

Oxide – Tausendsassas für die Elektronik

Oxide bieten eine spektakuläre Vielfalt an funktionalen Eigenschaften

Jochen Mannhart und Darrell G. Schlom

Dank gewaltiger Fortschritte der Dünnschichttechnik ist es seit einem Jahrzehnt möglich, aus einer Vielzahl von Materialien hochwertige Schichten und Multilagenstrukturen zu wachsen. Die für elektronische Bauelemente zur Verfügung stehende Materialpalette hat sich dadurch wesentlich verbreitert und ist inzwischen außerordentlich reichhaltig. Die mit Oxiden erzielbaren Funktionalitäten sind sehr vielfältig und umfassen mit Piezoelektrizität, Sensoreigenschaften und elektrooptischem Verhalten sogar die Übergangsbereiche zur Mechanik, Optik, Chemie und Biologie. Die Halbleiterindustrie nutzt schon jetzt funktionale Oxide, beispielsweise Ferroelektrika für nichtflüchtige Speicher, und im Jahr 2007 sollen in den Transistoren der Laptops Hafnium-basierte Oxide als Gate-Dielektrika eingesetzt werden.

Ein aktuelles, großes Problem der Halbleiterindustrie ist die begrenzte Leistungsfähigkeit von SiO_2 , das als Gate-Isolator in den Si-MOSFETs (Metall-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors) verwendet wird, den „Arbeitspferden“ der meisten Computerchips. Falls bis 2007 keine alternativen Materialien für die Gate-Isolatoren zur Verfügung stehen, verlangsamt sich die gegenwärtig phänomenale Entwicklung der Computer-Leistung massiv, da die Integrationsdichte der Transistoren dann nicht mehr dem berühmten Mooreschen „Gesetz“ folgen könnte [1].

Ein Blick auf einen MOSFET eines aktuellen Pentium-4-Prozessors verdeutlicht die Physik, die diesem Problem zugrunde liegt (Abb. 1). In diesen MOSFETs ist die nitrierte SiO_2 -Schicht, welche die Gate-Kontakte von den darunterliegenden Drain-Source-Kanälen isoliert, nur 1,2 nm dick. Um die FETs mit möglichst geringer Arbeitsspannung betreiben zu können und dennoch im Drain-Source-(DS)-Kanal die für den Betrieb notwendige Ladungsträgerdichte zu erhalten, muss das Verhältnis von Dielektrizitätskonstante und Dicke der Gate-Barriere t möglichst groß, t also möglichst klein sein. Andererseits funktionieren die heutigen

KOMPAKT

- ▶ Oxide sind als gute Isolatoren unersetzlich für die Mikroelektronik, weisen aber auch zahlreiche andere interessante Eigenschaften auf.
- ▶ Für Bauelemente stehen heute oxidische Schichtsysteme aus u. a. magnetischen, ferroelektrischen, piezoelektrischen und sog. multiferroischen Materialien sowie Hochtemperatur-Supraleitern zur Verfügung.
- ▶ Die vielfältigen Anwendungen reichen von Gate-Barrieren für die Mikroelektronik über supraleitende Filter für den Mobilfunk, FRAM-Speicher, Infrarotdetektoren bis hin zu selbstreinigenden Fliesen.



Ultraschall-Bild eines Babies im Mutterleib, aufgenommen mithilfe von Ultraschallsendern und -empfängern aus dem Oxid $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_5$. Die Aufnahme wurde digital bearbeitet (Quelle: GE Healthcare Technologies.)

Gate-Barrieren-Stapel aus SiO_2 and Oxinitrid (Si-O-N) aber nicht mehr, falls t etwa 1 nm unterschreitet, da dann der durch die SiO_2 -Barriere tunnelnde Strom eine Dichte von über 1000 A/cm^2 aufweist. Die Tunnelstromdichte steigt für jedes Zehntel Nanometer, um das die Barrierendicke verringert wird, um eine Größenordnung an und führt zu unakzeptablem Energieverbrauch, zu Kühlproblemen sowie zu einer unerwünschten Rückwirkung des DS-Kanals auf das Gate. Dieses Problem lässt sich nur mit Materialien als Gate-Isolatoren lösen, welche schon bei großen Barrierendicken die vorteilhaften dielektrischen Eigenschaften ultradünner SiO_2 -Schichten aufweisen. Wie unten beschrieben, sollen deswegen in den kommenden Jahren in den hochintegrierten Schaltungen Hafnium-basierte Oxide als Gate-Isolatoren mit hohen Dielektrizitätskonstanten eingesetzt werden.

Dieser Einsatz komplexer Oxide in der Elektronik ist kein Einzelfall. Für Anwendungen in der Elektronik sind die Oxide sogar ausgesprochen beliebt. Woran liegt dies? Zum großen Teil lässt sich das auf die große Elektronegativität des Sauerstoffs, den im Vergleich zu anderen Anionen kleinen Radius des O^{2-} -Ions und seine doppelte Ladung zurück-

Prof. Dr. Jochen Mannhart, Bereich Elektronische Korrelationen und Magnetismus (EKM), Institut für Physik, Universität Augsburg, 86135 Augsburg; Prof. Darrell G. Schlom, PhD, Materials Science and Engineering, Penn State University, 108 Materials Research Institute Building, University Park, PA 16802-5005, USA

führen. Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften lassen sich viele Oxide, selbst solche mit mehreren Kationensorten, unter praktikablen Synthesebedingungen in thermodynamisch stabilen Phasen herstellen. Da diese, auch wegen der hohen Polarisierbarkeit des Sauerstoffs, zudem eine außerordentliche Vielfalt elektronischer Eigenschaften aufweisen, sind sie besonders attraktiv für Bauelemente.

Aufgrund der Größe und der Bindungseigenschaften der Sauerstoffionen sowie des breiten Spektrums der zur Verfügung stehenden Metallionen kristallisieren die Oxide in einer Fülle von Strukturen (s.

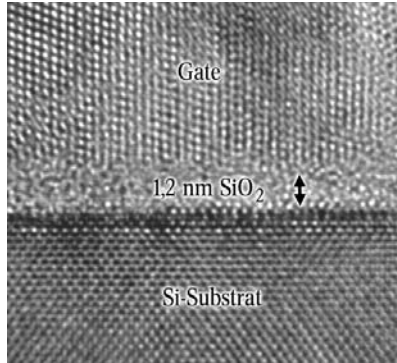


Abb. 1: Transmissions-Elektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme des Querschnitts eines CMOS-Transistors in einem Pentium-4-Prozessor (Quelle: Intel Corporation).

