

Kapitel 2

Grundlagen

Das folgende Kapitel soll dazu dienen, die aus der Literatur bekannten Grundlagen zusammenzufassen. Kapitel 2.1 und 2.2 geben die wichtigen Merkmale der Fullerenmoleküle sowie geometrische und elektronische Eigenschaften der verschieden rekonstruierten Si-Oberflächen wieder. Weiterhin wird in Abschnitt 2.3 ein Modell zur Erklärung der Barrierenhöhe des Metall-Halbleiter-Kontaktes vorgestellt. Zur experimentellen Bestimmung dieser Barrierenhöhen mit Hilfe von Strom-Spannungs-Kennlinien ist ein Verständnis der Stromtransport-Mechanismen unerlässlich. Modelle hierzu werden in Abschnitt 2.4 erläutert.

2.1 Fullerene

Im folgenden Abschnitt möchte ich für diese Arbeit wichtige Eigenschaften des Fullerenmoleküls C_{60} erläutern. Nach einer kurzen Einführung in die historische Entwicklung der Fullerenforschung wird zuerst die geometrische Struktur des C_{60} -Moleküls betrachtet. Bei der Wechselwirkung von C_{60} mit Oberflächen spielen die elektronischen Zustände der Moleküle eine zentrale Rolle. Neben diesen werden weiterhin einige Aspekte des kristallinen C_{60} beleuchtet. Für einen detaillierteren Überblick sei auf die Sekundärliteratur [Dre96, Ehr94] und eine Zusammenstellung der wichtigsten Originalarbeiten bis zum Jahr 1993 [Kro93] verwiesen.

Historisches

Die eigentliche Geschichte der Fullerene beginnt im September 1985 als KROTO *et al.* [KrS85] das C_{60} -Molekül entdeckten. Genauer gesagt untersuchte KROTO mit einer Arbeitsgruppe an der Rice-Universität in Houston Kohlenstoff-

Cluster, welche sich unter He-Atmosphäre bei Laser-Ablation eines Graphit-Targets bildeten. Bei geeigneten Bedingungen zeigte sich eine Dominanz von C_{60} -Clustern im Massenspektrum, die nur durch ein abgeschlossenes System von C-Atomen erklärt werden konnte. KROTO versuchte ein in sich abgeschlossenes C_{60} -System bestehend aus sechseckigen Kohlenstoff-Ringen, den Bestandteilen von Graphitschichten, aufzufinden. Hierbei erinnerte er sich der Bauwerke von RICHARD BUCKMINSTER FULLER: Kugelförmige Kuppeln, aufgebaut vorwiegend aus Sechsecken. Die Lösung der C_{60} -Struktur ergab sich bei genauerer Beschäftigung mit FULLER's Konzepten, nämlich der Erkenntnis, daß die Krümmung der FULLER'schen Bauwerke durch einige eingebaute Fünfecke hervorgerufen wird. So schlugen KROTO *et al.* das in Abbildung 2.1 dargestellte C_{60} -Molekül vor, dessen fußballförmige Struktur später bestätigt wurde.

Zu Ehren des Architekten benannten sie das C_{60} -Molekül *Buckminsterfulleren*. Wegen der Ähnlichkeit mit einem Fußball wird es häufig auch als *buckyball* bezeichnet. Um die weitere Nomenklatur zu erläutern, sei erwähnt, daß der Ausdruck *Fullerene* für die ganze Familie der C_n -Moleküle mit Käfigstruktur steht, wobei oberhalb von $n = 30$ nur Moleküle mit geradzahligem n auftreten. Röhrenförmige Kohlenstoff-Cluster mit in der Größenordnung von 1000 C-Atomen werden als *carbon nanotubes* bezeichnet. Die sich aus Fullerenmolekülen bildenden Festkörper nennt man *Fullerite* und bei Alkali-Dotierung dieser Kristalle spricht man von *Fulleriden*.

Später stellte sich heraus, daß vor KROTO *et al.* schon andere Arbeitsgruppen C_{60} synthetisiert hatten. Hierunter ist insbesondere die Kooperation von

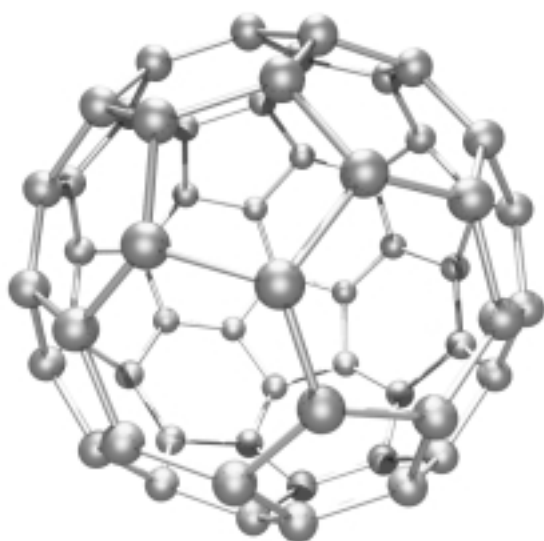


ABBILDUNG 2.1:
Das C_{60} -Molekül. Die C-C-Bindungen bilden 12 Fünfecke und 20 Sechsecke. Dennoch sind alle C-Atome im Molekül äquivalent, da sie jeweils zu einem Fünfeck und zwei Sechsecken gehören.

