

2 Grundlagen

2.1 Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie

Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM) wurde 1988 von Kaiser und Bell [1] entwickelt und erweitert die Rastertunnelmikroskopie um die Möglichkeit, den Transport der Elektronen durch Teile der Probe zu verfolgen. Die Rastertunnelmikroskopie nützt den quantenmechanischen Tunneleffekt, um mit atomarer Auflösung die Oberfläche einer leitenden Probe abzurastern und eine Art Höhenprofil aufzuzeichnen.¹ Bei BEEM werden die injizierten Tunnelelektronen nach ihrem Weg durch einen Teil der Probe gemessen. Dadurch erhält man Informationen über den Transport der Elektronen durch das Probeninnere. Im Allgemeinen werden die Elektronen durch eine Energiebarriere an einer probeninternen Grenzfläche nach ihrer Energie gefiltert. Die Elektronen, die ohne zu streuen die oberste Schicht der Probe durchqueren und mit der ursprünglichen kinetischen Energie bis zur Grenzfläche gelangen, werden als ballistische Elektronen bezeichnet. Im Unterschied zu den thermalisierten Elektronen können sie, abhängig von der Höhe der Energiebarriere, die Grenzfläche zum Halbleiter überqueren und dort als BEEM-Strom detektiert werden. Ihre Energie kann über die Tunnelspannung variiert werden. Die Elektronen haben durch den Tunnelprozess bedingt eine definierte und scharfe Energie- und Impulsverteilung. BEEM zeichnet sich daher durch hohe Ortsauflösung (bis zu 1 nm an der internen Grenzfläche) und Energieauflösung bis ca. 10 meV aus. Nachdem BEEM anfangs vor allem verwendet wurde, um die lokale Variation der Schottkybarrierenhöhe in Metall-Halbleiterkontakten zu messen, gibt es inzwischen ein breites Feld von Anwendungen, das von der Untersuchung von Halbleiterheterostrukturen [5] und Metall-Oxid-Halbleiter-Strukturen [6] über magnetische Schichtsysteme [7] und Tunnelementen [8] bis hin zu Metall/Organischen Strukturen [9] reicht. Es gibt einige gute Übersichtartikel über BEEM-Experimente und BEEM-Theorie [2, 5, 10, 11] und eine Auflistung aller bisheriger BEEM-Gruppen und deren Veröffentlichungen ist im Internet zu finden [12].

Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie: Prinzip

Das Prinzip einer BEEM-Messung ist in Abbildung 2.1(a) am Beispiel einer Metall-Halbleiter-Probe dargestellt. Elektronen tunneln von der Spitze eines Rastertunnelmikroskops in

¹Genauer genommen handelt es sich bei STM-Aufnahmen im gebräuchlichen Konstantstrom-Modus um die Abbildung einer Äquipotentialfläche der lokalen Zustandsdichte. Diese folgt näherungsweise der Topographie der Oberfläche.

2 Grundlagen

die metallische Probenoberfläche. Ein Teil der Elektronen erreicht ohne zu streuen (“ballistisch”) die Metall-Halbleiter-Grenzfläche, da die Dicke der Metallschicht von der gleichen Größenordnung wie die freie Weglänge der Elektronen ist. Falls die Tunnelspannung und damit die kinetische Energie dieser ballistischen Elektronen hoch genug ist, können sie die Energiebarriere an der Grenzfläche überwinden und in den Halbleiter gelangen, wo sie als BEEM-Strom I_B gemessen werden.² In Abb. 2.1 (b) ist das Energieniveaudiagramm der Anordnung dargestellt. Die Spannungen werden bezüglich der Fermienergie des Metallfilms angegeben. Die Elektronen werden mit einer Energie von $E \approx eV_T$ in den Metallfilm injiziert. Nur Elektronen mit einer Energie, die größer als die Schottkybarriere ist, können über die Schottkybarriere Φ_B in das Leitungsband des Halbleiters gelangen.³ Durch Variation der Tunnelspannung V_T kann man die Höhe der Barriere vermessen. Das Schema eines BEEM-Spektrums ist in Abb. 2.1 (c) gezeigt. Für kleine Tunnelspannungen V_T gelangen keine Elektronen in den Halbleiter und der gemessene BEEM-Strom ist Null, ab einem Schwellwert V_0 , bei dem die Elektronen ungefähr die Energie der Schottkybarriere haben, ist ein BEEM-Strom messbar. Wie hoch dieser BEEM-Strom ist, hängt außer von der freien Weglänge im Metallfilm auch von der Transmissionswahrscheinlichkeit an der Grenzfläche ab. Diese hängt wiederum unter anderem von der Qualität der Grenzfläche und von der Bandstruktur der beiden Materialien ab. Typische BEEM-Ströme liegen bei $I_B = 0,1\text{-}100\text{ pA}$ bei einem Tunnelstrom von $I_T = 1\text{ nA}$. Meistens wird das BEEM-Signal als Verhältnis I_B/I_T angegeben, typische Werte liegen dann bei 0,01 % -10 %. Aufgrund der engen Impulsverteilung der Tunnelelektronen (Vorwärtsfokussierung) erhält man eine hohe Ortsauflösung an der Grenzfläche von ca. 1 nm bei einer Metallfilmdicke von 10 nm.

Es gibt zwei übliche Modi der BEEM-Messung: Neben BEEM-Spektren wie in Abbildung 2.1 (c), bei denen der BEEM-Strom I_B in Abhängigkeit von V_T gemessen wird, können auch BEEM-Bilder aufgenommen werden. Bei BEEM-Bildern wird I_B bei konstanter Tunnelspannung abhängig von der lateralen Position der STM-Spitze aufgezeichnet.

2.1.1 Theoretische Modelle

Der Schwellwert des BEEM-Stroms (die Barrierenhöhe) wird üblicherweise dadurch bestimmt, dass ein thermisch verbreitertes Quadratgesetz an die gemessenen Spektren angepasst wird. Man erhält im Energieintervall von ca. 0,3 eV oberhalb der Schwelle eine sehr gute Anpassung an die Daten.⁴

Man kann den Verlauf der Spektren knapp oberhalb des Schwellwerts folgendermaßen verstehen: der Anteil der Tunnelelektronen, deren Energie höher als die Barrierenhöhe ist, wächst linear mit der Energie der Elektronen, ebenfalls wächst die Projektion des

²Manchmal wird der BEEM-Strom auch als Kollektorstrom I_C bezeichnet, da er am Kollektor der Schottkydiode abgegriffen wird.

³Die potentiellen Elektronenenergien $E = e\Phi$ beziehungsweise $E = eV$ werden im Folgenden der Einfachheit halber mit Φ bzw. V bezeichnet.

