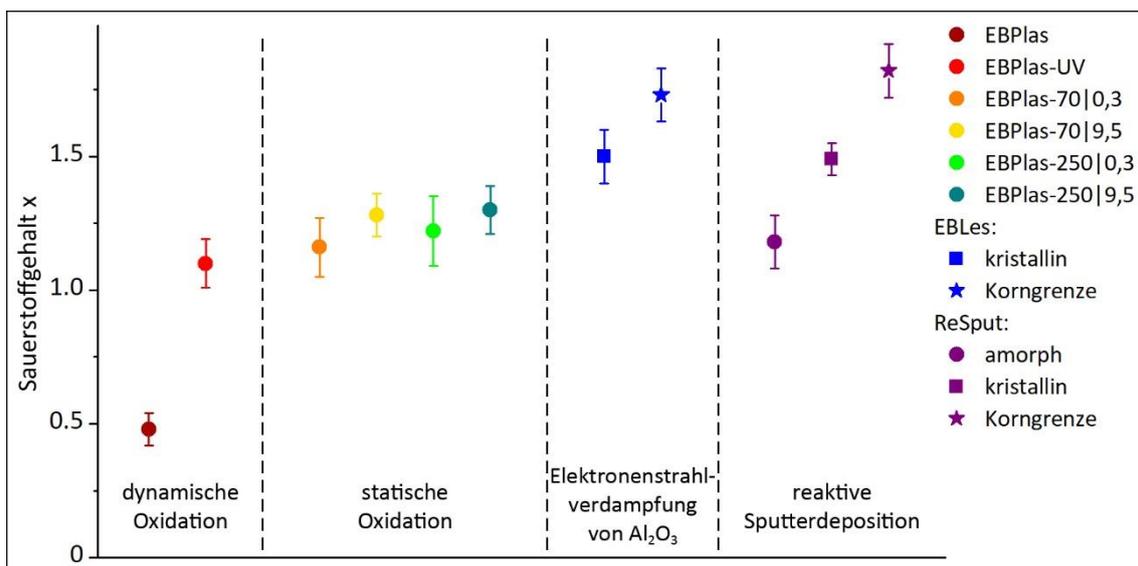


Abbildung 5.40

Sauerstoffgehalt x der AlO_x-Schichten, die unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellt wurden. Ein Sauerstoffgehalt von $x = 1,5$ entspricht stöchiometrischem Al₂O₃.

$x = 1,50 \pm 0,10$ beziehungsweise $x = 1,49 \pm 0,06$ genau den Erwartungen für stöchiometrisches Al₂O₃. Die Korngrenzen zwischen kristallinen γ -Al₂O₃-Körnern, an denen sich molekularer Sauerstoff befindet, zeigen dagegen mit $x = 1,73 \pm 0,10$ (EBLes) und $x = 1,82 \pm 0,10$ (ReSput) einen deutlichen Sauerstoffüberschuss. Der amorphe Bereich von ReSput zeigt, wie die amorphen AlO_x-Schichten der *Plassys*-Proben, ein Sauerstoffdefizit mit $x = 1,18 \pm 0,10$.

Diskussion

Der Sauerstoffgehalt der Proben ist in Tabelle 5.9 zusammengefasst und zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom jeweils verwendeten Sauerstoffdruck, der Oxidationstemperatur und dem Oxidationsverfahren.

Die dynamisch oxidierte AlO_x-Schicht von EBPlas besitzt mit $x = 0,48$ einen sehr geringen Sauerstoffgehalt, der um Faktor 3 geringer ist als bei stöchiometrischen Al₂O₃. Der hohe Anteil an kristallinen Einschlüssen und die ausgeprägte Signatur von reinem Al können eine mögliche Erklärung für diesen Befund sein. Eventuelle systematische Messfehler, wie zum Beispiel Probleme mit dem Shutter des GIFs, könnten ebenfalls zu dem geringen Wert beitragen und können nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die EELS-Spektren der Al-L_{2,3}-Ionisationskante werden bei deutlich kürzeren Belichtungszeiten aufgenommen als die Spektren der O-K-Ionisationskante. Wäre die Reaktionszeit des Systems zum Schließen des Shutters durch einen Defekt minimal verlängert, wären die prozentualen Auswirkungen auf die Al-L_{2,3}-Ionisationskante deutlich stärker und würden letztlich zu einem scheinbar erhöhten Al-Gehalt führen. Die relative Streuung der Messwerte bei verschiedenen Messungen an unterschiedlichen Probenstellen liegt mit $\pm 12\%$ jedoch nur minimal über den Werten der anderen Proben, bei denen die statistischen Abweichungen bei 5 % bis 10 % liegen.

Bei EBPlas-UV hat sich der Sauerstoffgehalt im Vergleich zu EBPlas mehr als verdoppelt, obwohl der Sauerstofffluss mit 12,7 sccm nur minimal höher war. Der große Anstieg des Sauerstoffgehalts im Vergleich zu EBPlas lässt sich jedoch nicht durch den minimal erhöhten Druck erklären, sondern vielmehr durch die Änderung des Oxidationsprozesses. Bei EBPlas-UV wurde die Probe während der dynamischen Oxidation zusätzlich mit UV-Licht bestrahlt. UV-Licht mit einer Wellenlänge von unter 250 nm besitzt genug Energie, um die 5,1 eV Dissoziationsenergie pro O₂-Molekül aufzubringen und die Moleküle aufzuspalten. Dadurch steigt die Chemisorptionsrate an der Al-Oberfläche und der Sauerstoffbedeckungsgrad und das Mott-Potenzial erhöhen sich. Dadurch vergrößert sich nicht nur die selbstlimitierende

Tabelle 5.9 Sauerstoffgehalt x der AlO _{x} -Schichten, die unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellt wurden, und ihre Struktur entsprechend den HRTEM-Abbildungen

Probe	Struktur	Sauerstoffgehalt x
EBPlas	amorph	0,48 ± 0,06
EBPlas-UV	amorph	1,10 ± 0,09
EBPlas-70 0,3	amorph	1,16 ± 0,11
EBPlas-70 9,5	amorph	1,28 ± 0,08
EBPlas-250 0,3	amorph	1,22 ± 0,13
EBPlas-250 9,5	amorph	1,30 ± 0,09
EBLes	kristallin	1,50 ± 0,10
EBLes	Korngrenze	1,73 ± 0,10
ReSput	amorph	1,18 ± 0,10
ReSput	kristallin	1,49 ± 0,06
ReSput	Korngrenze	1,82 ± 0,10

Schichtdicke, sondern auch der Sauerstoffgehalt der AlO _{x} -Schicht [73, 74]. Bei der Oxidation mit atomarem Sauerstoff (O) steigt der Sauerstoffgehalt im Vergleich zur Oxidation in molekularem Sauerstoff (O₂) um bis zu 25 % [74]. Zusätzlich kann UV-Licht auch Ozon (O₃) und verschieden geladene Sauerstoff-Ionen wie zum Beispiel O⁻, O²⁻ oder O₂⁻ erzeugen [75 – 77], die den gleiche Effekt bewirken. In der Feinstruktur der Al-L_{2,3}-Ionisationskante von EBPlas-UV ist die Signatur des reinen Al zwar deutlich reduziert, aber immer noch vorhanden, und lässt vermuten, dass die kristallinen Al-Einschlüsse auch in dieser Probe die chemische Zusammensetzung der amorphen AlO _{x} -Schicht verfälschen und der Sauerstoffgehalt geringfügig höher sein müsste.

Eine statische Oxidation mit Sauerstoffdrücken zwischen 0,3 mbar und 9,5 mbar führt bei allen vier Proben (EBPlas-70|0,3, EBPlas-70|9,5, EBPlas-250|0,3 und EBPlas-250|9,5) selbst ohne den oxidationsfördernden Effekt der UV-Beleuchtung zu einem höheren Sauerstoffgehalt als bei EBPlas-UV. Dafür ist vor allem der stark erhöhte Sauerstoffdruck verantwortlich, aber auch der Wechsel des Oxidationsverfahrens von dynamischer zu statischer Oxidation kann dazu beitragen.

Ein Vergleich dieser vier Proben zeigt die Auswirkungen von Temperatur und Sauerstoffdruck auf den Sauerstoffgehalt, da alle übrigen Herstellungsparameter bei diesen vier Proben im Rahmen der Messgenauigkeit identisch sind. Sowohl eine höhere Temperatur als auch ein höherer Sauerstoffdruck führt zu einem Anstieg des Sauerstoffgehalts. Im Durchschnitt erhöht

sich der Sauerstoffgehalt bei konstantem Druck und einem Temperaturanstieg von 70 °C auf 250 °C um 3,5 %. Bei konstanter Temperatur und einem Druckanstieg von 0,3 mbar auf 9,5 mbar erhöht sich der Sauerstoffgehalt um 8,4 %. Die Kombination beider Effekte führt bei EBPlas-250|9,5 zum höchsten Sauerstoffgehalt aller gemessenen Proben mit amorpher Struktur.

Insgesamt weisen damit alle amorphen AlO_x-Schichten, unabhängig vom verwendeten Herstellungsverfahren, ein Sauerstoffdefizit auf. Dieser Befund deckt sich mit vielen anderen experimentellen und theoretischen Arbeiten [30, 114, 184, 185]. Das Sauerstoffdefizit wird auch einer der Hauptgründe sein, warum die Proben EBPlas-250|0,3 und EBPlas-250|9,5 keine großflächig kristalline Struktur ausweisen, obwohl die Feinstruktur der Ionisationskanten (siehe Abbildung 5.38) sehr große Übereinstimmungen mit der γ -Al₂O₃-Referenz zeigen. Bei einem Sauerstoffgehalt von nur 1,30 können sich zwar viele hochkoordinierte Bindungen ausbilden, jedoch ist nicht genug Sauerstoff vorhanden, um großflächig eine stöchiometrische Schicht mit kristalliner Struktur auszubilden.

Ein Vergleich zwischen EBPlas-70|9,5 und EBPlas-250|0,3 zeigt aber auch, dass die hohen Temperaturen für eine erfolgreiche Transformation zu einer kristallinen Struktur unverzichtbar sind. Obwohl EBPlas-70|9,5 den höheren Sauerstoffgehalt aufweist, ist die Transformation zu einer kristallinen Struktur bei EBPlas-250|0,3 weiter fortgeschritten, da die Feinstruktur die größere Übereinstimmung mit der γ -Al₂O₃-Referenz zeigt. Bei dem höchsten Sauerstoffgehalt (EBPlas-250|9,5), ist auch die Übereinstimmung noch einmal etwas größer. Um in der *Plassys* eine AlO_x-Schicht mit kristalliner Struktur herzustellen, muss daher der Sauerstoffgehalt noch weiter erhöht werden. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten. Die erste Option wäre eine weitere Erhöhung des Sauerstoffdrucks während der Oxidation. Auch wenn diese Option in Anbetracht der Steigerung des Sauerstoffgehalts um durchschnittlich 8,4 % bei einem Druckanstieg von 0,3 mbar auf 9,5 mbar vielversprechend wirkt, könnte es zu einem Sättigungseffekt kommen. So zeigt zum Beispiel die Arbeit von Cai *et al.* [70], dass es bei einer Druckerhöhung von 1 Torr (\cong 1,3 mbar) auf 5 Torr (\cong 6,7 mbar) zu keiner weiteren Steigerung des Sauerstoffbedeckungsgrads mehr kommt und sich auch der Sauerstoffgehalt nicht weiter ändert. Eine Erhöhung der Oxidationstemperatur wäre die zweite Option zur Erhöhung des Sauerstoffgehalts. Solange die Temperatur nicht so hoch wird, dass eine Strukturänderung der unteren Al-Schicht mit negativen Auswirkungen auf die Homogenität der Al(111)-Oberfläche verursacht wird, erscheint diese Option aussichtsreich. In der Praxis ist allerdings die Leistungsfähigkeit der Heizung in den *Plassys* nicht ausreichend, um bei Sauerstoffdrücken im

Bereich von über 1 mbar eine konstante Temperatur von über 250 °C aufrecht zu erhalten. Je höher die Temperatur und je höher der Sauerstoffdruck, desto größer ist die konvektive Wärmeleitung vom Probenhalter auf das umgebende Gas, und desto größer wird die benötigte Heizleistung, um eine konstant hohe Temperatur aufrecht zu erhalten. Die begrenzte Heizleistung wirkt auch limitierend in Bezug auf die erste Option, die Erhöhung des Sauerstoffgehalts mittels Erhöhung der Sauerstoffdrucks, da für eine erfolgreiche Transformation zu einer kristallinen Struktur eine gewisse Mindesttemperatur von über 200 °C erforderlich ist [81]. Kann die Heizung diese Temperatur nicht aufrechterhalten, wird sich trotz eines höheren Sauerstoffgehalts keine kristalline Struktur bilden.

Neben der Variation der Oxidationsparameter zur Erhöhung des Sauerstoffgehalts kann auch das Oxidationsverfahren modifiziert werden. Bei EBPlas-UV hat sich bereits gezeigt, dass sich die Einstrahlung von UV-Licht zur Erzeugung von atomarem Sauerstoff positiv auf den Sauerstoffgehalt der AlO_x-Schicht auswirkt. Allerdings ist eine Nutzung der UV-Lampe in der *Plassys* nicht kompatibel mit der Erzeugung einer Si(111) 7x7-Oberflächenrekonstruktion, die für epitaktisches Al-Wachstum unverzichtbar ist. Die UV-Lampe ist im Deckel der Probenkammer positioniert. Nach jedem Öffnen der Probenkammer zum Einbau des Substrats muss die UV-Lampe ausgeheizt werden, was zu einer unvermeidbaren Kontamination des Wafers führt. Diese Kontaminationsschicht würde eine atomar glatte und saubere Si-Oberfläche beschädigen und damit das epitaktische Al-Wachstum verhindern (siehe Kapitel 4.4).

Ein Ar/O-Plasma wirkt sich ebenfalls positiv auf den Oxidationsprozess aus und kann, je nach Leistung des Plasmas, den Sauerstoffgehalt der AlO_x-Schichten deutlich erhöhen und im Idealfall sogar stöchiometrisches Al₂O₃ erzeugen [176]. Das Ar/O-Plasma, das in der *Plassys* mit einer Kaufman-Quelle erzeugt werden kann, führt jedoch nicht zur Bildung von kristallinem Al₂O₃ (siehe Abbildung 5.28e). Zudem nimmt die selbstlimitierende Dicke der AlO_x-Schicht bei diesem Oxidationsverfahren deutlich zu, weshalb die Herstellung dünner AlO_x-Tunnelbarrieren, wie sie für den Einsatz in JJs gebraucht werden, mit diesem Prozess nicht möglich ist. Der Plasmareiniger *TPS260*, der zum Reinigen von TEM-Proben und des TEM-Probenhalters verwendet wird, ist in der Lage bei einer amorphen AlO_x-Schicht eine Strukturänderung und die Bildung von kristallinem Al₂O₃ auszulösen (siehe Kapitel 4.4). Zur Herstellung von Al/AIO_x/Al-Schichtsystemen ist der Plasmareiniger jedoch nicht nutzbar, da ein Aus- und Wiedereinbau des Substrats in die *Plassys* für den Oxidationsprozess ohne eine Kontamination der Oberfläche nicht

möglich ist. Zudem würden auch in diesem Prozessschritt die AlO_x-Schichten zu dick für einen Tunnelkontakt werden.

Weitere oxidationsunterstützende Prozesse wie Elektronenbeschuss der Oberfläche während der Oxidation [78, 186] oder das Anlegen eines elektrischen Feldes [187] können ebenfalls den Sauerstoffgehalt der AlO_x-Schicht erhöhen. Je stärker das dabei entstehende elektrische Feld ist, desto kleiner werden die Bindungsabstände zwischen den Al- und O-Atomen und desto höher wird der Sauerstoffgehalt [187]. Die *Plassys* ist jedoch für die Anwendung dieser beiden Verfahren nicht ausreichend ausgerüstet.

Ein Vergleich der Oxidationsparameter mit den Experimenten von Reichel *et al.* [81], bei denen mit einem Sauerstoffdruck von 10⁻⁶ mbar ab einer Temperatur von über 200 °C kristalline γ-Al₂O₃-Schichten erzeugt werden konnten, zeigt aber auch, dass ein hoher Sauerstoffdruck nicht zwingend erforderlich ist. Zwischen den Experimenten von Reichel *et al.* [81] und den in dieser Arbeit präsentierten Experimenten gibt es jedoch einen entscheidenden Unterschied, der vermutlich einen vollständigen amorph-kristallin Übergang verhindert. Während die *Plassys* nur über ein normales Hochvakuumssystem mit einem Kammerdruck im Bereich von 10⁻⁷ mbar verfügt, wird in der Oxidationskammer von Reichel *et al.* ein UHV mit einem Kammerdruck von unter 3·10⁻¹⁰ mbar erreicht. Bereits beim Al-Wachstum hat sich gezeigt, dass der Kammerdruck einen großen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der unteren Al-Schicht hat (siehe Kapitel 5.2). Der gleiche Effekt kann auch den Oxidationsprozess beeinträchtigen. Durch den hohen Partialdruck der Restgasatmosphäre in der *Plassys*, die hauptsächlich aus N₂ und verschiedenen Kohlenwasserstoffen bestehen wird, kann die Oberfläche der Al-Schicht durch die Adsorption dieser Moleküle verunreinigt werden. Adsorbate auf der Oberfläche können die Adsorption von O₂ und die Diffusion von O-Atomen auf der Al-Oberfläche blockieren und damit zu einer Verringerung des Mott-Potenzials und letztendlich zu einer Verringerung des Sauerstoffgehalt führen. Durch das Sauerstoffdefizit verringert sich die Wahrscheinlichkeit einer Transformation zu einer kristallinen Struktur mit stöchiometrischem Sauerstoffgehalt. Die Lösung dieses Problems wäre eine Verbesserung des Vakuumsystems der *Plassys*.

Bei den Referenzproben EBLes und ReSput bestätigt ein Sauerstoffgehalt von $x = 1,50$ und $x = 1,49$ in den Bereichen mit kristallinen γ-Al₂O₃-Körner, dass diese Probenbereiche aus stöchiometrischem Al₂O₃ bestehen, so wie es sich bereits bei der Analyse der HRTEM-Abbildungen und der Feinstruktur der Ionisationskanten abgezeichnet hat.

An den Korngrenzen zwischen zwei γ -Al₂O₃-Körnern, an denen sich molekularer Sauerstoff befindet, wurde ein deutlicher Sauerstoffüberschuss gemessen. Der Sauerstoffüberschuss ist dafür verantwortlich, dass sich eine größere Anzahl an O-O-Bindungen ausbilden kann, die dann zu einer stark ausgeprägten Signatur in der ELNES der O-K-Ionisationskante führt.

Der Sauerstoffgehalt der amorphen Bereiche von ReSput ist, wie alle anderen amorphen Schichten, unterstöchiometrisch und liegt mit $x = 1,18$ im gleichen Bereich wie bei EBPlas-70|0,3, obwohl der effektive Oxidationsdruck um eine Größenordnung geringer war. Dadurch wird noch einmal der oxidationsfördernde Effekt des reaktiven Sputterns mit einem Ar/O-Plasma verdeutlicht. Dennoch ist der Sauerstoffgehalt zu gering, um eine thermodynamisch bedingte Transformation zu einer kristallinen Struktur auszulösen. Daher ist es naheliegend, dass der polykristalline Bereich der AlO_x-Schicht erst durch das reaktive Sputtern nach dem Öffnen des Shutters im Anschluss an den Pre-Sputterprozess entstanden ist.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der AlO_x-Schichten ist ein wichtiger Bestandteil bei der Charakterisierung der nanochemischen und strukturellen Eigenschaften der AlO_x-Schichten.

Die kristallinen Bereiche von EBLes und ReSput bestehen aus stöchiometrischem γ -Al₂O₃-Körnern. Alle amorphen Bereiche, unabhängig von dem Oxidationsverfahren, weisen ein Sauerstoffdefizit auf. Der genaue Sauerstoffgehalt lässt sich innerhalb eines gewissen Bereichs gezielt durch die Wahl des Oxidationsverfahrens und der jeweiligen Oxidationsparameter beeinflussen. Sowohl eine Erhöhung des Sauerstoffdrucks als auch eine Erhöhung der Oxidationstemperatur führt zu einer Zunahme des Sauerstoffgehalts. Die Einstrahlung von UV-Licht oder die Verwendung von sauerstoffhaltigem Plasma führt durch die Bildung von molekularem Sauerstoff, Ozon und verschiedenen geladenen Sauerstoff-Ionen ebenfalls zu einer Erhöhung des Sauerstoffgehalts der amorphen AlO_x-Schichten.

Eine Kombination dieser Effekte, zum Beispiel eine statische Oxidation bei Temperaturen über 250 °C mit Sauerstoffdrücken über 10 mbar und gleichzeitiger UV-Beleuchtung, könnte zu einem so hohen Sauerstoffgehalt führen, dass es zu einer thermodynamisch bedingten Transformation von einer amorphen zu einer langreichweitig kristallinen Struktur kommt. In der *Plasys* ist aufgrund technischer Limitierungen, wie der beschränkten Heizleistung oder der Kontamination durch die UV-Lampe, ein solcher Prozess nicht möglich. Eine Verbesserung des Vakuumsystems

könnte durch Reduzierung der oxidationsbehindernden Restgasatmosphäre zu einem höheren Sauerstoffgehalt und der Bildung von kristallinen Schichten führen.

5.3.4 Vergleichbarkeit von dünnen und dicken AlO_x-Schichten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl dünne AlO_x-Schichten (etwa 2 nm dick), die in einem einzelnen Oxidationsprozess hergestellt wurden, als auch dickere AlO_x-Schichten (15 – 25 nm dick), die in einem iterativen Verfahren aus abwechselnder Oxidation und Deposition von 1 nm Al hergestellt wurden, analysiert.

Die dünnen AlO_x-Schichten können als Tunnelbarrieren in JJs eingesetzt werden, weshalb ihre nanochemische und strukturelle Charakterisierung von großer Wichtigkeit ist. Eine spektroskopische Analyse mittels EELS ist bei diesen dünnen Schichten aufgrund experimenteller Limitierungen des *Titans* nicht möglich (siehe Kapitel 4.4). Die Schichten sind so dünn, dass der Strahl nicht ausschließlich auf die AlO_x-Schicht fokussiert werden kann und die EELS-Spektren immer einen gewissen Anteil an Informationen aus der unteren oder oberen Al-Schicht enthalten. Daher wurden die EELS-Messungen, die in den vorherigen Kapiteln dargestellt wurden, an dicken AlO_x-Schichten durchgeführt. Um die Ergebnisse der dicken AlO_x-Schichten auf AlO_x-Tunnelbarrieren zu übertragen, muss untersucht werden, ob und welche Unterschiede es zwischen dicken und dünnen AlO_x-Schichten gibt, die mit gleichen Oxidationsparametern hergestellt wurden.