KRÄTSCHMER und HUFFMAN zu nennen, die schon 1982 unwissentlich C_{60} hergestellt hatten. Im Jahre 1989 waren es eben diese Wissenschaftler, die den ganz großen Durchbruch in der Fullerenforschung bewirkten. Und zwar konnten durch die Methode der Laser-Ablation nur sehr geringe Mengen an C_{60} hergestellt werden, sodaß auf der einen Seite nur wenige Wissenschaftler sich experimentell mit C_{60} beschäftigen konnten, und auf der anderen Seite auch nur spezielle Methoden verwendet werden konnten. Dies sollte sich durch das von KRÄTSCHMER *et al.* entwickelte Verfahren [KrH90] ändern, bei dem durch resistives Heizen von Graphit unter He-Atmosphäre ein C_{60} -haltiger Ruß hergestellt werden konnte. Dieser Ruß kann in Benzol gelöst und C_{60} durch Sublimation separiert werden, wobei sich C_{60} -Kristalle ausbilden. Hierdurch wurde eine Möglichkeit bereitgestellt, C_{60} grammweise zu produzieren und somit einer großen Zahl von Wissenschaftlern zugänglich zu machen. Daraufhin breitete sich die Forschungsaktivität an Fullerenen und verwandten Themen explosionsartig in verschiedene Richtungen aus. Ein Grund hierfür ist neben der hohen Stabilität nicht zuletzt die einzigartige Symmetrie der Moleküle selbst. Insbesondere wuchs das Interesse weiterhin, als HADDON *et al.* [Had91] durch Interkalation von Alkalimetallen stöchiometrisches Me_3C_{60} ($Me = K, Rb, Cs$) mit supraleitenden Eigenschaften erzeugten. Hierbei nehmen die Alkali-Atome Zwischengitterplätze in den Fullerit-Kristallen ein, was man als exohedrale Dotierung bezeichnet. Ein weiteres Phänomen der Fullereene ist die Möglichkeit der endohedralen Dotierung, dem Einbau von Fremdatomen in die Moleküle selbst.

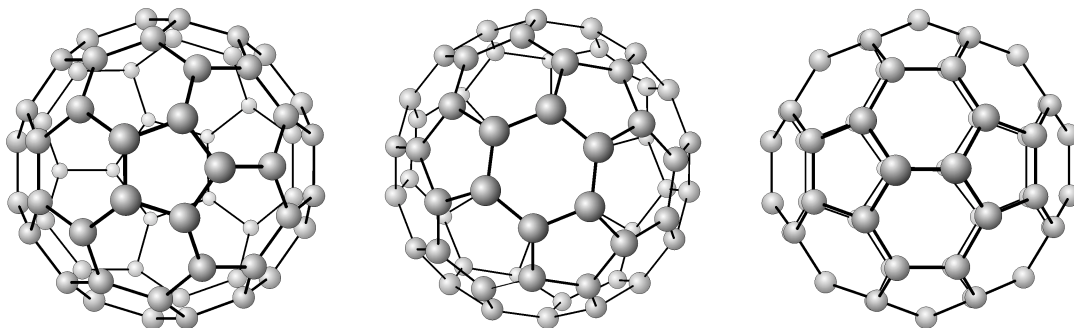


ABBILDUNG 2.2: Das C_{60} -Molekül aus verschiedenen Blickrichtungen.

Das C_{60} -Molekül und seine geometrische Struktur

Zur genaueren Betrachtung der geometrischen Struktur des C_{60} -Moleküls ist dieses in Abbildung 2.2 aus drei verschiedenen Blickrichtungen dargestellt. Die 60 C-Atome befinden sich an den Eckpunkten eines abgeschnittenen Ikosaeders. Dieser besteht aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken, wobei die Fünfecke jeweils von Sechsecken umringt sind. Im Fall gleicher Längen der 90 Kanten des abgeschnittenen Ikosaeders bezeichnet man diesen als regulär. Da im C_{60} -Molekül die Kanten $(C-C)_6$ aneinandergrenzender Sechsecke kürzer sind als die zwischen Fünf- und Sechseck $(C-C)_5$, trifft diese Eigenschaft auf C_{60} nicht zu. Die strukturellen Merkmale des C_{60} -Moleküls sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt, wobei der Käfigdurchmesser sich auf die Anordnung der Atome bezieht, d.h. die Elektronenhülle vernachlässigt.

Eigenschaft		Referenz
Anzahl der Sechsecke	20	
Anzahl der Fünfecke	12	
Bindungslänge $(C-C)_5$	0,146 nm	[Joh90]
Anzahl der $(C-C)_5$ -Bindungen	60	
Bindungslänge $(C-C)_6$	0,140 nm	[Joh90]
Anzahl der $(C-C)_6$ -Bindungen	30	
C_{60} -Käfigdurchmesser	0,710 nm	[Joh92]

TABELLE 2.1: Zusammenfassung geometrischer Daten des C_{60} -Moleküls.