⁴Dies ist die gebräuchlichste Bestimmung der BEEM-Barriere, die auch als Definition dieser Barriere angesehen werden kann.

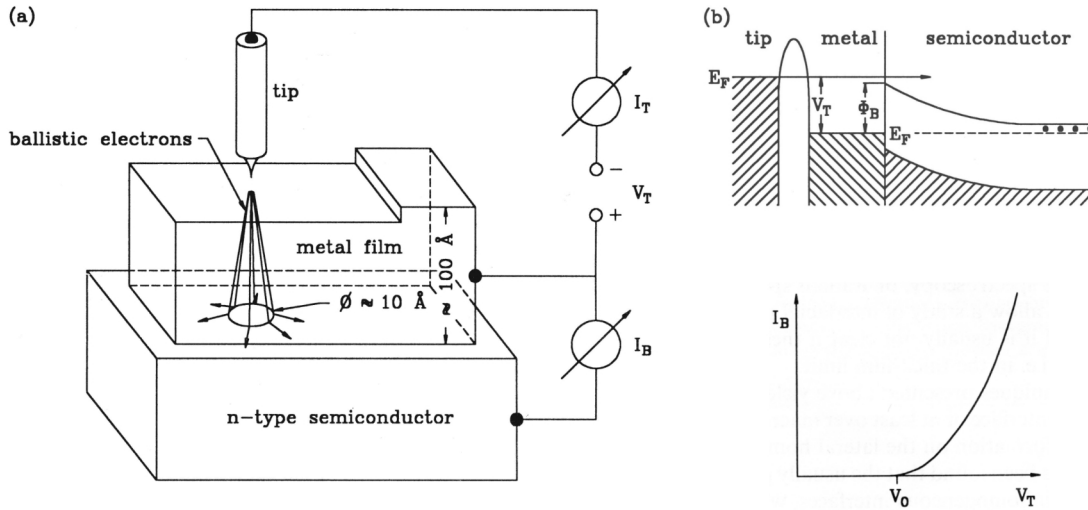


Abbildung 2.1: Das Prinzip einer BEEM-Messung. (a) Messaufbau. Die Elektronen werden von einer STM-Spitze in den Metallfilm injiziert. Die meisten Elektronen fließen über die Kontaktierung des Metallfilms ab, ein kleiner Anteil jedoch erreicht die Grenzfläche zum Halbleiter ohne vorher zu streuen, da der Metallfilm sehr dünn ist, und kann je nach kinetischer Energie die Energiebarriere zum Halbleiter (Schottkybarriere) überwinden und im Halbleiter als BEEM-Strom detektiert werden. (b) Energieniveaudiagramm einer BEEM-Messung. Die Tunnelelektronen stammen fast ausschließlich von der Fermikante der STM-Spitze. Sie haben im Metallfilm aufgrund der Tunnelspannung eine kinetische Energie von $E \approx eV_T$. Wenn diese größer als die Schottkybarriere Φ_B an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche ist, können die Elektronen ins Leitungsband des Halbleiters gelangen. Die Spannungen werden bezüglich der Fermienergie des Metallfilms angegeben. (c) Schematisches BEEM-Spektrum: die Tunnelspannung V_T und damit die kinetische Energie der Elektronen wird variiert, ab einem Schwellwert V_0 , bei dem die Elektronen ungefähr die Energie der Schottkybarriere haben, ist ein BEEM-Strom messbar. Abbildung aus [2].

2 Grundlagen

Akzeptanzkegels (alle Elektronen, deren Impulskomponente senkrecht zur Grenzfläche hoch genug ist, um die Barriere zu überwinden) linear mit der Energie. Dadurch ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit. Diese Funktion wird mit der Ableitung der Fermifunktion gefaltet, da die Energie der Tunnelelektronen nicht exakt der Tunnelspannung entspricht, sondern thermisch verbreitert ist.

Es gibt unterschiedliche Modelle, um die Form der BEEM-Spektren zu modellieren, die beiden wichtigsten werden im Folgenden kurz vorgestellt. Es sind beides Freie-Elektronen-Modelle, d.h. es wird angenommen, dass die Elektronen frei propagieren, die Bandstruktur wird nicht berücksichtigt. Weiter werden nur Elektronen betrachtet, die ballistisch bis zur Grenzfläche gelangen, Streuprozesse werden vernachlässigt. Wenn ein tieferes Verständnis der Spektren erwünscht ist, ist die Einbeziehung von Streuprozessen etwa in Monte Carlo-Simulationen unerlässlich [13]. Ebenso ist die Bandstruktur selbst bei einfachen Metallen wie Gold zu berücksichtigen [11]. Die Ableitung des Verlaufs knapp oberhalb der Barriere ist jedoch mit Hilfe der folgenden einfachen Modelle möglich.

Bell-Kaiser-Modell

Mit Hilfe eines einfachen theoretischen Modells, das von freien Elektronen in Metall und Halbleiter ausgeht und die Transmission über die Grenzfläche durch die kinematischen Phasenraum bestimmt, kann das oben erwähnte Potenzgesetz abgeleitet werden. Das Modell geht auf Bell und Kaiser [14] zurück, und wurde in vielen Veröffentlichungen diskutiert und modifiziert. Es soll hier in Kürze vorgestellt werden, die Herleitung folgt dabei weitgehend [2].

Es wird davon ausgegangen, dass der BEEM-Prozess sich in 4 unabhängige Schritte aufteilen lässt.

1. **Tunneln von der STM-Spitze in die Probenoberfläche:** Durch den Tunnelprozess wird die anfängliche Energie- und Impulsverteilung der Elektronen $D(E, V_T, \mathbf{u}, T)$ festgelegt.
2. **Transport der Elektronen durch den Metallfilm:** Der ballistische Strom wird durch Streuprozesse im Metallfilm reduziert. Dies wird durch einen Dämpfungskoeffizienten $\Lambda(E, \mathbf{u})$ berücksichtigt.
3. **Transport der Elektronen über die Metall-Halbleiter-Grenzfläche:** Die Transmissionswahrscheinlichkeit $C(E, \mathbf{u})$ über die Metall-Halbleitergrenzfläche hängt von der Energie und dem Impuls der Elektronen ab.
4. **Effekte im Halbleiter** wie z.B. Rückstreuung ins Metall oder Stoss-Ionisation spielen im allgemeinen erst bei höheren Energien eine Rolle und werden nicht berücksichtigt.

