

5 BEEM an Pr₂O₃ MOS-Strukturen

Praseodymoxid ist einer der vielen Kandidaten, die in den letzten Jahren als mögliches Gate-Oxid für Halbleiterbauelemente diskutiert werden. Durch die fortschreitende Miniaturisierung sind die klassischen SiO₂-Isolatorschichten in Halbleiterbauelementen inzwischen so dünn, dass Leckströme durch Tunneln auftreten. Daher wird ein Material mit höherer relativer Dielektrizitätskonstante (“high k”) als SiO₂ gesucht [60, 61].¹ Eine hohe relative Dielektrizitätskonstante ermöglicht dickere Isolatorschichten bei gleichbleibender Kapazität. Praseodymoxid ist zwar chemisch kein einfaches Material, dennoch gibt es eine ganze Reihe Studien, die den Einsatz ernsthaft in Erwägung ziehen. Es hat mehrere sehr günstige Eigenschaften. So liegt z.B. die relative Dielektrizitätskonstante von kristallinem Praseodymoxid mit 25-30 direkt im gewünschten Bereich [64].² Pr₂O₃ zeichnet sich gegenüber vielen anderen möglichen Isolatormaterialien dadurch aus, dass es einkristallin auf Si(100) wächst. Einkristalline Filme isolieren besser als polykristalline Filme, da sie geringere Leckströme entlang der Korngrenzen haben. Amorphe Filme isolieren in der Regel besser als kristalline Filme haben aber eventuell eine niedrigere relative Dielektrizitätskonstante [64]. Oft sind amorphe Filme nicht temperaturstabil und wandeln sich bei hohen Temperaturen in polykristalline Filme um. Eine weitere interessante Eigenschaft von Pr₂O₃ ist die erzielte geringe Leckstromdichte sehr dünner Filme [4]. Daher wurden an Pr₂O₃-Schichtstrukturen umfangreiche Untersuchungen grundlegender Art bis hin zu technischen Test wie der Prozessintegration in CMOS [65, 66] und der Herstellung von Metall-Isolator-Metall-Bauelementen mit Pr₂O₃ [67] durchgeführt. Wie bereits erwähnt ist Pr₂O₃ chemisch gesehen kein einfaches Material. Praseodym ist gemischtvalent, d.h. es kann sowohl dreivalent als auch viervalent binden. Es gibt eine ganze Reihe von Oxiden PrO_x mit x=1,5-2.

Wir haben zunächst epitaktische C-Pr₂O₃/Si(100)-Strukturen untersucht, die zum Teil vom IHP in Frankfurt/Oder³ und zum Teil auch selbst hergestellt wurden. Dann haben

¹Für 2007 (Intel) bzw. 2008 (IBM, AMD) ist die Produktion von hafniumbasierten “high k”-Dielektrika angekündigt. Dabei handelt es sich um stickstoffdotierte Hafniumsilikate (HfSi_xO_yN_z) [62]. Parallel wird nach einem noch weiter in die Zukunft reichenden Material gesucht, da diese hafniumbasierten Materialien relativ kleine k-Werte (zwischen 10 und 15) haben [62, 60]. Dabei sind außer den Übergangsmetalloxiden auch Seltenerdoxide in der Diskussion [63].

²Der genaue Wert hängt von der Kristallstruktur ab. Es gibt für Raumtemperatur zwei unterschiedliche Kristallstrukturen von Pr₂O₃, die mit A bzw. C bezeichnet werden (siehe Abschnitt 5.1 und Abb. 5.1). Die relative Dielektrizitätskonstante der A-Struktur ist 25,4 und die der C-Struktur 30. Amorphes Pr₂O₃ hat hingegen nur eine relative Dielektrizitätskonstante von 16 [64].

³IHP stand damals für “Institut für Halbleiterphysik”, inzwischen wurde es umbenannt in “Innovations

wir uns dem epitaktischen A- $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ zugewandt⁴, an dem wir erstmals BEEM-Experimente durchgeführt haben, die im folgenden vorgestellt und diskutiert werden. Bei BEEM-Messungen an $\text{Au}/\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ Strukturen, bei denen die Pr_2O_3 -Schicht kleiner als eine Monolage war, können wir in den BEEM-Bildern die Bereiche mit und ohne Pr_2O_3 in der Zwischenschicht unterscheiden, und so ein Bild der Pr_2O_3 -Zwischenschicht erhalten. Außerdem haben wir an diesen Strukturen BEEM-Spektren aufgenommen. Diese Spektren liefern Informationen über die elektrischen Eigenschaften des A- Pr_2O_3 , die bisher noch weitgehend ungeklärt sind: Aus den BEEM-Spektren können wir die Barrierenhöhe, die Bandverbiegung im Silizium (d.h. die Schottkybarriere) und den Leitungsbandoffset dieser Strukturen bestimmen.

Das Kapitel beginnt mit einer Einführung zum Material Praseodymoxid. Anschließend werden die BEEM-Experimente an den $\text{Au}/\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ - Proben vorgestellt und diskutiert.

5.1 Praseodymoxid

Praseodym ist das zweite Element in der Reihe der Lanthaniden. Die Lanthanidenreihe (auch "Seltene Erden") ist die Reihe von 14 Elementen von Cer bis Lutetium, bei denen die Zustände der 4f-Schale sukzessive mit Elektronen besetzt werden. Da 4f-Elektronen stark lokalisiert sind, und kaum an chemischen Bindungen beteiligt werden, sind die chemischen Eigenschaften der Lanthaniden untereinander sehr ähnlich. Die meisten Lanthanidmetalle sind dreiwertig mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^n(5d6s)^3$. Ausnahmen der Wertigkeit bilden die Elemente am Anfang der Reihe: Cer und Praseodym. Diese können neben der Oxidationsstufe III auch die Oxidationsstufe IV haben, da am Anfang der Reihe das 4f-Niveau energetisch noch nicht so tief liegt, so dass ein 4f-Elektron in den 5d-Zustand angehoben und an der Bindung beteiligt werden kann. Außerdem gibt es Abweichungen von der Oxidationszahl III bei den Elementen in der Mitte und am Ende der Reihe, bei denen die besonders stabilen Konfigurationen der halb vollen (7 Elektronen) oder vollen 4f-Schale bevorzugt sind: Europium und Thulium haben daher auch die Oxidationszahl II, Terbium auch die Oxidationszahl IV.

Für die meisten Lanthaniden ist das dreiwertige Sesquioxid Ln_2O_3 (Ln für Lanthanid) das stabilste Oxid. Für Cer, Praseodym und Terbium, die sowohl drei- als auch vierwertig binden können sind CeO_2 , Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 die stabilsten Oxide. Von diesen drei Elementen gibt es jeweils eine ganze Reihe gemischtvalenter Oxide LnO_x mit x zwischen 1,5 und 2. Die Dioxide ($x=2$) haben jeweils die Calciumfluorid-Struktur, die in Abb. 5.1 (a) gezeigt ist. Bei den sauerstoffarmen Oxiden mit $x < 2$ leiten sich die Strukturen aus der CaF-Struktur durch fehlende Sauerstoffatome ab, beim Sesquioxid schließlich fehlt jedes vierte Sauerstoffatom, siehe Skizze Abb. 5.1 (b). Die Sesquioxide der Lanthanid-

for High Performance Microelectronics"

⁴ Pr_2O_3 wächst auf sowohl auf Si(100) als auch auf Si(111) epitaktisch, jedoch mit unterschiedlichen Kristallstrukturen.