Elektronische Zustände des C_{60}

In einzelnen Schichten des Graphits ist jedes C-Atom mit drei Nachbarn über σ -Bindungen sp^2 -hybridisierter Orbitale untereinander gebunden. Die restlichen Elektronen, d.h. eins pro C-Atom, bilden ein delokalisiertes π -System, welches die schwache Wechselwirkung zwischen den Schichten bestimmt. Im Gegensatz zum Graphit liegt Kohlenstoff im Diamant in sp^3 -hybridisierter Form vor und hat vier Bindungspartner. Hierdurch ragt ein willkürlich herausgegriffenes C-Atom immer aus der Ebene heraus, die von drei beliebigen Bindungspartnern aufgespannt wird.

Im C_{60} bildet jedes C-Atom drei kovalente Bindungen aus, sodaß man es sich als eine Art sphärischen Graphits vorstellen kann. Die Krümmung wird durch

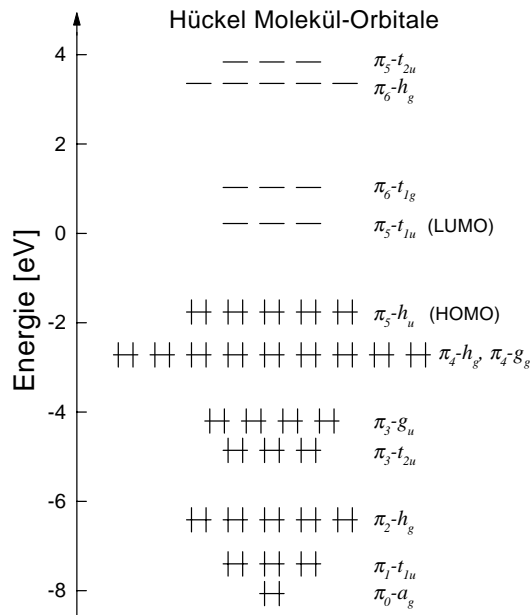


ABBILDUNG 2.3:

Molekülorbitale des C_{60} -Moleküls berechnet nach dem HÜCKEL-Verfahren. Abbildung nach [Had86], wobei zur Umrechnung der Energieskala der Wert $\beta = 2,72$ eV für das in den HÜCKEL-Rechnungen auftretende Resonanzintegral β [Sat86] benutzt wurde.

den Einbau von Fünfecken hervorgerufen und bedeutet eine Hybridisierung der Orbitale, die einen Zwischenfall zwischen der sp^2 -Hybridisierung im Graphit und der sp^3 -Hybridisierung im Diamant darstellt. 180 der insgesamt 240 Elektronen eines C_{60} -Moleküls bilden die 90 σ -Bindungen, die übrigen 60 Elektronen ein π -System. Dieses ist im Vergleich zu den σ -Elektronen schwächer gebunden und stärker delokalisiert.

Die größtmögliche Vereinfachung zur Bestimmung der elektronischen Zustände des π -Systems stellt die Annäherung der Molekülstruktur durch eine Kugel dar. Betrachtet man 60 Elektronen auf einer kugelförmigen Schale, so werden diese nach dem PAULI-Prinzip auf verschiedene Werte der Drehimpulsquantenzahl l verteilt. Wegen der möglichen Werte $m_l = \pm l, \dots, 0$ der Magnetquantenzahl m_l besitzt jeder l -Zustand den Entartungsgrad $2l+1$ und kann mit je zwei Elektronen des Spins $s = \pm \frac{1}{2}$ besetzt werden. Demnach füllen 50 Elektronen die Zustände bis zu $l = 4$ vollständig auf, wobei weitere 10 von 22 möglichen Zuständen mit $l = 5$ besetzt werden. Dieser ungünstige Fall halbbesetzter Molekülorbitale (MO) wird nur im zu stark vereinfachten Modell der Kugelsymmetrie realisiert. Unter Berücksichtigung der Ikosaeder-Symmetrie spaltet das Niveau mit $l = 5$ in drei Niveaus mit h_u -, t_{1u} - und t_{2u} -Symmetrie auf, wovon das fünffach entartete h_u -Niveau voll und die anderen beiden Niveaus gar nicht besetzt werden.

Die vollständige Bezeichnung der Molekülorbitale kann nun wie folgt zusam-

mengesetzt werden: Das Orbital des π -Systems mit $l = 5$ und h_u -Symmetrie wird π_5-h_u genannt. Da dieses π_5-h_u -Niveau das höchste besetzte Molekülorbital ist, wird es im folgenden auch als HOMO (*highest occupied molecular orbital*) bezeichnet. Das niedrigste unbesetzte Niveau ist das dreifach entartete π_5-t_{1u} -Niveau, welches daher auch LUMO (*lowest unoccupied MO*) genannt wird.