2.1 Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie

Durch Integration der mit dem Dämpfungskoeffizienten und dem Transmissionskoeffizienten gewichteten Elektronenverteilung über deren Energie und Bewegungsrichtung erhält man den in den Halbleiter gelangenden BEEM-Strom

$$I_B(V_T) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \int \int_{2\pi} d\Omega D(E, V_T, \mathbf{u}, T) \Lambda(E, \mathbf{u}) C(E, \mathbf{u}). \quad (2.1)$$

Hierbei ist E die Energie der Elektronen bezogen auf die Fermienergie des Metalls, \mathbf{u} der Einheitsvektor in Richtung des Elektronenimpuls, V_T die Tunnelspannung und T die Temperatur der Tunnelspitze.

Für die Energie- und Impulsverteilung der Elektronen direkt nach dem Tunneln wird die bei STM gebräuchliche Näherung des planaren Tunnelns [15] angesetzt, dabei wird die Tunnelspitze durch eine ebene Fläche parallel zur Probenoberfläche genähert. Die Energie und Impulsverteilung des Tunnelstrom ist durch das Produkt der Zustandsdichte der Tunnelspitze, gewichtet mit der Fermifunktion der besetzten Zustände, und der Zustandsdichte des Metallfilms, gewichtet mit der Verteilung für unbesetzte Zustände, sowie der Tunnelwahrscheinlichkeit gegeben:

$$D(E, V_T, \mathbf{u}, T) \propto \rho_T(E - eV_T) f(E - eV_T, T) \rho_M(E) [1 - f(E, T)] |e^{ik_{\perp}d}|^2. \quad (2.2)$$

Die Streuprozesse beim Transport der ballistischen Elektronen durch den Metallfilm führen im allgemeinen dazu, dass die Zahl der ballistischen Elektronen reduziert wird. Dies wird durch einen exponentiellen Dämpfungskoeffizienten mit einer freien Weglänge $\lambda(E)$ berücksichtigt:

$$\Lambda(E, \mathbf{u}) = e^{-\frac{d(\mathbf{u})}{\lambda(E)}}. \quad (2.3)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit wird über die Grenzfläche wird in dem Modell von Kaiser und Bell durch ein einfaches Phasenraumargument festgelegt: Die Energie und der Parallelimpuls bleiben erhalten, nur Elektronen mit einer höheren Energie als eV_0 können die Energiebarriere überwinden. Die Barriere wird als abrupte Potentialstufe senkrecht zur Oberfläche modelliert, dabei hängt das Potential Φ nur von z ab. Da der Parallelimpuls nicht zur Überwindung der Barriere beitragen kann, gelangen nur Elektronen über die Grenzfläche, deren Parallelimpuls kleiner ist als

$$k_{max}^{\parallel}(E) = \sqrt{\frac{2m_s}{\hbar^2}(E - eV_0)}. \quad (2.4)$$

Der Parallelimpuls der Elektronen bleibt beim Übertritt über die Grenzfläche erhalten. Der zum BEEM-Strom beitragende Impulsraum weitet sich mit wachsender Energie auf. Der aufgespannte Kegel wird auch als Akzeptanzkegel bezeichnet. Innerhalb des Akzeptanzkegels ist die Transmissionswahrscheinlichkeit 1, außerhalb 0.

2 Grundlagen

Eine Abwandlung des Modells von Kaiser und Bell ist das Modell von Prietsch und Ludeke [16]. Dabei wird statt der klassischen Transmission die quantenmechanische Transmission über eine Potentialstufe angesetzt. Dann ist die Transmissionswahrscheinlichkeit $C(E, \mathbf{u})$ innerhalb des Akzeptanzkegels für Energien knapp oberhalb der Barriere durch $C(E, k_{\parallel}) \propto \sqrt{\frac{2m_s(E-eV_0)}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2}$ gegeben [2].

Näherung für Tunnelspannungen knapp oberhalb der Barriere

Um aus BEEM-Daten die Barrierenhöhe Φ_B zu bestimmen, wird meistens ein thermisch verbreitertes Quadratgesetz an das BEEM-Spektrum knapp oberhalb der Barriere angepasst. Dies lässt sich aus dem im letzten Abschnitt besprochenen Ansatz durch eine Näherung für Tunnelspannungen knapp oberhalb von V_0 gewinnen. Dies soll im Folgenden skizziert werden. Eine detaillierte Herleitung ist in [2] zu finden.

Für eine Tunnelspannung V_T knapp oberhalb des Schwellwerts V_0 können nur Elektronen aus einem kleinen Energieintervall $\Delta E \approx e(V_0 - V_T)$ die Barriere überwinden.⁵ Innerhalb dieses kleinen Energieintervalls können die Zustandsdichten in Spitze und Metall, sowie die Tunnelwahrscheinlichkeit $|e^{ik_{\perp}d}|^2$ als konstant betrachtet werden. Mit diesen Näherungen erhält man eine Elektronenverteilung, die proportional zur Fermifunktion der Spitze ist:

$$D(E, V_T, \mathbf{u}, T) \propto f(E - eV_T, T). \quad (2.5)$$

Die Energieabhängigkeit der freien Weglänge kann für das kleine Energieintervall ebenfalls vernachlässigt werden, so dass auch der Dämpfungskoeffizient konstant ist. Es ergibt sich für die Spannungsabhängigkeit des BEEM-Stroms:

$$I_B(V_T) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E - eV_T, T) \int \int_{2\pi} d\Omega C(E, \mathbf{u}). \quad (2.6)$$

Bei Integration über die Winkelvariablen ergibt sich ein thermisch verbreitertes Potenzgesetz

$$I_B(V_T) \propto \int_{eV_B}^{\infty} dE \frac{-df(E - eV_T, T)}{dE} (E - eV_B)^n, \quad (2.7)$$

wobei der Exponent n von dem verwendeten Transmissionskoeffizienten $C(E, \mathbf{u})$ abhängt. Das Modell von Kaiser und Bell (Transmissionswahrscheinlichkeit 1 innerhalb des Akzeptanzkegels) hat $n = 2$, für die quantenmechanische Transmission ergibt sich $n = 2, 5$.

Die Formel ist aufgrund der Näherungen nur für Energien knapp oberhalb der Barriere gültig (ca. 0,2-0,3 V oberhalb der Barriere) [2]. Die Diskussion um den korrekten Exponenten n ist unentschieden. Experimentelle Daten unterschiedlicher Experimente lassen sich sowohl mit dem quadratischen als auch mit dem 5/2-Potenzgesetz beschreiben, allerdings

⁵Wegen der thermischen Verbreiterung der Fermiverteilung der Elektronen ist ΔE nicht exakt gleich $e(V_0 - V_T)$.

erhält man etwas unterschiedliche Werte für die Barrierenhöhe, je nachdem, mit welchem Potenzgesetz gefittet wird [17, 18]. So ist z.B. für die Gold/Si(111) Barriere bei Raumtemperatur aus einem Fit mit $n = 2,5$ ein Wert von 0,75 eV bestimmt worden, während ein quadratischer Fit derselben Daten zu einer Barriere von 0,78 eV führt. Die Fits haben vergleichbare Qualität (gleiches χ^2) [17]. In der Literatur wird weitgehend mit einem quadratischen Gesetz gefittet. Um die Barrierenhöhe mit Literaturwerten vergleichen zu können, wird auch in dieser Arbeit das quadratische Gesetz verwendet.