Infokasten „Kristallstrukturen“). Sie bilden unter anderem Rutile (z. B. CrO_2) und Spinelle (z. B. Fe_3O_4), häufig auch Perowskite (z. B. BaTiO_3) oder perowskitverwandte Gitter (z. B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). Die Mannigfaltigkeit der Kristallstrukturen, die Tendenz des Sauerstoffs, um Metallionen mit d-Valenzelektronen Oktaeder oder Tetraeder auszubilden, sowie die Variationsmöglichkeiten der Sauerstoffbesetzung und der Dotierung bilden sich in vielförmigen elektronischen Eigenschaften ab. Dieser Vielfalt übergeordnet ist das charakteristische Auftreten von Energielücken im Elektronenvolt-Bereich. Diese werden durch den

Einfluss der elektrostatischen Energie (Madelung-Energie) und der Energien der chemischen Bindung auf die elektronischen Energien der freien Metall- und Sauerstoff-Ionen erzeugt. Bestimmt durch die Energielücken sind eine größere Zahl der Oxide Bandisolatoren. Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften vieler Oxide sind auch durch starke elektronische Korrelationen geprägt (s. Infokasten „Elektronische Korrelationen“). Diese Korrelationen können in den komplexen Kristallstrukturen Ladungsordnungen und sogar Ordnungen des Spinsystems oder der Orbitale im Kristallgitter generieren, wobei auch Quasiteilchenzustände

angeregt werden können. Aufgrund der Spin-Ordnung sind die Oxide wichtige Kandidaten für die Spintronik [2, 3], deren Bauelemente, z. B. Leseköpfe von Festplattenlaufwerken, den Spin der Elektronen nutzen. Ob sich sogar, wie im Konzept der „Orbitronic“ vorgeschlagen [3], Anregungen der Orbital-Anordnung im Kristallgitter für Bauelemente nutzen lassen, wird die Zukunft zeigen.

Oxide haben aufgrund ihrer großen Energielücken das Zeug zu hervorragenden Isolatoren. Lange Zeit begnügte man sich damit, sie als solche in elektrischen Komponenten einzusetzen. Die elektronischen Eigenschaften der Oxide lassen sich jedoch durch Dotieren dramatisch verändern, wobei sehr hohe Dotierkonzentrationen von mehreren $10^{21}/\text{cm}^3$ gebräuchlich sind [4]. Dotierte Oxide können ausgesprochen gute Leiter sein. Einen ganz besonderen Fall bilden hierbei die Kuprat-Supraleiter, die bei Temperaturen bis zu 135 K, unter Druck sogar bis 153 K, supraleitend sind. Die hohen Dotierungen bringen, im Gegensatz zu Halbleitern, nicht nur Ladungsträger in Bänder ein, sondern ändern zugleich auch die spektrale Dichte der Elektronen, die Korrelationsparameter und die Suszeptibilitäten. Dadurch können Phasenübergänge, zum Beispiel Metall-Isolator-Übergänge, induziert werden. Somit lassen sich die Eigenschaften solcher Oxide in extrem weiten Bereichen durch Ändern ihrer Ladungsträgerdichte variieren, was nicht nur durch Dotierung, sondern beispielsweise auch durch elektrische Felder oder durch Bestrahlung mit Licht möglich ist (s. u.).

Da Sauerstoff-Defekte die Oxide in der Regel dotieren und Sauerstoff zudem leicht diffundiert, wird in der Oxidelektronik der Kontrolle der Sauerstoffkonzentration viel Aufmerksamkeit gewidmet. Die einzelnen Oxide verhalten sich hierbei sehr unterschiedlich. In manchen Manganat-Schichten lässt sich der Sauerstoffgehalt beispielsweise oft nur mit Aufwand präzise einstellen. Die Hoch- T_c -Supraleiter sind hier robuster und zudem langzeitstabil; epitaktische Schichten, wie sie zum Beispiel in Hochfrequenzfiltern eingesetzt werden, erfüllen sogar die hohen Anforderungen der Raumfahrttechnik.

Wenngleich von den ionischen Materialien bisher bevorzugt Oxide für elektronische Anwendungen ge-

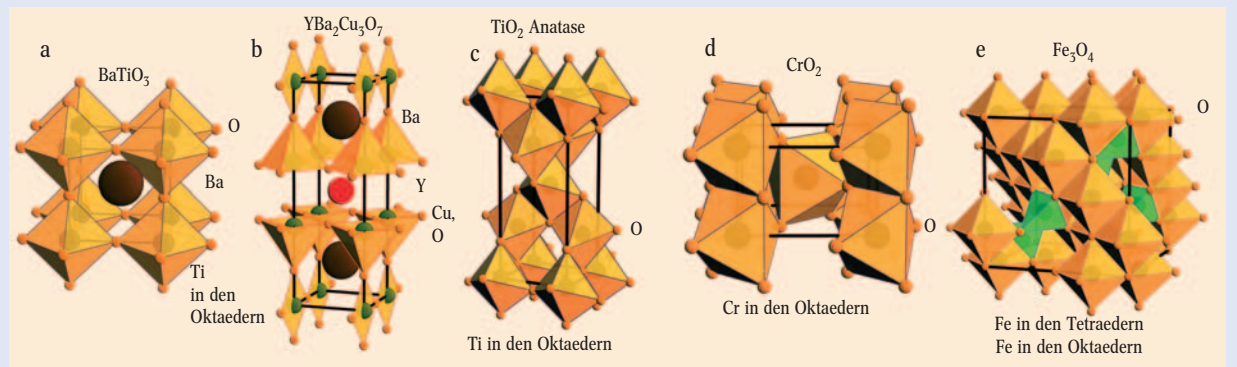
Kristallstrukturen

- ▶ (a) BaTiO_3 , ein klassischer Perowskit, ist ein Ferroelektrikum, mit einer Raumtemperatur-Polarisation von $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, das sich durch Gitterverspannungen auf ca. $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ erhöhen lässt;
- ▶ (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, das Arbeitspferd der Hochtempe-

- ratur-Supraleiter, hat ein T_c von 93 K. Auf metallischen Trägerbändern aufgebracht, kann $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei 77 K Ströme mit Dichten von mehreren $10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$ verlustfrei transportieren;
- ▶ (c) Mit Anatase, einer Modifikation von TiO_2 , be-

- schichtete Oberflächen sind unter Lichteinfall selbstreini-gend (s. Abb. 5);
- ▶ (d) Das von den Audio-kassetten bekannten CrO_2 besitzt die Struktur des Rutils. Die Elektronen des CrO_2 sind bei tiefen Temperaturen hochgradig spinpolarisiert

- (s. Infokasten „Elektronische Korrelationen“).
- ▶ (e) Die Elektronen des ferrimagnetischen Spinells Fe_3O_4 (Magnetit) sind sogar bei Raumtemperatur spinpolarisiert.



nutzt werden, lassen zum Beispiel auch Nitride und Oxinitride, Halogenide und Sulfide vielfältige und nützliche elektronische Eigenschaften erwarten; diese Materialien wurden aber bislang in weit geringerem Umfang untersucht, da sie oft nur schwer einphasig und stabil zu synthetisieren sind.