Erste theoretische Berechnungen der elektronischen Eigenschaften des C_{60} nutzten die HÜCKEL-Methode und betrachteten nur das π -System. Ergebnisse einer dieser Arbeiten [Had86] sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Weitere theoretische Arbeiten berücksichtigten alle Elektronen des C_{60} und basieren auf verschiedenen Methoden [Sat86, Fow86], wobei sich eine generelle Übereinstimmung mit der Anordnung der Niveaus aus Abbildung 2.3 zeigt.

Wichtige Größen bezüglich elektronischer Eigenschaften von Molekülen sind Ionisationspotential und Elektronenaffinität. Das Ionisationspotential I_p^1 bezeichnet die Energie, die benötigt wird, dem C_{60} ein Elektron zu entziehen, während die Elektronenaffinität E_a die zum Hinzufügen eines Elektrons nötige Energie beschreibt. Die große Differenz zwischen $I_p^1 = 7,6$ eV [Zim91] und $E_a = 2,65$ eV [WaS91] zeigt, daß C_{60} -Moleküle eher dazu tendieren, Elektronen aufzunehmen als abzugeben [Dre96].

Kristallines C_{60}

Charakteristische Eigenschaften von kristallinem C_{60} sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Diese Fullerite sind sogenannte Molekül-Kristalle und werden auch als VAN DER WAALS-Festkörper bezeichnet. Die C_{60} -Moleküle bleiben als Ganzes erhalten und wechselwirken über VAN DER WAALS-Kräfte miteinander. Auch die intramolekularen Bindungslängen sind im Kristall unverändert, was verdeutlicht, daß die Störung, die das Molekül durch den Einbau in den Kristall erfährt, nur sehr gering ist. Bei Zimmertemperatur nehmen die C_{60} -Moleküle die Plätze eines fcc-Gitters (*face centered cubic*) mit einer Gitterkonstante von $a_0 = 1,417$ nm ein. Auf diesen rotieren die Moleküle mit einer Frequenz, die größer als 10^{11} Hz ist, um ihre eigenen Achsen, sodaß die Ausrichtung der Moleküle bezüglich des Kristallgitters dynamisch ungeordnet ist. Generell gilt die Rotation der Moleküle bei Zimmertemperatur als freie Rotation, jedoch gibt es auch hier Hinweise auf bestimmte Vorzugsrichtungen [Cho92].

Temperaturerniedrigung führt zu einem Phasenübergang in eine einfach kubische Gitterstruktur bei etwa 250 K. Hier ist die Rotation auf zwei Freiheitsgrade beschränkt, und es kommt zu sogenannten Librationsbewegungen (*librational mo-*

tion). Diese stellen eine spezielle Form intermolekularer Schwingungen dar, die man sich als ein gemeinschaftliches Hin- und Herdrehen der Moleküle zwischen bestimmten Vorzugsausrichtungen vorstellen kann.

Die elektronische Struktur von fcc-C₆₀ ist im wesentlichen durch die der Moleküle bestimmt. Bei theoretischen Berechnungen der Bandstruktur von fcc-C₆₀ werden die Molekülzustände ähnlich gehandhabt wie die der Atome in konventionellen Festkörpern. Die dynamische Unordnung wird vernachlässigt und stattdessen eine bestimmte Ausrichtung der Moleküle angenommen [SaO91, Tro92]. SAITO und OSHIYAMA [SaO91] berechneten mit der LDA (*local density approximation*) einen Energiegewinn von 1,6 eV pro C₆₀-Molekül, welches dem Kristall hinzugefügt wird. Diese schwache VAN DER WAALS-Wechselwirkung ist klein gegen die intramolekulare C-C-Bindung, deren Energie etwa 3 eV beträgt. Des Weiteren zeigten sie, daß fcc-C₆₀ ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,5 eV am Rand der ersten BRILLOUIN-Zone ist. Den Vergleich von experimentell und theoretisch bestimmter elektronischer Struktur lieferten WEAVER *et al.* [Wea91], wobei sich eine hervorragende Übereinstimmung sowohl der besetzten als auch der unbesetzten Zustände zeigte.

TROULLIER und MARTINS [Tro92] ordneten die berechneten Zustände hinsichtlich sowohl ihres π - oder σ -artigen Charakters als auch des dominanten

Eigenschaft		Referenz
Gitterkonstante a_0	1,417 nm	[Kor92]
Abstand nächster Nachbarn	1,002 nm	[Ste91]
Flächendichte in (111)-Ebenen	$1,15 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	
Dichte	1,74 g/cm ³	[Ste91]
Moleküldichte	$1,44 \times 10^{21} / \text{cm}^3$	[Ste91]
Therm. Leitfähigkeit (300 K)	0,4 W/mK	[Yu92]
Elektr. Leitfähigkeit (300 K)	$1,7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$	[Wen92]
Dielektrizitätskonstante	3,7 – 4,5	[KCh94, Ren91, WaH92]
Schmelzpunkt	1180°C	[Fis93]
Sublimationstemperatur	434°C	[Pan91]
Sublimationswärme	40,1 kcal/mol	[Pan91]

TABELLE 2.2: Eigenschaften von kristallinem C₆₀. Die Dichte von fcc-C₆₀ ist im Vergleich zu Graphit (2,26 g/cm³) und Diamant (3,24 g/cm³) gering [Dre96]. Die angegebene Flächendichte $\sigma_{(111)}$ in (111)-Ebenen wurde aus dem Abstand d_{NN} der nächsten Nachbarn über $\sigma_{(111)} = 1/(d_{NN}^2 \cos(30^\circ))$ berechnet.