Ludeke-Modell

Das Ludeke-Modell [13] ist für Proben mit ungeordneter Grenzfläche entwickelt worden. Es geht von isotroper Streuung der Elektronen an der Grenzfläche aus, dabei wird der Parallelimpuls bei der Transmission über die Grenzfläche nicht erhalten.

Das Modell unterscheidet sich von den anderen im wesentlichen durch den Transmissionskoeffizienten $C(E, \mathbf{u})$. Jedes an der Grenzfläche ankommende Elektron wird dort isotrop gestreut, d.h. 50 % der Elektronen werden in Richtung des Halbleiters gestreut. Über Transmission oder Reflexion dieser Elektronen entscheidet das Verhältnis der Zustandsdichten bei der entsprechenden Energie: Wenn die Zustandsdichte ρ_s im Halbleiter höher ist als die Zustandsdichte ρ_m im Metall, dann ist die Transmissionswahrscheinlichkeit 1, wenn die Zustandsdichte im Halbleiter kleiner ist als die im Metall, dann gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit für die Reflexion, die durch das Verhältnis der Zustandsdichten gegeben ist. Allgemein gilt für die Transmissionswahrscheinlichkeit T:

$$\begin{aligned} \rho_s > \rho_m &\longrightarrow T = 1 \\ \rho_s < \rho_m &\longrightarrow T = \frac{\rho_s}{\rho_m} \end{aligned}$$

und für den Transmissionskoeffizienten:

$$C(E, \mathbf{u}) = \frac{T}{2}.$$

Als Näherung für den Energiebereich knapp oberhalb der Barriere erhält man auch mit diesem Modell das thermisch verbreiterte Quadratgesetz [13].

2.2 Elektronische Struktur der Grenzflächen

Bei BEEM-Messungen ist die Potentialbarriere an einer internen Grenzfläche der Probe eine notwendige Komponente des Messaufbaus, da sie ermöglicht, die ballistischen Elektronen von dem größeren Anteil der thermalisierten Elektronen des Tunnelstroms zu trennen. Fast alle BEEM-Experimente wurden an Proben mit Schottkybarrieren oder kombinierten Isolator- und Schottkybarrieren durchgeführt. Schottkybarrieren sind im allgemeinen

2 Grundlagen

(bei nicht zu hoher Dotierung des Halbleiters) regelmäßiger als Isolatorbarrieren. Bei Isolatorschichten, kann es lokale Einbrüche des Potentials aufgrund von Pinholes oder Defektzuständen geben. Dies führt zu Leckströmen durch die Probe, die das BEEM-Signal überlagern. Daher werden sehr dünne Isolatorschichten häufig in Kombinationen mit einer Schottkybarriere untersucht. Es ist aber auch möglich, eine reine Isolatorbarriere als Energiebarriere zu verwenden [18]. Im folgenden Abschnitt wird die grundlegende Physik der Potentialbarrieren von Metall-Halbleiter-Grenzflächen und Metall-Isolator-Grenzflächen besprochen.

Potentialbarrieren

An der Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen leitenden Materialien bildet sich im allgemeinen aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten ein Kontaktpotential. Wenn zwei Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten in Kontakt kommen, findet solange ein Ladungstransfer statt, bis die chemischen Potentiale beider Materialien angeglichen sind. Beim Kontakt zwischen zwei Metallen verbleiben diese Ladungen direkt an der Grenzfläche. Es bildet sich ein sogenannter Grenzflächendipol, wie in Abb. 2.2(a) zu sehen ist. Bei Halbleitern sammeln sich die Ausgleichsladungen in der Regel aufgrund der geringen Zustandsdichte am Fermi-niveau nicht direkt an der Grenzfläche, sondern sind über eine ausgedehnte Grenzschicht, die sogenannte Raumladungszone verteilt. Dies ist in Abb. 2.2(b) für den Fall eines Metall-Halbleiterkontakts skizziert.

Der Potentialverlauf $\Phi(z)$ in der Raumladungszone eines Halbleiters ist durch die Poisson-Gleichung gegeben:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \Phi(z) = \frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (2.8)$$

wobei ρ die Ladungsdichte und $\varepsilon = \varepsilon_s \varepsilon_0$ die Dielektrizitätskonstante ist. Die Lösung ist ein parabelförmiger Potentialverlauf, die sogenannte Bandverbiegung,

$$\Phi(z) = \frac{\rho_s}{2\varepsilon} (z - w)^2 \quad (2.9)$$

mit der Schottkybarriere Φ_B an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche. Sie ist durch die Austrittsarbeiten W_m und W_s und durch den energetischen Abstand des Halbleiterleitungsbandminimums vom Fermi-niveau eV_n gegeben:

$$\Phi_B = \Phi(0) = W_m - (W_s - eV_n) \quad (2.10)$$

Die Ladungsdichte ρ_s ist durch die Dotierungskonzentration N_D gegeben, da bei Raumtemperatur in Silizium alle Donatoren ionisiert sind, d.h. $\rho_s = N_D$. Die Ausdehnung w der Raumladungszone hängt ebenfalls von der Dotierung ab, so ist bei sehr hochdotierten Halbleitern die Raumladungszone schmal, im Grenzfall des Metalls verschwindet sie.