Dazu werden in diesem Unterkapitel die Eigenschaften der AlO_x-Schichten der Proben EBPlas-250|0,3|JJ und EBPlas-250|0,3 miteinander verglichen. EBPlas-250|0,3|JJ wurde mit nominell gleichen Oxidationsparametern wie EBPlas-250|0,3 hergestellt, jedoch nur mit einer einzelnen statischen Oxidation. Die geringfügigen Abweichungen der Oxidationsparameter zwischen den beiden Proben (siehe Tabelle 5.10) sollten keine messbaren Auswirkungen auf die Eigenschaften der AlO_x-Schichten haben.

Die EELS-Messungen von EBPlas-250|0,3|JJ wurde an einem *probe-corrected FEI Titan* am *Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen* am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Durch den Korrektur verringert sich der Durchmesser der Elektronensonde soweit, dass in der Mitte der dünnen AlO_x-Schicht EELS-Spektren aufgenommen werden können, die keine Signale der unteren oder der oberen Al-Schicht beinhalten.

Experimentelle Ergebnisse

Bereits die HRTEM-Abbildungen von EBPlas-250|0,3|JJ (Abbildung 5.28d) und EBPlas-250|0,3 (Abbildung 5.34) zeigen wichtige Unterschiede zwischen den dünnen und dicken AlO_x-Schichten. Der offensichtlichste Unterschied ist die Existenz von kristallinen Al-Einschlüssen. Je nach Sauerstoffdruck variiert der Anteil der kristallinen Einschlüsse in den dicken AlO_x-Schichten. Je geringer der Sauerstoffdruck, desto höher der Anteil der kristallinen Einschlüsse. In den dünnen AlO_x-Schichten finden sich, unabhängig von den Oxidationsbedingungen, keine kristallinen Al-Einschlüsse. Abgesehen von den kristallinen Einschlüssen zeigen aber beide Proben eine amorphe Struktur der AlO_x-Schicht.

Der nächste große Unterschied zwischen den dünnen und dicken AlO_x-Schichten ist die Dicke des Grenzflächenbereiches zwischen der unteren beziehungsweise oberen Al-Schicht und der AlO_x-Schicht im Verhältnis zur Gesamtdicke der AlO_x-Schicht. Innerhalb des Grenzflächenbereichs sind signifikante Änderungen der Al-O-Bindungsverhältnisse und ein starker Gradient des Sauerstoffgehalts zu erwarten. Im zentralen Bereich der AlO_x-Schicht sollten die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften dagegen weitestgehend konstant sein. Je dünner die AlO_x-Schicht, desto größer ist der prozentuale Anteil des Grenzflächenbereichs und desto stärker kann sich dieser Bereich auf die Eigenschaften der gesamten AlO_x-Schicht auswirken. In den HRTEM-Abbildungen von EBPlas-250|0,3|JJ (Abbildung 5.42a) sieht die Grenzfläche sowohl zur unteren als auch zur oberen Al-Schicht sehr scharf aus und scheint nur etwa 0,2 nm dick zu sein, was dem Abstand von zwei Al(111)-Gitterebenen entspricht. Bei EBPlas-250|0,3 (Abbildung 5.42b und Abbildung 5.34) sieht die untere Grenzfläche vergleichbar scharf aus und der Übergang zwischen Al- und AlO_x-Schicht scheint sich innerhalb von etwa 0,2 nm zu vollziehen. Im Gegensatz dazu ist die Grenzfläche zwischen der AlO_x- und der oberen Al-Schicht stark verbreitert und sieht über einen großen Bereich wie eine Überlagerung von amorpher AlO_x-Schicht und kristalliner Al-Schicht aus. Im Mittelwert ist dieser Bereich in den HRTEM-Abbildungen etwa 2,1 nm breit. Im zentralen Bereich der AlO_x-Schicht gibt es, abgesehen von den kristallinen Al-Einschlüssen in der dicken AlO_x-Schicht, keine sichtbar auffälligen Strukturänderungen.

Abbildung 5.41 zeigt EELS-Spektren von EBPlas-250|0,3|JJ und EBPlas-250|0,3, die im zentralen Bereich der jeweiligen AlO_x-Schicht aufgenommen wurden. Zum Vergleich ist auch wieder ein Spektrum von γ -Al₂O₃ (schwarzes Spektrum) hinzugefügt. Wie bereits in Kapitel 5.3.2 beschrieben, zeigt die ELNES der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskante von EBPlas-250|0,3 eine große

Übereinstimmung mit der kristallinen γ -Al₂O₃-Referenz. Dagegen zeigt EBPlas-250|0,3|JJ kleinere Abweichungen. Der Energieverlust des Peaks für tetraedrisch koordinierte Al-O-Bindungen ist zu einem minimal geringeren und der oktaedrische Peak zu einem minimal höheren Energieverlust verschoben. Zudem sind beide Peaks etwas verbreitert. Die zweite auffällige Abweichung betrifft den Peak bei 84 eV, der zwar sichtbar, aber deutlich schwächer ausgeprägt ist als bei EBPlas-250|0,3 oder bei γ -Al₂O₃. Der Hauptpeak der ELNES der O-K-Ionisationskante zeigt bei beiden Proben die spitz zulaufende Form wie bei der γ -Al₂O₃-Referenz. Der zweite Peak bei 550 eV, der bei EBPlas-250|0,3 noch schwach ausgeprägt ist, ist jedoch bei EBPlas-250|0,3|JJ nicht mehr sichtbar. Zudem ist der Energieverlust des breiten Nebenpeaks bei EBPlas-250|0,3|JJ mit 558 eV um etwa 2 eV geringer als bei EBPlas-250|0,3.

Um den Einfluss der Grenzflächenbereiche und deren chemische Zusammensetzung zu analysieren, wurde in beiden Proben der Verlauf des Sauerstoffgehalts senkrecht zur Grenzfläche über die komplette AlO_x-Schicht hinweg gemessen (Abbildung 5.42). Für die Aufnahme der EELS-Spektren zur Berechnung des Sauerstoffgehalts wurden für EBPlas-250|0,3|JJ die StripeSTEM-Methode verwendet, während bei EBPlas-250|0,3 EELS-Linienprofile aufgezeichnet wurden (siehe Kapitel 4.2). Während die HRTEM-Abbildung von EBPlas-250|0,3|JJ einen scharfen Übergang zwischen Al- und AlO_x-Schicht zeigt, steigt der

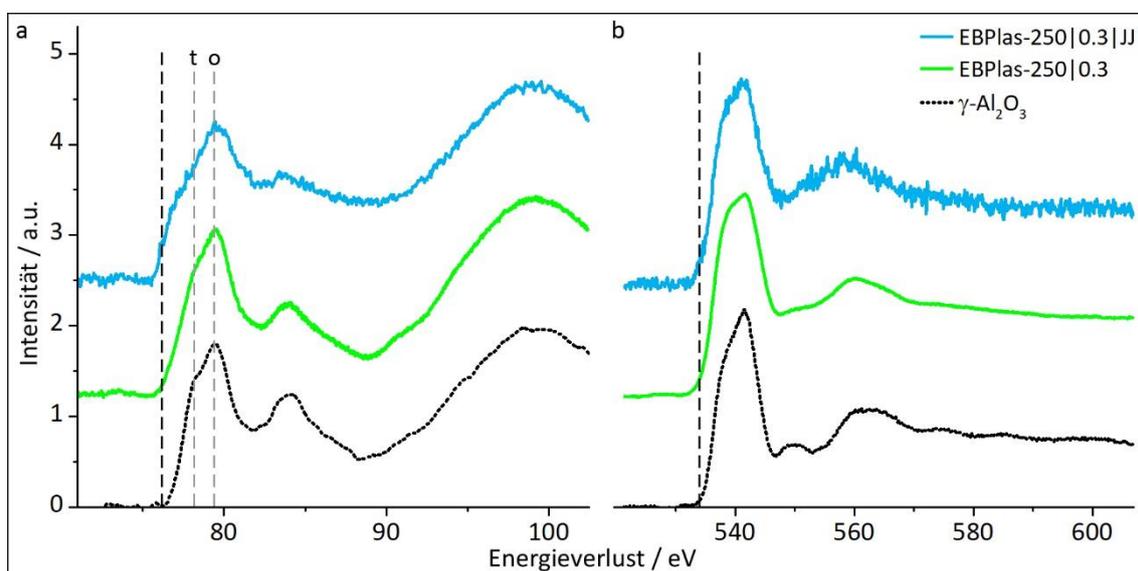


Abbildung 5.41

EELS-Spektren der a) Al-L_{2,3} und b) O-K-Ionisationskante in EBPlas-250|0,3|JJ und EBPlas-250|0,3 sowie einer γ -Al₂O₃ Referenzprobe (schwarzes Spektrum). Der Beginn der γ -Al₂O₃ Ionisationskante ist mit einer schwarz gestrichelten Linie markiert. Die grauen Linien markieren die beiden Peaks, die durch tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte Al-O-Bindungen in γ -Al₂O₃ hervorgerufen werden.

Sauerstoffgehalt deutlich langsamer an und erreicht erst genau im Zentrum der AlO_x -Schicht seinen Maximalwert von $x = 1,25 \pm 0,10$. An der oberen Grenzfläche ist der Verlauf des Sauerstoffgehalts genau umgekehrt und symmetrisch zur unteren Grenzfläche. Im Vergleich zu EBPlas-250|0,3|JJ erstreckt sich bei EBPlas-250|0,3 der Anstieg des Sauerstoffgehalts an der unteren Grenzfläche etwa über die doppelte Distanz. Über einen großen Bereich im Zentrum der dicken AlO_x -Schicht ist der Sauerstoffgehalt nahezu konstant und zeigt nur minimale Schwankungen. Die Grenzfläche zur oberen Al-Schicht ist dagegen deutlich verbreitert und erstreckt sich über einen Bereich von etwa 7 nm.

Diskussion

Ein Vergleich von dünnen und dicken AlO_x -Schichten ist wichtig, um sicherstellen zu können, dass die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften im zentralen Bereich der dicken AlO_x -Schichten mit denen der dünnen AlO_x -Schichten übereinstimmen. Zudem muss analysiert werden, wie sich diese Eigenschaften in den Grenzflächenbereichen zu den Al-Schichten verändern, da die Grenzflächenbereiche in den dünneren Schichten einen viel größeren Beitrag zur gesamten AlO_x -Schicht beitragen. Den HRTEM-Abbildungen zufolge ist der

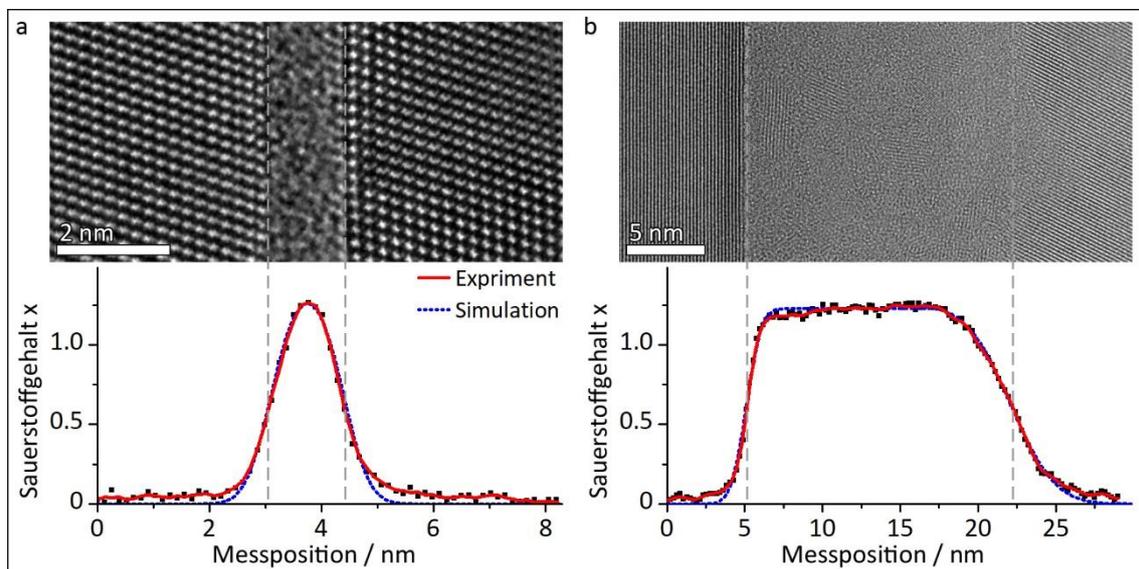


Abbildung 5.42

HRTEM-Abbildungen mit einem dazugehörigen Linienprofil des gemessenen (rote Linie) und berechneten (blaue Linie) Sauerstoffgehalts in a) EBPlas-250|0,3|JJ und b) EBPlas-250|0,3. Die gestrichelten grauen Linien markieren die Mitte des Übergangsbereichs zwischen Al-Schicht und AlO_x -Schicht. Die experimentellen Daten wurden mit a) einem probe-korrigierten und b) einem nicht korrigierten TEM aufgenommen. Die unterschiedlichen Durchmesser der Elektronensonden wurden in den Simulationen berücksichtigt.

Tabelle 5.10 Vergleich der Oxidationsparameter und der wichtigsten strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der Proben EBPlas-250|0,3|JJ und EBPlas-250|0,3

	EBPlas-250 0,3 JJ	EBPlas-250 0,3
Oxidationsparameter:		
Oxidationstyp	statisch	statisch
Sauerstoffdruck (mbar)	0,24 ± 0,10	0,27 ± 0,10
Temperatur (°C)	260 – 290	220 – 280
Analyse der HRTEM-Abbildungen:		
AlO _x -Schichtdicke (nm)	1,6 ± 0,1	17,3 ± 2,2
untere Grenzflächendicke (nm)	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
obere Grenzflächendicke (nm)	0,2 ± 0,1	2,1 ± 0,5
Struktur	amorph	amorph
Al-Einschlüsse	-	8 %
Analyse der EELS-Spektren und Linienprofile:		
AlO _x -Schichtdicke (nm)	1,4 ± 0,1	16,8 ± 0,6
untere Grenzflächendicke (nm)	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
obere Grenzflächendicke (nm)	0,2 ± 0,1	5,0 ± 0,5
Sauerstoffgehalt x	1,25 ± 0,10	1,22 ± 0,13

Grenzflächenbereich jedoch sehr dünn und etwa so dick wie der Abstand von zwei Al(111)-Gitterebenen. Solch scharfe Übergänge ergeben sich auch bei verschiedenen numerischen *ab initio* Simulationen [114, 188]. Nur die Grenzfläche zur oberen Al-Schicht bei EBPlas-250|0,3 ist stark verbreitert. Dieser Effekt kann eindeutig dem iterativen Oxidationsverfahren zugeordnet werden. Bei jedem einzelnen Al-Aufdampfprozess kommt es zu Dickenvariationen der nominell 1 nm dicken Al-Schicht. Diese summieren sich bei jeder Iteration auf, sodass eine hohe Oberflächenrauigkeit der AlO_x-Schicht entsteht. In Durchstrahlungsrichtung überlagern sich an der oberen Grenzfläche dann amorphe und kristalline Schichtanteile. In den Linienprofilen des Sauerstoffgehalts (Abbildung 5.42) erscheint die Dicke der Grenzfläche noch deutlich größer als in der HRTEM-Abbildung. Das liegt daran, dass bei der Überlagerung von amorphen und kristallinen Bereichen in HRTEM-Abbildungen oftmals die Schichten kristallin erscheinen, obwohl auch amorphe Anteile enthalten sind, so wie es auch bei den kristallinen Einschlüssen in der AlO_x-Schicht der Fall ist. Zum EELS-Spektrum trägt jedoch der gesamte durchstrahlte Bereich bei, weshalb die Überlagerung von AlO_x- und Al-Schicht zu einer Reduzierung des Sauerstoffgehalts führt. Messungen im Bereich der oberen Grenzfläche sind daher nicht auf die

dünnen Schichten übertragbar. Von größerem Interesse sind daher die Grenzflächen zur unteren Al-Schicht, bei denen der Sauerstoffgehalt über einen Bereich von etwa 2,5 nm (EBPlas-250|0,3|JJ) und 5 nm (EBPlas-250|0,3) ansteigt. Der Verlauf des Sauerstoffgehalt spiegelt jedoch nicht die reale lokale chemische Zusammensetzung der AIO_x-Schichten wider, sondern wird stark durch den limitierenden Effekt des nicht vernachlässigbaren Durchmessers des Elektronenstrahls beeinflusst (siehe Kapitel 4.4). Um den realen Verlauf des Sauerstoffgehalt zu erhalten, muss daher der gemessene Verlauf mit dem Strahlprofil des Elektronenstrahls entfaltet werden. Für EBPlas-250|0,3|JJ ergibt die Berechnung (der Strahldurchmesser des probe-korrigierten *Titans* beträgt etwa 0,8 nm) eine AIO_x-Schicht mit einer Dicke von 1,4 nm und einer Grenzflächenbreite von 0,2 nm – 0,3 nm (blau gepunktete Kurve in Abbildung 5.42a). Der tatsächliche Anstieg des Sauerstoffgehalt auf seinen Maximalwert von $x = 1,25$ erfolgt demnach nicht über 2,5 nm, sondern nur über etwas mehr als 0,2 nm. Das gleiche gilt für den Abfall des Sauerstoffgehalt an der Grenzfläche zu oberen Al-Schicht. Auch hier zeigt die Simulation eine sehr gute Übereinstimmung für einen Grenzflächendicke von etwa 0,2 nm. Beim nicht-korrigierten *Titan*, mit dem die EELS-Spektren von EBPlas-250|0,3 aufgenommen wurden, beträgt der Strahldurchmesser etwa 1,8 nm. Durch den größeren Durchmesser erklärt sich auch der vermeintlich langsamere Anstieg des Sauerstoffgehalts von EBPlas-250|0,3 in Abbildung 5.42b. Die Entfaltung mit dem Strahlprofil liefert an der Grenzfläche zur unteren Al-Schicht eine Grenzflächendicke von etwa 0,2 nm. Damit sind die unteren Grenzflächen in beiden Proben identisch. Da sich die untere Grenzfläche vor dem ersten Aufdampfen der ersten 1 nm dicken Al-Schicht bildet, ist es nicht verwunderlich, dass das iterative Verfahren keinen Einfluss auf den Verlauf des Sauerstoffgehalt in der Grenzfläche hat, und es keine messbaren Unterschiede zwischen dünner und dicker AIO_x-Schicht gibt. Das ändert sich jedoch an der oberen Grenzfläche, die stark durch das iterative Verfahren beeinflusst wird. Die Berechnung ergibt eine obere Grenzflächendicke von 5 nm bei einer Gesamtdicke der AIO_x-Schicht von 16,8 nm.

Der Unterschied der absoluten AIO_x-Dicken zwischen der Bestimmung aus HRTEM-Abbildungen und der Simulation des Sauerstoffgehalts ist durch einen systematischen Messfehler beider Messmethoden zu erklären. Bei der Bestimmung aus den EELS-Spektren ist die Schichtdicke als derjenige Abstand definiert, bei dem der Sauerstoffgehalt an beiden Grenzflächen auf 50 % seines Maximalwertes abfällt. Bei der Messung über die HRTEM-Abbildungen ist die Schichtdicke als der Abstand der beiden Intensitätsminima zwischen der letzten beziehungsweise ersten Al-Gitterebene und der AIO_x-Schicht definiert (siehe Abbildung 4.2).

Dieser Punkt ist bei beiden Methoden nicht zwangsläufig identisch, und es kann zu einer Abweichung zwischen beiden Methoden kommen.

Durch den Sauerstoffanstieg innerhalb des Grenzbereiches ändern sich die lokalen Al-O-Bindungsverhältnisse sehr stark. Je näher sich ein Al-Atom an der Al-Schicht befindet, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit für eine unterkoordinierte Al-O-Bindung. Dies deckt sich auch mit den Literaturdaten anderer Experimente mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie [171] und Monte-Carlo Simulationen [30]. Im zentralen Bereich nimmt der Anteil an höher koordinierten Al-O-Bindungen zu und trotz des Sauerstoffdefizits können sich viele oktaedrisch koordinierte Bindungen ausbilden [114, 188, 189]. Ein Sauerstoffdefizit im Zentrum der AlO_x-Schicht findet sich ebenfalls auch in den Simulationen. Insbesondere Molekulardynamik-Simulationen von Hasnaoui *et al.* [189] zeigen, dass selbst bei einem sehr hohen Sauerstoffdruck von $9,8 \cdot 10^3$ mbar nur ein maximaler Sauerstoffgehalt von $x = 1,22$ erreicht werden kann. Diese berechneten Werte stimmen damit sehr gut mit den experimentell gemessenen Werten von EBPlas-250|0,3|JJ und EBPlas-250|0,3 überein.

Im Zentralen Bereich der AlO_x-Schicht ist der Sauerstoffgehalt konstant und zeigt nur kleinere Variationen, die durch die kristallinen Al-Einschlüsse oder aber auch durch statistische Schwankungen während der Messung verursacht werden können. Einen signifikanten Abfall des Sauerstoffgehalts, wie er bei einem großen kristallinen Al-Korn zu erwarten wäre, gibt es nicht. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Auswirkungen der kristallinen Einschlüsse in dieser Probe recht gering sind. Im Mittelwert ist der Sauerstoffgehalt im zentralen Bereich der dicken AlO_x-Schicht mit $x = 1,22 \pm 0,13$ nur um etwa 2 % geringer als in der dünnen AlO_x-Schicht. Damit ist die Differenz deutlich geringer als bei einem Anteil der kristallinen Al-Einschlüsse von 8 % zu erwarten. Bei den Proben mit einem Sauerstoffdruck von 9,5 mbar, bei denen der Anteil der Al-Einschlüsse nur bei 3 % liegt, sollte demnach die Differenz des Sauerstoffgehalts zwischen dicken und dünnen AlO_x-Schichten noch geringer ausfallen und vernachlässigbar sein. Zudem liegt die Differenz des Sauerstoffgehalts deutlich innerhalb der Fehlertoleranz für statistische Schwankungen und muss daher nicht zwingend durch die Al-Einschlüsse verursacht werden.

Obwohl der zentralen Bereich sowohl in der dünnen als auch in der dicken AlO_x-Schicht frei von Einflüssen der Grenzflächen zur Al-Schicht sein sollten, unterscheidet sich die ELNES der Al-L_{2,3}-Ionisationskante geringfügig (siehe Abbildung 5.41). Insbesondere der Peak bei einem Energieverlust von 84 eV ist in EBPlas-250|0,3|JJ deutlich schwächer ausgeprägt, was auf eine geringere Ordnung der Struktur hinweist. Dies muss jedoch nicht zwangsläufig auf einen

strukturellen Unterschied zwischen den dünnen und dicken AIO_x-Schichten hindeuten. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass sich die mittelreichweitige strukturelle Ordnung in EBPlas-250|0,3|JJ aufgrund der geringen Dicke des zentralen Bereichs nur parallel zur Al/AIO_x-Grenzfläche ausbilden kann und damit zu einer Abschwächung der Intensität des Peaks führt.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Für die Anwendung der AIO_x-Schicht als Tunnelbarriere in supraleitenden Schaltkreisen werden dünne AIO_x-Schichten benötigt. Die Bestimmung der strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der AIO_x-Schichten ist aufgrund experimenteller Limitationen jedoch nur in dickeren AIO_x-Schichten möglich. Daher müssen die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen dünnen und dicken AIO_x-Schichten analysiert werden, um eine Übertragbarkeit der Eigenschaften der dicken Schichten auf die dünnen Schichten sicherzustellen.