Drehimpulsbeitrags. Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, liegen die besetzten σ -Zustände tendentiell tiefer als die π -Zustände. Hierdurch haben Zustände bis zu etwa 5 eV unterhalb des FERMI-Niveaus reinen π -artigen Charakter. Zwischen 5 und 10 eV kommt es zum Überlapp von $\pi_{0,1,2,3-}$ und $\sigma_{7,8,9-}$ -Zuständen. Noch fester gebundene Zustände haben reinen σ -Charakter. Eben diese Zuordnung konnte durch Photoemissionsuntersuchungen unter Variation der Photonenenergie bestätigt werden [Wea91], da π - und σ -artige Zustände unterschiedliche Energieabhängigkeiten der Anregungswahrscheinlichkeiten besitzen.

W_g^{C60} [eV]	Methode	Referenz	W_g^{C60} [eV]	Methode	Referenz
1,3	OA	[Fai97]	1,18	LDA	[Tro92]
1,64	OA	[Sku91]	1,5	LDA	[SaO91]
1,7	PC	[Hos94]	2,15	GWA	[ShL93]
<1,72	IVCV	[KCh95]			
1,8	EELS	[Han91]			
1,9	XPS	[Wea91]			
2,3	(I)PES	[Lof92]			
2,3	Ell.	[Ren91]			

TABELLE 2.3: Vergleich experimentell gemessener und theoretisch berechneter Bandlückenenergien W_g^{C60} . Im Text nicht eingeführte Akronyme stehen für die folgenden Methoden: OA: Optische Absorption, PC: Photoleitung, IVCV: Strom-/Kapazitäts-Spannungs-Charakteristiken, EELS: Elektronenenergieverlustspektroskopie, (I)PES: Inverse PES und PES, sowie Ell.: Ellipsometrie. GWA bezeichnet LDA-Berechnungen unter Berücksichtigung von Viel-Körper-Korrekturen. Das G steht für GREEN-Funktionen und W bezeichnet einen COULOMB-Wechselwirkungsterm.

Die Bandlücke des fcc- C_{60} ist in der Literatur sehr umstritten. Hierzu sind in Tabelle 2.3 experimentell und theoretisch ermittelte Werte zusammengefaßt. Im weiteren werde ich die Bandlücke mit $W_g^{C60} = 1,8 \pm 0,5$ eV abschätzen, was die gesamte Bandbreite der experimentell gemessenen Werte erfaßt.

2.2 Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche

An Oberflächen von Kristallen ist die Periodizität unterbrochen, sodaß den Oberflächenatomen Bindungspartner fehlen und unangesättigte Bindungen (*dangling bonds*, *db*) entstehen. Diesem für die Oberfläche energetisch ungünstigen Zustand

kann durch Relaxation und/oder Rekonstruktion der Atome entgegengewirkt werden. Ein treibendes Element bei der Rekonstruktion von Oberflächen ist meist ein Energiegewinn durch Reduktion der Anzahl freier Bindungen.

2.2.1 Si(111)- 7×7

Die 7×7 -Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche wurde zuerst von SCHLIER und FARNSWORTH [ScF59] im Jahre 1959 beobachtet. Erst 26 Jahre später schlugen TAKAYANAGI *et al.* [Tak85] das Dimer-Adatom-Stapelfehler-Modell (*dimer-adatom-stacking fault*, DAS) für die geometrische Anordnung der Atome vor, welches im Gegensatz zu den damals bekannten Modellen breite Akzeptanz fand.

Die Anordnung der Atome nach dem DAS-Modell ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die größeren Kreise repräsentieren diejenigen Atome, welche der Oberfläche näher sind. Im DAS-Modell besteht die 7×7 -Einheitszelle aus zwei dreieckigen