Wachstum oxidischer Schichten und Heterostrukturen

Für zahlreiche Anwendungen werden dünne Oxidfilme benötigt, je nach Anforderung als amorphe, polykristalline oder einkristalline (epitaktische) Schichten. Amorphe und polykristalline Schichten lassen sich auf vielen Substraten und in einem weiten Bereich von Wachstumsbedingungen deponieren, meist durch Sputtern und CVD (Chemical Vapor Deposition). Diese Verfahren sind kostengünstig und gestatten die Beschichtung großer Flächen. Manche Anwendungen erfordern jedoch den Einsatz epitaktischer Schichten, da diese in aller Regel die besten elektronischen Eigenschaften aufweisen.

Verglichen mit der Epitaxie von Halbleitern wie Si oder GaAs stellt das epitaktische Wachstum von Oxiden ganz besondere Anforderungen. Diese resultieren aus der Komplexität der Komponenten, der häufig großen Zahl möglicher Phasen und den erforderlichen Wachstumsbedingungen, die in der Regel Temperaturen zwischen 600–800 °C in oxidierender Atmosphäre involvieren [5]. Zudem ist bei nichtbinären Verbindungen eine präzise Kontrolle der Kationen-Stöchiometrie erforderlich. Dies gelingt, indem entweder ein genauer Stöchiometrieübertrag von einem Target auf das Substrat gewährleistet wird – dies ist bei der Laser-Ablation der Fall – oder indem die Depositionsraten der individuellen Atomsorten, z. B. mittels Absorption von Licht, gemessen und aktiv kontrolliert werden. Hierbei lässt sich die Bildung einzelner Ebenen von Einheitszellen mittels RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) *in situ* beobachten. Da dies in Echtzeit geschieht, bietet sich mit den RHEED-Informationen die Möglichkeit, das Schichtwachstum auf Sub-Einheitszellenniveau zu steuern. Dank dieser Fortschritte ist die Qualität oxidischer Schichten und Heterostrukturen mittlerweile mit der Güte von Halbleiterschichten vergleichbar, die mit Molekularstrahlepitaxie gewachsen wurden (Abb. 2).

Neben der Laser-Ablation und optimierten Sputterprozessen werden heute mit großem Erfolg die Molekularstrahlepitaxie (MBE) und reaktives Verdampfen zur Herstellung oxidischer Schichten eingesetzt. Thermisches Verdampfen hat sich als kostengünstig erwiesen und gestattet mit Substratdurchmessern von gegenwärtig bis zu 8 Zoll einen hohen Durchsatz. Initiiert durch die Hoch- T_c -Supraleitung, hat sich hier die deutsche Firma Theva, ein Spin-Off der TU München, zum erfolgreichen weltweiten Marktführer entwickelt. Hochwertige Oxidschichten werden mittlerweile auch mit Nicht-Vakuum-Verfahren hergestellt, z. B. mittels Dip- oder Spray-Coating, und bilden beispielsweise das Kernstück der Bandsupraleiter für preiswerte und leistungsfähige Hoch- T_c -Kabel [6].

Epitaktisch gewachsene Schichten tendieren dazu, sich den Gitterkonstanten des Substrats anzupassen; unterscheiden sich die Gitterkonstanten von Substrat und Film, entstehen Druck- oder Zugspannungen. Diese epitaktischen Verspannungen werden in der Halbleitertechnik genutzt, um die Beweglichkeit der Ladungsträger und damit die Schaltgeschwindigkeit

von Transistoren zu optimieren. Da die Substrate auch eine mögliche Rissbildung hemmen, sind Verspannungen im Prozent-Bereich möglich. Zudem sind die Oxide, insbesondere die piezoelektrischen und damit auch alle ferroelektrischen, außergewöhnlich verspannungsempfindlich. Jüngste Arbeiten zeigen, dass es mit Zugspannungen sogar möglich ist, Oxide, die

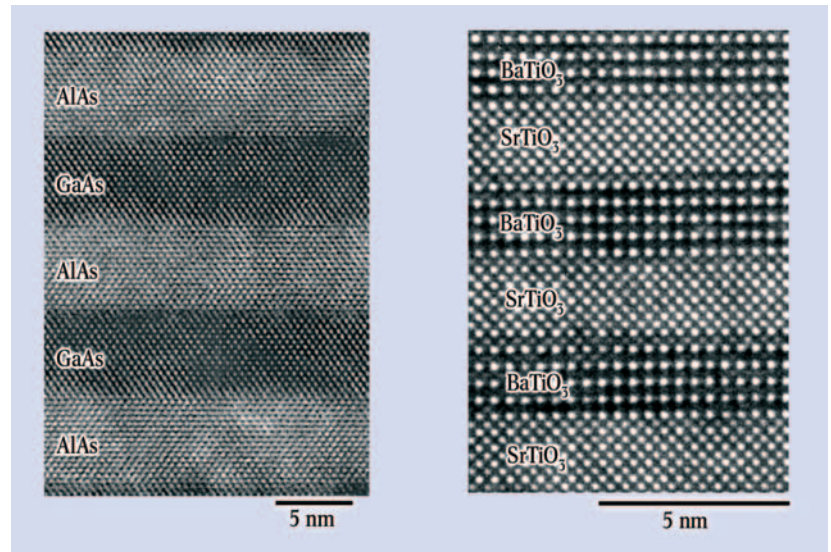


Abb. 2: Wie diese TEM-Aufnahmen zeigen, ist die Qualität eines $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Übergitters mit derjenigen eines MBE-gewachsenen GaAs/AlAs -Übergitters (links, [21]). (rechts, [22]) mittlerweile vergleichbar

normalerweise selbst bei tiefen Temperaturen nicht ferroelektrisch sind, in Ferroelektrika bei Raumtemperatur umzuwandeln [7]. Die Eigenschaften von Oxiden, die schon von sich aus ferroelektrisch sind, lassen sich mit Verspannungen dramatisch verbessern. Beispielsweise gelang es, die spontane Polarisation des ferroelektrischen BaTiO_3 zu verdreifachen und seine kritische Temperatur um etwa 500 °C zu erhöhen [7]. Mit verspanntem BaTiO_3 steht erstmals für nichtflüchtige Speicher und elektrooptische Bauelemente ein Ferroelektrikum zur Verfügung, das kein Blei enthält – eine wünschenswerte Eigenschaft für die Integration in Halbleiter-Bauelementen.