5.1 Praseodymoxid

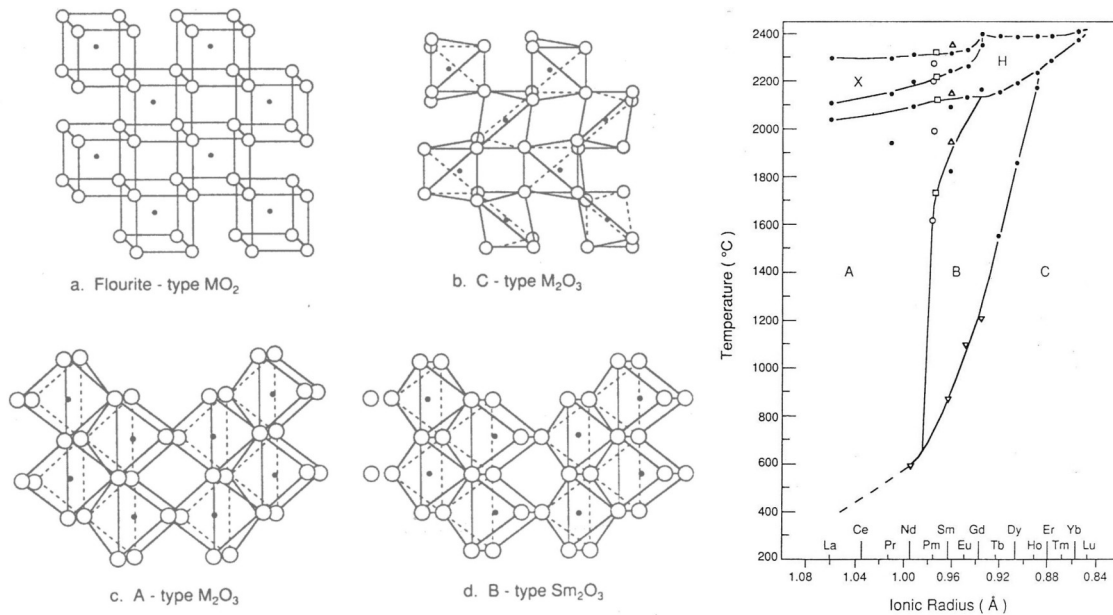


Abbildung 5.1: Lanthanidoxid-Strukturen: (a) Dioxidstruktur, (b)-(d) Sesquioxidstrukturen; (e) Phasendiagramm der Sesquioxidstrukturen abhängig von der Ordnungszahl und der Temperatur. Für Praseodym wurde die hexagonale A- und die kubische C-Struktur beobachtet. Abbildung aus [3].

metalle bilden abhängig von der Ordnungszahl und der Temperatur drei unterschiedliche Strukturen, siehe Abb. 5.1 (b)-(d), die mit A, B und C gekennzeichnet sind. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 5.1 rechts gezeigt. Von Praseodymoxid ist bei Raumtemperatur die A- und die C-Struktur bekannt, die gestrichelte Linie im Phasendiagramm deutet an, dass die C-Struktur bei den leichten Lanthaniden vermutlich metastabil ist und dass der Phasenübergang von C nach A irreversibel ist [34]. Die C-Struktur wurde bisher nur in epitaktischen Filmen beobachtet [38], bzw. bei verunreinigten Proben [34].

Wie schon erwähnt, bildet Praseodym eine ganze Reihe von Oxiden, dreivalente, vier-valente sowie gemischtvalente (PrO_x mit $1.5 \leq x \leq 2$). Neben dem Sesquioxid und dem Dioxid sind fünf weitere PrO_x -Phasen mit geordneter Struktur bekannt [34]. Das stabilste und am einfachsten zugängliche Oxid ist Pr_6O_{11} . Es ist das gebräuchlichste Ausgangsmaterial für die Herstellung von Praseodymoxiden. Das Sesquioxid Pr_2O_3 erhält man durch Erhitzen von Pr_6O_{11} im Vakuum. Man kann das Sesquioxid leicht an der Farbe von den anderen Praseodymoxiden unterscheiden. Pr_2O_3 ist je nach Modifikation gelbgrün (C- Pr_2O_3) oder hellgrün (A- Pr_2O_3), die anderen Praseodymoxide sind dunkelbraun bis schwarz.

5.1.1 C-Pr₂O₃/Si(100)

Pr₂O₃-Filme werden zur Zeit verstärkt untersucht. Auf der Suche nach einem Isolator, der SiO₂ als Gateoxid ersetzen kann, werden viele zuvor kaum untersuchte Isolatormaterialien getestet, darunter auch einige Seltenerdoxide. Am Institut für Halbleiterphysik (IHP) in Frankfurt/Oder wurden Pr₂O₃-Filme auf der in der Halbleiterindustrie vorherrschenden Si(100)-Oberfläche in epitaktischer Qualität hergestellt, was bisher nur bei wenigen Oxiden gelingt. Die meisten Materialien wachsen polykristallin oder amorph auf der Si(100)-Oberfläche. Amorphe Filme sind meist nicht hitzebeständig, und polykristalline Filme isolieren aufgrund von Leckströmen entlang der Korngrenzen schlecht [68, 4, 69]. Pr₂O₃-MOS-Strukturen wurden erfolgreich in Modell-Bauelementstrukturen integriert und elektronisch charakterisiert [65, 67, 70, 66]. Pr₂O₃-Filme wurden mit unterschiedlichen Methoden wie Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder Pulsed Laser Deposition (PLD) hergestellt. Auch für die Industrie praktikable Herstellungstechniken wie Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) [71] und Atomic Layer Deposition (ALD) [72] wurden getestet. Diese haben den Vorteil, dass das Wachstum nicht nur "in Sicht" der Verdampferquelle stattfindet, und dass auch topographische Strukturen wie z.B. Gräben gleichmäßig bedeckt werden. Ein Nachteil beider Methoden gegenüber MBE oder PLD sind allerdings der geringe Reinheitsgrad der Filme. Unsere Proben wurden alle mit MBE hergestellt.

Die Herstellung der epitaktischen Pr₂O₃/Si(100)-Filme ist kompliziert. Es ist eine genaue Anpassung der Aufdampfparameter und des Oxidationsgrads der PrO_x-Quelle nötig, um die amorphe Anpassungsschicht auszubilden, die sich bei einem Sauerstoffüberangebot ($x > 1,5$) aufgrund der Gitterfehlانpassung zwischen C-Pr₂O₃ und Si(100) bildet [73]. Es ist eine Subtrattemperatur von ca. 600°C nötig [38]. Bei Raumtemperatur auf Si(100) aufgedampfte Pr₂O₃-Filme sind amorph; werden diese Filme hohen Temperaturen ausgesetzt, so bildet sich ein polykristalliner Film aus A-Pr₂O₃ [64]. Eigentlich ist die Bezeichnung epitaktischer Film für diese Filme irreführend, da es sich um eine chemisch und strukturell komplexe Anpassungsstruktur handelt [74, 75], die aber bei ausreichendem Abstand von der Grenzfläche sowohl chemisch als auch strukturell einen epitaktischen Pr₂O₃-Film darstellt [4]. Es existiert also bei dieser Struktur keine epitaktische Grenzfläche, sondern eine amorphe Grenzschicht. Diese ist auf der Elektronenmikroskopaufnahme, die in Abbildung 5.2(a) gezeigt ist, deutlich zu sehen. Zwischen dem Siliziumkristall und der in der Aufnahme dunklen Pr₂O₃-Schicht sieht man in hellerem Ton die amorphe Anpassungsschicht.