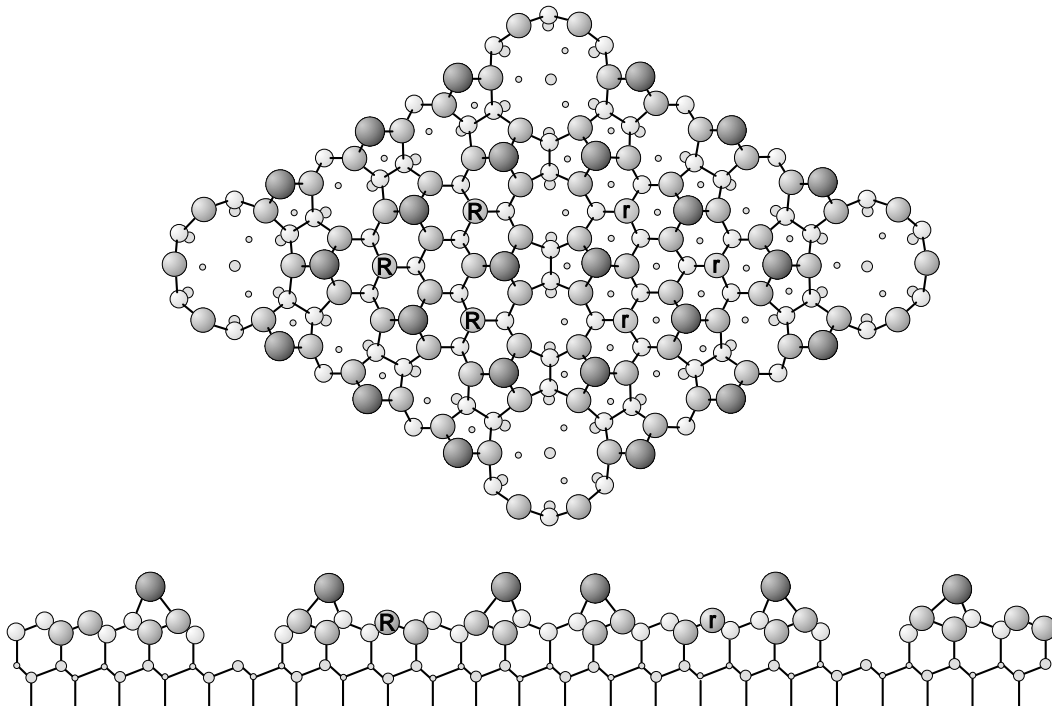


ABBILDUNG 2.4: Atomanordnung der Si(111)- 7×7 -Oberfläche nach dem DAS-Modell von TAKAYANAGI *et al.* [Tak85]. Die großen, dunklen Kreise stellen die Adatome, die mit R bzw. r gekennzeichneten Kreise die Restatome dar.

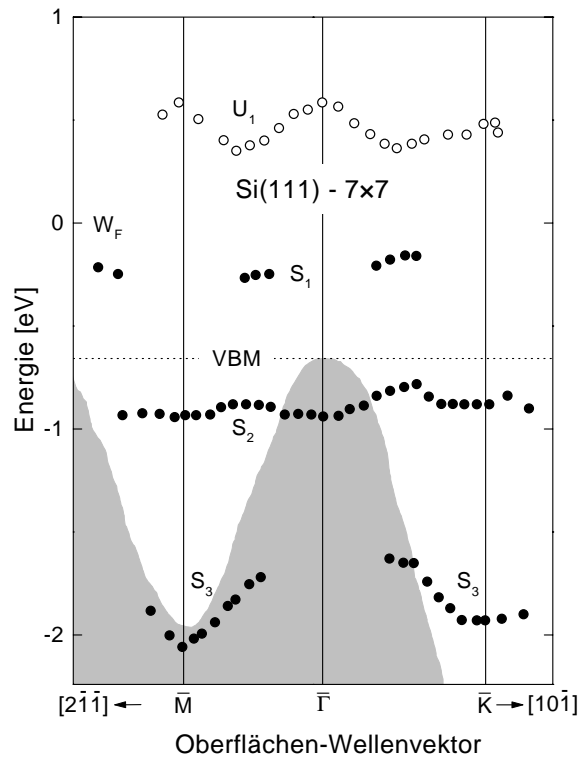


ABBILDUNG 2.5:

Dispersion der Oberflächenzustände der Si(111)- 7×7 -Oberfläche. Der schattierte Bereich stellt eine Projektion der Volumenbänder auf die Oberfläche dar. Die Abbildung ist [Mön95] entnommen.

Halbzellen, die sich nur durch einen Stapelfehler in der zweiten Lage der in Abbildung 2.4 links gezeichneten Halbzelle unterscheiden. An den Seitenkanten dieser dreieckigen Halbzellen befinden sich je drei Dimere, sodaß insgesamt neun Dimere pro Einheitszelle vorhanden sind. Weiterhin existieren an den Ecken sogenannte Ecklöcher, die durch 12-atomige Ringe begrenzt sind. Das Zentralatom der Ecklöcher ist dreifach rückwärtig gebunden und enthält eine unabgesättigte Bindung. Die oberste Atomlage der 7×7 -Struktur wird durch zwölf Adatome gebildet, die ebenfalls dreifach rückwärtig gebunden sind und ein *db* besitzen. Zwischen diesen Adatomen befinden sich in der zweiten Lage insgesamt sechs Restatome (R, r) mit wiederum je einem *db*. Die Anzahl der *dangling bonds* pro 7×7 -Einheitsmasche ergibt sich aus der Summe von einem Eckloch, zwölf Adatomen und sechs Restatomen zu 19 *db* pro 7×7 -Einheitsmasche. Dies bedeutet im Gegensatz zur unrekonstruierten Oberfläche mit 49 *db* eine Absättigung von 30 freien Bindungen.