Funktionale Eigenschaften der Oxide

Die Vielfalt der funktionalen Eigenschaften der Oxide ist spektakulär; hier sollen kurz die wichtigsten zusammen mit ihren Anwendungsbereichen aufgeführt werden.

Elektronische Eigenschaften

In der Einleitung haben wir geschildert, dass in den hochintegrierten Schaltungen die Dicke der, zum Teil nitrierten, SiO_2 -Gate-Isolatoren von Feldeffekttransistoren kontinuierlich reduziert wird, und mittlerweile den kritischen Wert von 1,2 nm erreicht hat. Doch warum sind immer dünnere Gate-Barrieren notwendig? Höhere Integrationsdichten lassen sich zunächst einmal dadurch erreichen, dass die Transistoren bei konstanter Barrierendicke nur lateral verkleinert werden. Leider läuft bei einer solchen Skalierung die Verlustleistung schnell aus dem Ruder. Die pro Flächeneinheit dissipierte Leistung steigt mit $\alpha^3 f$, wobei α der Skalierungsfaktor der linearen Verkleinerung und f die Schaltfrequenz des Chips bezeichnet. Werden hingegen alle Komponenten der Transistoren, also auch die Gate-Isolatoren und damit die Arbeitsspannung

verkleinert, ist der Leistungsverbrauch unabhängig von α [8]. Diese Skalierung mit konstanter Feldstärke wird seit 35 Jahren mit großem Erfolg bei der MOSFET-Integration eingesetzt.

In den MOSFETs ist die spezifische Kapazität eine entscheidende Größe, da sie die Ladungsträgerdichte bestimmt, die im DS-Kanal von einer gegebenen Gate-Spannung induziert wird. Das Mooresche Gesetz könnte zumindest einige Jahre weiter eingehalten werden, wenn das SiO_2 durch ein Material mit einer Dielektrizitätskonstanten (K) ersetzt würde, die diejenige des amorphen SiO_2 ($K = 3,9$) deutlich übersteigt [1]. Hätte der neue Gate-Isolator zum Beispiel ein fünffach erhöhtes K , ließe sich bei gleichbleibender Kapazität die Barrierehöhe verfünffachen. Bei Gate-Barrieren dieser Dicke wäre der Tunnel-Leckstrom drastisch reduziert, und die Transistoren könnten höher integriert werden.

SiO_2 durch eine hoch- K -Alternative zu ersetzen, ist keine triviale Aufgabe, denn es waren seine wunderbaren Eigenschaften und die überragende Qualität der Si/ SiO_2 -Grenzfläche, die zur atemberaubenden Entwicklung der Si-MOSFETs geführt haben. Ein alternatives Material muss u. a. folgende Eigenschaften aufweisen: (1) bei Temperaturen von ca. 900 °C im Kontakt mit Si stabil sein, (2) eine mindestens 4–5 eV große Bandlücke aufweisen, um Leckströme zu minimieren, und (3) an der Grenzfläche zum Si eine geringe Dichte elektrisch aktiver Defekte besitzen.

Diesen Ansprüchen gerecht zu werden ist eine ausgesprochen knifflige Aufgabe. Dies ist ein heißes Feld der Forschung und Prozessentwicklung. Große Fortschritte wurden schon erzielt, und Intel, NEC und Toshiba haben angekündigt, im Jahr 2007 hoch- K -Gate-Isolatoren in die Produktion einzuführen. Mit den amorphen Hf-

Si-O-N-Verbindungen ($K \approx 11-22$) [9], die zunächst verwendet werden sollen, ist vermutlich noch nicht das letzte Wort gesprochen, da das Wachstum der Hafniumoxide an der Grenzfläche zum Si zur Bildung von SiO_2 führt. Durch Verwendung von Oxiden wie LaAlO_3 ($K \approx 25$) [10] hofft die Industrie, dem Mooreschen Gesetz für weitere zehn, fünfzehn Jahre folgen zu können.

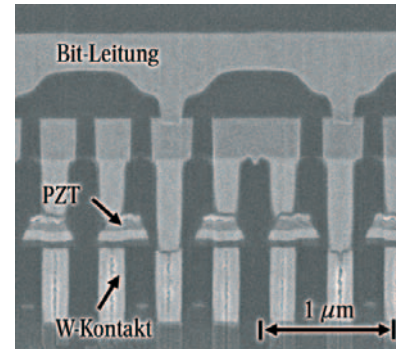


Abb. 3: In einem nichtflüchtigen FRAM-Speicher (hier eine TEM-Aufnahme) werden die Daten mithilfe ferroelektrischer Materialien wie PZT gespeichert (Quelle: Texas Instruments und Agilent).

Oxide sind auch für nichtflüchtige Speicherbauelemente hochinteressante Systeme. Die Polung ferroelektrischer Materialien wie $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$ (PZT) oder $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ bildet die Funktionsgrundlage der FRAMs (Ferroelectric Random Access Memory) [11]. In FRAMs werden ferroelektrische Schichten über Gate-Elektroden polarisiert. Da diese Polarisierungen stabil sind und mittels der Gate-Elektroden auch wieder ausgelesen werden können, lassen sich auf einfache Art nichtflüchtige Speicherzellen realisieren (Abb. 3). Die FRAMs entsprechen in ihrer Funktion den Flash-RAMs, die in den heutigen Memory-Sticks eingesetzt werden, bieten aber deutlich kürzere Schreibzeiten: wenige 10 Nanosekunden im Vergleich zu Mikrosekunden. Die Integrationsdichte der FRAMs reicht leider noch nicht an die Dichte der Flash-Speicher heran. Siemens und Toshiba haben jedoch Chips mit 32 Mb vorgestellt und Fujitsu verkauft 1-Mb-FRAM-Chips. Aktuelle Untersuchungen haben ergeben, dass in Materialien wie PZT selbst Volumina von $(20 \text{ nm})^3$ ferroelektrisch sind, das Integrationspotenzial der Technik ist offensichtlich enorm. In Laborexperimenten, in denen die Domänen mit Rastersondenmikroskopen gepolt wurden, wurden Speicherdichten bis zu $1,5 \text{ Tb}/\text{inch}^2$ erzielt [12]. Auch einen Monat nach dem Schreibvorgang sind keine wesentlichen Änderungen der Domänenstruktur zu erkennen (Abb. 4).