Die Struktur der epitaktischen Pr₂O₃-Filme auf Si(100) ist die Manganoxidstruktur [C-Struktur in Abb. 5.1(b)]. Sie entsteht aus der CaF₂- Struktur [Abb. 5.1(a)] nach Entfernen jedes vierten Sauerstoff-Atoms. Pr₂O₃ wächst auf Si(100) in (110)-Orientierung, wobei zwei Domänen mit aufeinander senkrecht stehender Orientierung in der Ebene auftreten. Die Strukturparameter dünner Pr₂O₃-Filme auf Si(100) sind aufgrund der oben erwähnten Silikatgrenzschicht schichtdickenabhängig und weichen bis zu 8 % von den für Pr₂O₃-Volumen bekannten Werten ab [75]. Die kubische Struktur wird durch die Si(100)-Oberfläche stabilisiert. Sie wurde bisher nur bei epitaktischen Filmen oder durch Verunreinigungen sta-

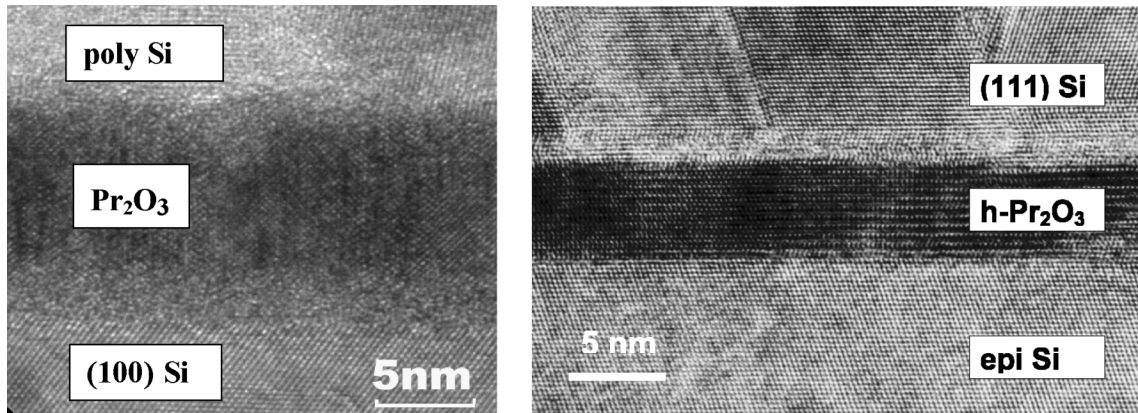


Abbildung 5.2: Elektronenmikroskopische Querschnittsaufnahmen (TEM) von Praseodymoxidfilmen : (a) C-Pr₂O₃ /Si(100): zwischen dem Siliziumsubstrat (unten, hell) und dem Pr₂O₃-Film (dunkel) sieht man deutlich die ca. 1 nm dicke amorphe Grenzschicht. Die Struktur ist mit einer Siliziumschicht abgedeckt, da Pr₂O₃ an Luft nicht stabil ist. (b) A-Pr₂O₃ /Si(111): Bei dieser Abbildung ist das Substrat oben zu sehen. Die mit “epi Si” bezeichnete Schicht ist die aufgedampfte Si-Schutzschicht, die in diesem Fall ebenfalls epitaktisch aufwächst. Diese Abbildungen sind [4] entnommen.

bilisiert gefunden [38, 34]. Bei dicken Filmen auf Si(100) (> 18 nm) wird der Einfluss des Substrats schwächer und es entstehen auch Bereiche mit hexagonaler Struktur [38].

An 20-70 nm dicken Pr₂O₃-Filmen wurde eine Bandlücke von $3,2 \pm 0,7$ eV, mit jeweils ungefähr 1 eV Bandoffset zum Silizium Valenz- bzw. Leitungsband gefunden [76]. Mit STS an einem ungefähr eine Monolage dicken Pr₂O₃- Film wurde eine Oberflächenenergielücke von ebenfalls 3,2 eV gemessen [76]. Es wurden auch Bandstrukturrechnungen mit Local Density Approximation (LDA) durchgeführt (siehe Abb. 5.3(b)). Die Rechnungen ergeben eine Bandlücke von 3,5 eV [4]. In Abbildung 5.3 sind die relativen Lagen der Bänder von Silizium und Praseodymoxid aufgrund dieser Messungen skizziert.

5.1.2 A-Pr₂O₃ /Si(111)

Noch besser als auf der Si(100)-Oberfläche lassen sich auf der Si(111)-Oberfläche epitaktische Pr₂O₃-Filme wachsen. Es bildet sich hier keine Silikatzwischenschicht wie beim Wachstum auf Si(100). Abb. 5.2(b) zeigt eine Querschnittsaufnahme eines Praseodymoxidfilms auf Si(111), bei der man sehr schön die atomar scharfe Grenzfläche sehen kann.

Pr₂O₃ wächst auf der Si(111) Oberfläche in der hexagonalen A-Struktur (siehe Abb. 5.1 (c) und Abb. 5.4). Es ist eine Substrattemperatur von mindestens 550°C erforderlich [77, 78, 79]. Die A-Struktur ist die bei Raumtemperatur stabile Struktur von Pr₂O₃, die C-Struktur ist vermutlich metastabil und wurde bei reinem Pr₂O₃ nur in epitaktischen Filmen beobachtet[38]. A-Pr₂O₃ wächst auf Si(111) (001) -orientiert (also in c-Richtung der Skiz-

5 BEEM an Pr_2O_3 MOS-Strukturen

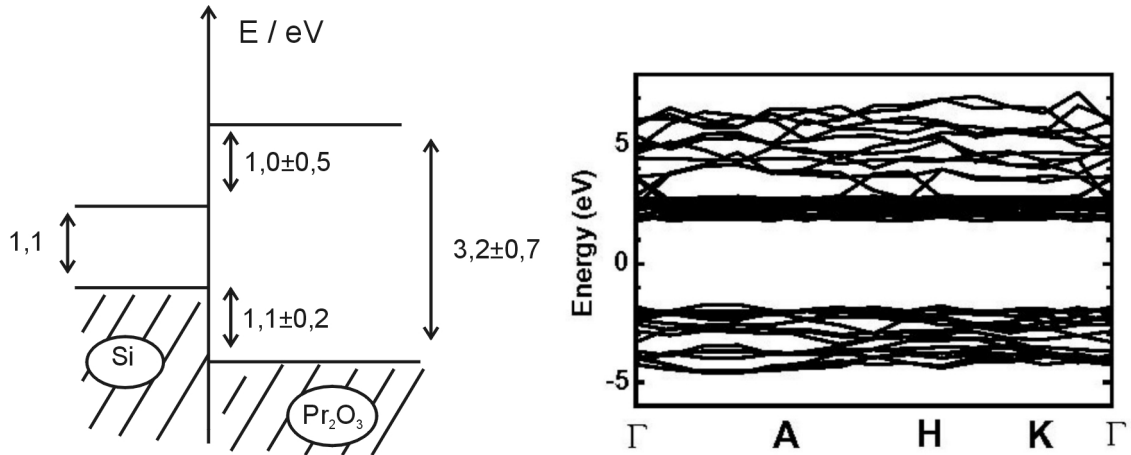


Abbildung 5.3: Elektronische Eigenschaften von Pr_2O_3 (a) Valenz-, Leitungsbandoffset und Bandlücke aufgrund von Messungen an 20-70 nm dicken $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ [76]. (b) Bandstruktur von Pr_2O_3 aus einer LDA-Rechnung [4]. Die sehr flache Bandstruktur des Leitungsbandminimums wird von $4f$ -Zuständen gebildet. Die der flachen Struktur entsprechenden hohen effektiven Elektronenmassen bedeuten hohe Lokalisierung bzw. geringe Leitfähigkeit. Abbildung (b) aus [4]

ze), in der Ebene orientiert sich die $[110]$ Richtung des Pr_2O_3 -Films parallel zur $[1-10]$ Richtung des Siliziumsubstrats, die Fehlanpassung beträgt nur 0,5 %. Die Einheitszelle besteht aus zwei gegeneinander versetzten Schichten. Als Monolage bezeichnen wir im Folgenden die Hälfte der Einheitszelle, d.h. eine Schichtdicke von $3,0 \text{ \AA}$. Ob Praseodymoxid als Einzellage oder Doppellage aufwächst, ist nicht geklärt. Unsere BEEM-Messungen sind mit der Annahme einer Einzellage konsistent, klären dies aber nicht.

Es wurden sowohl durch Pulsed Laser Deposition (PLD) [80, 81] als auch durch Molecular Beam Epitaxy (MBE) [69, 79, 78] epitaktische A- Pr_2O_3 -Filme auf $\text{Si}(111)$ hergestellt. Dabei wurde jeweils Pr_6O_{11} als Ausgangsmaterial verwendet. Mit MBE wurde nahezu perfektes Wachstum erreicht: Filme bis 3 nm Dicke wachsen pseudomorph mit durchschnittlichen Domänengrößen von 50 nm [78]. Das Wachstum der Filme ist bis 15 nm Filmdicke zweidimensional [82].