Die ungerade Anzahl an *dangling bonds* pro Einheitsmasche weist auf ein halb-besetztes Oberflächenband in der elektronischen Bandstruktur und somit auf den metallischen Charakter der Si(111)- 7×7 -Oberfläche hin. Abbildung 2.5 zeigt die elektronische Bandstruktur der Si(111)- 7×7 -Oberfläche. Die ausgefüllten (S_1 ,

S_2 , S_3) bzw. unausgefüllten Punkte (U_1) repräsentieren besetzte bzw. unbesetzte Zustände und wurden mit winkelaufgelöster PES [Mär87] und winkelaufgelöster inverser PES [Nic87] gemessen. Der grau schattierte Bereich stellt eine Projektion der Volumenbänder auf die Oberfläche dar und zeigt, daß S_2 sehr nah an der Valenzbandoberkante (VBM) und S_1 innerhalb der fundamentalen Bandlücke liegt. STM–Untersuchungen [Ham87] zeigten, daß die Zustände S_1 und U_1 an den Adatomen lokalisiert sind. Das wenig dispersive Band S_2 konnte den db der Restatome und das Band S_3 den rückwärtigen Bindungen der Adatome zugeordnet werden. Aus der energetischen Lage von S_2 bei etwa 0,85 eV unterhalb des FERMI–Niveaus ergibt sich die volle Besetzung der Restatom– db . Ebenso ist das db im Eckloch voll besetzt. Da hierbei insgesamt 14 Elektronen "verbraucht" werden, tragen die db der Adatome (S_1) nur eine durchschnittliche Ladung von weniger als einer halben Elementarladung e_0 . Sie bestimmen die Lage des FERMI–Niveaus in der Bandlücke, welches bei Si(111)- 7×7 -Oberflächen etwa 0,7 eV oberhalb der Valenzbandoberkante liegt [Him83, Mön95].

2.2.2 Si(111):H- 1×1

Ideal H–terminierte Si(111):H- 1×1 -Oberflächen, bei denen jede freie Bindung mit einem H–Atom abgesättigt ist, können durch eine naßchemische Behandlung der Oberflächen mit Flußsäure hergestellt werden [Uba84, Chb89]. HIGASHI *et al.* [Hig90] konnten nach der sogenannten pH -modifizierten HF–Behandlung, die in Abschnitt 3.1.1 auf Seite 35 beschrieben wird, keine Si–Atome mit Infrarot–Spektroskopie detektieren, an denen mehr als ein H–Atom gebunden war. Das bedeutet, daß jedes Si–Atom der Oberfläche dreifach rückwärtig an Si gebunden ist, und weist auf eine ideale H–Terminierung der unrekonstruierten Si(111)-Oberfläche.

Im Gegensatz dazu können ideal H–terminierte Oberflächen nicht durch die Adsorption von H auf Si(111)- 7×7 -Oberflächen oder Si(111)- 2×1 -Spaltflächen im Ultrahochvakuum (UHV) erzeugt werden. Hierbei kommt es zum Anätzen der Oberflächen, was bedeutet, daß atomarer H die rückwärtigen Bindungen der Oberflächenatome angreift und aufricht. Es entstehen dann auch mehrere Si–H–Bindungen an einem Si–Atom [Sch83].

Bei Si(111):H- 1×1 -Oberflächen existieren an der Oberfläche nur voll besetzte Zustände, die energetisch weit unterhalb des FERMI–Niveaus liegen. Abbildung 2.6 zeigt die elektronische Bandstruktur dieser Oberfläche. Die mit winkelaufgelöster PES gemessenen Datenpunkte [Hri93] reproduzieren die als durchge-

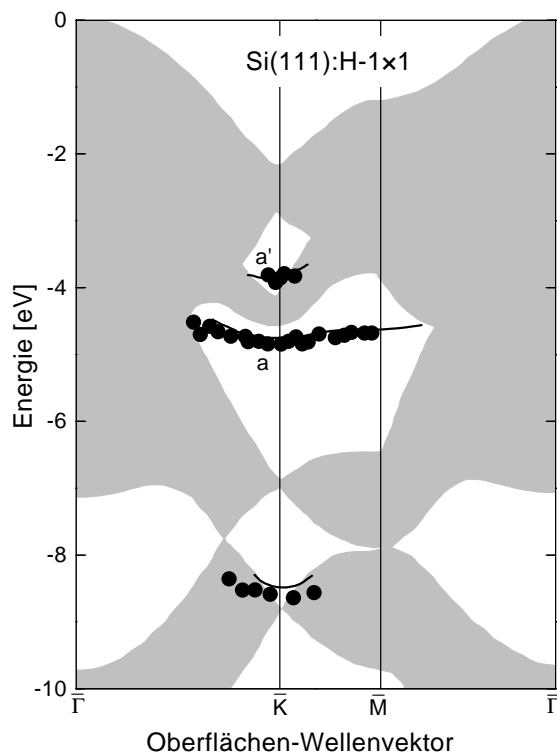


ABBILDUNG 2.6:

Dispersion der Oberflächenzustände der Si(111):H-1×1-Oberfläche. Abbildung aus [Mön95]. Die Energieskala bezieht sich auf das Valenzbandmaximum.

zogene Linien dargestellten, berechneten Oberflächenzustände gut [Bla94]. Der grau schattierte Bereich ist eine Projektion der Volumenbänder auf die Oberfläche, auf deren Valenzbandmaximum sich die Energieskala bezieht. Die drei Oberflächenzustände ergeben sich aus der Wechselwirkung von H(1s)-Orbitalen mit Si(3p)- bzw. Si(3s)-Orbitalen. Der Zustand *a* wurde als Si–H-Bindung identifiziert, während der experimentell nur schwer zu beobachtende Zustand *a'* den rückwärtigen Bindungen dieser Si-Oberflächenatome zugeordnet wurde [Lan91].