Verschiedene Oxide, die im Grunde isolierend sind, beispielsweise $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ oder Cr-dotiertes SrTiO_3 , können durch einen kurzen Strompuls in einen leitfähigen Zustand geschaltet werden. Dieser lässt sich durch einen Puls umgekehrter Polarität auch wieder löschen. Auch hier liegt die Anwendung in nichtflüchtigen, hochintegrierten Speichern auf der Hand, das Gebiet wird derzeit intensiv erforscht [13].

Ein ganz besonderes Phänomen der Oxide ist die Hochtemperatur-Supraleitung. Für Hochfrequenz-Bauelemente sind hierbei der niedere Oberflächenwiderstand und die kleine Intermodulation supraleitender Schichten von großem Interesse. Limitiert durch die zur Verfügung stehenden Frequenzbereiche führt insbesondere in den USA und Japan die wachsende Mobiltelefon-Dichte zu Kapazitätsengpässen. Der Einsatz extrem scharfbandiger und rauscharmer, supraleitender Filter und kryogekühlter Halbleiter-Verstärker in den Basis-Stationen mildert diese Engpässe, da die supraleitenden Filter die Kapazität und auch die Flächendeckung der Netzwerke verbessern.

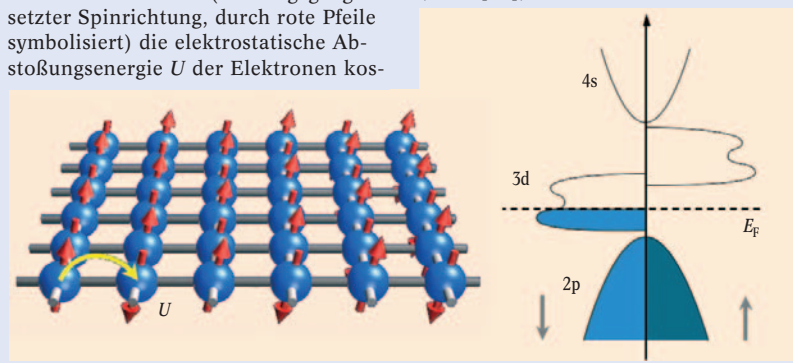
Elektronische Korrelationen

In den Oxiden ist die elektrostatische Abstoßungsenergie U der Ladungsträger, die sich auf den gleichen Gitterplätzen befinden, im Vergleich zu den Bandbreiten oft nicht vernachlässigbar. Dieser Effekt unterstützt die Lokalisierung der Ladungsträger. Die Elektronen, die somit in solchen Materialien stark miteinander wechselwirken, lassen sich nicht mehr in der Hartree-Fock-Näherung beschreiben; man bezeichnet diese Systeme als korreliert.

Ist die Abstoßungsenergie U groß im Vergleich zu den Bandbreiten, können sich in halbgefüllten Bändern die Elektronen (dargestellt durch blaue Kugeln) selbst dann nicht mehr bewegen, wenn das Oxid kein Bandisolator ist, da die Besetzung eines Gitterplatzes mit zwei Elektronen (mit entgegengesetzter Spinrichtung, durch rote Pfeile symbolisiert) die elektrostatische Abstoßungsenergie U der Elektronen kos-

ten würde (Abb. links); es bildet einen Mott-Isolator.

Elektronische Korrelationen verursachen in viele Oxiden auch bemerkenswerte magnetische Phänomene. Wie in der Abb. rechts anhand des Halbmetalls CrO_2 dargestellt, kann die Austauschwechselwirkung dazu führen, dass die Bänder der Elektronen mit Spin-up- und Spin-down-Elektronen derart (links bzw. rechts) gegeneinander verschoben sind, dass sich das Fermi-Niveau für eine Spinrichtung in einer Bandlücke befindet. Im gezeigten Beispiel ist dies für die Spin-up-Elektronen der rechte Bildhälfte der Fall. Das Oxid ist in dann ein Halbmetall, die beweglichen Ladungsträger an der Fermi-Energie E_F sind spinpolarisiert (nach [23]).



Amerikanische Feldtests zeigten, dass durch die Einführung dieser Filter das Signal-Rausch-Verhältnis der Basisstation-Empfänger mehr als verdoppelt wird. In den USA sind mehr als 4000 supraleitende Systeme in Betrieb [6].

Hoch- T_c -Schichten werden auch in Bauelementen mit Josephson-Kontakten verwendet. Josephson-Kontakte an Hochtemperatur-Supraleitern lassen sich heute mit verschiedenen Techniken in sehr guter Qualität herstellen, insbesondere durch die sog. Bikristall- und die Rampenkontakt-Technologien, bei denen Korngrenzen bzw. nichtsupraleitende Zwischenschichten als Barrieren genutzt werden. Leider streuen die Parameter der Kontakte bis jetzt um etwa 5–10 %. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, verhindert diese Streuung die Realisierung hochintegrierter Schaltungen. Indes werden heute routinemäßig leistungsfähige SQUIDS (Superconducting Quantum Interference Devices) und die mit ihnen verwandten SQUIFs (Superconducting Quantum Interference Filter) hergestellt, die wenige Kontakte erfordern. Die Rauschwerte von Hoch- T_c -SQUIDS übersteigen bei 77 K nur unwesentlich die Werte kommerzieller, bei 4,2 K betriebener SQUIDS. Eingesetzt werden Hoch- T_c -SQUIDS beispielsweise zur Erzsuche, um Magnetfeld- oder Leitfähigkeitsanomalien von Lagerstätten während des Überfluges zu detektieren. Auf der Mikro-Skala machen sich Hoch- T_c -SQUIDS in der Halbleiterproduktion in Raster-SQUID-Mikroskopen nützlich, um elektrische Ströme über ihre Magnetfelder hochaufgelöst abzubilden. Weitere Einsatzgebiete sind die zerstörungsfreie Materialprüfung oder die Medizin, z. B. in der Kardiographie [6].