Die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von A- Pr_2O_3 -Filmen sind im Gegensatz zu denen von Filmen der kubischen Struktur noch wenig bekannt, und werden zur Zeit intensiv untersucht [83, 38, 64]. Die relative Dielektrizitätskonstante von kristallinem A- Pr_2O_3 ist mit 25,4 etwas niedriger als die der epitaktischen C- Pr_2O_3 -Filme ($k=30$) [64], was aber noch im Idealbereich für den Einsatz als Gateoxid liegt. Die (experimentell bestimmte) Bandlücke für hexagonales Pr_2O_3 ist $3,9 \text{ eV}$ [84]. Die in Abb. 5.3 dargestellten Werte für die Bandlücke und die Bandoffsets von Pr_2O_3 stammen von Messungen an 20-70 nm dicken Pr_2O_3 -Filmen auf $\text{Si}(100)$ [76]. Da für Filme $> 18 \text{ nm}$ der Einfluss des Substrats nachlässt, und auch hexagonale Kristalle wachsen [38], sind diese Filme eine Art

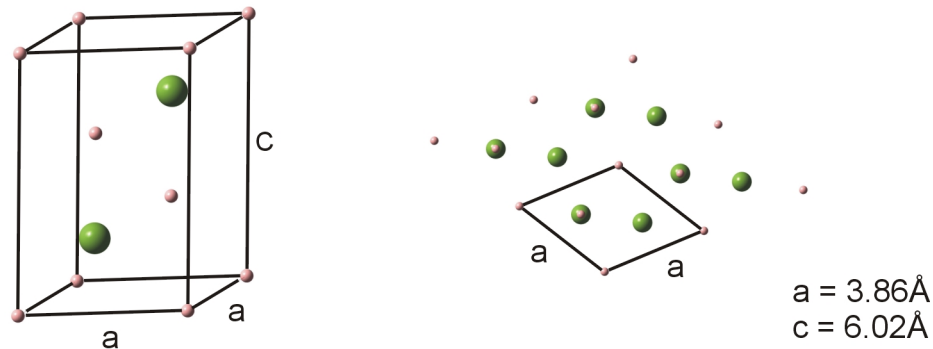


Abbildung 5.4: Die Struktur von $\text{A-Pr}_2\text{O}_3$. Links ist eine Einheitszelle dargestellt (grün: Pr, rosa: O), rechts die Projektion in c -Richtung. Genau genommen handelt es sich um eine trigonale Symmetrie, in der Literatur wird diese Struktur aber fast ausschließlich als “hexagonal” bezeichnet.

Mischung aus den beiden Strukturen, die Werte sind also nicht sehr exakt, aber es sind die einzigen Messungen des Bandoffsets. Die Bandstruktur von Pr_2O_3 ist noch nicht gut verstanden. Kürzlich durchgeführte Bandstruktur-Rechnungen ergaben z.B. unterschiedliche Zusammensetzungen des Leitungsbandes. In einem Modell wird das Leitungsband aus d -Zuständen gebildet, in einer anderen Rechnung dagegen aus f -Zuständen mit einer Beimischung von d -Zuständen [83].

5.2 BEEM an Pr_2O_3 -Filmen

Wir haben unterschiedlich hergestellte Gold/ Pr_2O_3 /Silizium-Proben untersucht. Dies wird in Abschnitt 5.2.1. zusammengefasst. An Au/ Pr_2O_3 /Si(111)-Proben mit einer Pr_2O_3 -Zwischenschicht, die kleiner als eine Monolage ist, konnten wir BEEM-Messungen durchführen. Bei diesen teilbedeckten Proben gelang uns eine Abbildung der unter dem Goldfilm liegenden Pr_2O_3 -Teilschicht mit Hilfe des BEEM-Kontrasts zwischen bedeckten und unbedeckten Bereichen. Wir können zwei BEEM-Spektrensorten unterscheiden, die wir den Stellen mit bzw. ohne Pr_2O_3 -Zwischenschicht zuordnen. Die Barrierenhöhen wurden bestimmt und analysiert. Wir konnten den Einfluss der Pr_2O_3 -Schicht auf die Silizium-Bandverbiegung messen und den Leitungsbandoffset zwischen Pr_2O_3 und Silizium indirekt bestimmen.

5.2.1 Praseodymoxid-MOS-Strukturen

Bei der ersten Gruppe von untersuchten Proben handelt es sich um vom IHP Frankfurt/Oder hergestellte Gold/ Pr_2O_3 /Si(100)-Proben, mit epitaktischen C- Pr_2O_3 -Filmen, wie sie in zahlreichen Veröffentlichungen des IHP beschrieben und charakterisiert wurden [4]. Die Pr_2O_3 -Schichtdicke dieser Proben variierte zwischen 20 und 120 Å. Die Proben wurden in einem Vakuummkoffer transportiert, wurden jedoch beim Transfer in unser UHV-System kurz der Laborluft ausgesetzt und wir können eine Veränderung der Praseodymoxidschicht nicht ausschließen. Bei den durchgeführten BEEM-Messungen an diesen Proben konnten wir kein BEEM-Signal detektieren. Die Durchlässigkeit für ballistische Elektronen war zu gering.

Um mögliche Veränderungen der Schichtsysteme durch Reaktion des Materials an Luft auszuschließen, haben wir eine zweite Gruppe von Proben in situ hergestellt. Die Pr_2O_3 -Schichtdicke variiert zwischen 10 und 50 Å. Die Siliziumoberflächen [sowohl (100) als auch (111)] wurden mit der Hochtemperaturpräparation präpariert. Die Probenherstellung ist in Kapitel 3.2 näher beschrieben. Widerstandsmessungen von Au/ Pr_2O_3 /Si Kontakten mit 4-14 Å dicken Pr_2O_3 -Schichten ergaben Probenwiderstände zwischen 3,5 und 10 kΩ. Bei einer Probe mit einer 50 Å dicken Isolatorschicht konnte bei einem Widerstand von 50 kΩ eine BEEM-Messung durchgeführt werden, aufgrund von zu großem Rauschen bzw. zu kleinem Signal war aber keine Aussage über die Barrierenhöhe möglich.

Die dritte Gruppe von Proben wurde die Pr_2O_3 -Filmdicke auf weniger als eine Monolage reduziert. Als Substrat wurde Si(111) verwendet. Die BEEM-Messungen an diesen Strukturen sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

5.2.2 Submonolagen-Zwischenschicht Proben

Wir haben Au/ Pr_2O_3 /Si(111)-Proben hergestellt, deren mittlere Pr_2O_3 -Schichtdicke kleiner als eine Monolage ist, und daran BEEM-Messungen durchgeführt. Da ein Teil der Grenzfläche mit Praseodymoxid bedeckt ist, erhalten wir einen starken Kontrast des BEEM-Signals zwischen bedeckten und unbedeckten Stellen. So können wir die Pr_2O_3 -Zwischenschicht direkt abbilden.

Auf der niedertemperaturpräparierten Silizium-Oberfläche wurde mit einer Dampftrate von ca. 1 Å pro Minute ca. 1 Å Pr_2O_3 aufgedampft. Das entspricht einer Drittel Monolage oder einer Sechstel Doppellage (siehe 5.1.2). Abschließend wurden mit einer Schattensmaske 60 Å dicke Goldkontakte aufgedampft. Nach dem Transfer in die BEEM-Apparatur wurden die ca. $3 \times 0,3 \text{ mm}^2$ großen Goldkontakte mit einem dünnen Golddraht vorsichtig kontaktiert (geerdet) und der Widerstand bestimmt. Die Widerstände der Kontakte lagen zwischen 6 und 70 kΩ. Bei guten Kontakten mit ausreichendem Widerstand (mindestens 30 kΩ) wurde eine BEEM-Messung durchgeführt. Die BEEM-Messungen wurden aufgrund der kleinen Widerstände ausschließlich mit der in Kap. 3.3.1 beschriebenen Lock-In-Methode durchgeführt.