Tabelle 5.10 zeigt eine Gegenüberstellung der wichtigsten Eigenschaften von EBPlas-250|0,3|JJ und EBPlas-250|0,3. Sowohl die dünnen als auch die dicken AIO_x-Schichten besitzen einen Grenzflächenbereich, in dem der Sauerstoffgehalt von Null auf seinen Maximalwert ansteigt und sich die lokalen Al-O-Bindungsverhältnisse dementsprechend stark verändern. In der dünnen Schicht, und an der unteren Grenzfläche der dicken Schicht, ist dieser Grenzflächenbereich etwa 0,2 – 0,3 nm dick. In der dicken Schicht ist der Grenzflächenbereich an der oberen Grenzfläche durch die ausgeprägte Oberflächenrauigkeit der AIO_x-Schicht stark verbreitert.

In beiden Proben gibt es einen zentralen Bereich in der Mitte der AIO_x-Schicht, in dem die Bindungsverhältnisse und der Sauerstoffgehalt weitestgehend konstant sind und, abgesehen von den kristallinen Al-Einschlüssen, die ausschließlich in der dicken AIO_x-Schicht vorkommen, nur kleinere Fluktuationen auftreten. Aufgrund der nicht vorhandenen kristallinen Einschlüsse könnte der absolute Sauerstoffgehalt in den dünnen Schichten minimal höher ausfallen. Insbesondere bei hohen Sauerstoffdrücken und damit geringeren Anteilen an Al-Einschlüssen, sollte dieser Effekt jedoch vernachlässigbar sein.

Insgesamt zeigen die dünne und die dicke AIO_x-Schicht viele Übereinstimmungen. Daher ist anzunehmen, dass sich die Abhängigkeiten von Oxidationsparametern und strukturellen und nanochemischen Eigenschaften gut auf die dünnen AIO_x-Schichten übertragen lassen. Selbst wenn die absoluten Werte minimal unterschiedlich ausfallen, sollten die relativen Änderungen bei der Variation der Oxidationsparameter die gleichen Abhängigkeiten zeigen. Damit können die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften von dünnen AIO_x-Tunnelbarrieren durch

die Wahl der Oxidationsparameter innerhalb eines gewissen Rahmens beeinflusst werden, um supraleitende Bauelemente mit möglichst guten strukturellen Eigenschaften herstellen zu können.

5.3.5 Dielektrische Messungen bei tiefen Temperaturen

Die vorherigen Unterkapitel haben gezeigt, dass sich die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der AlO_x-Schicht durch die Wahl der Oxidationsparameter gezielt beeinflussen lassen. Ob AlO_x-Schichten mit unterschiedlichen strukturellen und nanochemischen Eigenschaften aber auch unterschiedliche elektrische Eigenschaften aufweisen, kann mit elektronenmikroskopischen Methoden nicht festgestellt werden.

Kapazitätsmessungen an den verschiedenen Al/AlO_x/Al-Schichtsystemen erlauben eine erste elektrische Charakterisierung. Der Verlauf der Kapazitätsvariationen einer AlO_x-Schicht beim Abkühlen der Schicht von 1 K auf 10 mK erlaubt Rückschlüsse auf die Beiträge von verschiedenen TLS auf die dielektrische Permittivität der AlO_x-Schicht und das Kopplungsverhalten der TLS (siehe Kapitel 4.5). Die Kapazitätsmessungen der Proben EBPlas-UV und ReSput wurden von A. Meißner am Physikalischen Institut des KITs durchgeführt.

Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 5.43 zeigt die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen der Proben EBPlas-UV und ReSput bei einer Messfrequenz von 1 kHz und einer angelegten Wechselspannung von 1 mV. Die

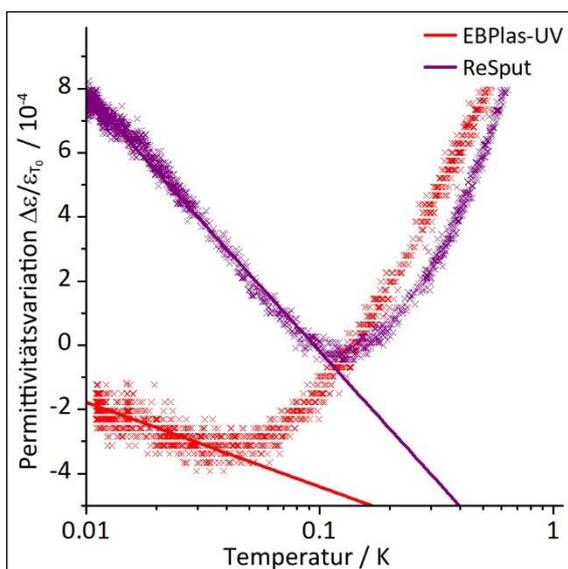


Abbildung 5.43

Normierte dielektrische Permittivitätsvariation $\Delta\varepsilon$ in Abhängigkeit der Temperatur in EBPlas-UV und ReSput.

dielektrische Permittivitätsvariation $\Delta\varepsilon$ wurde mit dem Wert von ε_{T_0} normiert, wobei für beide Proben eine Referenztemperatur von $T_0 = 200$ mK gewählt wurde. Von 10 mK ausgehend zeigen beide Proben mit steigender Temperatur zunächst eine Abnahme der dielektrischen Permittivität bis bei einer Temperatur von etwa 50 mK (EBPlas-UV) beziehungsweise 150 mK (ReSput) ein Minimum erreicht ist. Nachdem das jeweilige Minimum erreicht ist, steigt die Permittivität in beiden Proben wieder an. Dabei ist der Anstieg nach dem Minimum in beiden Proben etwa gleich, während die Abnahme sich in den beiden Proben deutlich unterscheidet, was an der unterschiedlichen Steigung der gefitteten Geraden in Abbildung 5.43 zu sehen ist.

Diskussion

Der Verlauf der Permittivität mit einem Abfall bei sehr kleinen Temperaturen und einem darauffolgenden erneuten Anstieg wird durch das Vorhandensein von TLS in der AIO_x-Schicht verursacht und lässt sich wie folgt erklären. Bei sehr geringen Temperaturen ist die thermische Energie $k_B T$ geringer als die Energieaufspaltung E_{TLS} der TLS, so dass diese thermisch nicht angeregt sind. Mit steigender Temperatur werden einzelne TLS thermisch gleichbesetzt, wodurch sie nicht länger durch das angelegte elektrische Feld polarisiert werden können und damit die Permittivität der gesamten AIO_x-Schicht abnimmt. Aufgrund der breiten Verteilung an verschiedenen TLS und ihrer jeweiligen Energien kommt es zu der logarithmischen Temperaturabhängigkeit, die in Gleichung 4.10 beschrieben wird. Die minimale Permittivität wird erreicht, wenn die Relaxationsrate der dominanten TLS in etwa der Oszillationsfrequenz des angelegten Feldes entspricht. Bei noch höheren Temperaturen übersteigt die Energielaxationsrate der TLS die Frequenz des angelegten Feldes und die Permittivität steigt durch ihre Relaxation wieder an.

Während das prinzipielle Verhalten bei beiden analysierten Proben ähnlich ist, so zeigt der temperaturabhängige Verlauf der Permittivität dennoch deutliche Unterschiede zwischen EBPlas-UV und ReSput. Der erste große Unterschied ist die deutlich stärkere Abnahme der Permittivitätsvariation von ReSput im Temperaturbereich von 10 mK bis 100 mK. Entsprechend der Gleichung 4.10 ist die Steigung κ der gefitteten Geraden proportional zu $N \cdot p^2$, dem Produkt aus der TLS-Zustandsdichte pro Volumen und Energie N und dem Quadrat des Dipolmoments p [92, 144]. Dies bedeutet, dass die AIO_x-Schicht von ReSput entweder eine höhere TLS-Dichte besitzt als die AIO_x-Schicht von EBPlas-UV oder dass die einzelnen TLS in ReSput ein größeres Dipolmoment besitzen. Eine Kombination beider Effekte ist ebenfalls

möglich. Ein unterschiedliches Dipolmoment würde außerdem darauf hindeuten, dass die TLS in beiden Proben durch unterschiedliche strukturelle Defekte erzeugt werden.

EBPlas-UV enthält eine amorphe AlO_x-Schicht mit einem Sauerstoffgehalt von $x = 1,10$. Bei ReSput ist die AlO_x-Schicht zweigeteilt mit einem amorphen Bereich mit $x = 1,18$ und einem kristallinen Bereich mit stöchiometrischen γ -Al₂O₃-Körnern. Die amorphen Bereiche beider Proben unterscheiden sich strukturell nicht stark genug, um die großen Unterschiede von κ zu erklären. Vielmehr wäre sogar anzunehmen, dass es aufgrund des geringeren Sauerstoffgehalts in EBPlas-UV zu mehr strukturellen Defekten und damit zu einer höheren TLS-Dichte kommen sollte [18, 78, 92, 112], was folglich zu einem höheren κ führen müsste. Die kristallinen γ -Al₂O₃-Körner sollten auch nicht für das hohe κ verantwortlich sein, da Qubits mit epitaktisch gewachsener Al₂O₃-Tunnelbarriere eine reduzierte TLS-Dichte [115] und eine verringerte Kopplungsstärke [116] zeigen. Der verbleibende große strukturelle Unterschied zwischen den AlO_x-Schichten von EBPlas-UV und ReSput, der sehr wahrscheinlich für die großen Unterschiede von κ verantwortlich ist, sind die Korngrenzen zwischen den kristallinen γ -Al₂O₃-Körnern in ReSput, die einen Sauerstoffüberschuss mit molekularem Sauerstoff und O-O-Bindungen aufweisen. Da molekularer Sauerstoff an Oberflächen bereits als eine der größten Ursachen für magnetisches $1/f$ -Rauschen in Qubits identifiziert wurde [117, 183], ist es sehr wahrscheinlich, dass er auch in ReSput für das hohe κ verantwortlich ist. Im Gegensatz zu Sauerstoffeinstellen innerhalb der AlO_x-Schicht, die nicht zwangsläufig ein magnetisches Moment erzeugen [190], zeigt molekularer Sauerstoff immer ein großes magnetisches Moment, da aufgrund der O-O-Bindung die Bindung und Wechselwirkung mit der Umgebung nur schwach ausgeprägt ist [183]. In Bezug auf ReSput kann das bedeuten, dass molekularer Sauerstoff an Korngrenzen ein potenzieller Kandidat für ein TLS mit hohem Dipolmoment ist. Da die Anzahl der O₂-Moleküle an den Korngrenzen im Vergleich zu strukturellen Defekten in der AlO_x-Schicht deutlich geringer ist, und damit die TLS-Zustandsdichte N eher klein sein wird, wird der hohe Wert von κ umso stärker durch das hohe Dipolmoment verursacht. Eine Reduzierung der Korngrenzen, zum Beispiel durch größere kristalline γ -Al₂O₃-Körner oder im Idealfall durch eine monokristalline γ -Al₂O₃-Schicht, könnte κ und möglicherweise auch das magnetische $1/f$ -Rauschen reduzieren. Der zweite auffällige Unterschied bei den Kapazitätsmessungen von ReSput und EBPlas-UV sind die unterschiedlichen Temperaturen, bei denen das Minimum der Permittivität auftritt. Dieses Minimum tritt auf, wenn die Relaxationsrate der dominanten TLS mit einer Energie von $E_{TLS} \approx k_B T$ ungefähr genauso groß wird wie die Oszillationsfrequenz des angelegten

Feldes [191]. Der Relaxationsprozess der TLS wird bei der Temperatur, an der das Permittivitätsminimum auftritt, maßgeblich durch Ein-Phonon-Prozesse bestimmt, weshalb die Temperatur des Minimums ein wichtiges Indiz für die Kopplungsstärke zwischen den TLS und Phononen darstellt [192]. Je geringer die Temperatur des Minimums ist, desto größer ist die Kopplungsstärke. Ein Permittivitätsminimum bei einer Temperatur im Bereich von 50 mK, so wie es EBPlas-UV auftritt, ist typisch für amorphe Festkörper [192] und entspricht damit den Erwartungen für eine amorphe AlO_x-Schicht.

Die hohe Temperatur des Permittivitätsminimum von ReSput bei etwa 150 mK deutet auf eine ungewöhnliche schwache Kopplung zwischen den TLS und Phononen hin. Dies ist neben dem hohen Dipolmoment ein weiteres Indiz, dass die TLS in ReSput einen anderen strukturellen Ursprung haben als in EBPlas-UV. Ein Beispiel für unterschiedliche strukturelle Ursachen von TLS sind molekularer Sauerstoff in ReSput und Sauerstoffleerstellen in EBPlas-UV.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Dielektrische Messungen von EBPlas-UV und ReSput zeigen deutliche Unterschiede im Verlauf ihrer Permittivität in Abhängigkeit von der Temperatur, die auf die unterschiedlichen mikroskopischen Ursachen der vorherrschenden TLS zurückzuführen sind. Die starke Abnahme der Permittivität von ReSput deutet auf die Anwesenheit von TLS mit einem hohen Dipolmoment hin. Sehr wahrscheinlich werden diese TLS durch molekularen Sauerstoff verursacht, der sich an den Korngrenzen zwischen zwei kristallinen γ -Al₂O₃-Körner befindet. Gleichzeitig weisen diese TLS eine ungewöhnlich schwache Kopplung mit Phononen auf, was ebenfalls zu molekularem Sauerstoff als Ursprung der TLS hindeutet. Die TLS in EBPlas-UV zeigen das typische Verhalten von TLS in amorphen Festkörpern, womit strukturelle Defekte, wie zum Beispiel Sauerstoffleerstellen, als potenzielle Ursache für TLS in Frage kommen.

In EBPlas-UV würde sich die TLS-Dichte vermutlich durch einen höheren Sauerstoffgehalt der AlO_x-Schicht, der zu weniger Sauerstoffleerstellen führen würde, verringern lassen. In ReSput müsste die Anzahl der Korngrenzen zwischen den kristallinen γ -Al₂O₃-Körnern durch größere Körner oder eine monokristalline Schicht verringert werden. Gleichzeitig zeigt ReSput, dass eine stöchiometrische Al₂O₃-Schicht nicht automatisch zur Reduktion des Einflusses durch TLS führt, sondern vielmehr die genaue Struktur, wie zum Beispiel Korngrenzen zwischen kristallinen Körnern, wichtig ist.

5.3.6 Zusammenfassung des Kapitels 5.3

In Kapitel 5.3 wurden die Ergebnisse der strukturellen und nanochemischen Untersuchungen an AlO_x-Schichten, die mit verschiedenen Oxidationsparametern hergestellt wurden, dargestellt. Durch die Variation der Oxidationsparameter konnte der Einfluss von Oxidationstemperatur und Sauerstoffdruck auf die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der AlO_x-Schichten analysiert werden. Das Verständnis dieser Zusammenhänge kann dann genutzt werden, um gezielt AlO_x-Tunnelbarrieren für supraleitende Schaltkreise herzustellen, deren strukturelle Eigenschaften zu verbesserten elektrischen Eigenschaften, wie zum Beispiel ein reduziertes magnetisches Rauschen, führen.

Im ersten Unterkapitel wurde dazu der Einfluss der unteren Al-Schicht auf die Morphologie der AlO_x-Schicht betrachtet. Dabei hat sich gezeigt, dass die Dickenvariationen der AlO_x-Schicht direkt auf Dickenvariationen der unteren Al-Schicht zurückgeführt werden können. Je größer die Dickenvariationen der unteren Al-Schicht sind, desto größer sind auch die Dickenänderungen in der AlO_x-Schicht. Dickenvariationen der AlO_x-Schicht sind unerwünscht, da der Tunnelstrom durch die AlO_x-Schicht exponentiell von der Schichtdicke abhängt. Bei starken Dickenvariationen würde hauptsächlich der Probenbereich mit der geringsten Schichtdicke zum Tunnelprozess beitragen. Insbesondere in supraleitenden Schaltkreisen, die aus einer Vielzahl an Tunnelbarrieren bestehen, ist es jedoch sehr wichtig, dass alle Tunnelbarrieren die gleichen elektrischen Eigenschaften besitzen. Dies ist nur durch eine konstante und reproduzierbare AlO_x-Schichtdicke realisierbar, weshalb die Optimierung der unteren Al-Schicht für die Realisierung von homogenen AlO_x-Schichten unerlässlich ist. Dickenvariationen der AlO_x-Schicht werden hauptsächlich durch Korngrenzengrabenbildung an der Al/AlO_x-Grenzfläche und durch Orientierungsänderungen der Al-Oberfläche verursacht. Lokale Dickenvariationen, die durch atomare Stufen in der Al-Oberfläche verursacht werden, sind in der Regel um mehr als eine Größenordnung kleiner als Dickenvariationen, die durch Korngrenzengrabenbildung verursacht werden. Epitaktisch gewachsene untere Al-Schichten mit einheitlicher Oberflächenorientierung weisen die geringsten Dickenvariationen auf und bieten daher die beste Grundlage für die Herstellung der AlO_x-Schicht.

Die absolute AlO_x-Schichtdicke kann bei dynamischer oder statischer Oxidation in der *Passiv* innerhalb eines kleinen Bereichs von etwa 1,1–1,8 nm durch gezielte Variation der Oxidationsparameter beeinflusst werden. Sowohl Oxidationszeit, Oxidationstemperatur und

Sauerstoffdruck beeinflussen die Schichtdicke. Für eine hohe Reproduzierbarkeit ist es jedoch sinnvoll, die Oxidationszeit ausreichend lang zu wählen, so dass der selbstlimitierende Bereich des Oxidationsprozesses bereits erreicht ist und die Schichtdicke nur über Oxidationstemperatur und Sauerstoffdruck zu beeinflussen. Bei plasmaunterstützter Oxidation sowie der Herstellung der AIO_x-Schicht mittels Elektronenstrahlverdampfung von Al₂O₃ oder reaktiver Sputterdeposition entstehen dickere AIO_x-Schichten, die sich aufgrund ihrer Dicke nicht für den Einsatz in JJs eignen. Sie können jedoch in anderen Bauelementen wie zum Beispiel als Gate-Dielektrikum in Graphen-Feldeffekttransistoren eingesetzt werden [51, 52].

Neben der Schichtdicke beeinflussen auch die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der AIO_x-Schichten die Eigenschaften der supraleitenden Bauelemente. Strukturelle Defekte in der AIO_x-Schicht verursachen ein 1/f-Rauschen, das zum Beispiel die Kohärenzzeiten von Qubits stark limitiert. Durch Identifizierung und Reduzierung dieser Defekte kann die AIO_x-Schicht optimiert werden, wodurch sich die Kohärenzzeiten der Bauelemente verbessern könnten. Die strukturellen (Unterkapitel 5.3.2) und chemischen (Unterkapitel 5.3.3) Eigenschaften wurden an dickeren AIO_x-Schichten durchgeführt, die durch einen iterativen Prozess bestehend aus wiederholter Oxidation und Al-Deposition hergestellt wurden, da die Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung aufgrund experimenteller Limitierungen des TEMs in den dünnen AIO_x-Schichten nicht möglich ist (siehe Kapitel 4.4).

Unabhängig von den Oxidationsparametern zeigen die AIO_x-Schichten aller *Plassys*-Proben eine amorphe Struktur, in der sich kristalline Einschlüsse mit einer typischen Größe von 2 – 5 nm befinden, die aus reinem Al bestehen. Während der Anteil dieser Einschlüsse unabhängig von der Oxidationstemperatur ist, zeigt sich eine Abhängigkeit vom verwendeten Sauerstoffdruck. Je höher der Sauerstoffdruck, desto geringer ist der Anteil an kristallinen Einschlüssen. Die Al-Einschlüsse sind eine Folge des iterativen Oxidationsverfahrens und kommen in den dünnen AIO_x-Tunnelbarrieren nicht vor.

Während die HRTEM-Abbildungen bei allen *Plassys*-Proben eine amorphe Struktur der AIO_x-Schicht andeuten, zeigen die spektroskopischen Untersuchungen mittels EELS eine deutliche Strukturänderung in Abhängigkeit von Oxidationsverfahren, Oxidationstemperatur und Sauerstoffdruck. Eine dynamische Oxidation bei Raumtemperatur mit einem Sauerstofffluss von 10 sccm ($\cong 0,015$ mbar) führt zu einem sehr geringen Sauerstoffgehalt von nur $x = 0,5$. Bei statischer Oxidation können höhere Sauerstoffdrücke bis zu 10 mbar verwendet werden. Der Sauerstoffgehalt der AIO_x-Schicht nimmt mit dem Sauerstoffdruck zu. Eine Erhöhung der

Oxidationstemperatur führt ebenfalls zu einer Erhöhung des Sauerstoffgehalts. Die Kombination beider Effekte führt zu einem maximalen Sauerstoffgehalt von $x = 1,30$ bei EBPlas-250|9,5, bei der eine Temperatur von 250 °C und ein Sauerstoffdruck von 9,5 mbar zur Herstellung der AlO_x-Schicht verwendet wurde. Zusätzliche oxidationsunterstützende Verfahren, wie zum Beispiel die Einstrahlung von UV-Licht während des Oxidationsprozesses, können den Sauerstoffgehalt der AlO_x-Schicht weiter steigern, sind jedoch aufgrund Limitierungen der Herstellungsanlage nicht kompatibel mit dem optimierten Herstellungsprozess der unteren Al-Schicht.

Nicht nur der Sauerstoffgehalt, sondern auch die Al-O-Bindungsverhältnisse werden durch die Oxidationsparameter beeinflusst. Während bei tiefen Oxidationstemperaturen zwischen 30 °C und 100 °C die Feinstruktur der Al-L_{2,3} und O-K-Ionisationskanten mit den Erwartungen für amorphes AlO_x übereinstimmt, zeigt die Feinstruktur bei Oxidationstemperaturen von über 200 °C eine signifikante Änderung der Al-O-Bindungsverhältnisse und strukturellen Nahordnung mit weitreichenden Übereinstimmungen mit der Feinstruktur von kristallinem γ -Al₂O₃, obwohl die HRTEM-Abbildungen eine amorphe Struktur nahelegen. Ein erhöhter Sauerstoffgehalt durch einen höheren Sauerstoffdruck führt zu einer größeren Übereinstimmung mit kristallinem γ -Al₂O₃. Der entscheidende Faktor für die schrittweise Transformation von amorpher zu kristalliner Nahordnung in den AlO_x-Schichten bleibt jedoch eine Temperatur von über 200 °C. Kristalline γ -Al₂O₃-Schichten konnten mittels statischer und dynamischer Oxidation nicht hergestellt werden, jedoch durch Elektronenstrahlverdampfung von Al₂O₃ und durch reaktive Sputterdeposition. In beiden Fällen bildet sich eine Schicht aus vielen stöchiometrischen γ -Al₂O₃-Körnern. An den Korngrenzen zwischen zwei γ -Al₂O₃-Körnern bilden sich O-O-Bindungen, die zu einem lokalen Sauerstoffüberschuss von $x \approx 1,7 - 1,8$ führen. Dieser molekulare Sauerstoff koppelt nur schwach an Phononen und kann ein hohes magnetisches Dipolmoment erzeugen und ist damit mit großer Wahrscheinlichkeit eine Quelle von magnetischem 1/f-Rauschen in JJs. Der molekulare Sauerstoff tritt ausschließlich an Korngrenzen zwischen zwei kristallinen γ -Al₂O₃-Körnern auf und nicht an den Grenzflächen zwischen einem γ -Al₂O₃-Korn und Al-Schicht oder an den Grenzflächen zwischen einem γ -Al₂O₃-Korn und amorpher AlO_x-Schicht.