Die Einsatzbreite funktionaler Oxide ist erstaunlich und reicht bis zur Herstellung aktiver Oberflächen. Wird Anatase (TiO_2 , s. Infokasten „Kristallstrukturen“) oder ein vergleichbares Material mit UV-Licht bestrahlt, erzeugt dieses über Bandübergänge Elektronen-Loch-Paare. Die Löcher wirken extrem oxidierend, sodass Verunreinigungen, die sich auf der Oberfläche befinden, zerstört und letztendlich beseitigt werden. Die Oberfläche reinigt sich daher selbst [14]. Dieser Selbstreinigungseffekt wird durch ein zweites Phänomen unterstützt: Die Beleuchtung erzeugt Sauerstoff-Fehlstellen an der Oberfläche, die dadurch extrem hydrophil wird. Dadurch können Wasserfilme unter organische Verunreinigungen kriechen und die Verschmutzung abspülen. Um den Selbstreinigungseffekt zu nutzen, wurden in den vergangenen Jahren Hochhausfassaden mit TiO_2 beschichtet, ebenso Lampengalerien in Straßentunnels oder Wand- und Bodenfliesen in Operationssälen (Abb. 5). Erwartungsgemäß desinfizieren sich die beschichteten Fliesen zu einem erheblichen Grad selbst. Im Jahr 2003 wurden mit selbstreinigenden Oberflächen etwa 500 Mio. US-Dollar umgesetzt.

Magnetische Eigenschaften

Unter den Oxiden gibt es Systeme mit außergewöhnlichen magnetischen Eigenschaften. So sind beispielsweise die beweglichen Elektronen in CrO_2 , in Fe_3O_4 und in speziellen Manganaten hochgradig spinpolarisiert.

Der elektrische Widerstand mancher Manganate verringert sich in Magnetfeldern dramatisch. Weltweit sind Arbeitsgruppen bestrebt, diese Eigenschaften der Oxide in der Spintronik [2, 3] zu nutzen. Hier soll ein kurzer Überblick über die magnetischen Eigenschaften der Oxide und möglicher Anwendungen gegeben werden.

Bei den 3d-Übergangsmetalloxiden liegen üblicherweise die 3d-Bänder und die Fermi-Energie in der Energielücke zwischen den Bändern der hybridisierten Sauerstoff-2p und Metall-4s-Niveaus. Verschiebt die Austauschwechselwirkung 3d-Zustände mit Spin-up gegenüber denjenigen mit Spin-down, kann es geschehen, dass sich in einer Spinrichtung am Fermi-Niveau E_F keine beweglichen Zustände befinden. Dann ist das Oxid ein halbmetallischer Ferro- oder Ferrimagnet und die beweglichen Ladungsträger sind polarisiert (s. Infokasten „Elektronische Korrelationen“).

Bei tiefen Temperaturen kann der Polarisationsgrad ausgesprochen hoch sein: für $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und CrO_2 beispielsweise fast 100 % bei 5 K. Leider nimmt die Polarisation P mit zunehmender Temperatur in der Regel rapide ab. Mit $P = -80$ % bei Zimmertemperatur bildet das im Infokasten vorgestellte Fe_3O_4 hierbei einen Sonderfall. Das negative Vorzeichen kennzeichnet die Polarisationsrichtung der beweglichen Ladungsträger, die im Fe_3O_4 dem angelegten Feld entgegengerichtet ist [15]. Die Kombination von Fe_3O_4 -Schichten mit positiv polarisierten Materialien eröffnet vielleicht sogar die Möglichkeit, in Bauelementen beider Spinpolaritäten einzusetzen.

Der hohe Spinpolarisationsgrad macht die Oxide, neben Legierungen aus Fe, Co oder Ni, als Quellen oder als Detektoren von Spins attraktiv. Um die hohe Spinpolarisation zu nutzen, wird zum einen an rein oxidischen Bauelementen gearbeitet, zum anderen an Bauelementen, in denen spinpolarisierte Elektronen in Oxiden erzeugt und dann in Halbleiter oder in Metalle injiziert werden. Hierbei reduzieren Probleme der Widerstandsanpassung und Streuprozesse bislang leider die Polarisation bei Zimmertemperatur auf unakzeptable Werte.

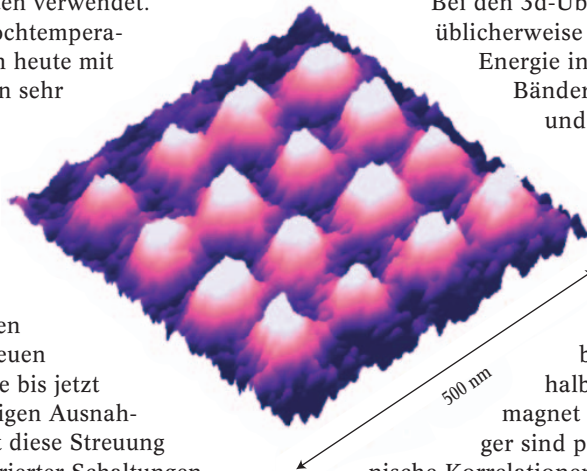


Abb. 4: Diese Domänen eines ferroelektrischen PZT-Films wurden mit 500 ns langen und 12 V hohen Spannungspulsen zwischen Spitze und Probe in einem Rastertunnelmikroskop geschrieben und einen Monat später abgebildet (Quelle: P. Paruch und J.-M. Triscone, Universität Genf).



Abb. 5: Die mit TiO_2 beschichteten Wand- und Bodenfliesen dieses Operationssaals reinigen und desinfizieren sich unter Lichtbestrahlung von selbst (Quelle: K. Hashimoto, University of Tokyo).

Für aktive Bauelemente wie Spin-Transistoren wären ferromagnetische Halbleiter hervorragende Materialien, falls sie bei Zimmertemperatur eine hohe Spin-Polarisation der Bandelektronen aufweisen. Vielversprechende Kandidaten sind verdünnte magnetischen Halbleiter („Diluted Magnetic Semiconductors“). Für Co-dotiertes TiO_2 wurden beispielsweise Curie-Temperaturen von $T_c = 700$ K gemessen. Aufgrund des potenziell hohen Spinpolarisationsgrades sind Oxide zudem verlockende Anwärter zum Einsatz in magnetischen Tunnelkontakten, die zur Verwendung in nichtflüchtigen magnetischen Speichern (MRAMs) entwickelt werden.



Abb. 6: Diese nächtliche Infrarotaufnahme wurde mit einem ungekühlten Detektor aufgenommen. Seine aktiven Elemente sind Pixel aus einer ferroelektrischen $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -Schicht, die im pyroelektrischen Modus ausgelesen werden (Quelle: L-3 Communications Infrared Products).