In Abb. 5.5 sind STM- und BEEM-Signal einer Messung⁵ an einer solchen teilbedeckten Probe zu sehen. STM- und BEEM-Signal werden simultan aufgezeichnet, stammen also von derselben Stelle der Probe. Das STM-Bild in Abb. 5.5 links zeigt die Topographie des Goldfilms. Man sieht eine Inselstruktur mit ca. 100 Å großen Inseln. Im BEEM-Signal (Abb. 5.5 rechts) sieht man einen deutlichen Kontrast zwischen den Bereichen in denen ballistische Elektronen detektiert werden (blau) und solche in denen keine BEEM-Intensität vorhanden ist (grün). Die Bereiche sind über mehrere 1000 Å ausgedehnt und werden jeweils von kleinen ca. 100 Å ausgedehnten Inseln der anderen Sorte unterbrochen. Das Flächenverhältnis zwischen bedeckten und unbedeckten Bereichen kann man mit Hilfe eines Histogramms (Abb. 5.5 unten) abschätzen. Das Histogramm des BEEM-Bildes zeigt deutlich zwei Peaks, die die blauen und grünen Flächen des Bildes repräsentieren. Der Fit des Histogramms mit zwei Gausskurven ist rot dargestellt. Das Flächenverhältnis der beiden Gaussverteilungen ist 1:2, was einer Drittelbedeckung der Grenzflächen mit Pr_2O_3 entspräche. Das heißt die Annahme, dass Pr_2O_3 als Einzelschicht wächst (siehe 5.1.2) ist mit unseren Messungen konsistent.

Die in die Messdaten eingezeichneten schwarzen Linien markieren zwei auffällige Strukturen in der BEEM-Abbildung. Man sieht, dass sich diese Strukturen nicht in der Struktur des Goldfilms fortsetzen. Auch die kleinen Inselstrukturen des BEEM-Signals sind nicht mit denen der Topographie korreliert, wenngleich man auch Stellen findet, wo die beiden Strukturen Gemeinsamkeiten zeigen. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 5.6 zu sehen. Es handelt sich um eine Messung an derselben Probe jedoch mit höherer Ortsauflösung. Man erkennt die kleineren ca. 100 Å großen Strukturen von Abb. 5.5 wieder. Durch die Aufnahme wurden an zwei Stellen Profillinien gelegt, die jeweils eine Mittelung über 15 Scans darstellen. Die obere der beiden Profillinien durchquert eine Stelle der Probe mit hoher BEEM-Intensität, also eine Lücke im Pr_2O_3 -Film. Der linke Rand dieser Lücke läuft parallel zu einer in der Oberflächentopographie des Goldfilms sichtbaren Kante. Vermutlich zeigt sich hier in der Struktur des Goldfilms eine Struktur der darunter liegenden Siliziumoberfläche, die auch das Wachstum des Pr_2O_3 -Films beeinflusst hat. Die andere Profillinie, die durch die Mitte der Aufnahme gezogen wurde zeigt ein Beispiel für einen nicht korrelierten Bereich.

In Abb. 5.7 ist eine Spektroskopie-Messung dargestellt. Es wurden 32 Einzel-Spektren innerhalb eines $800 \text{ Å} \times 1300 \text{ Å}$ großen Bereichs der Probe aufgezeichnet. Obwohl die Spektren streuen, lassen sich zwei Spektrentypen klar unterscheiden. In Abb. 5.7(b) sind repräsentative Spektren beider Sorten gezeigt. Die flachen Spektren (Typ 1) zeigen keine BEEM-Intensität bis zu einer Energie von ca. 2 eV. Ein deutlicher Anstieg der BEEM-Intensität ist erst bei Energien von mehr als 2 eV zu beobachten. Die andere Spektrentypenart

⁵Das Bild ist bei einer Tunnelspannung von -2V und einem modulierten Tunnelstrom von 2 nA aufgenommen. Der Tunnelstrom wurde mit einer Amplitude von 1 nA und einer Frequenz von 14,75 Hz sinusförmig moduliert. Die Elektronenenergie von 2 eV ist vor allem wegen der Stabilität des Tunnelstroms und der Abstandsregelung des STM gewählt, die bei höheren Spannungen unregelmäßiger war. Bei 2 eV befindet man sich deutlich oberhalb der Bandlücke von Pr_2O_3 .

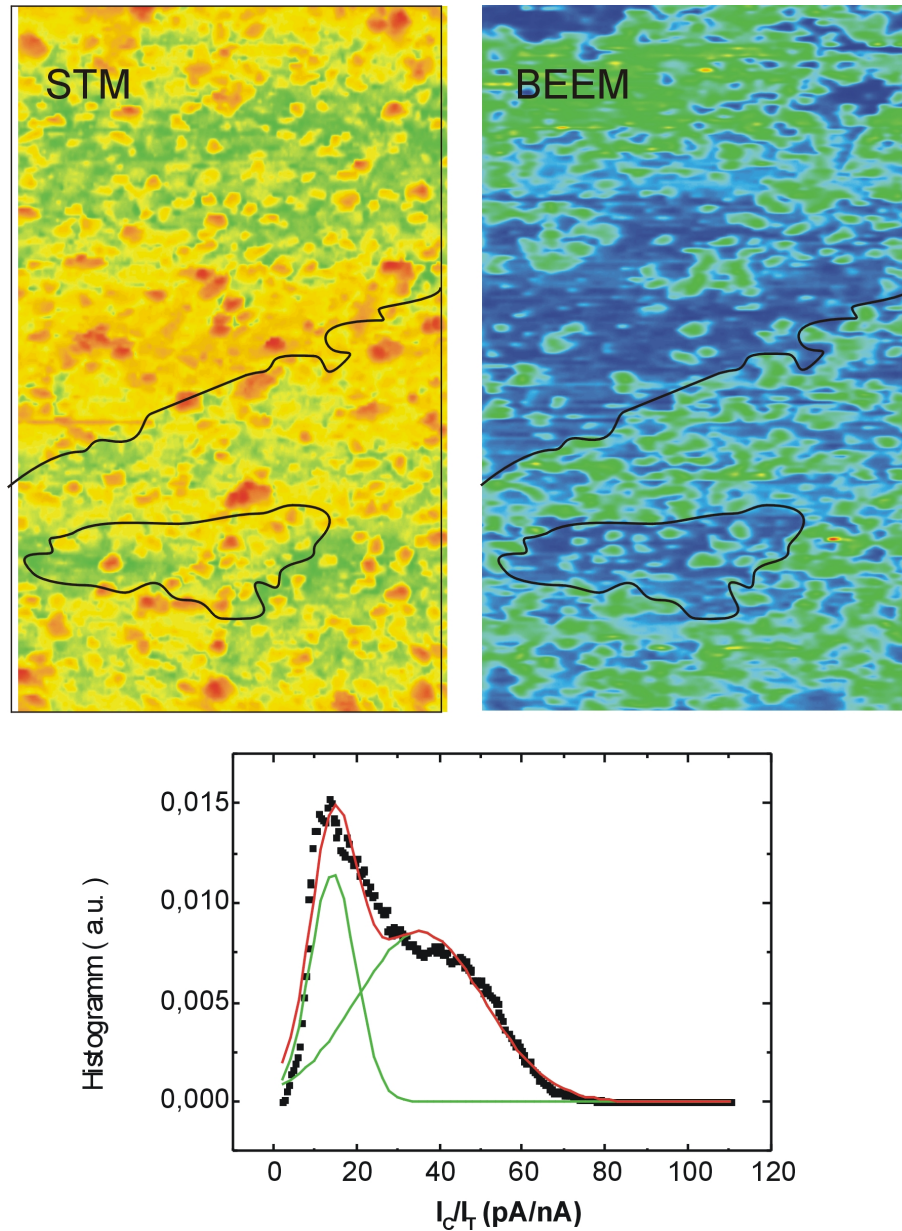


Abbildung 5.5: Simultan aufgenommenes STM- und BEEM-Bild einer $\text{Au}/\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Probe, bei der die Pr_2O_3 -Zwischenschicht weniger als eine Monolage dick ist. Aufgrund der starken Dämpfung des BEEM-Signals durch Pr_2O_3 konnten wir so die unter der Goldschicht begrabene Pr_2O_3 -Schicht (blau im BEEM-Bild) abbilden. Das Histogramm zeigt die Intensitätsverteilung des BEEM-Signals. Die beiden Peaks entsprechen den Stellen mit und ohne Praseodymoxid an der Au/Si Grenzfläche. Das Flächenverhältnis der gefitteten Gaussskurven beträgt ca. 1:2. Das BEEM-Signal wurde mit dem Lock-In aufgezeichnet. Das STM wurde daher auf einen sinusförmig modulierten Tunnelstrom mit einer mittleren Höhe von $I_T=2\text{ nA}$ und einer Amplitude von 1 nA geregelt. Die Tunnelspannung während der Aufnahme betrug $U_T=-2\text{ V}$. Der Scanbereich ist $3144\text{ \AA} \times 5254\text{ \AA}$.