Um die Vorteile einer kristallinen Al₂O₃-Tunnelbarriere (reduzierte TLS-Dichte und eine reduzierte TLS-Kopplungsstärke) nutzen zu können, darf es keine Korngrenzen mit molekularem Sauerstoff geben. Dies wäre in einer monokristallinen γ -Al₂O₃-Schicht gegeben. Mit der aktuellen Ausstattung der *Plassys* ist jedoch die erfolgreiche Herstellung einer kristallinen Al₂O₃-Schicht vermutlich nicht realisierbar. Der Einbau eines verbesserten Heizsystems mit einer höheren

Heizleistung und aktiver Kühlung sowie ein UHV-Vakuumsystem zur Verbesserung des Kammerdrucks um ein bis zwei Größenordnungen könnten entscheidend zu einer vollständigen Transformation von amorpher zu kristalliner Struktur der AIO_x-Schicht beitragen. Eine weitere Verbesserung der *Plasys* wäre der Anbau einer separaten Oxidationskammer, in der sich auch die UV-Lampe befindet. Die separate Kammer würde beim Einbau der Probe nicht belüftet, wodurch eine Kontamination beim Einsatz der UV-Lampe während der Oxidation verhindert werden kann. Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Verbesserungsmöglichkeiten wäre der Anbau einer zweiten Kammer jedoch mit einem deutlich höheren technischen und finanziellen Aufwand verbunden.

Der letzte wichtige Punkt bei der Betrachtung der Eigenschaften der AIO_x-Schichten ist die Vergleichbarkeit zwischen dünnen und dicken AIO_x-Schichten. Die Zusammenhänge zwischen Oxidationsparametern und strukturellen und chemischen Eigenschaften konnten experimentell nur in den dickeren AIO_x-Schichten untersucht werden, während für JJs lediglich dünne AIO_x-Tunnelbarrieren von Interesse sind. Das Probenet aus dünner und dicker AIO_x-Schicht mit identischen Oxidationsparameter (EBPlas-250|0,3|JJ und EBPlas-250|0,3) zeigt, dass es in beiden Proben in der Mitte der AIO_x-Schicht einen zentralen Bereich gibt, in dem die strukturellen und chemischen Eigenschaften nahezu konstant sind. Dieser zentrale Bereich ist in der dünnen AIO_x-Schicht etwa 1 nm dick und weist einen minimal höheren Sauerstoffgehalt auf als der zentrale Bereich der dicken AIO_x-Schicht. Der Unterschied zwischen beiden Schichten könnte eine Folge der kristallinen Al-Einschlüsse in der dicken AIO_x-Schicht sein. Jedoch ist der Unterschied deutlich kleiner als der statistische Fehler der Messung und kann vernachlässigt werden. Auch der Verlauf des Sauerstoffgehalts an der Grenzfläche von unterer Al-Schicht zur AIO_x-Schicht ist in beiden Proben identisch. Es gibt einen etwa 0,2 – 0,3 nm dicken Grenzflächenbereich, in dem der Sauerstoffgehalt von null auf seinen Maximalwert ansteigt und sich die Bindungsverhältnisse von niederkoordinierten Al-O-Bindungen zu höherkoordinierten Al-O-Bindungen verschieben. Aufgrund der vielen Übereinstimmungen zwischen dünnen und dicken AIO_x-Schichten ist anzunehmen, dass die Oxidationsparameter den gleichen Einfluss auf die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der dünnen AIO_x-Schichten haben wie bei den dicken AIO_x-Schichten. Insbesondere sollte die temperaturabhängige Transformation von amorpher zu nahezu kristalliner Nahordnung auch in den dünnen AIO_x-Schichten stattfinden.

5.4 Obere Al-Schicht

Die obere Al-Schicht stellt die letzte Schicht des Al/AIO_x/Al-Schichtsystems dar und dient im Einsatz in JJs wie die untere Al-Schicht als supraleitender Kontakt zur Tunnelbarriere. Als Deckschicht haben die strukturellen Eigenschaften der oberen Al-Schicht nur einen geringen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der supraleitenden Schaltkreise, da diese maßgeblich durch die Struktur und Homogenität der AIO_x-Schicht bedingt sind. Im Gegensatz zur unteren Al-Schicht hat die obere Al-Schicht aber keine großen Auswirkungen auf Struktur und Homogenität der AIO_x-Schichten, da die obere Al-Schicht zum Beispiel keine signifikanten Dickenvariationen der AIO_x-Schicht verursachen kann.

Um den Einfluss der Al-Depositionsparameter auf die obere Al-Schicht zu analysieren, werden die Al-Schichten bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Aufdampfzeiten hergestellt. Nominell wurden für die Herstellung der oberen Al-Schicht jeweils die gleichen Depositionsparameter verwendet wie für die untere Al-Schicht. Daher werden in diesem Kapitel die gleichen Proben Al_{300_0,1} – Al_{100_1,0} betrachtet (siehe Kapitel 5.2 mit Depositionsparametern in Tabelle 5.2). Aufgrund von statistischen Schwankungen können kleinere Abweichungen zwischen einzelnen Depositionsparametern der unteren und oberen Schicht auftreten, die jedoch so klein sind, dass sie keine nennenswerten Auswirkungen auf die Vergleichbarkeit von unterer und oberer Al-Schicht haben sollten. Auch wenn der Einfluss der oberen Al-Schicht auf die elektrischen Eigenschaften der Tunnelkontakte eher gering ist, sollte die obere Al-Schicht soweit wie möglich optimiert werden. Im Idealfall besteht die obere Al-Schicht, wie auch die untere Al-Schicht, aus einer epitaktisch gewachsenen, monokristallinen Schicht.

Zusätzlich zu diesen Proben mit dünner AIO_x-Schicht wird in diesem Kapitel auch der Einfluss von dicken AIO_x-Schichten auf die strukturellen Eigenschaften der oberen Al-Schicht betrachtet. Sowohl die *Plassys*-Proben Al_{Si(001)} und Al_{Si(111)} als auch die Referenzproben EBLes und ReSput besitzen eine dicke AIO_x-Schicht, die durch anderen Oxidationsmethoden hergestellt wurden.

Experimentelle Ergebnisse

Die STEM-Hellfeldabbildungen der Proben Al_{300_0,1} – Al_{100_1,0} (Abbildung 5.8 – Abbildung 5.12) zeigen, dass sich die Homogenität der oberen Al-Schicht und der unteren Al-Schicht zu großen

Tabelle 5.11 Durchschnittliche laterale Korngröße in der unteren und oberen Al-Schicht

Probe	untere Al-Schicht (nm)	obere Al-Schicht (nm)
Al _{Si(001)}	194 ± 92	159 ± 89
Al _{Si(111)}	177 ± 89	161 ± 74
Al _{300_0,1}	375 ± 116	328 ± 112
Al _{200_0,1}	244 ± 87	219 ± 81
Al _{100_0,1}	200 ± 71	175 ± 78
Al _{100_0,5}	269 ± 107	242 ± 106
Al _{100_1,0}	347 ± 208	268 ± 145
EBLes	54 ± 23	56 ± 32
ReSput	117 ± 62	172 ± 77

Teilen ähnelt, es jedoch auch einige Unterschiede gibt. Wie die untere Al-Schicht, besteht die obere Al-Schicht bei allen Proben aus Körnern, deren Dicke in vertikaler Richtung der Al-Schichtdicke entspricht. Die laterale Korngröße ist wie bei der unteren Al-Schicht durch den Probendickeneffekt auf etwa das Zwei- bis Dreifache der Schichtdicke limitiert und die Größenverteilung kann durch eine Lognormalverteilung beschrieben werden. Tabelle 5.11 und Tabelle 5.12 zeigen die durchschnittliche laterale Korngröße und Schichtdicke der unteren und oberen Al-Schichten. Die Abhängigkeit von Al-Depositionsparametern und durchschnittliche Korngröße verhält sich genauso wie in der unteren Al Schicht. Al_{300_0,1} enthält die durchschnittlich größten Körner, die wie in der unteren Al-Schicht nur als Inseln und nicht als geschlossene Schicht aufwachsen und damit auch zu sehr starken Dickenvariationen der oberen Al-Schicht führen. Mit abnehmender Temperatur werden die Körner etwas kleiner und die Dickenvariationen nehmen ab. Durch die Erhöhung der Al-Aufdampftrate steigt die durchschnittliche Korngröße wieder an, die Dickenvariation nimmt aber zunächst weiter ab. Im Gegensatz zur unteren Schicht weist Al_{100_1,0} eine größere Dickenvariation der oberen Al-Schicht auf als Al_{100_0,5}.

Auch bei den *Plassys*-Proben mit dicker AIO_x-Schicht (Al_{Si(001)} und Al_{Si(111)}) sind die lateralen Korngrößen der oberen Al-Schicht kleiner und die Dickenvariation größer als bei der unteren Al-Schicht. Sowohl die Verteilung der lateralen Korngrößen als auch die Dickenvariationen sind in diesen beiden Proben nahezu identisch. Bei EBLes ändert sich die Korngröße im Vergleich zur unteren Schicht nicht, die Dickenvariation nimmt aber zu. Bei ReSput wurde für die Herstellung der oberen Al-Schicht eine längere Sputterzeit verwendet, was zu einer deutlichen

Tabelle 5.12 Durchschnittliche Schichtdicke der unteren und oberen Al- Schicht

Probe	untere Al-Schicht (nm)	obere Al-Schicht (nm)
Al _{Si(001)}	104,8 ± 6,0	93,1 ± 10,2
Al _{Si(111)}	108,1 ± 6,1	90,4 ± 10,0
Al _{300_0,1}	114,1 ± 41,9	105,8 ± 52,5
Al _{200_0,1}	109,8 ± 17,8	106,4 ± 20,7
Al _{100_0,1}	99,0 ± 6,2	98,1 ± 8,9
Al _{100_0,5}	98,3 ± 2,4	99,6 ± 2,8
Al _{100_1,0}	98,8 ± 1,6	98,3 ± 5,3
EBLes	118,2 ± 14,1	102,8 ± 19,3
ReSput	58,3 ± 4,3	225,9 ± 8,4

Dickenzunahme führt. Die Körner sind durchschnittlich um etwa 50 % größer als in der unteren Al-Schicht.

Die Orientierung der Al-Körner und Charakterisierung der Korngrenzen erfolgt wie bei der unteren Al-Schicht durch die Analyse von HRTEM-Abbildungen und den daraus berechneten Diffraktogrammen. Abbildung 5.44 zeigt die obere Al-Schicht von Al_{300_0,1} und von Al_{100_0,5} zusammen mit einem kleinen Ausschnitt der unteren Al-Schicht und der AlO_x-Schicht in einem Probenbereich, in dem die AlO_x-Schicht parallel zum Si-Substrat verläuft. Während die untere Al-Schicht bei Al_{300_0,1} in [001]-Richtung orientiert ist, ist die obere Al-Schicht in [111]-Richtung orientiert. Bei Al_{100_0,5} stimmt die Orientierung der beiden Al-Schichten nahezu perfekt überein. Die [111]-Richtung der oberen Al-Schicht ist lediglich um etwa 0,5° verkippt, wodurch sich an der Grenzfläche zur AlO_x-Schicht mehr atomaren Stufen bilden als an der unteren Grenzfläche. Durch die unterschiedliche Dichte der atomaren Stufen kommt es zu geringfügigen Dickenvariationen der AlO_x-Schicht. Insgesamt zeigt sich bei allen Proben mit dünner AlO_x-Schicht, dass die Körner der oberen Al-Schicht überwiegend in [111]-Richtung orientiert sind. Es kommt aber fast immer zu einer zusätzlichen Rotation um die [111]-Achse oder einer Verkipfung der [111]-Richtung in Bezug auf die untere Al-Schicht. Perfekt epitaktisch gewachsene Körner gibt es, mit Ausnahme von Al_{100_0,5}, nicht. Die Verteilung der Kornorientierungen ist deutlich breiter als in den unteren Al-Schichten. Auch hier bildet Al_{100_0,5} eine Ausnahme, da es in dieser Probe nur zu minimalen Unterschieden bei der Orientierung in unterer und oberer Al-Schicht kommt und die teilweise auftretende Verkipfung der Körner meist weniger als 2° beträgt.

Wie bei der unteren Al-Schicht zeigt sich auch bei der oberen Al-Schicht eine Abhängigkeit der Orientierung der Al-Körner von den Al-Depositionsparametern. Mit abnehmender Temperatur und zunehmender Aufdampftrate steigt der Anteil der nahezu perfekt in [111]-Richtung orientierten Körner an. So besitzt Al_{100,0,5} viele epitaktisch gewachsene Körner, bei denen die gleichen beiden Orientierungstypen auftreten wie in der unteren Al-Schicht. Beim ersten Typ ist die Orientierung absolut identisch zur darunterliegenden Al-Schicht, beim zweiten Typ ist das Korn um 180° um die [111]-Achse rotiert (siehe Abbildung 5.24). In Al_{100,1,0} nimmt der Anteil der epitaktisch gewachsenen Körner in der oberen Al-Schicht wieder sehr stark ab und nahezu alle Körner weisen eine Verkippung oder Verdrehung um die [111]-Achse auf. Aufgrund der unterschiedlichen Kornorientierung benachbarter Al-Körner bilden sich auch in der oberen Al-Schicht die gleichen Arten von Korngrenzen aus, die auch bereits in der unteren Al-Schicht auftreten. Bei großen Abweichungen der Orientierung benachbarter Körner entstehen Korngrenzen mit vermutlich hoher Korngrenzenenergie (vergleichbar mit den Korngrenzen in Abbildung 5.16), bei denen es zu starker Korngrenzengrabenbildung und einer Verbiegung der Al-Oberfläche kommt. Bei zwei benachbarten Körnern mit geringen Orientierungsänderungen bilden sich wie in der unteren Al-Schicht Kipp- und Drehkorngrenzen (vergleichbar mit den Korngrenzen in Abbildung 5.21). Insbesondere finden sich in Al_{100,0,5} Σ=3/{112}-Korngrenzen (Abbildung 5.23) zwischen epitaktisch gewachsenen Körnern.

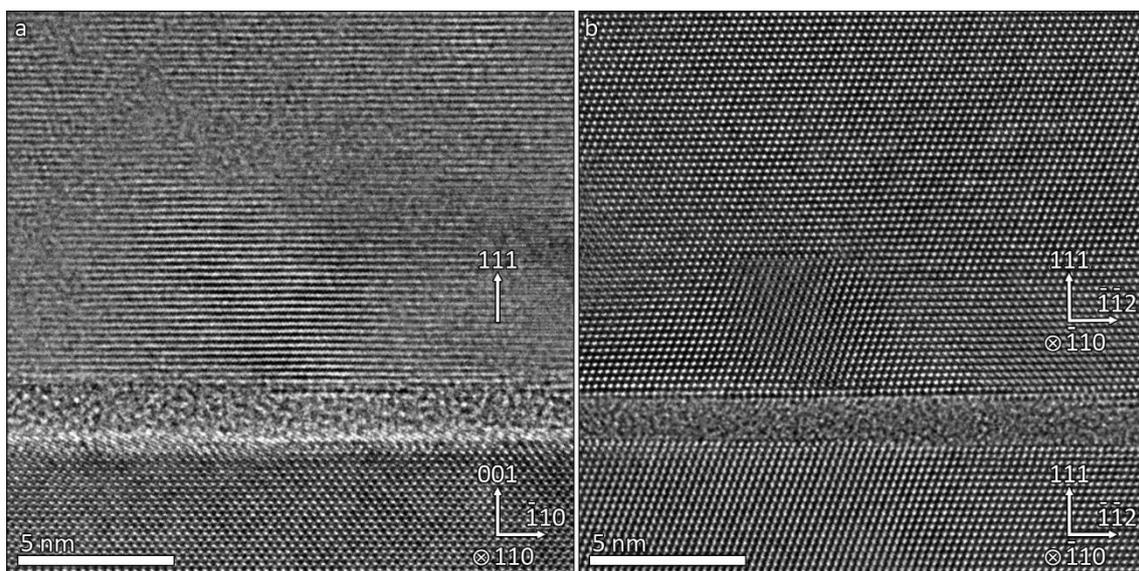


Abbildung 5.44

HRTEM-Abbildungen der oberen Al-Schicht mit einem kleinen Ausschnitt der unteren Al-Schicht und der AIO_x-Schicht in a) Al_{300,0,1} und b) Al_{100,0,5}.

Ein Zusammenhang zwischen den lateralen Positionen der Korngrenzen in der unteren und der oberen Al-Schicht scheint nicht zu existieren. Zwar gibt es vereinzelt Korngrenzen in der oberen Al-Schicht, die sich in unmittelbarer Nähe zu Korngrenzen der unteren Al-Schicht befinden, jedoch ist ein Großteil der Korngrenzen weit voneinander entfernt.

Bei den *Plassys*-Proben mit dicken AlO_x -Schichten weisen die AlO_x -Schichten eine signifikante Dickenvariation an der Grenzfläche zur oberen Al-Schicht auf. Abbildung 5.45 zeigt bei zwei verschiedenen Proben den Grenzbereich zwischen der AlO_x -Schicht und der oberen Al-Schicht. Die Depositionsparameter für die oberen Al-Schichten waren dabei identisch zu $\text{Al}_{100,0,1}$ (Abbildung 5.45a) und zu $\text{Al}_{100,0,5}$ (Abbildung 5.45b). Bei Proben mit den Depositionsparametern von $\text{Al}_{100,0,1}$ ist die $[111]$ -Richtung der oberen Schicht gegenüber der $[111]$ -Richtung der unteren Al-Schicht um 24° verkippt und zusätzlich noch um die $[111]$ -Achse verdreht, weshalb in den HRTEM-Abbildungen nur die (111) -Gitterebenen zu sehen sind. Bei der Probe mit den Depositionsparametern von $\text{Al}_{100,0,5}$ ist die $[111]$ -Richtung um 17° verkippt und es gibt keine zusätzliche Rotation des Kornes. Insgesamt finden sich in beiden Proben keine epitaktische Al-Körner und die Orientierungsabweichung benachbarter Körner ist größer als in den oberen Al-Schichten der Proben $\text{Al}_{100,0,1}$ und $\text{Al}_{100,0,5}$, die zwar mit identischen Depositionsparameter hergestellt wurden, aber eine dünne AlO_x -Schicht besitzen.

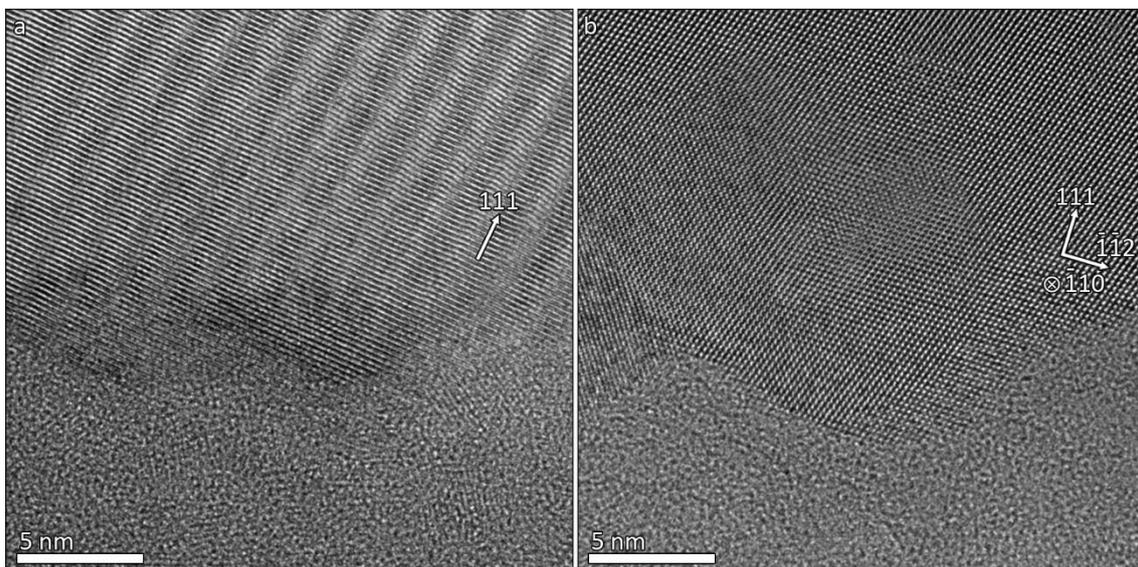


Abbildung 5.45

HRTEM-Abbildungen der Grenzfläche zwischen der dicken AlO_x -Schicht und der oberen Al-Schicht zweier Proben, deren obere Al-Schicht mit den gleichen Al-Depositionsparametern hergestellt wurde wie a) $\text{Al}_{100,0,1}$ und b) $\text{Al}_{100,0,5}$.

Diskussion

Die oberen Al-Schichten zeigen, ähnlich wie die unteren Al-Schichten, eine starke Abhängigkeit zwischen ihren strukturellen Eigenschaften und den verwendeten Al-Depositionsparameter. Wie bereits bei der unteren Al-Schicht bildet sich in Al_{300_0,1} keine durchgängige obere Al-Schicht, sondern einzelne Al-Inseln, die zu einer starken Dickenvariation führen. Mit abnehmender Temperatur verringern sich die Dickenvariationen und die durchschnittliche Korngröße. Eine Erhöhung der Al-Aufdampftrate führt zu größeren Körnern und bei Al_{100_0,5} auch zu einer reduzierten Dickenvariation. Im Gegensatz zu unteren Al-Schicht steigt die Dickenvariation bei Al_{100_1,0} wieder an, wodurch Al_{100_0,5} und nicht Al_{100_1,0} (siehe Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12) die homogenste obere Al-Schicht besitzt. Dieser Unterschied verdeutlicht den Einfluss der amorphen AIO_x-Schicht auf das Wachstum der oberen Al-Schicht. Bei Al_{100_1,0} ist die AIO_x-Schicht um Faktor 3 dicker, wodurch es zu größeren Dickenvariationen und einer erhöhten Oberflächenrauigkeit auf der Oberseite der AIO_x-Schicht kommt. Bereits das Wachstum der unteren Al-Schicht hat gezeigt, dass das beste Wachstum auf einer atomar glatten Oberfläche erzielt wird. Eine zunehmende Oberflächenrauigkeit führt zu kleineren Körnern und größeren Dickenvariationen. Im Vergleich zu den unteren Al-Schichten weisen daher die oberen Al-Schichten aller *Plassys*-Proben etwas kleine Körner und größere Dickenvariationen auf (siehe Tabelle 5.11 und Tabelle 5.12). In allen Proben, mit Ausnahme des Inselwachstums von Al_{300_0,1}, findet normales, durch den Probendickeneffekt limitiertes Kornwachstum statt. Ein sekundäres Kornwachstum, das in der unteren Al-Schicht von Al_{100_1,0} zu abnormal großen Körnern führt, wird in der oberen Al-Schicht durch die Oberflächenrauigkeit der AIO_x-Schicht unterbunden.

