

1 Einleitung

Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM) ist eine Erweiterung der Rastertunnelmikroskopie. Die Methode wurde 1988 von Kaiser und Bell [1] entwickelt, um die Grenzfläche von Metall-Halbleiter-Kontakten zu untersuchen. Parallel zur STM-Aufnahme, die die Oberflächenstruktur des Metalls abbildet, wird bei BEEM der Transport der Tunnelelektronen durchs Innere der Probe untersucht. Die Metallschicht muss dazu so dünn sein, dass ein großer Teil der Tunnelelektronen ohne zu streuen, also mit der anfänglichen kinetischen Energie und dem anfänglichen Impuls bis zur Grenzfläche gelangt. Diese ballistischen Elektronen besitzen ausreichend kinetische Energie, um über die Energiebarriere in den Halbleiter zu gelangen. Ein Teil von ihnen überquert die Metall-Halbleiter-Grenzfläche und wird als BEEM-Signal detektiert. Die Intensität des BEEM-Signals hängt also sowohl davon ab, wie stark die Elektronen im Metallfilm gestreut werden, als auch von der Transmissionswahrscheinlichkeit über die Grenzfläche. Diese Informationen können entweder im Bild-Modus oder im Spektren-Modus erhalten werden. Man profitiert dabei von der schmalen Energieverteilung und der starken Vorwärtsfokussierung der Tunnelelektronen, so dass eine Energiegenauigkeit der Spektren von 10 meV und eine laterale Auflösung von 1 nm an der Grenzfläche möglich sind [2].

Eines der ersten mit BEEM untersuchten Systeme war der Gold-Silizium-Kontakt. Die Schottkybarriere von ca. 0,8 eV ist hoch genug, um die thermalisierten Elektronen auszufiltern und nur die ballistischen Elektronen durchzulassen. Gold kann sogar an Luft vermessen werden, da es inert ist, und es hat eine sehr hohe freie Weglänge für typische Elektronenenergien von einigen Elektronenvolt, so dass eine ausreichende Menge von Elektronen bis zur Grenzfläche gelangt. Die Präparations- und Messbedingungen beeinflussen das BEEM-Signal stark, deswegen lassen sich die BEEM-Ergebnisse der Literatur teilweise schwer vergleichen. Neuere Messungen werden daher in der Regel unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Die reinste Au/Si Grenzfläche erhält man durch Aufdampfen auf die im UHV durch Erhitzen gesäuberte rekonstruierte Oberfläche, also im Fall des hier untersuchten Au/Si(111) das Au/Si(111)7x7 System. Es hat sich jedoch gezeigt, dass der Widerstand solcher Au/Si Kontakte deutlich niedriger ist, als von der Höhe der Schottkybarriere erwartet. Wir haben zwei unterschiedliche Präparationen von Au/Si(111)-7x7 aus der BEEM-Literatur untersucht und eine deutliche Präparationsabhängigkeit des Widerstands beobachtet. Sie unterscheiden sich in der Präparation der Siliziumoberfläche. Bei der ersten Präparation hatten unsere Kontakte Widerstände von einigen Kiloohm, was 3 Größenordnungen zu niedrig ist (dieses Problem trat bei den Tieftemperatur-BEEM-Messungen der entsprechenden Veröffentlichung nicht auf, da es sich um thermisch ange-

1 Einleitung

regte Ströme handelt). Die zweite Präparationsmethode führte bei uns zu Widerständen von 30-300 k Ω . An diesen konnten – wenn auch mit hohem Rauschlevel – bei Raumtemperatur BEEM-Spektren aufgezeichnet werden, für die Aufnahme von BEEM-Bildern war der Widerstand jedoch zu gering. Mit Hilfe einer Lock-In-Methode gelang uns auch die Aufnahme von BEEM-Bildern an Proben mit bis zu ca. 30 k Ω . Die Präparationsabhängigkeit des Widerstands können wir mit der Oberflächenbeschaffenheit der den Goldkontakt umgebenden unbedeckten Siliziumoberfläche erklären.