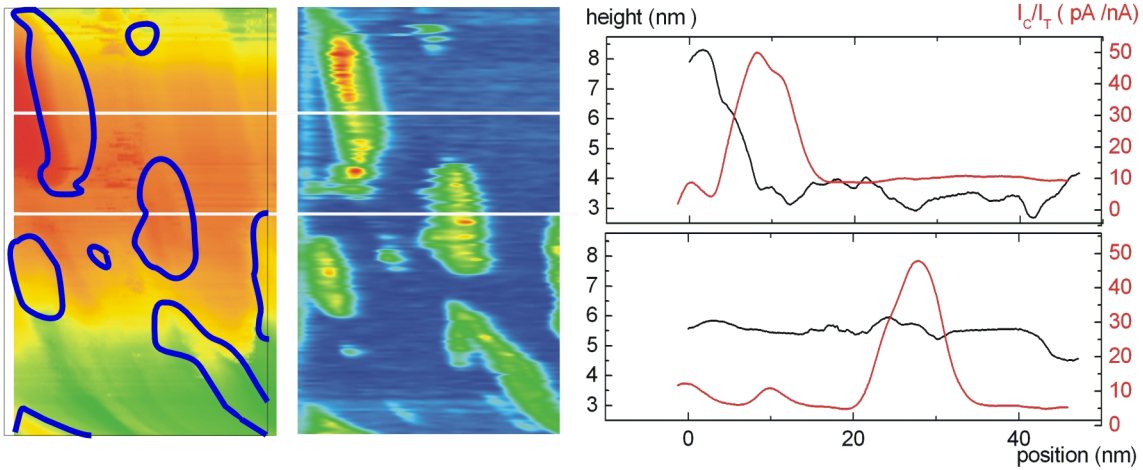


Abbildung 5.6: (a) Höher aufgelöste STM (links)- und BEEM (mittig) -Messung von einem $472 \text{ \AA} \times 788 \text{ \AA}$ großen Bereich derselben Probe wie in Abb. 5.5. Rechts sind die Höhenprofile entlang der weiß eingezeichneten Linien dargestellt (schwarz: STM, rot: BEEM). Es handelt sich jeweils um über 15 Scanlinien gemittelte Profile.

(Typ 2) zeigt eine deutlich niedrigere Schwelle des BEEM-Signals. Es steigt ab einer Energie von ca. 0,5 eV steil an. Die Typ-1-Spektren entsprechen den in den BEEM-Bildern gefundenen Bereichen mit sehr niedriger Intensität und werden den Stellen zugeordnet, deren Grenzfläche mit Pr_2O_3 bedeckt ist. Die Typ-2-Spektren stammen entsprechend von unbedeckten Stellen.

Wir haben beide Spektrentypen mit einer thermisch verbreiterten quadratischen Funktion (Gleichung 2.7) gefittet und damit die Barrierenhöhe bestimmt. Für den Fit wurde über 5 Spektren des jeweiligen Typs gemittelt. Die gemittelten Spektren und die Fitkurven sind in Abb. 5.8 zu sehen. Man erhält eine Barrierenhöhe von $1,84 \pm 0,15 \text{ eV}$ für die Typ-1-Spektren und eine Barrierenhöhe von $0,58 \pm 0,15 \text{ eV}$ für die Typ-2 Spektren.

5.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Barrierenhöhe, Leitungsbandoffset und Bandverbiegung

Wir beobachten bei den Proben mit einer Submonolagen-Zwischenschicht Pr_2O_3 zwei Sorten von BEEM-Spektren, die wir den Bereichen mit (Typ1) und ohne (Typ2) Pr_2O_3 zuordnen. Der Fit mit einer thermisch verbreiterten quadratischen Funktion ergibt eine Barrierenhöhe von $1,84 \pm 0,15 \text{ eV}$ für die Typ 1 Spektren und eine Barrierenhöhe von $0,58 \pm 0,15 \text{ eV}$ für die Typ 2 Spektren.

Im Fall der Teilbedeckung können wir in derselben Messung BEEM-Daten von Stellen mit einer Au/Si Grenzfläche und von solchen mit einer Au/ Pr_2O_3 /Si-Grenzfläche erhalten.

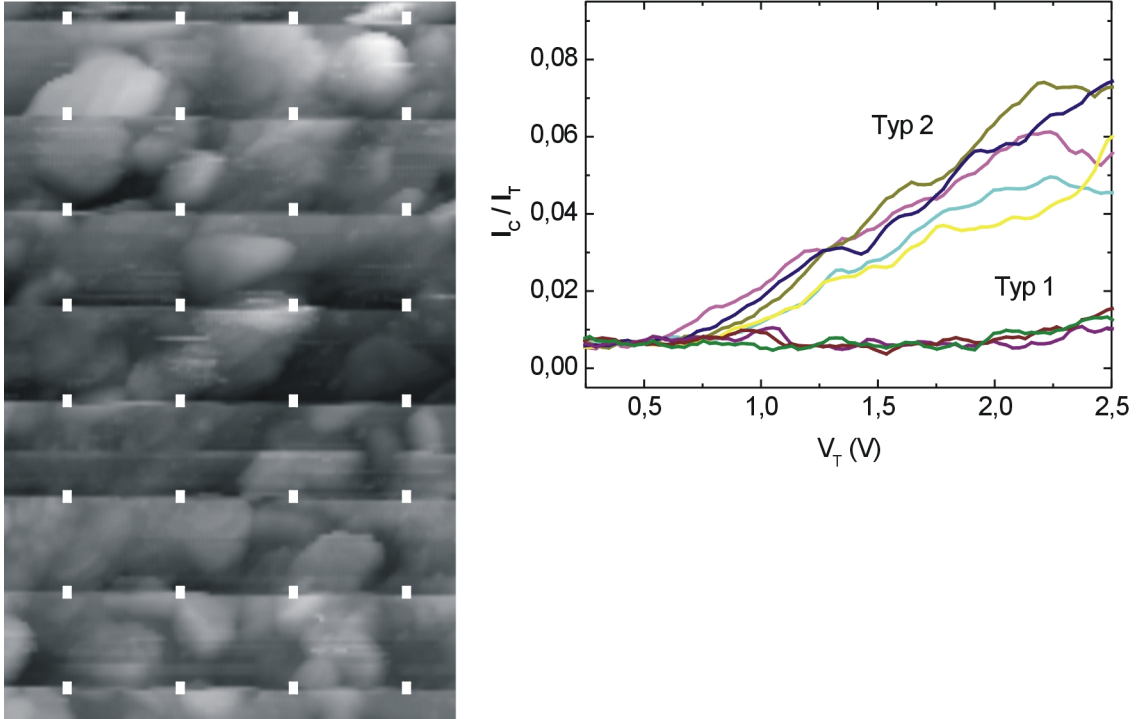


Abbildung 5.7: BEEM-Spektren einer $60 \text{ \AA} \text{ Au}/1 \text{ \AA} \text{ Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ -Probe mit einer Pr_2O_3 -Bedeckung, die kleiner als eine Monolage ist. (a) STM-Aufnahme eines $800 \text{ \AA} \times 1300 \text{ \AA}$ großen Bereichs bei $V_T = -2 \text{ V}$ und $I_T = 2 \text{ nA}$ (moduliert), die 32 Kästchen markieren die Stellen, an denen der STM-Scan angehalten wurde, um ein BEEM-Spektrum aufzunehmen. (b) Repräsentative Auswahl von Spektren aus (a). Das BEEM-Signal I_C/I_T ist als Funktion der Tunnelspannung U_T dargestellt. Zwei Spektrentypen können unterschieden werden: flache (Typ 1) und solche mit spannungsabhängigem Verlauf (Typ 2).