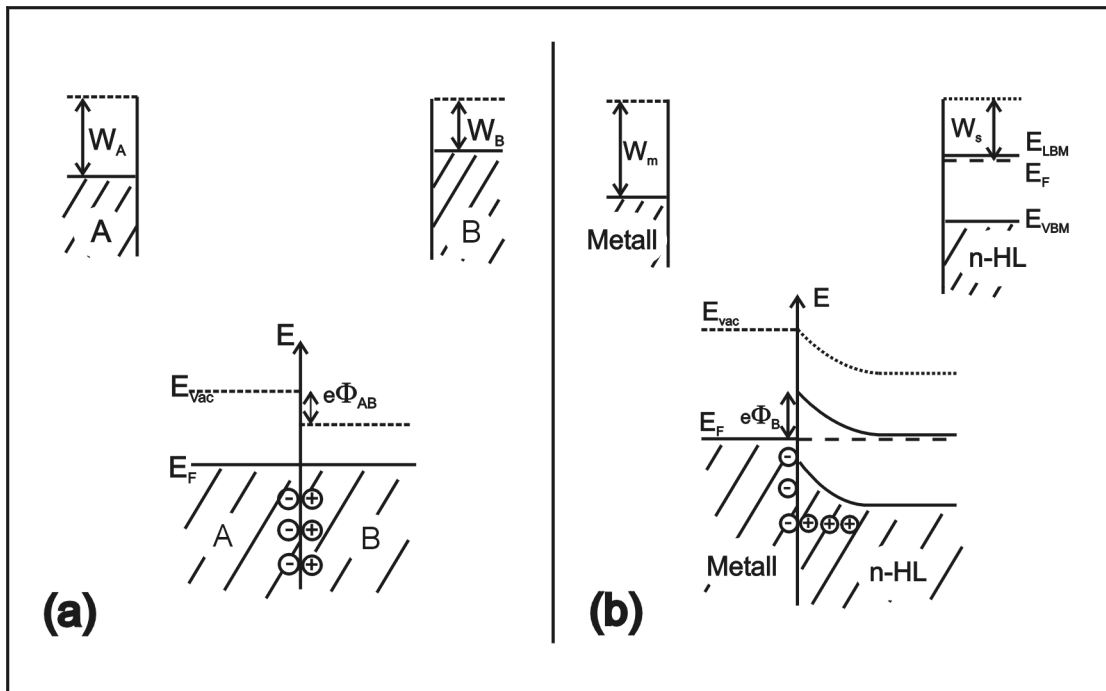


Abbildung 2.2: Ausbildung des Kontaktpotentials zwischen (a) zwei unterschiedlichen Metallen bzw. (b) einem Metall und einem Halbleiter. Zum Ausgleich des unterschiedlichen chemischen Potentials fließt ein Strom. Bei zwei unterschiedlichen Metallen sammeln sich die Ausgleichladungen an beiden Seiten der Grenzfläche, es bildet sich ein Grenzflächendipol. Das Kontaktpotential ist durch den Unterschied der Austrittsarbeiten gegeben: $\Phi_{AB} = W_A - W_B$. Bei einem Halbleiter sammeln sich die Ausgleichladungen nicht direkt an der Grenzfläche, sondern verteilen sich über eine ausgedehnte Schicht (Raumladungszone). Dies liegt daran, dass die Zustandsdichte an der Fermienergie bei Halbleitern (bei mäßiger Dotierung) nicht so hoch ist. Das Potential fällt in der Raumladungszone parabelförmig ab ("Bandverbiegung"). An der Grenzfläche bildet sich eine Schottkybarriere Φ_B .

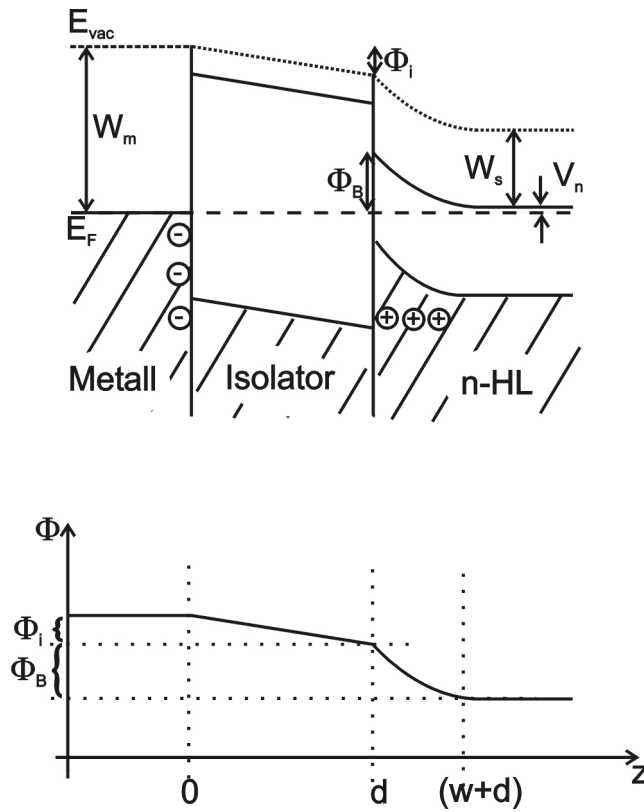


Abbildung 2.3: Energieniveauschema und Potentialverlauf $\Phi(z)$ einer MOS-Struktur. Die Potentialdifferenz zwischen Metall und Halbleiter fällt zum Teil über ein Feld im Isolator und zum Teil in der Raumladungszone des Halbleiters ab. Die Ausgleichsladungen befinden sich im Metall an der Grenzfläche zum Isolator und im Halbleiter in der an den Isolator grenzenden Raumladungszone.

Bei MOS-Strukturen (Abb. 2.3) sind Metall und Halbleiter durch eine Isolatorschicht voneinander getrennt. Die Potentialdifferenzen zwischen Metall und Halbleiter fallen zum Teil über den Isolator ab. Im Isolator sind keine freien Ladungsträger zur Verfügung, daher bilden sich keine Ausgleichsladungen und die Lösung der Poissongleichung ist linear: $\Phi_I = \frac{|Q|d_I}{\epsilon_I}$. Die Bänder des Isolators verkippen also bei einer Potentialdifferenz zwischen den beiden Grenzflächen eines Isolators. Bei einer MOS-Struktur teilt sich die Potentialdifferenz entsprechend Dicke d_I und Dielektrizitätskonstante ϵ_i des Isolators auf das elektrische Feld im Isolator und die Raumladungszone im Halbleiter auf:

$$W_m - W_s - eV_n = \Phi_I + \Phi_B. \quad (2.11)$$

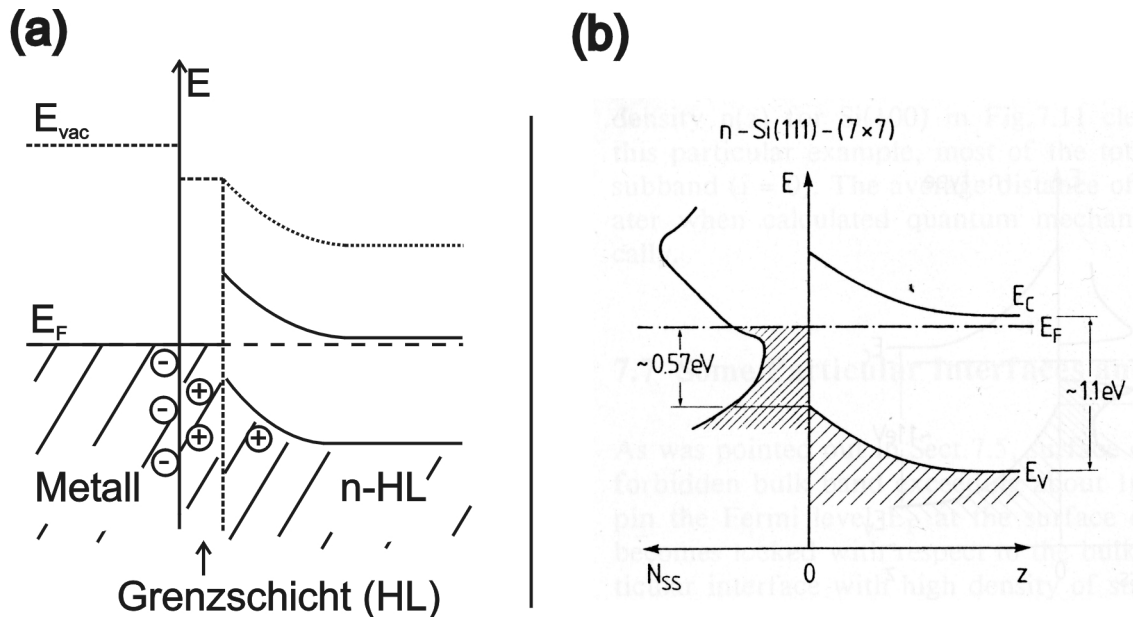


Abbildung 2.4: (a) Energieniveauschema für einen Metall-Halbleiterkontakt mit Berücksichtigung der Grenzflächenzustände. Die Grenzschicht des Halbleiters ist als zusätzliche Schicht dargestellt. Die Grenzflächenzustände des Halbleiters haben eine hohe Zustandsdichte bei E_F und nehmen daher einen Teil der Ausgleichladungen auf. Die Schottkybarrierenhöhe wird durch die Grenzflächenzustände in der Regel zu einem großen Teil bestimmt, so dass die Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Metalls schwach ist. (b) Oberflächenbandverbiegung aufgrund der Oberflächenzustände der Silizium-Oberfläche (aus [19]).

Einfluss der Grenzfläche auf den Potentialverlauf

Bisher wurden nur das unterschiedliche chemische Potential der Materialien und deren Volumeneigenschaften berücksichtigt (Schottky-Modell). Dabei wurde die Grenzfläche vernachlässigt. Eine reale Grenzfläche (oder Oberfläche) ist jedoch eine Schicht, deren elektrische Eigenschaften sich von den Volumeneigenschaften beider angrenzenden Materialien unterscheiden. Die Grenzflächenzustände (Oberflächenzustände) dringen exponentiell abklingend ins Volumen ein. Zusätzlich zu den Grenzflächenzuständen finden sich an Grenzflächen Defekte, deren Zustände ebenfalls innerhalb der Halbleiterbandlücke liegen können.

Oberflächenzustände von Halbleitern setzen sich aus Valenz- und Leitungsbandzuständen zusammen und liegen meist in der Mitte der Bandlücke. Das Neutralitätsniveau – das Niveau, bis zu dem die Oberflächenzustände bei Ladungsneutralität besetzt sind – liegt in der Regel ebenfalls in der Mitte der Bandlücke. Bei dotierten Halbleitern sind die Oberflächen- oder Grenzflächenzustände jedoch in der Regel geladen, da – wie bei einem

2 Grundlagen

Schottkykontakt - sich die chemischen Potentiale angleichen und sich zwischen der Halbleiteroberfläche und dem Halbleiter-Inneren eine Schottkybarriere ausbildet, siehe Abb. 2.4(b).

Bei Metall-Halbleiter-Grenzflächen werden die Grenzflächenzustände im Halbleiter als MIGS-Zustände (für engl.: “metal induced gap states”) bezeichnet. Im Prinzip handelt es sich um durch die Anwesenheit des Metallfilms veränderte Oberflächenzustände [20]. Abhängig von der Höhe der Zustandsdichte am Neutralitätsniveau bestimmen sie den Potentialverlauf an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche mehr oder weniger dominant mit. Bei hoher Zustandsdichte pinnen sie die Fermienergie und legen die Höhe der Schottkybarriere fest, so dass diese kaum von der Austrittsarbeit des Metalls abhängt, dies ist z.B. für Silizium der Fall.

In diesem Fall kann man die Metall-Halbleiterstruktur wie eine Drei-Schichtstruktur behandeln (siehe Abb. 2.4). Die Halbleitergrenzfläche verhält sich wie eine dünne Metallzwischen-schicht. Zwischen ihr und dem Metallfilm bildet sich ein Kontaktpotential, während sich zum Halbleitervolumen hin eine Schottkybarriere ausbildet.

Wie stark die Barrierenhöhe von der Austrittsarbeit des Metalls abhängt, wird durch den Steigungsparameter $S = d\Phi_B/dW_m$ beschrieben. Für ideale Metall-Halbleiter-Kontakte, bei denen die Grenzfläche keinen Einfluss auf die Barriere hat (Schottky-Modell), ist $S=1$, für reale Kontakte ist $S<1$. Für Metall-Silizium-Kontakte ist S kleiner als 0,1, d.h. die elektronische Struktur der Grenzfläche bestimmt bei Siliziumkontakten die Höhe der Barriere entscheidend mit.

Die BEEM-Barrierenhöhe– Einflüsse durch Bildkraftpotential und Tunneleffekt

Ein Elektron, das sich in der Nähe eines Metalls befindet, induziert in dem benachbarten Leiter eine Ladungsverteilung, die das Coulombfeld abschirmt. Diese kann wie eine entgegengesetzt geladene Spiegelladung behandelt werden. Dies gilt auch für die Elektronen die sich im Halbleiter oder Isolator in der Nähe der Grenzfläche zum Metall befinden. Das Potential des Elektrons ist daher im Halbleiter bzw. im Isolator in der Nähe der Grenzfläche um das Bildkraftpotential (image potential) Φ_i erniedrigt:

$$\Phi_i(z) = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon z}, \quad (2.12)$$

wobei hier eine dynamische und nicht die statische Dielektrizitätskonstante verwendet wird, da sich thermische Elektronen mit Geschwindigkeiten von ca. $10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ bewegen [20].