Die obere Al-Schicht der beiden Proben Al_{Si(001)} und Al_{Si(111)} wurde mit identischen Al-Depositionsparametern hergestellt. Da die unterschiedliche Orientierung des Si-Substrats keinen Einfluss auf die obere Al-Schicht besitzt, ist es nicht verwunderlich, dass deren strukturelle Eigenschaften nahezu identisch sind. Bei EBLes sind die Körner durchschnittlich etwa nur halb so groß wie die Al-Schicht dick ist. Dieses Verhalten findet sich bereits in der unteren Al-Schicht und ist durch den hohen Kammerdruck während des Aufdampfprozesses in der Größenordnung von 10⁻⁶ mbar zu erklären, da adsorbierte Restgasatome die Diffusion von Al-Atomen einschränken und als Keime für neue Körner dienen können. ReSput ist die einzige Probe, bei der die obere Al-Schicht aus größeren Körnern besteht als die untere Al-Schicht. Dies ist jedoch keine Folge der Oberflächenbeschaffenheit der kristallinen γ-Al₂O₃-Körner, sondern entspricht dem erwarteten Verhalten für normales Kornwachstum. Durch eine verlängerte

Sputterzeit ist die obere Al-Schicht etwa viermal so dick wie die untere Al-Schicht und bei dickeren Schichten sind durchschnittlich größere Körner zu erwarten [153].

Der Einfluss der amorphen AlO_x -Schicht auf das Al-Wachstum wird besonders deutlich, wenn die Orientierung der Körner der oberen Al-Schicht in Abhängigkeit von den Al-Depositionsparametern betrachtet wird. Ein gutes Beispiel dafür ist $\text{Al}_{300,0,1}$. Obwohl die Oberflächenenergie der Al(001)-Oberfläche höher ist als die Oberflächenenergie der Al(111)-Oberfläche, wird bei $\text{Al}_{300,0,1}$ das Wachstum von Al(001)-Körnern auf einer atomar sauberen Si(111)-Oberfläche bevorzugt, da dadurch die Gitterfehlpassung an der Si/Al-Grenzfläche geringer ist (siehe Abbildung 5.27). Das Wachstum der oberen Al-Schicht findet jedoch nicht auf einer atomar glatten und kristallinen Oberfläche statt, sondern auf einer amorphen AlO_x -Schicht. Aufgrund der geringeren Oberflächenenergie der Al(111)-Oberfläche wird diese Orientierung energetisch bevorzugt, und die Körner der oberen Al-Schicht von $\text{Al}_{300,0,1}$ wachsen überwiegend in [111]-Richtung. Zudem gibt es in der Grenzflächenebene keine Vorzugsrichtung, weshalb die einzelnen Al-Körner in Bezug auf die Orientierung der unteren Al-Schicht eine Rotation um die [111]-Achse aufweisen. Bei $\text{Al}_{200,0,1}$ und $\text{Al}_{100,0,1}$ zeigt sich ein ähnliches Wachstumsverhalten. Während in den unteren Al-Schichten viele perfekt in [001]- oder in [111]-Richtung orientierte Körner zu finden sind, gibt es in den oberen Al-Schichten keine epitaktisch gewachsenen Körner. Die geringere Temperatur bei $\text{Al}_{100,0,1}$ führt aber dazu, dass die Orientierungsabweichungen zu einem epitaktischen Al(111)-Korn geringer ausfallen als bei $\text{Al}_{200,0,1}$. Damit zeigt eine Änderung der Wachstumstemperatur prinzipiell die gleichen Auswirkungen auf die Orientierung der oberen Al-Schicht wie auf die Orientierung der unteren Al-Schicht. Je tiefer die Temperatur, desto höher ist der Anteil epitaktischer Al(111)-Körner in der unteren Al-Schicht, und desto geringer sind die Abweichungen zu einem epitaktischen Al(111)-Korn in der oberen Al-Schicht, wobei dickere amorphe AlO_x -Schichten für das Ausbleiben von epitaktisch gewachsenen Körnern verantwortlich sind. Dass eine amorphe Schicht ein epitaktisches Wachstum verhindern kann, zeigt ein Vergleich von Proben mit identischen Depositionsparametern wie $\text{Al}_{100,0,1}$, bei denen aber die HF-Reinigung des Si-Substrats nicht erfolgreich war und deren Si-Oberfläche mit einer dünnen SiO_x -Schicht bedeckt ist, oder deren Oberfläche eine dünne Schicht mit amorpher Kontamination aufweist. Diese Proben zeigen einen stark reduzierten Anteil an epitaktisch gewachsenen Körnern in der unteren Al-Schicht, obwohl die amorphe Schicht zwischen Si-Substrat und Al-Schicht meist nur 1 – 2 nm dick ist. Daher ist es erstaunlich, dass viele Körner der oberen Al-Schicht in $\text{Al}_{100,0,5}$ epitaktisch

gewachsen sind. Bereits die untere Al-Schicht zeigt, dass die Depositionsparameter bei Al_{100,0,5} für epitaktisches Wachstum sehr gut geeignet sind. Deshalb ist zu erwarten, dass bei diesen Depositionsparameter auch die Körner der oberen Al-Schicht in [111]-Richtung orientiert sind. Dennoch sollte es keine Vorzugsrichtung des Al-Wachstums in der AIO_x/Al-Grenzflächen geben und die Körner sollten zusätzlich in beliebigen Winkeln um die [111]-Achse rotiert sein. Viele Körner zeigen jedoch die gleiche Orientierung wie die untere Al-Schicht.

Im Gegensatz dazu gibt es bei der oberen Al-Schicht von Al_{100,1,0} keine epitaktischen Körner, obwohl deren Al-Depositionsparameter entsprechend der unteren Al-Schicht ebenfalls zu epitaktischem Wachstum führen sollten. Der große Unterschied zwischen Al_{100,0,5} und Al_{100,1,0} ist die Dicke der AIO_x-Schicht. Während die AIO_x-Schicht bei Al_{100,0,5} durchschnittlich 1,6 nm dick ist, ist die AIO_x-Schicht bei Al_{100,1,0} durch den oxidationsverstärkenden Effekt des zusätzlich verwendeten Ar/O-Plasmas während des Oxidationsprozesses 4,8 nm dick. Damit zeigt sich, dass selbst bei idealen Depositionsparametern epitaktisches Wachstum nur auf einer dünnen AIO_x-Schicht möglich ist, während eine dickere AIO_x-Schicht das epitaktische Wachstum komplett verhindert. Dadurch können sich in Al_{100,1,0} auch keine abnormal großen Körner bilden. Die durchschnittliche laterale Korngröße nimmt stark ab und die Dickenvariation verdoppelt sich im Vergleich zu Al_{100,0,5}.

Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich in der AIO_x-Schicht kleine Löcher bilden. Dadurch hätte die obere Al-Schicht direkten Kontakt zur unteren Al-Schicht und die Wahrscheinlichkeit für epitaktisches Wachstum würde stark zunehmen. Molekulardynamiksimulationen zeigen, dass sich solche Löcher in der frühen Phase des Oxidationsprozesses bilden und bis zu 3 – 4 nm groß werden können [193]. Aufgrund der im Vergleich zur Probendicke, geringen Größe der Löcher wären diese aber nicht zwingend auf den HRTEM-Abbildungen sichtbar. Allerdings zeigen diese Molekulardynamiksimulationen auch, dass sich diese Löcher im weiteren Verlauf des Oxidationsprozesses wieder vollständig schließen. In 1,5 – 2 nm dicken AIO_x-Schichten sollten sich daher keine Löcher mehr befinden und stattdessen eine komplett durchgängige AIO_x-Schicht bilden. Dass epitaktisches Wachstum der oberen Al-Schicht trotz einer dichten und amorphen AIO_x-Schicht ohne Löcher dennoch möglich ist, könnte folgende Ursache haben. Die kristalline Struktur der unteren Al-Schicht besitzt ein periodisches Kristallpotenzial, das durch die symmetrische Anordnung der positiv geladenen Atomkerne erzeugt wird. Eine sehr dünne amorphe AIO_x-Schicht, die einen direkten Kontakt zwischen unterer und oberer Al-Schicht verhindert, kann das periodische Kristallpotenzial nicht komplett abschirmen, sondern es

lediglich abschwächen. An der Oberfläche einer sehr dünnen amorphen AlO_x -Schicht muss deshalb das periodische Kristallpotenzial noch nicht vollständig abgeklungen sein, so dass die obere Al-Schicht in gleicher Orientierung wie die untere Al-Schicht aufwächst. Damit erklären sich auch die starken Unterschiede zwischen den Proben $\text{Al}_{100_0,5}$ und $\text{Al}_{100_1,0}$. Die AlO_x -Schicht von $\text{Al}_{100_1,0}$ ist mit 4,8 nm so dick, dass das periodische Kristallpotenzial vollständig abgeklungen ist und kein epitaktisches Wachstum möglich wird. Auf der Oberfläche der 1,6 nm dicken AlO_x -Schicht von $\text{Al}_{100_0,5}$ ist die Stärke des periodischen Kristallpotenzials der unteren Al-Schicht noch groß genug, um ein epitaktisches Wachstum zu initiieren. Ein Vergleich von $\text{Al}_{300_0,1}$ und $\text{Al}_{100_0,5}$ zeigt, dass trotz gleicher AlO_x -Schichtdicke epitaktisches Al-Wachstum nur bei $\text{Al}_{100_0,5}$ stattfindet, während bei $\text{Al}_{300_0,1}$ die obere Al-Schicht in [111]-Richtung und nicht wie die untere Al-Schicht in [001]-Richtung wächst. Dementsprechend wird das Kristallpotenzial bei $\text{Al}_{300_0,1}$ durch die AlO_x -Schicht so stark abgeschwächt, dass der Einfluss der Minimierung der Oberflächenenergie durch die (111)-Oberfläche stärker ist als der Einfluss des gedämpften Kristallpotenzials der unteren Al(001)-Oberfläche. Aufgrund der unterschiedlichen Orientierung in der unteren und oberen Al-Schicht gibt es auch keine Vorzugsrichtung des Wachstums in der Grenzflächenebene, weshalb die Körner der oberen Schicht eine zusätzliche Rotation um die [111]-Achse aufweisen.

Damit lässt sich zusammenfassen, dass für eine Übertragung der kristallographischen Informationen von der unteren auf die obere Al-Schicht, und damit der Realisierung von epitaktischem Wachstum der oberen Al-Schicht, drei Bedingungen erfüllt sein müssen. Erstens müssen die Depositionsparameter so gewählt werden, dass diese auch bei einer atomar glatten Substratoberfläche zu epitaktischem Wachstum führen. Für die *Plassys* bedeutet das Substrattemperaturen ≤ 100 °C und Al-Aufdampfraten $\geq 0,5$ nm/s. Als zweite Bedingung muss die Oberfläche der unteren Al-Schicht eine möglichst geringe Oberflächenenergie aufweisen, wie zum Beispiel die Al(111)-Oberfläche. Als letzte Bedingung darf die AlO_x -Schicht eine maximale Dicke von etwa 2 nm nicht überschreiten, damit die Stärke des periodischen Kristallpotenzials auf der Oberseite der AlO_x -Schicht groß genug ist, um eine Vorzugsrichtung des Wachstums vorzugeben. Nur wenn alle drei Bedingungen erfüllt sind, so wie bei $\text{Al}_{100_0,5}$, ist ein epitaktisches Wachstum der oberen Al-Schicht möglich.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurden die Untersuchungen zum Einfluss der Al-Depositionsparameter auf das Wachstum der oberen Al-Schicht und die prinzipielle Möglichkeit zur Realisierung von epitaktischem Wachstum der oberen Al-Schicht dargestellt. Bei den hier diskutierten Proben wurden die untere und die obere Al-Schicht mit gleichen Al-Depositionsparametern hergestellt, wodurch ein direkter Vergleich der beiden Schichten ermöglicht wird. Eventuelle Differenzen in den strukturellen Eigenschaften der unteren und oberen Al-Schichten können dann direkt Einflüsse verschiedener Oberflächen (kristallin, atomar glatte Si(111)-Oberflächen bei der unteren Al-Schicht und amorphe AlO_x-Schichten bei der oberen Al-Schicht) zurückgeführt werden.

In Bezug auf laterale Korngröße und Dickenvariationen zeigen die oberen Al-Schichten die gleichen Abhängigkeiten von den Al-Depositionsparametern wie die unteren Al-Schichten. Bei Temperaturen von 300 °C findet Inselwachstum statt, das zu großen Körnern und starken Dickenvariationen führt. Mit abnehmender Temperatur werden die Körner kleiner und die Dickenvariationen nehmen ab. Eine Erhöhung der Aufdampfrate führt wieder zu steigenden lateralen Korngrößen, die Dickenvariationen reduzieren sich aber weiter. Al_{100_1,0} bildet dabei eine Ausnahme und zeigt größere Dickenvariationen, was auf den Einfluss der erhöhten Oberflächenrauigkeit durch die dickere AlO_x-Schicht zurückzuführen ist. Insgesamt zeigt sich bei allen Proben im direkten Vergleich zwischen unterer und oberer Al-Schicht, dass die obere Al-Schicht eine verringerte laterale Korngröße und eine erhöhte Dickenvariation aufweist. Die Dicke der AlO_x-Schicht, insbesondere die Homogenität ihrer Oberfläche zeigt einen großen Einfluss auf das Al-Wachstum. Proben mit dickerer AlO_x-Schicht weisen eine größere Zunahme der Dickenvariation auf als Proben mit dünner AlO_x-Schicht.

Die Unterschiede zwischen unterer und oberer Al-Schicht lassen sich auf die unterschiedlichen Oberflächen zurückführen, auf die die jeweiligen Schichten aufgedampft werden. Im Gegensatz zu einer atomar sauberen Si-Oberfläche wird bei einer amorphe AlO_x-Schicht die vorherrschende Wachstumsrichtung der Al-Körner durch die Minimierung der Oberflächenenergie der Al-Schicht bestimmt, wodurch sich bevorzugt in [111]-Richtung orientierte Körner bilden. Diese weisen jedoch unterschiedliche Rotationen um die [111]-Richtung auf, da es in der Grenzflächenebene keine Vorzugsrichtung des Wachstums gibt. Einzig in Al_{100_0,5} findet nicht nur in der unteren, sondern auch in der oberen Al-Schicht epitaktisches Wachstum statt, bei dem die Orientierungen der Körner in unterer und oberer Al-Schicht

identisch sind. Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen Effekt ist der Einfluss des periodischen Kristallpotenzials der unteren Al-Schicht, das an der Oberfläche einer sehr dünnen AlO_x -Schicht noch nicht vollständig abgeklungen ist, auf das Wachstum der oberen Al-Schicht. Unter Verwendung von Al-Depositionsparametern, die zu epitaktisch gewachsenen unteren Al(111)-Schichten führen, kann deshalb auch für die obere Al-Schicht epitaktisches Wachstum realisiert werden. Wegen der energetischen Bevorzugung der (111)-Orientierung in Wachstumsrichtung bilden sich unter diesen Bedingungen in der oberen Al-Schicht epitaktische Al-Körner aus, die eine geringfügig größere Schichtdickenvariation aufweisen als in der unteren Al-Schicht. Bei dickeren AlO_x -Schichten geht die Information über die periodische Struktur vollständig verloren und ein epitaktisches Wachstum ist nicht möglich. In der *Plassys* ist also ein epitaktisches Al-Wachstum der oberen Al-Schicht möglich, sofern die Wachstumstemperaturen $\leq 100\text{ }^\circ\text{C}$ und die Al-Aufdampfraten $\geq 0,5\text{ nm/s}$ sind. Zusätzlich muss die untere Al-Schicht eine (111)-Oberfläche besitzen und die AlO_x -Schicht darf nicht dicker als 2 nm sein.

Wie bereits bei der unteren Al-Schicht, würde sich eine weitere Verbesserung der Homogenität der oberen Al-Schicht durch die Herstellung einer monokristallinen Al-Schicht realisieren lassen. Voraussetzungen für eine monokristalline obere Al-Schicht wären vermutlich eine ebenfalls monokristalline untere Al-Schicht und eine perfekt glatte Oberseite der amorphen AlO_x -Schicht sowie ein verbessertes Vakuumsystem, um Kontaminationen durch die Restgasatmosphäre zu verhindern.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die analytischen und abbildenden Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglichen eine Untersuchung der strukturellen und nanochemischen Eigenschaften von Al/AIO_x/Al-Schichtsystemen auf atomarer Skala. Solche Untersuchungen ergänzen die elektrischen Messungen an Josephson Kontakten (JJs), die aus Al/AIO_x/Al-Schichtsystemen bestehen, und sind unverzichtbar für die Entwicklung und Verbesserung von Bauelementen, wie zum Beispiel Quantenbits (Qubits). Auf Qubits aufgebaute Quantenprozessoren enthalten eine große Anzahl von JJs, die sich in ihren supraleitenden Eigenschaften nicht wesentlich unterscheiden dürfen. Dies erfordert die reproduzierbare Herstellung von JJs mit identischen supraleitenden Eigenschaften, die jedoch nur mit einem umfassenden Verständnis der Korrelation zwischen Herstellungsparametern und strukturellen, nanochemischen und elektronischen Eigenschaften möglich ist.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der elektronenmikroskopischen Untersuchung der strukturellen und nanochemischen Eigenschaften von Al/AIO_x/Al-Schichtsystemen. Das aus diesen Untersuchungen resultierende Verständnis der Wachstumsprozesse wurde genutzt, um die Eigenschaften von Al/AIO_x/Al-Schichtsystem aus struktureller Sicht zu optimieren. Entscheidend sind die Eigenschaften der AIO_x-Tunnelbarriere, die eine möglichst stöchiometrische Sauerstoffkonzentration und eine homogene Dicke aufweisen sollte. Eine alleinige Fokussierung auf die Eigenschaften der Tunnelbarriere ist jedoch nicht zielführend, vielmehr muss das gesamte Schichtsystem strukturell optimiert werden. Insbesondere ist es notwendig, dass die untere Al-Elektrodenschicht epitaktisch und mit homogener Dicke hergestellt wird. Als Substratmaterial wurde Si gewählt, das ebenfalls häufig als Substrat für die Herstellung von JJs verwendet wird.

Die meisten untersuchten Proben wurden in einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage hergestellt, die speziell für die Herstellung von JJs ausgelegt ist und weltweit von vielen anderen Forschungsgruppen eingesetzt wird. Die Ergebnisse dieser Arbeit können deshalb auch als Grundlage für die Arbeiten anderer Gruppen dienen. Elektronenstrahlverdampfungsanlagen

werden unter Hochvakuumbedingungen betrieben. Unter diesen Bedingungen gelang es bisher jedoch noch nicht, Al epitaktisch auf Si-Substraten aufzuwachsen. Als Substrate wurden Si(111) Wafer verwendet, da frühere Untersuchungen unter Ultrahochvakuumbedingungen gezeigt haben, dass epitaktisches Al-Wachstum auf diesen Substraten prinzipiell möglich ist. Es wurden vier Bereiche der Al/ AlO_x /Al-Schichtsysteme (Si/Al-Grenzfläche, untere Al-Schicht, AlO_x -Schicht und obere Al-Schicht) im Detail untersucht und optimiert.

Als Voraussetzung für epitaktisches Al-Wachstum auf einem Si(111)-Substrat muss die native SiO_x -Schicht mit gepufferter Flusssäure entfernt werden. Weiterhin musste das Si(111)-Substrat in der Elektronenstrahlverdampfungsanlage auf 700 °C aufgeheizt werden, um eine Si(111)-Oberfläche mit 7x7 Oberflächenrekonstruktion zu erzeugen.

Zur Optimierung der strukturellen Eigenschaften der unteren Al-Schicht wurde die Substrattemperatur zwischen 300 °C und 100 °C und die Al-Depositionsrate zwischen 0,1 nm/s und 1,0 nm/s variiert. Die Ergebnisse dieser Parametervariationen lassen folgendermaßen zusammenfassen:

- Bei der höchsten Substrattemperatur (300 °C) und geringsten Depositionsrate (0,1 nm/s) zeigt die Al-Schicht die größten Dickenvariationen. Mit abnehmender Substrattemperatur und zunehmender Depositionsrate nehmen die Dickenschwankungen ab. Die Probe mit der geringsten Substrattemperatur (100 °C) und höchsten Depositionsrate (1,0 nm/s) besitzt die homogenste untere Al-Schicht (Abbildung 6.1a, b).
- Die Änderung der Dickenvariation korreliert mit einer Änderung der Orientierung der Al-Körner. Es findet ein Übergang von ausschließlich in [001]-Richtung orientierten Körnern

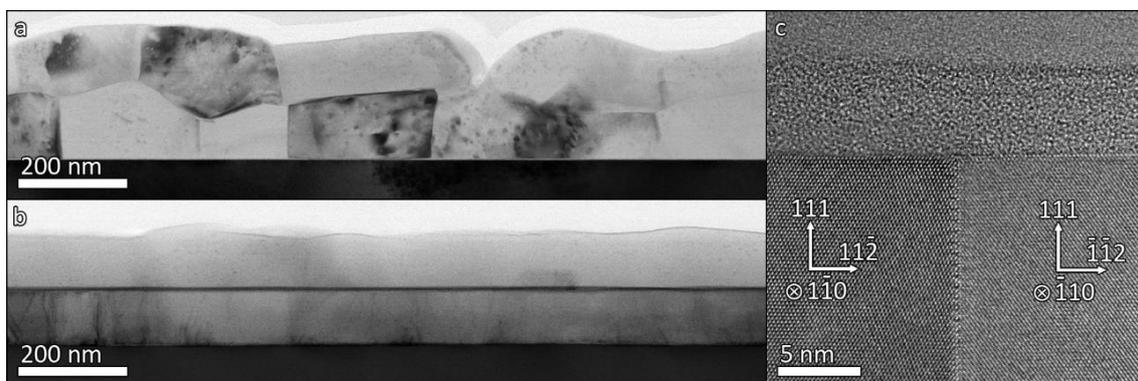


Abbildung 6.1

STEM-Hellfeldabbildungen des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in a) $\text{Al}_{200,0,1}$ und b) $\text{Al}_{100,1,0}$ sowie c) HRTEM-Abbildung einer $\Sigma=3$ /112-Korngrenze in $\text{Al}_{100,1,0}$.