Nachdem in den Anfängen fast ausschließlich Metall-Halbleiter-Kontakte mit BEEM untersucht wurden, wurden mit der Methode inzwischen eine Vielzahl anderer Systeme untersucht. Dabei handelt es sich in der Regel um Schichtstrukturen, wie Metall-Oxid-Halbleiter (MOS)-Strukturen, magnetische Schichtsysteme, Halbleiterheterostrukturen oder organische Zwischenschichten. Dabei ist allen Systemen gemeinsam, dass die Schichtstruktur entsprechend der freien Weglänge der ballistischen Elektronen dünn sein muss (je nach Material typischerweise 1-20 nm), dass eine ausreichend hohe Energiebarriere vorhanden sein muss, um die ballistischen Elektronen von den thermischen zu trennen (bei Raumtemperatur typischerweise 0,8 eV) und dass die Grenzfläche klein sein muss, so dass der Widerstand der Grenzfläche hoch genug ist (typischerweise 0,1-1 mm²). Oft bildet eine Metall-Halbleiter-Schicht die Grundlage, auf die das zu untersuchende System aufgedampft wird. BEEM-Messungen an Strukturen mit Isolatorschichten sind – wegen deren Bedeutung für die industrielle Anwendung – vor allem an Siliziumoxid-MOS-Strukturen durchgeführt worden. Aber auch Al₂O₃ und CaF₂ wurden mit BEEM untersucht.

In dieser Arbeit führen wir BEEM-Messungen an Strukturen mit Pr₂O₃-Schichten durch. Praseodymoxid ist kürzlich als mögliches Material in Halbleiterschichtstrukturen vorgeschlagen worden. Auf der Suche nach einem Isolatormaterial mit deutlich höherer relativer Dielektrizitätskonstante als SiO₂ werden auch die Sesquioxide der Seltenen Erden diskutiert, dazu gehört Pr₂O₃ [3, 4]. Pr₂O₃ ist zwar ein chemisch eher instabiles und kompliziertes Material – es ist gemischtvalent, hygroskopisch und an Luft nicht stabil – weist jedoch in einigen Punkten genau die Eigenschaften auf, die benötigt werden. Seine relative Dielektrizitätskonstante ist mit 25-30 im Ideallbereich. Außerdem wächst Pr₂O₃ sowohl auf Si(100) als auch auf Si(111) epitaktisch, und die Filme auf der (100)-Oberfläche weisen nur sehr geringe Leckstromdichten auf.¹

Wir bestimmen mit BEEM-Messungen an einer Submonolagen-Pr₂O₃-Zwischenschicht die Barrierenhöhe und den Leitungsbandoffset von Praseodymoxid, sowie den Effekt der Pr₂O₃-Zwischenschicht auf die Bandverbiegung im Silizium. Außerdem bilden wir mit dem Mikroskopie-Modus von BEEM die Praseodymoxidzwischenschicht ab, die sich unter einem Goldfilm befindet.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert. In Kapitel 2 wird Grundlegendes zur Methode BEEM besprochen. Kapitel 3 beschäftigt sich mit den experimentellen Aspekten der Arbeit und beschreibt den Aufbau, die durchgeführten Veränderungen, die Präparation der

¹Die Leckstromdichte für Si(111) ist bisher nicht bestimmt worden.

Proben und die Messung einschließlich des verwendeten Lock-In-Aufbaus für BEEM. In Kapitel 4 werden BEEM-Messungen an Au/Si gezeigt, außerdem wird die Präparation dieses Systems und der Einfluss der Präparation auf den Probenwiderstand diskutiert. Kapitel 5 beschreibt die Pr₂O₃-Messungen. Nach einer Einführung zum Material Praseodymoxid werden die BEEM-Messungen der Submonolagen-Praseodymoxid-Proben gezeigt und ausführlich diskutiert. Die Arbeit schließt mit Zusammenfassung und Ausblick.

1 Einleitung