Durch dieses dem Verlauf der Energiebarriere entgegengerichtete Potential wird das Potentialmaximum zum einen um einen Betrag ΔE_i erniedrigt und zum anderen um eine Strecke Δz von der Grenzfläche weg in den Halbleiter oder Isolator verlagert, wie in der Skizze in Abbildung 2.5 zu sehen ist. Dieser Effekt wird noch verstärkt, wenn eine Spannung angelegt wird (Schottky-Effekt). Bei BEEM-Experimenten an Schottkykontakten wird im allgemeinen ohne Spannung gemessen. Die Größe der Barriererniedrigung hängt dann

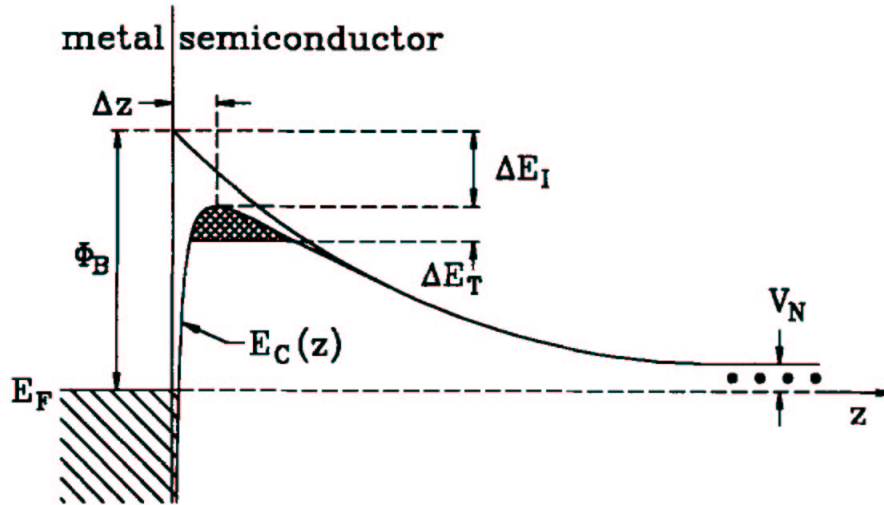


Abbildung 2.5: Einfluss des Bildkraftpotentials auf die Barriere und Korrektur der Barrierenhöhe um den Tunneleffekt. Durch das Bildkraftpotential, dem Elektronen an der Grenzfläche zum Metall ausgesetzt sind, wird das Maximum der Energiebarriere zum einen um ΔE_i verkleinert und zum anderen um Δz von der Grenzfläche weg ins Innere des Halbleiters verschoben. Elektronen mit kleinerer Energie als die Barrierenhöhe können die Barriere mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durchtunneln. Dies kann in einer effektiven Barrierenhöhe $\Phi_{eff} = \Phi - \Delta E_t$ berücksichtigt werden. Abbildung aus [2]

im wesentlichen von der Dotierung ab. Bei niedrig dotiertem Silizium ist die Barriere nur wenig erniedrigt, das Maximum jedoch weit von der Grenzfläche weg verlagert, bei hoch dotiertem Silizium ist die Barrierenhöhe stark reduziert, die Position des Maximums jedoch kaum verändert. Ein für BEEM-Messungen typischer Wert für Au/Si-Kontakte ist eine Dotierung von $10^{15}/\text{cm}^3$, dies führt zu einer um 12 meV niedrigeren Barrierenhöhe, dabei ist das Maximum 49 \AA von der Grenzfläche entfernt.

Dies bedeutet, dass Elektronen zunächst eine höhere Energie bezüglich des Leitungsbandminimums haben, und eventuell Streuprozesse möglich sind, für die sie weiter innen im Halbleiter, wo das Bildkraftpotential abgeklungen ist, nicht genügend Energie haben. Bei Isolatoren wird die Barriere nur im Fall eines gegenläufigen elektrischen Feldes erniedrigt oder falls der Isolatorfilm so dünn ist, dass das Bildkraftpotential nicht innerhalb des Films auf Null abklingt.

Ein zweiter Effekt, durch den die Barriere für Elektronen effektiv erniedrigt ist, ist dass Elektronen durch die Barriere tunneln können. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt exponentiell von der Höhe und der Dicke der Barriere ab. Für das oben erwähnte Beispiel einer n-dotierten Au/Si-Schottkydiode mit einer Dotierung von $10^{15}/\text{cm}^3$ wird dadurch die effek-

2 Grundlagen

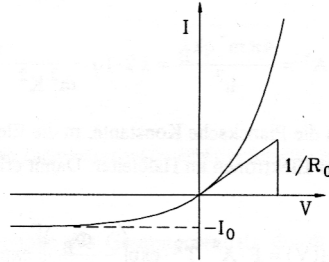


Abbildung 2.6: Strom-Spannungs-Kennlinie eines Schottkykontakts. Die Steigung der Kennlinie liefert den differentiellen Widerstand. Für BEEM-Experimente ist der Nullwiderstand R_0 relevant, der durch die Steigung der Kennlinie bei Spannung 0 gegeben ist.

tive Barriere um ca. 1,5 meV erniedrigt. Bei MOS-Strukturen ist der Tunneleffekt in zwei Fällen relevant: für sehr dünne Oxidschichten und für starke Felder (Fowler-Nordheim-Tunneln).

Die Höhe der Barriere, die ballistische Elektronen im BEEM-Experiment überwinden müssen, ist daher die effektive Barrierenhöhe Φ_B^{eff} , die um die Barrierenänderung aufgrund des Bildkraftpotentials und um den Tunneleffekt korrigiert ist:

$$\Phi_B^{eff} = \Phi_B - \Delta\Phi_B^I - \Delta\Phi_B^T. \quad (2.13)$$

Für hochdotierte Schottkykontakte können diese Effekte so hoch sein, dass die Schottkybarriere vernachlässigt werden kann, der Metall-Halbleiter-Kontakt wird leitend (‘‘ohmscher Kontakt’’).

Elektrische Eigenschaften der Schottkydiode

Eine Schottkybarriere funktioniert als Gleichrichter. Die I-V-Kennlinie ist eine Diodenkennlinie mit Sperrrichtung vom Metall zum Halbleiter, siehe Abb. 2.6. Bei der Durchlassrichtung ($V > 0$) ist der Metallfilm auf positivem Potential gegenüber dem Halbleiter. In guter Näherung lässt sich der Strom durch die thermische Emission beschreiben [21]:

$$I(V) = FA^*T^2 e^{-\frac{\Phi_B^{eff}}{k_B T}} \left(e^{\frac{V}{k_B T}} - 1 \right). \quad (2.14)$$

Auch hier werden Bildkraftpotential und Tunneleffekt durch eine Korrektur der effektiven Barrierenhöhe berücksichtigt. A^* ist die effektive Richardsonkonstante, in die die effektive Elektronenmasse eingeht. Für n-Si $\langle 111 \rangle$ ist $A^* = 2,2 \text{ A}$ [22].