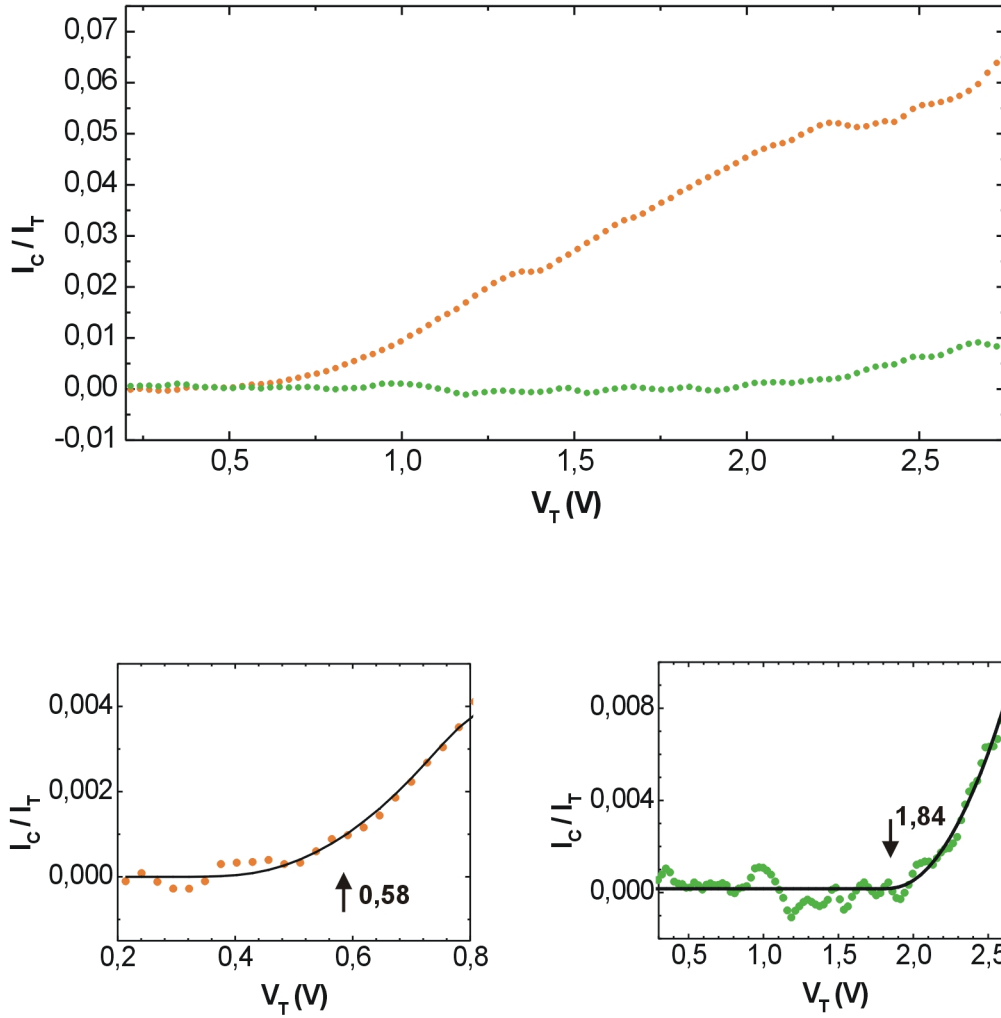


Abbildung 5.8: (oben): gemittelte BEEM-Spektren der Messung aus Abb. 5.7. Die Spektren wurden über 5 Einzelspektren des jeweiligen Typs gemittelt. (unten): Fit der Spektren mit einer thermisch verbreiterten Funktion (Gleichung 2.7), um die Barrierenhöhe zu bestimmen. Gezeigt ist jeweils ein Ausschnitt des gemittelten Spektrums zusammen mit den Fitkurven (schwarz). Die aus dem Fit gewonnenen Barrierenhöhen sind durch einen Pfeil markiert. Für die Fits wurden die Datenpunkte bis 0,8 eV (orange) und bis 2,4 eV (grün) einbezogen.

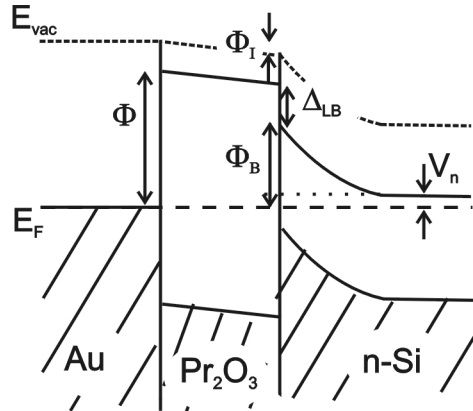


Abbildung 5.9: Die Isolatorbarriere, die in diesem Fall die Energiebarriere Φ für die ballistischen Elektronen darstellt ist durch den Leitungsbandoffset Δ_{LB} zwischen Pr_2O_3 und Si und durch die Schottkybarriere Φ_B im Silizium gegeben. Die Bandverkipfung im Isolator Φ_I kann aufgrund der dünnen Schicht und der hohen Dielektrizitätskonstante vernachlässigt werden. V_n ist der energetische Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsband.

Im Fall der $\text{Au}/\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Stellen ist die Energiebarriere für die ballistischen Elektronen die Isolatorbarriere, deren Höhe sich aus der Leitungsbandoffset zwischen Pr_2O_3 und Silizium und aus der Schottkybarriere im Silizium zusammensetzt (Siehe Skizze in Abb. 5.9)⁶.

An den Stellen, die keine Pr_2O_3 -Zwischenschicht aufweisen, ist die Barriere die Schottkybarriere der Au/Si -Grenzfläche. Dabei ist die gemessene Barrierenhöhe aber deutlich niedriger als bei einer reinen Au/Si -Grenzfläche ($0,80 \pm 0,03$ eV, siehe Kap. 4.3). Dies liegt daran, dass die Schottkybarrierenhöhe sich nicht punktuell ausbildet, sondern einen Mittelwert einer größeren Fläche darstellt. Die dabei relevante Größe ist die Debyelänge, die angibt auf welcher Längenskala Potentialänderungen (thermischer Energien, d.h. 0,026 eV) in einem Halbleiter stattfinden. Die Debyelänge ist von der Dotierung abhängig. Für unsere Proben mit einer Dotierung von $10^{15}/\text{cm}^3$ beträgt die Debyelänge 1350 Angström. Da die laterale Ausdehnung der Strukturen in unserem Fall sehr viel kleiner ist als die Debyelänge, tritt eine gemittelte Schottkybarriere auf [2]. Für unsere Proben ist die Schottkybarriere also der flächengewichtete Mittelwert der Au/Si -Schottkybarriere und der Bandverbiegung, die bei einer großflächigen Pr_2O_3 -Schicht auftreten würde. Das heißt aber, dass man im Prinzip aus der Höhe der hier gemessenen Schottkybarriere, dem Flächenverhältnis von bedeckten und unbedeckten Stellen und dem bekannten Wert einer reinen Au/Si -Grenzfläche darauf schlie-

⁶Wir haben keine Korrektur der Isolatorbarrierenhöhe aufgrund des Bildkraftpotentials (Gleichung 2.12) durchgeführt, da die dafür relevante dynamische Dielektrizitätskonstante für Praseodymoxid nicht bekannt ist. Eine solche Korrektur würde den Wert der Isolatorbarriere und des Valenzbandoffsets leicht erhöhen. Eine Abschätzung mit der statischen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_r=25,4$) ergibt eine Erhöhung der Isolatorbarriere um 0,09 eV.