(bei 300 °C und 0,1 nm/s) zu ausschließlich in [111]-Richtung orientierten Körnern (bei 100 °C und 1,0 nm/s) statt. In dieser Probe konnte epitaktisches Wachstum von Al(111) auf Si(111) realisiert werden. Bei Proben mit dazwischen liegenden Depositionsparametern kommen unterschiedlichen Kornorientierungen vor.

Bei einer Substrattemperatur von 100 °C und einer Depositionsrate von 1,0 nm/s sind nur noch zwei Typen von Al(111)-Körnern zu beobachten, die entweder identisch zum Substrat orientiert, oder aber um 180° um die [111]-Substratnormale rotiert sind. Durch abnormales Kornwachstum entstehen Körner mit sehr großer lateraler Ausdehnung. Zwischen Körnern bilden sich $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen, die senkrecht zum Si-Substrat verlaufen und weder zu Korngrenzengrabenbildung noch zu einer Verbiegung der Al/AIO_x-Grenzfläche führen (Abbildung 6.1c), so dass die Hauptursachen für Dickenvariationen der AIO_x-Tunnelbarriere eliminiert werden konnten.

Die Untersuchung der AIO_x-Schicht erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde der Einfluss der unteren Al-Schicht auf die Morphologie von AIO_x-Tunnelbarrieren untersucht und dabei wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Die selbstlimitierende Dicke der AIO_x-Schichten liegt bei 1 – 2 nm. Die AIO_x-Schichtdicke lässt sich durch die Variation des Sauerstoffdrucks in der Depositionsanlage beeinflussen und nimmt mit steigendem Druck zu.
- Dickenvariationen der AIO_x-Schicht korrelieren mit Dickenvariationen der unteren Al-Schicht. Je größer die Dickenvariationen der unteren Al-Schicht, desto größer sind auch die Dickenvariationen der AIO_x-Schicht. Auf epitaktisch gewachsenen Al(111)-Schichten, in denen nur $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen vorkommen, bilden sich homogene AIO_x-Schichten (Abbildung 6.2a) mit einer Dickenvariation von lediglich ± 0.11 nm.

Im zweiten Schritt wurden die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften an AIO_x-Schichten mit Dicken von 15 – 25 nm untersucht. Bei der Oxidation wurde der Sauerstoffdruck zwischen 0,015 mbar und 9,5 mbar und die Temperatur zwischen 30 °C und 250 °C variiert. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Unabhängig von den Oxidationsparametern entstehen bei dynamischer oder statischer Oxidation amorphe AIO_x-Schichten, die ein Sauerstoffdefizit aufweisen. Je höher die

Oxidationstemperatur und je höher der Sauerstoffdruck, desto höher der Sauerstoffgehalt (Abbildung 6.2b). Der geringste Sauerstoffgehalt lag bei $x = 0,48$ (30 °C, 0,015 mbar), der höchste bei $x = 1,30$ (250 °C, 9,5 mbar).

- Mit steigender Temperatur und steigendem Sauerstoffdruck findet eine Änderung der atomaren Nahordnung innerhalb des amorphen AlO_x statt, die an der Feinstruktur der Al-L_{2,3}-Ionisationskante zu erkennen ist. Insbesondere bei Temperaturen von 250 °C zeigt sich eine Nahordnung, die nahezu vollständig mit der Nahordnung von kristallinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ übereinstimmt (Abbildung 6.2c). Die kristalline Nahordnung kann in hochauflösenden TEM Abbildungen nicht nachgewiesen werden.
- Kristalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten konnten durch statische oder dynamische Oxidation nicht hergestellt werden, sondern nur durch Elektronenstrahlverdampfung von Al_2O_3 und durch reaktive Sputterdeposition. Die Schichtdicke kann jedoch nicht hinreichend gut kontrolliert werden, um reproduzierbar 1 – 2 nm dicke AlO_x -Tunnelbarrieren zu erzeugen.
- Korngrenzen zwischen kristallinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Körnern weisen einen Sauerstoffüberschuss auf und enthalten molekularen Sauerstoff.

Die Ergebnisse der Untersuchung der oberen Al-Schichten, die mit gleichen Depositionsparametern wie die unteren Al-Schichten hergestellt wurden, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die lateralen Korngrößen sind im Vergleich zu den Korngrößen in der unteren Al-Schicht reduziert und die Dickenvariationen sind stärker ausgeprägt.

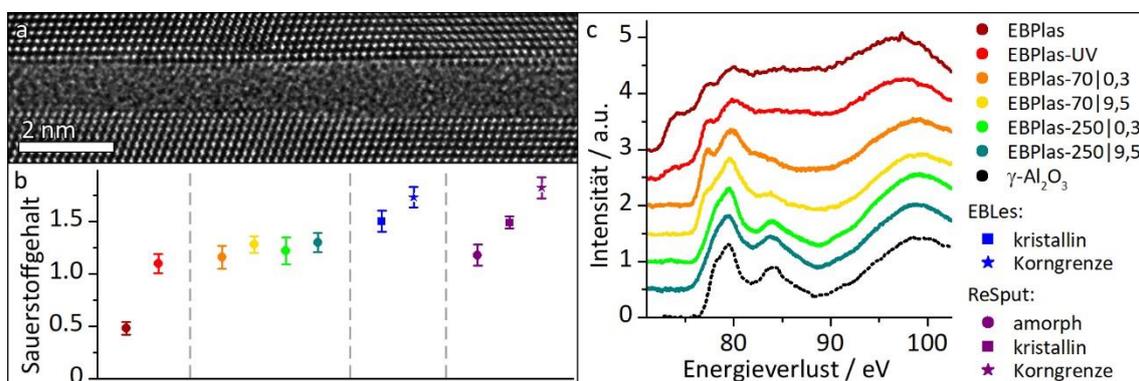


Abbildung 6.2

HRTEM-Abbildung des Al/AIO_x/Al-Schichtsystems in a) $\text{Al}_{100,0,5}$ sowie b) der gemessene Sauerstoffgehalt der untersuchten Proben und c) die ELNES der Al-L_{2,3}-Ionisationskante der *Plasys*-Proben.

- Epitaktisches Al-Wachstum der oberen Al-Schicht ist nur auf AlO_x -Tunnelbarrieren und unter optimierten Al-Wachstumsbedingungen (Temperatur 100 °C, Depositionsrate 1,0 nm/s) möglich. Ist die AlO_x -Schicht dicker als 4 nm, wird ein epitaktisches Wachstum durch die amorphe Struktur verhindert.

Erste Rückschlüsse auf die mikroskopische Natur von Zwei-Zustandssystemen (TLS) konnten aus Messungen der dielektrischen Eigenschaften von Proben mit bekannten strukturellen und nanochemischen Eigenschaften gezogen werden:

- Molekularer Sauerstoff an Korngrenzen zwischen kristallinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Körnern kann zu TLS mit hohem Dipolmoment und schwacher Kopplung an Phononen führen.
- Die TLS Beiträge zur Permittivität der AlO_x -Schicht sind in amorphen AlO_x -Schichten trotz Sauerstoffdefizit geringer als in stöchiometrischen nanokristallinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten, in denen molekularer Sauerstoff an Korngrenzen vorhanden ist.

Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass Al/ AlO_x /Al-Schichtsysteme bezüglich ihrer strukturellen und nanochemischen Eigenschaften großes Optimierungspotenzial besitzen. Mit dem erzielten Verständnis der Korrelation von Herstellungsparametern und strukturellen und nanochemischen Eigenschaften von Al/ AlO_x /Al-Schichtsystemen konnten strukturell optimierte Schichtsysteme hergestellt werden.

Daraus ergibt sich der wichtigste Punkt für zukünftige Untersuchungen. Elektrische Messungen an Al/ AlO_x /Al-Schichtsystemen oder an Qubits müssen verifizieren, ob die strukturellen Verbesserungen der Schichtsysteme tatsächlich zu verbesserten supraleitenden Eigenschaften wie geringerem Rauschen, geringere TLS-Dichte und verlängerten Kohärenzzeiten führen.

Auch die strukturellen und nanochemischen Eigenschaften von Al/ AlO_x /Al-Schichtsystemen können weiter optimiert werden. Insbesondere ein noch höherer Sauerstoffgehalt in amorphen AlO_x -Schichten oder, noch besser, eine monokristalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Tunnelbarriere wären erstrebenswert. Diese Verbesserungen erfordern jedoch Modifikationen an der Elektronenstrahlverdampfungsanlage. Notwendig sind zum Beispiel eine zusätzliche Oxidationskammer mit UV-Lampe, ein verbessertes Vakuum oder eine Probenhalterung, die aktiv gekühlt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Arute, K. Arya, R. Babbush, D. Bacon, J. Bardin, R. Barends, R. Biswas, S. Boixo, F. Brandao, D. Buell *et al.*: “Quantum supremacy using a programmable superconducting processor”, *Nature* **574** (7779), 505–510 (2019).
- [2] J. Preskill: “Quantum computing and the entanglement frontier”, *arXiv:1203.5813v3* (2012).
- [3] P. Shor: “Algorithms for quantum computation: Discrete logarithms and factoring” in *Proceedings 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science*, 124–134, IEEE Comput. Soc. Press (1994).
- [4] L. Grover: “A fast quantum mechanical algorithm for database search” in *Proceedings of the twenty-eighth annual ACM symposium on Theory of computing - STOC '96*, 212–219, ACM Press, New York, USA (1996).
- [5] J. Koch, T. Yu, J. Gambetta, A. Houck, D. Schuster, J. Majer, A. Blais, M. Devoret, S. Girvin, R. Schoelkopf: “Charge-insensitive qubit design derived from the Cooper pair box”, *Phys. Rev. A* **76** (4), 42319 (2007).
- [6] J. Schreier, A. Houck, J. Koch, D. Schuster, B. Johnson, J. Chow, J. Gambetta, J. Majer, L. Frunzio, M. Devoret *et al.*: “Suppressing charge noise decoherence in superconducting charge qubits”, *Phys. Rev. B* **77** (18), 180502 (2008).
- [7] M. Devoret, R. Schoelkopf: “Superconducting circuits for quantum information: An outlook”, *Science* **339** (6124), 1169–1174 (2013).
- [8] J. Clarke, F. Wilhelm: “Superconducting quantum bits”, *Nature* **453** (7198), 1031–1042 (2008).
- [9] D. Castelvetti: “Quantum computers ready to leap out of the lab in 2017”, *Nature* **541** (7635), 9–10 (2017).
- [10] P. Richards, T.-M. Shen: “Superconductive devices for millimeter wave detection, mixing, and amplification”, *IEEE Trans. Electron Devices* **27** (10), 1909–1920 (1980).
- [11] T. Harvey, D. Rodrigues, A. Armour: “Current noise of a superconducting single-electron transistor coupled to a resonator”, *Phys. Rev. B* **78** (2), 24513 (2008).
- [12] Y.-F. Chen, D. Hover, S. Sendelbach, L. Maurer, S. Merkel, E. Pritchett, F. Wilhelm, R. McDermott: “Microwave photon counter based on Josephson junctions”, *Phys. Rev. Lett.* **107** (21), 217401 (2011).

- [13] J. Clarke, A. Braginski: *The SQUID Handbook - Vol. 1: Fundamentals and technology of SQUIDS and SQUID systems* (Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2002).
- [14] R. Kleiner, D. Koelle, F. Ludwig, J. Clarke: "Superconducting quantum interference devices: State of the art and applications", *Proc. IEEE* **92** (10), 1534–1548 (2004).
- [15] D. van Harlingen, T. Robertson, B. Plourde, P. Reichardt, T. Crane, J. Clarke: "Decoherence in Josephson junction qubits due to critical-current fluctuations", *Phys. Rev. B* **70** (6), 64517 (2004).
- [16] J. Burnett, A. Bengtsson, D. Niepce, J. Bylander: "Noise and loss of superconducting aluminium resonators at single photon energies", *J. Phys.: Conf. Ser.* **969**, 12131 (2018).
- [17] S. Sendelbach, D. Hover, A. Kittel, M. Muck, J. Martinis, R. McDermott: "Magnetism in SQUIDs at millikelvin temperatures", *Phys. Rev. Lett.* **100** (22), 227006 (2008).
- [18] T. DuBois, S. Russo, J. Cole: "Atomic delocalization as a microscopic origin of two-level defects in Josephson junctions", *New J. Phys.* **17** (2), 23017 (2015).
- [19] J. Lisenfeld, A. Bilmes, S. Matityahu, S. Zanker, M. Marthaler, M. Schechter, G. Schon, A. Shnirman, G. Weiss, A. Ustinov: "Decoherence spectroscopy with individual two-level tunneling defects", *Sci. Rep.* **6**, 23786 (2016).
- [20] J. Lisenfeld, G. Grabovskij, C. Muller, J. Cole, G. Weiss, A. Ustinov: "Observation of directly interacting coherent two-level systems in an amorphous material", *Nat. Commun.* **6**, 6182 (2015).
- [21] A. Dunsworth, A. Megrant, C. Quintana, Z. Chen, R. Barends, B. Burkett, B. Foxen, Y. Chen, B. Chiaro, A. Fowler *et al.*: "Characterization and reduction of capacitive loss induced by sub-micron Josephson junction fabrication in superconducting qubits", *Appl. Phys. Lett.* **111** (2), 22601 (2017).
- [22] G. Grabovskij, T. Peichl, J. Lisenfeld, G. Weiss, A. Ustinov: "Strain tuning of individual atomic tunneling systems detected by a superconducting qubit", *Science* **338** (6104), 232–234 (2012).
- [23] Y. Shalibo, Y.'a. Rofer, D. Shwa, F. Zeides, M. Neeley, J. Martinis, N. Katz: "Lifetime and coherence of two-level defects in a Josephson junction", *Phys. Rev. Lett.* **105** (17), 177001 (2010).
- [24] S. Schlör, J. Lisenfeld, C. Müller, A. Bilmes, A. Schneider, D. Pappas, A. Ustinov, M. Weides: "Correlating Decoherence in Transmon Qubits: Low Frequency Noise by Single Fluctuators", *Phys. Rev. Lett.* **123** (19), 190502 (2019).
- [25] D. Shen, R. Zhu, W. Xu, J. Chang, Z. Ji, G. Sun, C. Cao, J. Chen: "Character and fabrication of Al/Al₂O₃/Al tunnel junctions for qubit application", *Chin. Sci. Bull.* **57** (4), 409–412 (2012).
- [26] V. Roddatis, U. Hübner, B. Ivanov, E. Il'ichev, H.-G. Meyer, M. Koval'chuk, A. Vasiliev: "The morphology of Al-based submicron Josephson junction", *J. Appl. Phys.* **110** (12), 123903 (2011).

- [27] S. Nik, P. Krantz, L. Zeng, T. Greibe, H. Pettersson, S. Gustafsson, P. Delsing, E. Olsson: "Correlation between Al grain size, grain boundary grooves and local variations in oxide barrier thickness of Al/AlO_x/Al tunnel junctions by transmission electron microscopy", *SpringerPlus* **5** (1), 1067 (2016).
- [28] S. Fritz, L. Radtke, R. Schneider, M. Weides, D. Gerthsen: "Optimization of Al/AlO_x/Al-layer systems for Josephson junctions from a microstructure point of view", *J. Appl. Phys.* **125** (16), 165301 (2019).
- [29] L. Zeng, S. Nik, T. Greibe, P. Krantz, C. Wilson, P. Delsing, E. Olsson: "Direct observation of the thickness distribution of ultra thin AlO_x barriers in Al/AlO_x/Al Josephson junctions", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** (39), 395308 (2015).
- [30] L. Zeng, D. Tran, C.-W. Tai, G. Svensson, E. Olsson: "Atomic structure and oxygen deficiency of the ultrathin aluminium oxide barrier in Al/AlO_x/Al Josephson junctions", *Sci. Rep.* **6**, 29679 (2016).
- [31] S. Fritz, A. Seiler, L. Radtke, R. Schneider, M. Weides, G. Weiß, D. Gerthsen: "Correlating the nanostructure of Al-oxide with deposition conditions and dielectric contributions of two-level systems in perspective of superconducting quantum circuits", *Sci. Rep.* **8** (1), 7956 (2018).
- [32] Y.-L. Wu, H. Deng, H.-F. Yu, G.-M. Xue, Y. Tian, J. Li, Y.-F. Chen, S.-P. Zhao, D.-N. Zheng: "Fabrication of Al/AlO_x/Al Josephson junctions and superconducting quantum circuits by shadow evaporation and a dynamic oxidation process", *Chin. Phys. B* **22** (6), 60309 (2013).
- [33] F.-F. Su, W.-Y. Liu, H.-K. Xu, H. Deng, Z.-Y. Li, Y. Tian, X.-B. Zhu, D.-N. Zheng, L. Lv, S.-P. Zhao: "Superconducting phase qubits with shadow-evaporated Josephson junctions", *Chin. Phys. B* **26** (6), 60308 (2017).
- [34] F. Lecocq, I. Pop, Z. Peng, I. Matei, T. Crozes, T. Fournier, C. Naud, W. Guichard, O. Buisson: "Junction fabrication by shadow evaporation without a suspended bridge", *Nanotechnology* **22** (31), 315302 (2011).
- [35] G. Prinz, J. Ferrari, M. Goldenberg: "Molecular beam epitaxial growth of single-crystal Al films on GaAs(110)", *Appl. Phys. Lett.* **40** (2), 155–157 (1982).
- [36] S. Liu, B. Sheng, X. Wang, D. Dong, P. Wang, Z. Chen, T. Wang, X. Rong, D. Li, L. Yang *et al.*: "Molecular beam epitaxy of single-crystalline aluminum film for low threshold ultraviolet plasmonic nanolasers", *Appl. Phys. Lett.* **112** (23), 231904 (2018).
- [37] D. Williams, C. Carter: *Transmission electron microscopy - A textbook for materials science*, 2. Auflage (Springer, New York, USA, 2008).
- [38] L. Reimer, H. Kohl: *Transmission electron microscopy - Physics of image formation*, 5. Auflage (Springer, New York, USA, 2010).
- [39] I. Watt: *The principles and practice of electron microscopy*, 2. Auflage (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2003).
- [40] A. Weickenmeier, H. Kohl: "Computation of absorptive form factors for high-energy electron diffraction", *Acta Cryst. A* **47** (5), 590–597 (1991).

- [41] P. Doyle, P. Turner: "Relativistic Hartree–Fock X-ray and electron scattering factors", *Acta Cryst. A* **24** (3), 390–397 (1968).
- [42] P. Goodhew, F. Humphreys, R. Beanland: *Electron microscopy and analysis* (CRC Press, Boca Raton, USA, 2001).
- [43] H. Bethe: "Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen", *Ann. Phys.* **392** (17), 55–129 (1928).
- [44] J. Cowley, A. Moodie: "The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach", *Acta Cryst.* **10** (10), 609–619 (1957).
- [45] R. Egerton: *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope* (Springer, Boston, USA, 2011).
- [46] C. Ahn: *Transmission electron energy loss spectrometry in materials science and the EELS atlas*, 2. Auflage (Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2004).
- [47] B. Kabius, P. Hartel, M. Haider, H. Müller, S. Uhlemann, U. Loebau, J. Zach, H. Rose: "First application of Cc-corrected imaging for high-resolution and energy-filtered TEM", *J. Electron Microsc.* **58** (3), 147–155 (2009).
- [48] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius, K. Urban: "A spherical-aberration-corrected 200kV transmission electron microscope", *Ultramicroscopy* **75** (1), 53–60 (1998).
- [49] O. Krivanek, T. Lovejoy, N. Dellby, T. Aoki, R. Carpenter, P. Rez, E. Soignard, J. Zhu, P. Batson, M. Lagos *et al.*: "Vibrational spectroscopy in the electron microscope", *Nature* **514** (7521), 209–212 (2014).
- [50] W. Martienssen, H. Warlimont: *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (Springer, Heidelberg, Deutschland, 2005).
- [51] C.-C. Lu, Y.-C. Lin, C.-H. Yeh, J.-C. Huang, P.-W. Chiu: "High mobility flexible graphene field-effect transistors with self-healing gate dielectrics", *ACS Nano* **6** (5), 4469–4474 (2012).
- [52] E. Guerriero, P. Pedrinazzi, A. Mansouri, O. Habibpour, M. Winters, N. Rorsman, A. Behnam, E. Carrion, A. Pesquera, A. Centeno *et al.*: "High-gain graphene transistors with a thin AlO_x top-gate oxide", *Sci. Rep.* **7** (1), 2419 (2017).
- [53] Y. Xuan, H. Lin, P. Ye, G. Wilk: "Capacitance-voltage studies on enhancement-mode InGaAs metal-oxide-semiconductor field-effect transistor using atomic-layer-deposited Al₂O₃ gate dielectric", *Appl. Phys. Lett.* **88** (26), 263518 (2006).
- [54] D. Shahrjerdi, T. Akyol, M. Ramon, D. Garcia-Gutierrez, E. Tutuc, S. Banerjee: "Self-aligned inversion-type enhancement-mode GaAs metal-oxide-semiconductor field-effect transistor with Al₂O₃ gate dielectric", *Appl. Phys. Lett.* **92** (20), 203505 (2008).
- [55] Y.-T. Wu, S. Jou, P.-J. Yang: "Resistance switching of thin AlO_x and Cu-doped-AlO_x films", *Thin Solid Films* **544**, 24–27 (2013).

- [56] S. Kim, Y.-K. Choi: "Resistive switching of aluminum oxide for flexible memory", *Appl. Phys. Lett.* **92** (22), 223508 (2008).
- [57] I. Levin, D. Brandon: "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences", *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (8), 1995–2012 (1998).
- [58] N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage (De Gruyter, Berlin, Deutschland, 2008).
- [59] FIZ Karlsruhe – Leibniz Institute for Information Infrastructure: *Inorganic Crystal Structure Database – ICSD*. Online verfügbar: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de>.
- [60] W. Wintruff: "Untersuchung der Phasenumwandlung von Aluminiumoxid im Temperaturbereich von 500 bis 1200°C", *Krist. Techn.* **9** (4), 391–403 (1974).
- [61] M. Peintinger, M. Kratz, T. Bredow: "Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides", *J. Mater. Chem. A* **2** (32), 13143 (2014).
- [62] W. Ching, L. Ouyang, P. Rulis, H. Yao: "Ab initio study of the physical properties of γ -Al₂O₃: Lattice dynamics, bulk properties, electronic structure, bonding, optical properties, and ELNES/XANES spectra", *Phys. Rev. B* **78** (1), 9040 (2008).
- [63] V. Jayaram, C. Levi: "The structure of δ -alumina evolved from the melt and the γ to δ transformation", *Acta Metall.* **37** (2), 569–578 (1989).
- [64] V. Edlmayr, T. Harzer, R. Hoffmann, D. Kiener, C. Scheu, C. Mitterer: "Effects of thermal annealing on the microstructure of sputtered Al₂O₃ coatings", *J. Vac. Sci. Technol. A* **29** (4), 41506 (2011).
- [65] K. Morrissey, K. Czanderna, R. Merrill, C. Carter: "Transition alumina structures studied using HREM", *Ultramicroscopy* **18** (1-4), 379–385 (1985).
- [66] N. Cabrera, N. Mott: "Theory of the oxidation of metals", *Rep. Prog. Phys.* **12** (1), 163–184 (1949).
- [67] C. Ocal, S. Ferrer, N. García: "Cabrera-Mott mechanism for oxidation of metals explains diffusion of metallic atoms through thin defective oxide layers", *Surf. Sci.* **163** (2-3), 335–356 (1985).
- [68] L. Jeurgens, W. Sloof, F. Tichelaar, E. Mittemeijer: "Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum", *J. Appl. Phys.* **92** (3), 1649–1656 (2002).
- [69] A. Fromhold, E. Cook: "Kinetics of oxide film growth on metal crystals: Electron tunneling and ionic diffusion", *Phys. Rev.* **158** (3), 600–612 (1967).
- [70] N. Cai, G. Zhou, K. Müller, D. Starr: "Tuning the limiting thickness of a thin oxide layer on Al(111) with oxygen gas pressure", *Phys. Rev. Lett.* **107** (3), 35502 (2011).