Oxide werden natürlich schon jetzt als Barrieren in den Tunnelkontakten eingesetzt. Zur Erhöhung des Ausgangssignals wäre es von Vorteil, wenn es gelänge, die Tunnelelektroden aus voll-polarisierten Oxiden zu wachsen. Wie bei den ferromagnetischen Halbleitern existieren hier vielversprechende Ansätze, von der Realisierung einsetzbarer Bauelemente ist man allerdings auch hier noch weit entfernt.

Zum Einsatz in Magnetfeldsensoren sind die sog. CMR-Manganate (Colossal Magneto Resistance) vielbeachtete Systeme. In einer Zusammenarbeit zwischen Siemens und der Universität Augsburg wurde 1993 entdeckt, dass Schichten dieser Manganate einen „kolossal“ Magnetwiderstand zeigen [16]. $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, beispielsweise, weist bei 240 K einen Metall-Isolator-Übergang auf, der mit einer Widerstandsänderung von mehreren Größenordnungen verbunden ist. Da sich die Übergangstemperatur durch ein äußeres Magnetfeld erhöhen lässt, ändert sich der Widerstand im Magnetfeld gewaltig. Der Widerstand von $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ wird bei 77 K durch Felder von mehreren Tesla um mehr als einen Faktor 1000 reduziert. Um diesen kolossalen Magnetowiderstand beispielsweise in Sensoren nutzen zu können, gilt es, die Materialien so zu optimieren, dass sie bei den gewünschten Arbeitstemperaturen auf kleine Magnetfelder empfindlich reagieren und zudem Variationen der Sauerstoffdotierung tolerieren.

Phasenübergänge und multiferroische Eigenschaften

Die Komplexität der Elektronensysteme führt bei den Oxiden häufig zu Phasenübergängen zwischen Phasen mit überaus unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften. Lichteinstrahlung, magnetische und elektrische Felder, Temperatur, Druck und Ladungsträgerdichte

sind Kontrollparameter, mit denen Phasenübergänge induziert werden können. Da die Phasenübergänge häufig solch dramatische Änderungen der elektronischen Eigenschaften der Materialien verursachen und sich somit leicht auslesen lassen, eignen sie sich für empfindliche Sensoren. Natürlich besteht auch die Möglichkeit, Transistoren und andere Dreitorbauelemente zu verwirklichen, in denen der Phasenübergang durch ein elektromagnetisches Eingangssignal gesteuert wird. Besonders spannend für Anwendungen sind hierbei Feldeffekttransistoren (FETs), bei denen die Drain-Source-Kanäle aus Oxiden bestehen, in denen Phasenübergänge durch eine Gate-induzierte Änderung der Ladungsträgerdichte hervorgerufen werden. Das große Hindernis auf dem Weg zu solchen Phasenübergangs-FETs ist die genannte hohe Ladungsträgerdichte, die sehr große Gate-Polarisationen ($> 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) erfordert, um die Phasenübergänge zu induzieren [4]. Verschiedenen Gruppen gelang es schon, erste ermutigende Bauelemente zu realisieren, indem sie oxidische Gate-Isolatoren mit extremen Polarisationen nutzten, um beispielsweise Hoch- T_c -Kuprate von der isolierenden in die supraleitende Phase zu schalten.

Ein anderes Beispiel für Materialien mit mehrfachen Phasenübergängen sind Verbindungen, die magnetisch und ferroelektrisch zugleich sind. Sie sind sowohl durch die kritischen Temperaturen der magnetischen Phasenübergänge – z. B. in ferromagnetische, ferrimagnetische oder antiferromagnetische Phasen – als auch durch die Übergangstemperaturen der paraelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergänge charakterisiert. Solche multiferroischen Materialien sind selten – aus Symmetriegründen können sie nur in 13 der 90 magnetischen Punktgruppen auftreten. Ein einfaches Beispiel für ein multiferroisches Material ist der Perowskit BiMnO_3 , der unterhalb von ca. 105 K gleichzeitig ferromagnetisch und ferroelektrisch ist.

Magnetische Ferroika weisen alle funktionellen Eigenschaften von magnetischen und ferroelektrischen Materialien auf, aber auch Funktionalitäten, die in den einzelnen Klassen allein gar nicht zu finden sind. So lässt sich, wie vor über einem Jahrhundert von Pierre Curie vorhergesagt [17], die elektrische Polarisation mancher Multiferroika mittels Magnetfelder orientieren, die Magnetisierungsrichtung durch elektrische Felder drehen. Solch funktionellen Eigenschaften sind für Bauelementanwendungen von offensichtlichem Interesse. Da sich elektrische Felder von integrierten Schaltungen leichter erzeugen lassen als Magnetfelder, ist man beispielsweise bestrebt, magnetische Multiferroik-Bits über elektrische Felder zu schalten. Zum Auslesen ist hingegen die Magnetisierung praktisch, da elektrische Felder leicht über freie Ladungen abgeschirmt werden und damit schwerer zu detektieren sind.

Aufgrund ihrer außergewöhnlichen multifunktionalen Eigenschaften werden multiferroische Materialien intensiv erforscht. Die mögliche Kopplung zwischen den ferromagnetischen und ferroelektrischen Domänen ist hierbei von besonderem Interesse. Diese Kopplung wird mittlerweile nicht mehr nur in einphasigen Materialien erreicht, sondern auch in multiferroischen Nanostrukturen, die aus magnetischen und ferroelektrischen Verbindungen bestehen [18]. Allerdings gelang es bisher noch nicht, bei Zimmertemperatur Ferro- oder Ferrimagnetismus mit Ferroelektrizität zu kombinieren.

Weitere funktionelle Eigenschaften

Die Vielfalt der elektronischen Eigenschaften der Oxide umfasst auch die Schnittstellen zur Mechanik und zur Optik. So lassen sich aus den Oxiden hervorragende Strahlungsdetektoren bauen, wofür Abb. 6 ein Beispiel zeigt. Die abgebildete Szene wurde im Infraroten mit einem Nachtsichtgerät aufgenommen, dessen Detektor aus ferroelektrischen $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -Pixeln bestehen, die eine beleuchtungsabhängige Ausgangsspannung erzeugen. Diese Detektoren arbeiten nicht nur ungekühlt, sie sind auch tolerant gegen Temperaturschwankungen und bieten dennoch ein extrem geringes Rauschen. $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ist auch piezoelektrisch und eignet sich hervorragend, um Ultraschall-Sender und Empfänger zu bauen. Die Leistungsfähigkeit dieser Wandler, die ebenso wie die Infrarotdetektoren auf Pixelfeldern basieren, ist beeindruckend und ermöglicht qualitativ hervorragende Ultraschallbilder (s. Abb. auf S. 45). Da diese Bilder in Echtzeit aufgezeichnet werden können, lassen sich in dieser Qualität sogar Filme aufnehmen.