Der für BEEM-Messungen relevante Widerstand R_0 bei Nullspannung ist somit von der Diodenfläche F , der effektiven Barrierenhöhe Φ_B^{eff} und der Temperatur T abhängig und durch

$$R_0 = \left(\frac{dV}{dI} \Big|_{V=0} \right)^{-1} \propto \frac{1}{TF} e^{\frac{\Phi_B^{eff}}{kT}} \quad (2.15)$$

gegeben. Dies bedeutet, dass BEEM-Proben, um Leckströme gering zu halten, eine möglichst kleine Fläche und eine möglichst hohe Energiebarriere aufweisen sollten. Die besten Messbedingungen hat man bei Tieftemperatur-BEEM-Apparaturen.

2.3 BEEM Experimente an Isolatoren

Während BEEM anfangs ausschließlich zur Untersuchung von Schottky-Kontakten verwendet wurde, wurden in den letzten Jahren komplexere Schichtstrukturen wie Halbleiter-Heterostrukturen, Magnetischen Schichtstrukturen oder Metall-Isolator-Halbleiter-Strukturen mit BEEM untersucht. BEEM-Spektren von Isolatorstrukturen wurden erst mit der UHV-Realisierung von BEEM möglich, da man für die Transmission durch das Isolatorleitungsband höhere Elektronenenergien benötigt.

Das erste solche UHV-BEEM-Experiment an einer Metall-Isolator-Halbleiter Struktur wurde an Au/CaF₂/Si(111) durchgeführt [23]. CaF₂ wächst epitaktisch auf Si(111). Wegen der großen Bandlücke und der geringen Gitterfehlpassung können sehr dünne isolierende Filme von nur einigen Monolagen CaF₂ hergestellt werden. In Abbildung 2.7 sind BEEM-Spektren und die errechnete Zustandsdichte von CaF₂ gezeigt. Man sieht, dass die Schwelle der ballistisch über die Grenzfläche gehenden Elektronen vom Leitungsbandoffset des CaF₂-Films bestimmt wird. Die Isolatorbarriere, die durch die Bandlücke gebildet wird, übernimmt also bei dieser Anordnung die Rolle der Schottkybarriere in der klassischen BEEM-Anordnung.

Die am ausführlichsten mit BEEM untersuchten Isolatorstrukturen sind SiO₂-MOS-Strukturen [24, 25, 6, 26, 27, 28, 29, 30]. SiO₂ wächst zwar amorph, aber mit sehr hoher Qualität auf Si(100) und ist der am meisten verwendete Isolator in Halbleiter-Bauelementen. Die Isolierung der Siliziumoxid-MOS-Strukturen ist so gut, dass man zwischen Metall und Halbleiter eine Spannung anlegen kann und so die Einflüsse von internen Potentialdifferenzen, wie z.B. eines Kontaktpotentials, auf die Struktur der BEEM-Spektren untersuchen (siehe Abb. 2.7). Die Form der BEEM-Spektren kann mit Hilfe eines Freie-Elektronen-Modells und mit Monte-Carlo-Simulationen verstanden werden [24]. Außer technisch relevanten Themen wie die Dichte von Defekten oder die Veränderung der Probe durch Stressing, wurden auch grundlegende Größen mit Hilfe von BEEM-Messungen bestimmt. So konnte mit Hilfe von Quanteninterferenz-Effekten bei BEEM-Spektren an dünnen SiO₂-Filmen der Wert der effektiven Leitungsbandelektronenmasse von SiO₂ um mehr als 20 % gegenüber dem Literaturwert korrigiert werden. Einen guten Überblick über BEEM-Experimente an SiO₂ findet man in [6].

2 Grundlagen

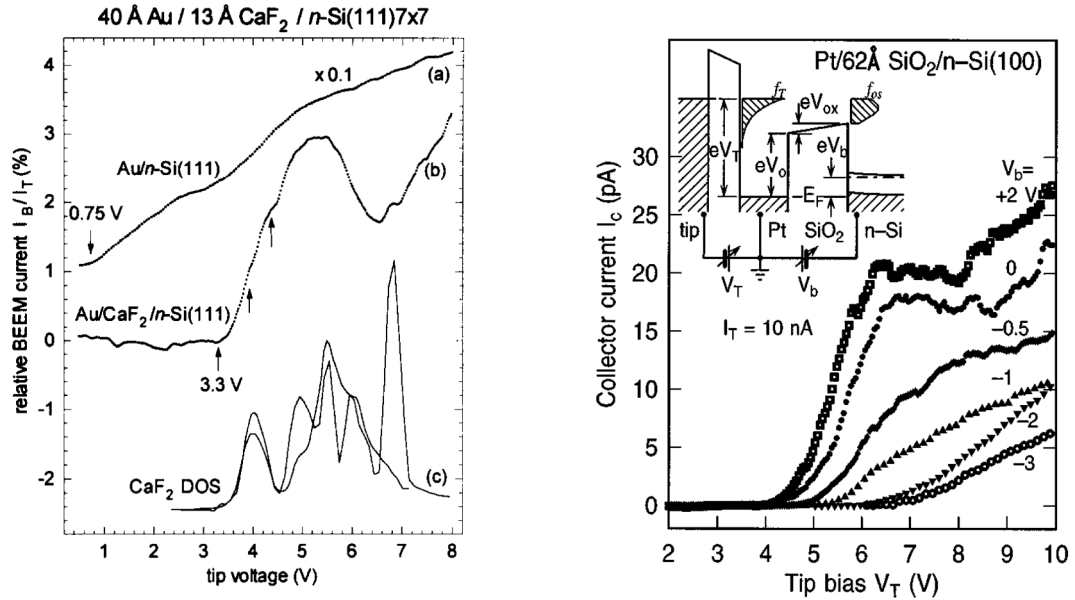


Abbildung 2.7: Die ersten Isolator-BEEM-Spektren wurden an Au/CaF₂/Si durchgeführt und mit Au/Si Spektren verglichen (links) [23], Abbildung aus [2]. Man sieht im Vergleich mit der Zustandsdichte (DOS) von CaF₂, dass der Schwellwert des BEEM-Spektrums von der Isolatorbarriere bestimmt wird. Rechts sind BEEM-Spektren einer Messung an Pt/SiO₂/Si - Strukturen gezeigt, bei denen eine Spannung V_B zwischen Metall und Halbleiter angelegt und variiert wurde [24].

An Al₂O₃-MOS-Strukturen wurden weit geringere BEEM-Intensitäten als bei SiO₂-Strukturen gemessen. Dies wird auf hohe Unordnungsstreuung aufgrund erhöhter Defektdichte zurückgeführt [31]. Es gibt zwei weitere BEEM-Studien, die Al₂O₃ als Isolator in Tunnelementen [8, 18] untersuchen und eine, bei der der Oxidationsprozess einer Aluminiumschicht mit BEEM und STS untersucht wurde [32].