- [71] N. Cai, G. Zhou, K. Müller, D. Starr: "Temperature and pressure dependent Mott potentials and their influence on self-limiting oxide film growth", *Appl. Phys. Lett.* **101** (17), 171605 (2012).
- [72] F. Reichel, L.P.H. Jeurgens, E. Mittemeijer: "The effect of substrate orientation on the kinetics of ultra-thin oxide-film growth on Al single crystals", *Acta Mater.* **56** (12), 2897–2907 (2008).
- [73] C.-L. Chang, S. Ramanathan: "A Theoretical Approach to Investigate Low-Temperature Nanoscale Oxidation of Metals under UV Radiation", *J. Electrochem. Soc.* **154** (7), G160 (2007).
- [74] C.-L. Chang, S. Sankaranarayanan, M. Engelhard, V. Shutthanandan, S. Ramanathan: "On the Relationship between Nonstoichiometry and Passivity Breakdown in Ultrathin Oxides: Combined Depth-Dependent Spectroscopy, Mott–Schottky Analysis, and Molecular Dynamics Simulation Studies", *J. Phys. Chem. C* **113** (9), 3502–3511 (2009).
- [75] S. Gupta, S. Hannah, C. Watson, P. Šutta, R. Pedersen, N. Gadegaard, H. Gleskova: "Ozone oxidation methods for aluminum oxide formation: Application to low-voltage organic transistors", *Org. Electron.* **21**, 132–137 (2015).
- [76] I. Popova, V. Zhukov, J.T. Yates: "Comparative study of Al(111) oxidation with O₃ and O₂", *Surf. Sci.* **518** (1-2), 39–48 (2002).
- [77] M. Tsuchiya, S. Sankaranarayanan, S. Ramanathan: "Photon-assisted oxidation and oxide thin film synthesis: A review", *Prog. Mater. Sci.* **54** (7), 981–1057 (2009).
- [78] E. Tan, P. Mather, A. Perrella, J. Read, R. Buhrman: "Oxygen stoichiometry and instability in aluminum oxide tunnel barrier layers", *Phys. Rev. B* **71** (16) (2005).
- [79] F. Reichel, L. Jeurgens, E. Mittemeijer: "Thermodynamic model of oxide overgrowth on bare metals: Relaxation of growth strain by plastic deformation", *Phys. Rev. B* **74** (14), 959 (2006).
- [80] L. Jeurgens, W. Sloof, F. Tichelaar, E. Mittemeijer: "Thermodynamic stability of amorphous oxide films on metals: Application to aluminum oxide films on aluminum substrates", *Phys. Rev. B* **62** (7), 4707–4719 (2000).
- [81] F. Reichel, L. Jeurgens, G. Richter, E. Mittemeijer: "Amorphous versus crystalline state for ultrathin Al₂O₃ overgrowths on Al substrates", *J. Appl. Phys.* **103** (9), 93515 (2008).
- [82] B. Josephson: "Possible new effects in superconductive tunnelling", *Phys. Lett.* **1** (7), 251–253 (1962).
- [83] S. Hunklinger: *Festkörperphysik*, 5. Auflage (De Gruyter, Berlin, Deutschland, 2017).
- [84] L. Zeng, T. Greibe, S. Nik, C. Wilson, P. Delsing, E. Olsson: "Nanoscale interaction layer at the interface between Al films and SiO₂ substrates of Al/AlO_x/Al Josephson tunnel junctions", *J. Appl. Phys.* **113** (14), 143905 (2013).

- [85] L. Zeng, P. Krantz, S. Nik, P. Delsing, E. Olsson: "The atomic details of the interfacial interaction between the bottom electrode of Al/AlO_x/Al Josephson junctions and HF-treated Si substrates", *J. Appl. Phys.* **117** (16), 163915 (2015).
- [86] C. Earnest, J. Béjanin, T. McConkey, E. Peters, A. Korinek, H. Yuan, M. Mariantoni: "Substrate surface engineering for high-quality silicon/aluminum superconducting resonators", *Supercond. Sci. Technol.* **31** (12), 125013 (2018).
- [87] D. Wisbey, J. Gao, M. Vissers, F. da Silva, J. Kline, L. Vale, D. Pappas: "Effect of metal/substrate interfaces on radio-frequency loss in superconducting coplanar waveguides", *J. Appl. Phys.* **108** (9), 93918 (2010).
- [88] E. Luo, S. Wong, A. Pakhomov, J. Xu, I. Wilson, C. Wong: "Tunneling current and thickness inhomogeneities of ultrathin aluminum oxide films in magnetic tunneling junctions", *J. Appl. Phys.* **90** (10), 5202–5207 (2001).
- [89] L. Faoro, L. Ioffe: "Microscopic origin of low-frequency flux noise in Josephson circuits", *Phys. Rev. Lett.* **100** (22), 227005 (2008).
- [90] R. Koch, D. Divincenzo, J. Clarke: "Model for 1/f Flux noise in SQUIDs and Qubits", *Phys. Rev. Lett.* **98** (26), 267003 (2007).
- [91] S. Choi, D.-H. Lee, S. Louie, J. Clarke: "Localization of metal-induced gap states at the metal-insulator interface: origin of flux noise in SQUIDs and superconducting qubits", *Phys. Rev. Lett.* **103** (19), 197001 (2009).
- [92] J. Martinis, K. Cooper, R. McDermott, M. Steffen, M. Ansmann, K. Osborn, K. Cicak, S. Oh, D. Pappas, R. Simmonds *et al.*: "Decoherence in Josephson Qubits from Dielectric Loss", *Phys. Rev. Lett.* **95** (21), 210503 (2005).
- [93] L.-C. Ku, C. Yu: "Decoherence of a Josephson qubit due to coupling to two-level systems", *Phys. Rev. B* **72** (2), 889 (2005).
- [94] A. Shnirman, G. Schön, I. Martin, Y. Makhlin: "Low- and high-frequency noise from coherent two-level systems", *Phys. Rev. Lett.* **94** (12), 127002 (2005).
- [95] P. Dutta, P. Horn: "Low-frequency fluctuations in solids: 1f noise", *Rev. Mod. Phys.* **53** (3), 497–516 (1981).
- [96] M. Constantin, C. Yu: "Microscopic model of critical current noise in Josephson junctions", *Phys. Rev. Lett.* **99** (20), 207001 (2007).
- [97] P. Anderson, B. Halperin, c. Varma: "Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses", *Philo. Mag.* **25** (1), 1–9 (1972).
- [98] W. Phillips: "Tunneling states in amorphous solids", *J. Low Temp. Phys.* **7** (3-4), 351–360 (1972).
- [99] Phillips, W. A.: "Two-level states in glasses", *Rep. Prog. Phys.* **50** (12), 1657–1708 (1987).

- [100] W. Arnold, S. Hunklinger: "Experimental evidence for the direct interaction between two-level systems in glasses at very low temperatures", *Solid State Commun.* **17** (7), 883–886 (1975).
- [101] A. Lupaşcu, P. Bertet, E. Driessen, C. Harmans, J. Mooij: "One- and two-photon spectroscopy of a flux qubit coupled to a microscopic defect", *Phys. Rev. B* **80** (17), 172506 (2009).
- [102] P. Bushev, C. Müller, J. Lisenfeld, J. Cole, A. Lukashenko, A. Shnirman, A. Ustinov: "Multiphoton spectroscopy of a hybrid quantum system", *Phys. Rev. B* **82** (13), 134530 (2010).
- [103] J. Gambetta, A. Blais, D. Schuster, A. Wallraff, L. Frunzio, J. Majer, M. Devoret, S. Girvin, R. Schoelkopf: "Qubit-photon interactions in a cavity: Measurement-induced dephasing and number splitting", *Phys. Rev. A* **74** (4), 165 (2006).
- [104] J. Lisenfeld, C. Müller, J. Cole, P. Bushev, A. Lukashenko, A. Shnirman, A. Ustinov: "Rabi spectroscopy of a qubit-fluctuator system", *Phys. Rev. B* **81** (10), 100511 (2010).
- [105] I. Martin, L. Bulaevskii, A. Shnirman: "Tunneling spectroscopy of two-level systems inside a Josephson junction", *Phys. Rev. Lett.* **95** (12), 127002 (2005).
- [106] R. Simmonds, K. Lang, D. Hite, S. Nam, D. Pappas, J. Martinis: "Decoherence in Josephson phase qubits from junction resonators", *Phys. Rev. Lett.* **93** (7), 77003 (2004).
- [107] R. de Sousa, K. Whaley, T. Hecht, J. von Delft, F. Wilhelm: "Microscopic model of critical current noise in Josephson-junction qubits: Subgap resonances and Andreev bound states", *Phys. Rev. B* **80** (9), 659 (2009).
- [108] L. Faoro, J. Bergli, B. Altshuler, Y. Galperin: "Models of environment and T_1 relaxation in Josephson charge qubits", *Phys. Rev. Lett.* **95** (4), 46805 (2005).
- [109] L. Faoro, L. Ioffe: "Microscopic origin of critical current fluctuations in large, small, and ultra-small area Josephson junctions", *Phys. Rev. B* **75** (13), 132505 (2007).
- [110] A. Holder, K. Osborn, C. Lobb, C. Musgrave: "Bulk and surface tunneling hydrogen defects in alumina", *Phys. Rev. Lett.* **111** (6), 65901 (2013).
- [111] J. Jameson, D. Ngo, C. Benko, J. McVittie, Y. Nishi, B. Young: "Dielectric relaxation study of hydrogen exposure as a source of two-level systems in Al_2O_3 ", *J. Non-Cryst. Solids* **357** (10), 2148–2151 (2011).
- [112] T. DuBois, M. Per, S. Russo, J. Cole: "Delocalized oxygen as the origin of two-level defects in Josephson junctions", *Phys. Rev. Lett.* **110** (7), 77002 (2013).
- [113] J. Cole, C. Müller, P. Bushev, G. Grabovskij, J. Lisenfeld, A. Lukashenko, A. Ustinov, A. Shnirman: "Quantitative evaluation of defect-models in superconducting phase qubits", *Appl. Phys. Lett.* **97** (25), 252501 (2010).
- [114] T. DuBois, M. Cyster, G. Opletal, S. Russo, J. Cole: "Constructing ab initio models of ultra-thin $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}$ barriers", *Mol. Simul.* **42** (6-7), 542–548 (2015).

- [115] S. Oh, K. Cicak, J. Kline, M. Sillanpää, K. Osborn, J. Whittaker, R. Simmonds, D. Pappas: "Elimination of two level fluctuators in superconducting quantum bits by an epitaxial tunnel barrier", *Phys. Rev. B* **74** (10), 100502 (2006).
- [116] M. Weides, J. Kline, M. Vissers, M. Sandberg, D. Wisbey, B. Johnson, T. Ohki, D. Pappas: "Coherence in a transmon qubit with epitaxial tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.* **99** (26), 262502 (2011).
- [117] P. Kumar, S. Sendelbach, M. Beck, J. Freeland, Z. Wang, H. Wang, C. Yu, R. Wu, D. Pappas, R. McDermott: "Origin and Reduction of $1/f$ Magnetic Flux Noise in Superconducting Devices", *Phys. Rev. Applied* **6** (4), 41001 (2016).
- [118] B. McSkimming, A. Alexander, M. Samuels, B. Arey, I. Arslan, C. Richardson: "Metamorphic growth of relaxed single crystalline aluminum on silicon (111)", *J. Vac. Sci. Technol. A* **35** (2), 21401 (2017).
- [119] Y. Horio: "Different Growth Modes of Al on Si(111)7×7 and Si(111)3×3–Al Surfaces", *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4881–4886 (1999).
- [120] Y. Horio: "Surface Morphology of Growing Al on Si(111)7×7 and Si(111)3×3–Al Substrates by Reflection High-Energy Electron Diffraction", *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4374–4375 (2000).
- [121] Y. Horio: "Structural study of Al deposited surface on Si(111) 3×3–Al", *Appl. Surf. Sci.* **169–170**, 104–108 (2001).
- [122] G. Higashi, R. Becker, Y. Chabal, A. Becker: "Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH_4F versus HF ", *Appl. Phys. Lett.* **58** (15), 1656–1658 (1991).
- [123] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, D. Wayner: "The preparation of flat H–Si(111) surfaces in 40% NH_4F revisited", *Electrochim. Acta* **45** (28), 4591–4598 (2000).
- [124] D. Ali, C. Richardson: "Reflection high-energy electron diffraction evaluation of thermal deoxidation of chemically cleaned Si, SiGe, and Ge layers for solid-source molecular beam epitaxy", *J. Vac. Sci. Technol. A* **30** (6), 61405 (2012).
- [125] J. Lander, J. Morrison: "Surface reactions of silicon with aluminum and with indium", *Surf. Sci.* **2**, 553–565 (1964).
- [126] M. Heidelmann, J. Barthel, L. Houben: "StripeSTEM, a technique for the isochronous acquisition of high angle annular dark-field images and monolayer resolved electron energy loss spectra", *Ultramicroscopy* **109** (12), 1447–1452 (2009).
- [127] C. Schneider, W. Rasband, K. Eliceiri: "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", *Nat. Methods* **9** (7), 671–675 (2012).
- [128] P. Stadelmann: "Image analysis and simulation software in transmission electron microscopy", *Microsc. Microanal.* **9**, 60–61 (2003).
- [129] P. Haasen: *Physikalische Metallkunde*, 3. Auflage (Springer, Berlin, Deutschland, 1994).

- [130] H. Otte: "Lattice Parameter Determinations with an X-Ray Spectrogoniometer by the Debye-Scherrer Method and the Effect of Specimen Condition", *J. Appl. Phys.* **32** (8), 1536–1546 (1961).
- [131] N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo, S. Iwai: "A structural investigation of α -Al₂O₃ at 2170 K", *Acta Cryst. B* **36** (2), 228–230 (1980).
- [132] R. Zhou, R. Snyder: "Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas", *Acta Cryst. B* **47** (5), 617–630 (1991).
- [133] D. Bouchet, C. Colliex: "Experimental study of ELNES at grain boundaries in alumina: Intergranular radiation damage effects on Al-L_{2,3} and O-K edges", *Ultramicroscopy* **96** (2), 139–152 (2003).
- [134] R. Brydson: "Multiple scattering theory applied to ELNES of interfaces", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** (7), 1699–1708 (1996).
- [135] J. Bruley, M.-W. Tseng, D. Williams: "Spectrum-line profile analysis of a magnesium aluminate spinel sapphire interface", *Microsc. Microanal. Microstruct.* **6** (1), 1–18 (1995).
- [136] R. Egerton: "K-shell ionization cross-sections for use in microanalysis", *Ultramicroscopy* **4** (2), 169–179 (1979).
- [137] C. Ahn, P. Rez: "Inner shell edge profiles in electron energy loss spectroscopy", *Ultramicroscopy* **17**, 105–116 (1985).
- [138] P. Rez: "Cross-sections for energy loss spectrometry", *Ultramicroscopy* **9** (3), 283–287 (1982).
- [139] R. Leapman, P. Rez, D. Mayers: "K, L and M shell generalized oscillator strengths and ionization cross sections for fast electron collisions", *J. Chem. Phys.* **72** (2), 1232–1243 (1980).
- [140] T. Malis, J. Titchmarsh: "'k-factor' approach to EELS analysis" in *Electron Microscopy and Analysis 1985: Inst. Phys. Conf. Ser.*, 181–184, Ed: G. J. Tatlock (Inst. Phys, London, UK, 1986).
- [141] T. Malis, S. Cheng, R. Egerton: "EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM", *J. Electron. Microsc. Tech.* **8** (2), 193–200 (1988).
- [142] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, K. Furuya: "Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy", *Microsc. Res. Technol.* **71** (8), 626–631 (2008).
- [143] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, K. Furuya: "Mean free path of inelastic electron scattering in elemental solids and oxides using transmission electron microscopy: Atomic number dependent oscillatory behavior", *Phys. Rev. B* **77** (10), 325 (2008).
- [144] M. von Schickfus, S. Hunklinger: "The dielectric coupling of low-energy excitations in vitreous silica to electromagnetic waves", *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, L439-L442 (1976).
- [145] J. Palmer, C. Thompson, H. Smith: "Grain growth and grain size distributions in thin germanium films", *J. Appl. Phys.* **62** (6), 2492–2497 (1987).

- [146] C. Thompson, R. Carel: "Stress and grain growth in thin films", *J. Mech. Phys. Solids* **44** (5), 657–673 (1996).
- [147] C. Thompson: "grain growth in thin films", *Annu. Rev. Mater. Sci* **20** (1), 245–268 (1990).
- [148] I. Yamada, H. Inokawa, T. Takagi: "Epitaxial growth of Al on Si(111) and Si(100) by ionized-cluster beam", *J. Appl. Phys.* **56** (10), 2746–2750 (1984).
- [149] H. Gleiter: "Theory of grain boundary migration rate", *Acta Metall.* **17** (7), 853–862 (1969).
- [150] W. Mullins, J. Viñals: "Self-similarity and growth kinetics driven by surface free energy reduction", *Acta Metall.* **37** (4), 991–997 (1989).
- [151] W. Mullins: "Theory of Thermal Grooving", *J. Appl. Phys.* **28** (3), 333–339 (1957).
- [152] W. Mullins: "The effect of thermal grooving on grain boundary motion", *Acta Metall.* **6** (6), 414–427 (1958).
- [153] S. Roberts, P. Dobson: "The microstructure of aluminium thin films on amorphous SiO₂", *Thin Solid Films* **135** (1), 137–148 (1986).
- [154] N. Singh-Miller, N. Marzari: "Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles", *Phys. Rev. B* **80** (23), 659 (2009).
- [155] H. Frost, C. Thompson, D. Walton: "Simulation of thin film grain structures—I. Grain growth stagnation", *Acta Metall. Mater.* **38** (8), 1455–1462 (1990).
- [156] H. Frost, C. Thompson, D. Walton: "Simulation of thin film grain structures—II. Abnormal grain growth", *Acta Metall. Mater.* **40** (4), 779–793 (1992).
- [157] M. Verkerk, G. van der Kolk: "Effects of oxygen on the growth of vapor-deposited aluminium films", *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (6), 3101–3105 (1986).
- [158] L. Hong, Z. Yan-Feng, W. De-Yong, J. Jin-Feng, X. Qi-Kun: "Room-Temperature Growth of Al Films on Si(111)-7×7 Surface", *Chin. Phys. Lett.* **21** (8), 1608–1611 (2004).
- [159] H. Inokawa, I. Yamada, T. Takagi: "Observation of Initial Stage of Al Epitaxial Growth on Si(111) by Ionized Cluster Beam Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (3), L173-L174 (1985).
- [160] G. Stringfellow: "The importance of lattice mismatch in the growth of Ga_x In_{1-x} P epitaxial crystals", *J. Appl. Phys.* **43** (8), 3455–3460 (1972).
- [161] N. Thangaraj, K. Westmacott, U. Dahmen: "Epitaxial growth of (001)Al on (111)Si by vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* **61** (8), 913–915 (1992).
- [162] J. Rittner, D. Seidman: "<110> symmetric tilt grain-boundary structures in fcc metals with low stacking-fault energies", *Phys. Rev. B* **54** (10), 6999–7015 (1996).
- [163] M. Tschopp, S. Coleman, D. McDowell: "Symmetric and asymmetric tilt grain boundary structure and energy in Cu and Al (and transferability to other fcc metals)", *Integr. Mater.* **4** (1), 1117 (2015).

- [164] Becker, Golovchenko, McRae, Swartzentruber: "Tunneling images of atomic steps on the Si(111)7x7 surface", *Phys. Rev. Lett.* **55** (19), 2028–2031 (1985).
- [165] H. Tochiohara, W. Shimada, M. Itoh, H. Tanaka, M. Udagawa, I. Sumita: "Structure and restructuring of the atomic steps on Si(111)7x7", *Phys. Rev. B* **45** (19), 11332–11335 (1992).
- [166] J. Rittner, D. Seidman, K. Merkle: "Grain-boundary dissociation by the emission of stacking faults", *Phys. Rev. B* **53** (8), R4241-R4244 (1996).
- [167] M. Daw, M. Baskes: "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals", *Phys. Rev. B* **29** (12), 6443–6453 (1984).
- [168] E. Holm, D. Olmsted, S. Foiles: "Comparing grain boundary energies in face-centered cubic metals: Al, Au, Cu and Ni", *Scripta Mater.* **63** (9), 905–908 (2010).
- [169] D. Saylor, B. El Dasher, A. Rollett, G. Rohrer: "Distribution of grain boundaries in aluminum as a function of five macroscopic parameters", *Acta Mater.* **52** (12), 3649–3655 (2004).
- [170] V. Maisi, O.-P. Saira, Y. Pashkin, J. Tsai, D. Averin, J. Pekola: "Real-time observation of discrete Andreev tunneling events", *Phys. Rev. Lett.* **106** (21), 217003 (2011).
- [171] D. Flötotto, Z. Wang, E. Mittemeijer: "On the structural development during ultrathin amorphous Al₂O₃ film growth on Al(111) and Al(100) surfaces by thermal oxidation", *Surf. Sci.* **633**, 1–7 (2015).
- [172] I. Batra, L. Kleinman: "Chemisorption of oxygen on aluminum surfaces", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **33** (3), 175–241 (1984).
- [173] J. Grimblot: "I. Interaction of Al Films with O₂ at Low Pressures", *J. Electrochem. Soc.* **129** (10), 2366 (1982).
- [174] F. Reichel, L.P.H. Jeurgens, G. Richter, P. van Aken, E. Mittemeijer: "The origin of high-mismatch orientation relationships for ultra-thin oxide overgrowths", *Acta Mater.* **55** (17), 6027–6037 (2007).
- [175] P. Snijders, L.P.H. Jeurgens, W. Sloof: "Structural ordering of ultra-thin, amorphous aluminium-oxide films", *Surf. Sci.* **589** (1-3), 98–105 (2005).
- [176] A. Kuiper, M. Gillies, V. Kottler, G. 't Hooft, J. van Berkum, C. van der Marel, Y. Tamminga, J. Snijders: "Plasma oxidation of thin aluminum layers for magnetic spin-tunnel junctions", *J. Appl. Phys.* **89** (3), 1965 (2001).
- [177] E. Riedel, H.-J. Meyer: *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 12. Auflage (De Gruyter, Berlin, Deutschland, 2018).
- [178] E. Filatova, A. Konashuk: "Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries", *J. Phys. Chem. C* **119** (35), 20755–20761 (2015).