Das Feld der Oxidelektronik ist so breit, dass wir aus Platzgründen auf wichtige Materialien, etwa ZnO , das heute intensiv zur Herstellung blauer Leuchtdioden und Laser entwickelt wird [19], oder auch auf wichtige Bauelemente, etwa auf durchstimmbare Hochfrequenzfilter [20], nicht eingehen konnten.

Ausblick

Der Einsatz funktionaler Oxide eröffnet neue Perspektiven, die Leistungsfähigkeit und Integration der halbleitenden Elektronik voranzutreiben. Hierbei ist zu erwarten, dass langfristig neben den Oxiden auch Oxinitride, Halogenide und Chalkogenide eingesetzt werden, auch die Verwendung organischer Substanzen liegt auf der Hand. Da die Oxidelektronik durch viele offene Fragen geprägt ist und auch die Entdeckungen zahlreicher neuer Phänomene vorhergesagt werden kann, sind die Möglichkeiten der Oxidelektronik noch gar nicht abschätzbar. Auf der ganzen Breite, von der Grundlagenforschung bis zu Anwendungen, entwickelt sie sich rasant und im großen Maßstab.

*

Die Autoren bedanken sich bei S. Aggarwal, H. R. Beratan, S. Chambers, C.-B. Eom, H. Eschrig, V. Eyert, F. Gießibl, A. Gupta, A. Herrnberger, T. Kopp, C. Läscher, F. Lichtenberg, P. Paruch, P. Reiche, A. Reller, E. Saladie, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Schubert, J.-M. Triscone, R. Uecker, M. Vara und K. Wiedenmann für hilfreiche Diskussionen, Informationen und Unterstützung beim Abfassen des Manuskripts, sowie beim BMBF und beim VDI (Projekt EKM 13N6918), der DFG (SFB 484), der ESF (THIOX), der Alexander von Humboldt-Stiftung, dem DOE (Projekt DE-FG02-03ER46063), der SEMATECH und der SRC für die Unterstützung ihrer Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Oxidelektronik.

Literatur

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2003 Edition, Front End Processes, (Semiconductor Industry Association, San Jose, 2003) S. 2, 23–35. Erhältlich unter <http://public.itrs.net/Files/2003ITRS/Home2003.htm>; G. E. Moore, *Electronics* **38**, 114 (1965)
- [2] R. Winkler und M. Oestreich, *Physik Journal*, November 2004, S. 39; I. Žutić, J. Fabian und S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004); M. Ziese

- und M. J. Thornton (Hrsg.), *Spin Electronics*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2001)
- [3] Y. Tokura, *Physics Today*, Juli 2003, S. 50
 - [4] C. H. Ahn, J.-M. Triscone und J. Mannhart, *Nature* **424**, 1015 (2003)
 - [5] D. G. Schlom und J. Mannhart, *High Temperature Superconductors: Thin Films and Multilayers*, in: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, S. 3806 (2001)
 - [6] A. Malozemoff, J. Mannhart und D. Scalapino, *Physics Today*, April 2005, S. 41.
 - [7] J. F. Haeni et al., *Nature* **430**, 758 (2004); K. J. Choi et al., *Science* **306**, 1005 (2004)
 - [8] R. H. Dennard et al., *IEEE J. Solid-State Circuits* **SC-9**, 256 (1974)
 - [9] G. D. Wilk und R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2854 (1999); D. G. Schlom und J. H. Haeni, *MRS Bull.* **27**, 198 (2002)
 - [10] B.-E. Park und H. Ishiwara, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1197 (2003)
 - [11] O. Auciello, J. F. Scott und R. Ramesh, *Physics Today*, Juli 1998, S. 22
 - [12] Y. Cho et al., *Nanotechnology* **14**, 637 (2003); P. Paruch et al., *cond-mat/0411178*
 - [13] Y. Watanabe et al., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3738 (2001)
 - [14] M. Kaneko und I. Okura (Hrsg.), *Photocatalysis Science and Technology*, Kodansha, Tokyo, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2002)
 - [15] Yu. S. Dedkov, U. Rüdiger und G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **65**, 064417 (2002)
 - [16] R. von Helmolt et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993)
 - [17] P. Curie, *J. Physique* 3e Série III, 393 (1894)
 - [18] H. Zheng et al., *Science* **303**, 661 (2004)
 - [19] A. Tsukazaki et al., *Nature Materials* **4**, 42 (2004)
 - [20] N. K. Pervoz, P. J. Hansen und R. A. York, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4451 (2004)
 - [21] A. K. Gutakovskii et al., *Phys. Stat. Sol. A* **150**, 127 (1995)
 - [22] D. G. Schlom et al., *Mat. Sci. & Eng. B* **87**, 282 (2001)
 - [23] J. M. D. Coey und C. L. Chien, *MRS Bull.* **28**, 720 (2003)

Die Autoren

Jochen Mannhart (links) promovierte in Tübingen mit einer Arbeit zur elektronenmikroskopischen Abbildung magnetischer Flussquanten in supraleitenden Tunnelkontakten. Nach einem Post-Doc-Aufenthalt am IBM T. J. Watson Research Center in Yorktown Heights (USA) wurde er Research Staff Member am IBM-Forschungslabor in Rüschlikon (Schweiz). Seit 1996 leitet er den Lehrstuhl Experimentalphysik VI an der Universität Augsburg. Zu seinen Arbeitsgebieten gehören die Oxidelektronik, die Supraleitung und die Rastersondenmikroskopie.

Darrell G. Schlom (rechts) studierte am Caltech (USA) und an der Stanford University (USA), wo er in Materials Science auch promovierte. Anschließend arbeitete er als Post-Doc am IBM-Forschungslabor in Rüschlikon (Schweiz) und wechselte dann zur Penn State University (USA), wo er 2002 zum Professor ernannt wurde. Seine Forschungsgruppe befasst sich mit der Entwicklung alternativer Gate-Oxide und, unter Verwendung der Molekularstrahl-Epitaxie (MBE), mit der Präparation von neuen, für die Oxidelektronik relevanten, Materialien und Heterostrukturen.