ßen kann, wie die Silizium-Bandverbiegung bei einer großflächigen $\text{Au}/\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ Struktur ausfallen würde: Ein mittlerer Wert von 0,58 eV kommt bei einem Flächenverhältnis von 1:2 und der bekannten Au/Si -Schottkybarriere von 0,80 eV zustande, wenn die Schottky-Barriere von $\text{Au}/\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ungefähr 0,14 eV beträgt. Der Abstand V_n zwischen Fermi-niveau und Leitungsband in Silizium (siehe Skizze 5.9) beträgt 0,26 eV. Diese Abschätzung deutet darauf hin, dass bei einer $\text{Au}/\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Struktur mit geschlossener Pr_2O_3 -Zwischenschicht keine oder nur eine geringe Bandverbiegung im Silizium auftritt.

An den Stellen deren Grenzfläche mit Pr_2O_3 bedeckt ist, misst man die energetische Lage der Zustände des Pr_2O_3 -Leitungsbandes. Da sich in unserem Fall die Lage der Bänder um die mittlere Schottkybarriere verschiebt, und wir diesen Wert an den Au/Si -Stellen direkt messen können, können wir auch eine Abschätzung für den Leitungsbandoffset zwischen Pr_2O_3 und Silizium durchführen. Der Leitungsbandoffset ist die Barrierenhöhe abzüglich der (in unserem Fall mittleren) Schottkybarriere und der Bandverkipfung im Isolator Φ_I (siehe Skizze 5.9). Φ_I kann hier aufgrund der dünnen Schicht und der hohen Dielektrizitätskonstante vernachlässigt werden,⁷ so dass der Leitungsbandoffset Δ_{LB} durch $\Delta_{\text{LB}} = \Phi - \Phi_{\text{B}}$ gegeben ist. Damit erhalten wir $\Delta_{\text{LB}} = 1,26 \pm 0,30$ eV. Der Leitungsbandoffset ist ein für die Isolatoreigenschaften eines Materials wichtiger Wert. Bandoffsets von mindestens 1 eV sowohl der Leitungs- als auch der Valenzbänder sind Voraussetzungen, die ein Material erfüllen muss, um als Gateoxid Verwendung zu finden [60]. Bisher wurde der Leitungsbandoffset zwischen Pr_2O_3 und Si nur ungenau gemessen: $\Delta_{\text{LB}} = 0.5\text{-}1.5$ eV. Der Wert wurde aus Fowler-Nordheim-Tunneln einer 70 nm dicken C- Pr_2O_3 -Schicht einer $\text{Au}/\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ - Struktur bestimmt [76]. Unser Wert für den Leitungsbandoffset liegt am oberen Ende dieses Bereichs. Er stimmt auch gut mit einer kürzlich veröffentlichten theoretischen Abschätzung, welche 1,2 eV für den Leitungsbandoffset von Pr_2O_3 angibt [85], überein.

Es ist allerdings nicht klar, dass der Wert des Leitungsbandoffsets, den wir für Submonolagenschichten messen, mit dem für dickere Schichten übereinstimmt. Grundsätzlich unterscheidet sich die Bandstruktur eines ultradünnen Films von der Volumenbandstruktur. Unterschiede in der Struktur des Films und das angrenzende Substrat beeinflussen die Bandstruktur, so können z.B. bei dünnen Isolatorschichten Grenzflächenzustände innerhalb der Volumenbandlücke existieren, die bei dickeren Filmen unterdrückt sind. Wir gehen jedoch davon aus, dass sich die Position des Leitungsbands eines 1 Monolage dicken Isolatorfilms kaum von dickeren Filmen unterscheidet. Dies wurde so an einigen Systemen gemessen, z.B. für $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ [86] und für $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$ [87].⁸ Die Annahme, dass

⁷ Φ_I ist das Produkt aus der Ladung, der Dicke der Schicht geteilt durch die Dielektrizitätskonstante (siehe Kapitel 2.2). Wenn die Ladung durch die Ladung der Raumladungszone abgeschätzt wird, ergibt sich ein Wert von ca. 0,1 meV.

⁸Bei ultradünnen MgO -Filmen (1-3 Monolagen) auf Silber wurden mit STS bei dem 1 Monolage dicken Film Grenzflächenzustände innerhalb der Volumenbandlücke gemessen. Diese waren bei dem 3 Monolagen dicken Film unterdrückt. Die Position des Leitungsbands bleibt von 1 bis 3 Monolagen unverändert[87].

sich auch in unserem Fall die Position des Leitungsbands nur wenig von dickeren Filmen unterscheidet, ist auch konsistent damit, dass unser Wert sehr nahe an der theoretischen Abschätzung für dicke Filme [85] liegt.

Wir haben bei den teilbedeckten Proben mit einer nominellen Schichtdicke von 1 \AA Pr_2O_3 Widerstände zwischen 6 und $70 \text{ k}\Omega$ gemessen, bei nomineller Schichtdicke von 2 \AA Widerstände von 2 - $8 \text{ k}\Omega$ und bei den 1 bis 5 ML dicken Pr_2O_3 Schichten 2 - $30 \text{ k}\Omega$. Wenn die Schottkybarriere nicht erniedrigt wäre, so würde man erwarten, dass der Widerstand durch eine Teilbedeckung mit Pr_2O_3 gegenüber reinen Au/Si Kontakten steigt. Wenn aber die Schottkybarriere im Silizium wegfällt und zugleich die Isolierung der Praseodymoxidschicht nicht so gut ist, z.B. durch leitende Korngrenzen, so kann der Widerstand erniedrigt sein. Dass leitende Korngrenzen bei kristallinen Seltenerdoxidfilmen ein Problem sein können, wurde an Gd_2O_3 -Filmen gezeigt [88].

Abbildung der Grenzschicht

Wir konnten die Pr_2O_3 -Zwischenschicht mit BEEM abbilden und dadurch die Struktur der Pr_2O_3 -Zwischenschicht beschreiben. Die BEEM-Bilder zeigen kleinflächige Strukturen, d.h. durch helle Bereiche unterbrochene dunklere Flächen und umgekehrt. Das heißt, dass die Praseodymoxidzwischenschicht keinen zusammenhängenden Film bildet, sondern aus über die ganze Grenzfläche verteilten Inseln besteht. Dies deutet darauf hin, dass sich während des Wachstums von Pr_2O_3 auf der Siliziumoberfläche anfänglich auf der gesamten Oberfläche verteilt Nukleationszentren bilden. An diesen bilden sich zunächst Inseln, die dann zusammenwachsen, so dass in dichteren Bereichen nur noch einzelne Lücken bleiben.⁹ Dies deckt sich mit den Beobachtungen einer kürzlich veröffentlichten Wachstumsstudie, bei der beobachtet wurde, dass Pr_2O_3 sowohl an den Terrassenstufen als auch auf der Terrasse Nukleationszentren bildet [79].

Wir können aus der Abbildung der Pr_2O_3 -Zwischenschicht auch das Flächenverhältnis von bedeckten zu unbedeckten Bereichen abschätzen. Aus dem Wert der nominell aufgedampften Schichtdicke von 1 \AA und der aus dem Histogramm des BEEM-Signals gewonnenen Pr_2O_3 -Bedeckung der Grenzfläche von ungefähr $1/3$ kann man auf eine mittlere Inselhöhe von ca. 3 \AA schließen. Dies entspricht der halben Höhe der Einheitszelle (eine Einheitszelle besteht aus zwei übereinander liegenden Praseodymoxid-Schichten, siehe Abb. 5.4). Die Hälfte der Einheitszelle ist die kleinste denkbare Praseodymoxidfilmdicke in dieser Orientierung.

⁹Dabei wird angenommen, dass die Struktur der Pr_2O_3 -Schicht bei der Bedeckung mit Gold erhalten bleibt.