- [179] A. Balzarotti, A. Bianconi, E. Burattini, M. Grandolfo, R. Habel, M. Piacentini: "Core transitions from the Al 2p Level in amorphous and crystalline Al_2O_3 ", *Phys. stat. sol. B* **63** (1), 77–87 (1974).
- [180] P. Glans, K. Gunnelin, P. Skytt, J.-H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, H. Agren, F. Gel'mukhanov, T. Warwick, E. Rotenberg: "Resonant X-ray emission spectroscopy of molecular oxygen", *Phys. Rev. Lett.* **76** (14), 2448–2451 (1996).
- [181] N. Kosugi, E. Shigemasa, Yagishita A.: "High-resolution and symmetry-resolved oxygen K-edge spectra of O_2 ", *Chem. Phys. Lett.* **190** (5), 481–488 (1992).
- [182] A. Hitchcock, C. Brion: "K-shell excitation spectra of CO, N_2 and O_2 ", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **18** (1), 1–21 (1980).
- [183] H. Wang, C. Shi, J. Hu, S. Han, C. Yu, R. Wu: "Candidate Source of Flux Noise in SQUIDs: Adsorbed Oxygen Molecules", *Phys. Rev. Lett.* **115** (7), 77002 (2015).
- [184] T. Perevalov, O. Tereshenko, V. Gritsenko, V. Pustovarov, A. Yelisseyev, C. Park, J. Han, C. Lee: "Oxygen deficiency defects in amorphous Al_2O_3 ", *J. Appl. Phys.* **108** (1), 13501 (2010).
- [185] L. Jeurgens, W. Sloof, F. Tichelaar, E. Mittemeijer: "Composition and chemical state of the ions of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium", *Surf. Sci.* **506** (3), 313–332 (2002).
- [186] I. Popova, V. Zhukov, J. Yates: "Electron-stimulated conversion of chemisorbed O to Al_2O_3 on Al(111)", *Appl. Phys. Lett.* **75** (20), 3108–3110 (1999).
- [187] S. Sankaranarayanan, E. Kaxiras, S. Ramanathan: "Atomistic simulation of field enhanced oxidation of Al (100) beyond the mott potential", *Phys. Rev. Lett.* **102** (9), 95504 (2009).
- [188] M. Cyster: "Simulation of the fabrication and electronic properties of Al/ AlO_x /Al Josephson junctions", International Workshop on atomic tunneling Systems and fluctuating Spins interacting with superconducting Qubits, Dresden (Feb. 2019).
- [189] A. Hasnaoui, O. Politano, J. Salazar, G. Aral, R. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta: "Molecular dynamics simulations of the nano-scale room-temperature oxidation of aluminum single crystals", *Surf. Sci.* **579** (1), 47–57 (2005).
- [190] D. Lee, J. DuBois, V. Lordi: "Identification of the local sources of paramagnetic noise in superconducting qubit devices fabricated on alpha- Al_2O_3 substrates using density-functional calculations", *Phys. Rev. Lett.* **112** (1), 17001 (2014).
- [191] C. Enss, S. Hunklinger: *Low-temperature physics* (Springer, Berlin, Deutschland, 2005).
- [192] J. Jäckle: "On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures", *Z. Physik* **257** (3), 212–223 (1972).
- [193] X. Zhou, H. Wadley, D. Wang: "Transient hole formation during the growth of thin metal oxide layers", *Compu. Mater. Sci.* **39** (4), 794–802 (2007).

Publikationsliste

Artikel in Fachzeitschriften

- S. Fritz, L. Radtke, R. Schneider, M. Luysberg, M. Weides and D. Gerthsen: „Structural and nanochemical properties of AlO_x layers in Al/AlO_x/Al-layer systems for Josephson junctions”, *Phys. Rev. Materials* **3**, 114805 (2019). doi: [10.1103/PhysRevMaterials.3.114805](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.114805)
- S. Fritz, L. Radtke, R. Schneider, M. Weides and D. Gerthsen: „Optimization of Al/AlO_x/Al-layer systems for Josephson junctions from a microstructure point of view”, *J. Appl. Phys* **125**, 165301 (2019). doi: [10.1063/1.5089871](https://doi.org/10.1063/1.5089871)
- S. Fritz, A. Seiler, L. Radtke, R. Schneider, M. Weides, G. Weiß and D. Gerthsen: „Correlating the nanostructure of Al-oxide with deposition conditions and dielectric contributions of two-level systems in perspective of superconducting quantum circuits”, *Scientific reports* **8**, 7956 (2018). doi: [10.1038/s41598-018-26066-4](https://doi.org/10.1038/s41598-018-26066-4)
- R. Walther, S. Fritz, E. Müller, R. Schneider, T. Maniv, H. Cohen, C. Matyssek, K. Busch and D. Gerthsen: „Surface-plasmon-polariton hybridized cavity modes in submicrometer slits in a thin Au film”, *Phys. Rev. B* **93**, 245417 (2016). doi: [10.1103/PhysRevB.93.245417](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.245417)
- R. Walther, S. Fritz, E. Müller, R. Schneider, D. Gerthsen, W. Sigle, T. Maniv, H. Cohen, C. Matyssek and K. Busch: „Coupling of surface-plasmon-polariton-hybridized cavity modes between submicron slits in a thin gold film”, *ACS Photonics* **3**, 836-843 (2016). doi: [10.1021/acsp Photonics.6b00045](https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00045)

Konferenzbeiträge

- S. Fritz, A. Seiler, L. Radtke, M. Weides, G. Weiß and D. Gerthsen: „Optimization of the structural properties of Al/AlO_x/Al-layer systems for Josephson junctions”, International Workshop on Atomic tunneling Systems and fluctuating Spins interacting with superconducting Qubits, Dresden (2019).
- S. Fritz, A. Seiler, R. Schneider, L. Radtke, M. Weides, G. Weiß and D. Gerthsen: „Correlation of microstructure and TLS density in Al/AlO_x/Al-layer systems for superconducting qubits”, 28th International Conference on Low Temperature Physics, Göteborg (2017).
- S. Fritz, A. Seiler, R. Schneider, L. Radtke, M. Weides, G. Weiß and D. Gerthsen: „Correlation of microstructure and TLS density in Al/AlO_x/Al-layer systems for Josephson junctions”, MRS Fall Meeting, Boston (2016).

- S. Fritz, R. Schneider, L. Radtke and D. Gerthsen „TEM investigations of Al/AIO_x/Al Josephson junctions”, 16th European Microscopy Congress, Lyon (2016).
- S. Fritz, R. Walther, R. Schneider and D. Gerthsen „Energy resolution enhancement of EELS data by use of the Richardson-Lucy algorithm”, MC2015, Göttingen (2015).
- S. Fritz, R. Walther, R. Schneider, D. Gerthsen, T. Maniv, H. Cohen, C. Matyssek and K. Busch: „Surface-plasmon-polariton mediated coupling in submicron double-slit systems investigated by STEM-EELS”, MC2015, Göttingen (2015).
- S. Fritz, R. Walther, R. Schneider, D. Gerthsen, C. Matyssek and K. Busch: „Surface-plasmon-polariton mediated coupling of cavity-modes in submicron slits investigated by electron energy loss spectroscopy”, E-MRS Spring Meeting, Lille (2015).
- S. Fritz, R. Walther, R. Schneider, D. Gerthsen, C. Matyssek, K. Busch, T. Maniv and H. Cohen: „Surface-plasmon-polariton coupling between adjacent submicron slits in a Au-film investigated by STEM-EELS”, 18th International Microscopy Congress, Prag (2014).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Vereinfachte schematische Darstellung der Elektronenquelle und dem darauffolgenden Kondensatorsystem in einem TEM	6
2.2	Schematische Darstellung der Bildentstehung im HRTEM- und STEM-Modus	7
2.3	Typisches EELS-Spektrum der Al-L _{2,3} und O-K-Ionisationskante einer amorphen AlO _x -Schicht	13
2.4	Schematische Darstellung der Kristallstruktur von α -Al ₂ O ₃ und γ -Al ₂ O ₃	16
2.5	Schematische Darstellung eines idealen und realen Josephson Kontaktes aus einem Al/AlO _x /Al-Schichtsystem auf einem Si-Substrat	20
3.1	Foto der <i>Plassys MEB 550S</i>	25
3.2	Maximal erreichte Temperaturen während den ersten 20 Heizvorgängen	31
3.3	Schematische Darstellung der Probenpräparation	39
4.1	Schematische Darstellung der verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten von Al-Körnern und Korngrenzen	55
4.2	Darstellung der Methode zur Dickenbestimmung der AlO _x -Schicht mit Hilfe von HRTEM-Abbildungen	56
4.3	EELS-Spektrum der Al-L _{2,3} -Ionisationskante von amorphem AlO _x sowie von kristallinem γ -Al ₂ O ₃ und α -Al ₂ O ₃	57
4.4	Darstellung der Methode zur Bestimmung des Anteils von tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Bindungen	58
4.5	EELS-Spektren der Al-L _{2,3} und O-K-Ionisationskante von α -Al ₂ O ₃	60
4.6	Experimentell ermittelte $k_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ Faktoren von α -Al ₂ O ₃ und γ -Al ₂ O ₃	61

4.7	Schematische Darstellung einer AlO_x -Schicht sowie der berechnete Verlauf des Sauerstoffgehalts bei einer Messung mit verschiedenen Sondendurchmessern	64
4.8	EELS-Spektren der Al-L _{2,3} -Ionisationskante der AlO_x -Schicht von EBPlas-70 9,5 direkt nach der Probenpräparation und nach einer dreiminütigen Plasmareinigung bei verschiedenen Probendicken	66
5.1	HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche in Si_{001}	74
5.2	HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche in Si_{001} -Plasma	75
5.3	HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche in Si_{111} -Plasma	76
5.4	HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche in Si_{111} -HF a	77
5.5	HRTEM-Abbildung der Si/Al-Grenzfläche in Si_{111} -HF b sowie eine vergrößerte Ansicht der Grenzfläche, bei der eine Bragg-Filterung mit dem ($\bar{2}20$)-Reflex durchgeführt wurde	78
5.6	STEM-Hellfeldabbildung des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in $\text{Al}_{\text{Si}(001)}$ sowie der statistischen Verteilung der lateralen Korngrößen und der Schichtdicke der unteren Al-Schicht	85
5.7	STEM-Hellfeldabbildung des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in $\text{Al}_{\text{Si}(111)}$ sowie der statistischen Verteilung der lateralen Korngrößen und der Schichtdicke der unteren Al-Schicht	86
5.8	STEM-Hellfeldabbildung des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in $\text{Al}_{300_0,1}$ sowie der statistischen Verteilung der lateralen Korngrößen und der Schichtdicke der unteren Al-Schicht	87
5.9	STEM-Hellfeldabbildung des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in $\text{Al}_{200_0,1}$ sowie der statistischen Verteilung der lateralen Korngrößen und der Schichtdicke der unteren Al-Schicht	88
5.10	STEM-Hellfeldabbildung des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in $\text{Al}_{100_0,1}$ sowie der statistischen Verteilung der lateralen Korngrößen und der Schichtdicke der unteren Al-Schicht	88
5.11	STEM-Hellfeldabbildung des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in $\text{Al}_{100_0,5}$ sowie der statistischen Verteilung der lateralen Korngrößen und der Schichtdicke der unteren Al-Schicht	89
5.12	STEM-Hellfeldabbildung des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in $\text{Al}_{100_1,0}$ sowie der statistischen Verteilung der lateralen Korngrößen und der Schichtdicke der unteren Al-Schicht	89

5.13	STEM-Hellfeldabbildung des Al/AIO _x /Al-Schichtsystems in EBLes sowie der statistischen Verteilung der lateralen Korngrößen und der Schichtdicke der unteren Al-Schicht	90
5.14	STEM-Hellfeldabbildung des Al/AIO _x /Al-Schichtsystems in ReSput sowie der statistischen Verteilung der lateralen Korngrößen und der Schichtdicke der unteren Al-Schicht	91
5.15	HRTEM-Abbildungen der Si/Al-Grenzfläche in Al _{Si(001)} und Al _{Si(111)}	100
5.16	HRTEM-Abbildungen von zwei verschiedenen Korngrenzen an der Grenzfläche zur AIO _x -Schicht in Al _{Si(111)}	102
5.17	HRTEM-Abbildungen der Si/Al-Grenzfläche und einer typischen Korngrenze in Al _{300_0,1}	103
5.18	HRTEM-Abbildungen der Si/Al-Grenzfläche von zwei verschiedenen Probenstellen in Al _{100_0,1} mit unterschiedlicher Orientierung der Al-Schicht	104
5.19	HRTEM-Abbildung einer Korngrenze an der Grenzfläche zur AIO _x -Schicht in Al _{100_0,1} , bei der ein in [001]-Richtung orientiertes Korn auf ein in [111]-Richtung orientiertes Korn trifft, und den dazugehörigen Diffraktogrammen der beiden Körner sowie Bragg-gefilterten Ausschnitten der Grenzfläche	105
5.20	HRTEM-Abbildungen einer Korngrenze an der Grenzfläche zur AIO _x -Schicht in Al _{100_0,1} , bei der ein in [001]-Richtung orientiertes Korn auf ein in [111]-Richtung orientiertes Korn trifft	106
5.21	HRTEM-Abbildung einer Korngrenze an der Grenzfläche zur AIO _x -Schicht in Al _{100_0,1} , bei der beide Körner in [111]-Richtung orientiert sind, das eine Korn aber zusätzlich um die [111]-Achse verdreht ist, und den dazugehörigen Diffraktogrammen der beiden Körner sowie Bragg-gefilterten Ausschnitten der Grenzfläche.	107
5.22	HRTEM-Abbildung einer $\Sigma=3/\{111\}$ -Korngrenze an der Grenzfläche zur AIO _x -Schicht in Al _{100_0,1} und den dazugehörigen Diffraktogrammen der beiden Körner sowie Bragg-gefilterten Ausschnitten der Grenzfläche	108
5.23	HRTEM-Abbildungen der Si/Al-Grenzfläche zweier verschiedener Probenstellen in Al _{100_1,0} mit unterschiedlicher Orientierung der Al-Schicht	109
5.24	HRTEM-Abbildung einer $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze in Al _{100_1,0} mit den dazugehörigen Diffraktogrammen der beiden Körner sowie Bragg-gefilterten Ausschnitten der Grenzfläche	109
5.25	HRTEM-Abbildung zweier $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenzen an der Grenzfläche zur AIO _x -Schicht in Al _{100_1,0}	110
5.26	HRTEM-Abbildungen der Si/Al-Grenzflächen in EBLes und ReSput	111

5.27	Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Si(111), Al(111) und den drei wahrscheinlichsten Orientierungen von Al(001)	114
5.28	HRTEM-Abbildungen der AlO _x -Schicht in Al _{300_0,1} , Al _{200_0,1} , Al _{100_0,1} , Al _{100_0,5} und Al _{100_1,0}	128
5.29	HRTEM-Abbildungen der AlO _x -Schicht in Al _{100_0,1} in einem Probenbereich, in dem sich durch eine Korngrenze die Orientierung der Al-Oberfläche an der Grenzfläche zur AlO _x -Schicht ändert	129
5.30	HRTEM-Abbildung der AlO _x -Schicht in EBPlas mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem kristallinen und einem amorphen Probenbereich der AlO _x -Schicht berechnet wurden	139
5.31	HRTEM-Abbildung der AlO _x -Schicht in EBPlas-UV mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem kristallinen und einem amorphen Probenbereich der AlO _x -Schicht berechnet wurden	140
5.32	HRTEM-Abbildung der AlO _x -Schicht in EBPlas-70 0,3 mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem kristallinen und einem amorphen Probenbereich der AlO _x -Schicht berechnet wurden	141
5.33	HRTEM-Abbildung der AlO _x -Schicht in EBPlas-70 9,5 mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem kristallinen und einem amorphen Probenbereich der AlO _x -Schicht berechnet wurden	141
5.34	HRTEM-Abbildung der AlO _x -Schicht in EBPlas-250 0,3 mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem kristallinen und einem amorphen Probenbereich der AlO _x -Schicht berechnet wurden	142
5.35	HRTEM-Abbildung der AlO _x -Schicht in EBPlas-250 9,5 mit zwei Diffraktogrammen, die aus einem kristallinen und einem amorphen Probenbereich der AlO _x -Schicht berechnet wurden	143
5.36	HRTEM-Abbildung der AlO _x -Schicht in EBLes mit zwei Diffraktogrammen, die aus verschiedenen orientierten kristallinen Probenbereichen der AlO _x -Schicht berechnet wurden	144
5.37	HRTEM-Abbildung der AlO _x -Schicht in ReSput mit zwei Diffraktogrammen, die aus dem oberen kristallinen und dem unteren amorphen Probenbereich der AlO _x -Schicht berechnet wurden	145
5.38	EELS-Spektren der Al-L _{2,3} und O-K-Ionisationskante der <i>Plassys</i> -Proben mit unterschiedlichen Oxidationsparametern sowie einer γ -Al ₂ O ₃ Referenzprobe	151
5.39	EELS-Spektren der Al-L _{2,3} und O-K-Ionisationskante in verschiedenen Probenbereichen der Proben EBLes und ReSput sowie einer γ -Al ₂ O ₃ Referenzprobe	154

5.40	Sauerstoffgehalt x der AlO_x -Schichten, die unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellt wurden.	162
5.41	EELS-Spektren der Al-L _{2,3} und O-K-Ionisationskante in EBPlas-250 0,3 JJ und EBPlas-250 0,3 sowie einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Referenzprobe	171
5.42	HRTEM-Abbildungen mit einem dazugehörigen Linienprofil des gemessenen und berechneten Sauerstoffgehalts in EBPlas-250 0,3 JJ und EBPlas-250 0,3	172
5.43	Normierte dielektrische Permittivitätsvariation $\Delta\varepsilon$ in Abhängigkeit der Temperatur in EBPlas-UV und ReSput	177
5.44	HRTEM-Abbildungen der oberen Al-Schicht mit einem kleinen Ausschnitt der unteren Al-Schicht und der AlO_x -Schicht in $\text{Al}_{300,0,1}$ und $\text{Al}_{100,0,5}$	188
5.45	HRTEM-Abbildungen der Grenzfläche zwischen der dicken AlO_x -Schicht und der oberen Al-Schicht zweier Proben, deren obere Al-Schicht mit den gleichen Al-Depositionsparametern hergestellt wurde wie $\text{Al}_{100,0,1}$ und $\text{Al}_{100,0,5}$	189
6.1	STEM-Hellfeldabbildungen des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in $\text{Al}_{200,0,1}$ und $\text{Al}_{100,1,0}$ sowie HRTEM-Abbildung einer $\Sigma=3/\{112\}$ -Korngrenze in $\text{Al}_{100,1,0}$	198
6.2	HRTEM-Abbildung des Al/ AlO_x /Al-Schichtsystems in $\text{Al}_{100,0,5}$ sowie der gemessene Sauerstoffgehalt der untersuchten Proben und die ELNES der Al-L _{2,3} -Ionisationskante der <i>Plassys</i> -Proben	200

Tabellenverzeichnis

5.1	Substratbehandlung vor dem Aufdampfen der unteren Al-Schicht der verschiedenen Proben	74
5.2	Herstellungsparameter während des Wachstums der unteren Al-Schicht	84
5.3	Durchschnittliche laterale Korngröße und Schichtdicke der unteren Al-Schicht	93
5.4	Oxidationsparameter für die Herstellung der AlO_x -Schicht der Proben mit unterschiedlichem Al-Wachstum der unteren Al-Schicht	127
5.5	Durchschnittliche AlO_x -Schichtdicke und Dickenvariation der verschiedenen <i>Plassys</i> -Proben	130
5.6	Oxidationsparameter der verschiedenen <i>Plassys</i> -Proben während der Herstellung der AlO_x -Schichten	137
5.7	Anteil der nanokristallinen Al-Einschlüsse innerhalb der amorphen AlO_x -Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks	143
5.8	Energieverlust der Peaks für tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Al-O-Bindungen und deren Intensitätsverhältnis für unterschiedlich oxidierte Proben . . .	153
5.9	Sauerstoffgehalt x der AlO_x -Schichten, die unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellt wurden, und ihre Struktur entsprechend den HRTEM-Abbildungen	164
5.10	Vergleich der Oxidationsparameter und der wichtigsten strukturellen und nanochemischen Eigenschaften der Proben EBPlas-250 0,3 JJ und EBPlas-250 0,3	173
5.11	Durchschnittliche laterale Korngröße in der unteren und oberen Al-Schicht	186
5.12	Durchschnittliche Schichtdicke der unteren und oberen Al- Schicht	187

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich abschließend bei allen bedanken, die mich in den letzten Jahren unterstützt, und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Dagmar Gerthsen danke ich für die Möglichkeit meine Dissertation am LEM anzufertigen sowie für die fortlaufende fachliche Unterstützung und Betreuung.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Georg Weiß für die Übernahme des Korreferats und fachliche Unterstützung. Dank auch an Prof. Dr. Alexey Ustinov und Prof. Dr. Martin Weides für kontinuierliche Unterstützung.

Außerdem danke ich Arnold Meißner für die dielektrischen Messungen, Silvia Diewald für die Durchführung der HF-Reinigung und Lucas Radtke für die Hilfe bei der Probenherstellung und die vielen Stunden im Reinraum.

Ebenfalls möchte ich Reinhard Schneider für die Betreuung und Einweisung am Titan³ 80-300, und Nadejda Firman für ihre endlose Unterstützung bei der Probenpräparation danken.

Für die Möglichkeit zur Nutzung des probe-korrigierten Titans am Forschungszentrum Jülich und ihre Betreuung vor Ort möchte ich mich bei Martina Luysberg bedanken.

Dank an alle Kollegen, insbesondere an meine Bürokollegen, die das LEM zu einem sehr schönen Arbeitsplatz gemacht haben. Die Kaffeepausen, Backstuben, LEM Lauffreunde n.e.V., Iron-LEMs und zahlreiche weitere gemeinsame Aktivitäten sprechen für sich.

Insbesondere möchte ich mich bei Rita Sauter für ihre Hilfe bei allen organisatorischen und bürokratischen Angelegenheiten bedanken.

Bedanken möchte ich mich bei meiner Trainingsgruppe des KIT SCs, der Lasso-Gruppe (auch wenn die Startzeiten unmenschlich sind) und allen, die mich auf den 20216 km (Strava weiß alles) begleitet haben, die ich während der Entstehung dieser Arbeit gelaufen bin.

Zuletzt möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanken, die mich immer unterstützt haben.

Vielen Dank!