Da an Si(111):H-1×1-Oberflächen keine intrinsischen Oberflächenzustände in der fundamentalen Bandlücke existieren, sollte hier keine Bandverbiegung beobachtet werden. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß H auch bei Zimmertemperatur ins Si hineindiffundieren kann. Bei der naßchemischen Behandlung eindiffundierte H-Atome können die Dotierstellen in sowohl *n*- als auch in *p*-Si neutralisieren [Mön97b], was zu einem Konzentrationsgefälle aktiver Dotierstellen und somit einer Bandverbiegung an der Oberfläche führen kann. Im Fall einer undotierten Oberflächenschicht liegt das FERMI-Niveau nicht — wie im Volumen — nahe dem jeweiligen Dotierstoffniveau, sondern in der Mitte der Bandlücke. Experimentell wurde an HF-behandelten Si(111):H-1×1-Oberflächen sowohl Flachbandsituation [Kam95a, Schm93] als auch die oben beschriebene

Bandverbiegung durch Dotierstoff-Passivierung beobachtet [Miy96, Ley96].

Beim Anlassen von Si(111):H-1×1-Oberflächen oberhalb von 530°C desorbieren die H-Atome [Sch83]. Die dabei entstehende Oberflächenstruktur ist kontrovers diskutiert, da mit verschiedenen Beugungsmethoden [Tha94, Miy96, Miu94] sowohl 1×1- als auch 7×7-Muster beobachtet wurden. Im allgemeinen gilt diese Oberfläche als unvollkommen und/oder ungeordnet.

2.2.3 Si(111):Ag-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°

Die Si(111):Ag-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberfläche kann durch Aufbringen geringer Mengen Silber bei einer Substrattemperatur von 200°C auf reine Si(111)-7×7-Oberflächen erzeugt werden [Spi67]. Alternativ dazu kann auch eine etwa 0,3 nm dicke Ag-Schicht auf eine Si(111)-7×7-Oberfläche aufgebracht und anschließend auf etwa 500°C erwärmt werden [Hor83]. Die geometrische Struktur der Ag-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion wird durch das in Abbildung 2.7 dargestellte *honeycomb-chained-trimer*-Modell (HCT) beschrieben. Die Si-Atome der obersten Lage sind einfach rückwärtig gebunden und bilden untereinander Trimere. An den Trimerbindungen sind pro Si-Atom zwei Elektronen beteiligt. Je eine Bindung pro Si-Atom steht somit der kovalenten Ag-Si-Bindung zur Verfügung. Die Ag-Bedeckung der Si(111)-Oberflächen beträgt im HCT-Modell eine Monolage. Da Ag ein einwertiges Metall ist, existieren an diesen Oberflächen keine unabgesättigten Bindungen. Die Si(111):Ag-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberflächen haben halbleitenden Charakter.

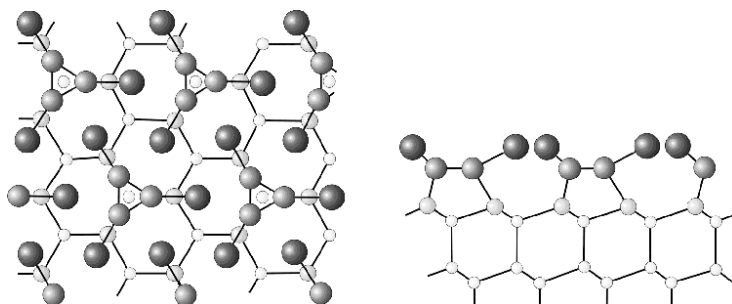


ABBILDUNG 2.7: HCT-Modell der Si(111):Ag-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberfläche. Je näher die Atome der Oberfläche sind, um so größere und dunklere Kreise wurden gezeichnet (siehe Seitenansicht, rechts). Die größten Kreise stellen die Ag-Atome, die nächst kleineren die in Trimeren gebundenen Si-Atome dar.

2.3 Das MiGS-und-Elektro negativität-Modell des SCHOTTKY-Kontaktes

In diesem Abschnitt soll das Modell der Metall-induzierten Bandlückenzustände (*Metal-induced Gap States*, MiGS) zur Beschreibung der Barrierenhöhe des Metall-Halbleiter-Kontaktes vorgestellt werden. Dieses läßt unter Verwendung des Elektro negativitätskonzeptes exzellente Vorhersagen der Barrierenhöhen lateral homogener, defektfreier Kontakte zu. Zusätzliche, sekundäre Mechanismen wie beispielsweise Grenzflächendefekte, Grenzflächenstruktur und gezielte Dotierung der Grenzflächen mit Fremdatomen werden anschließend erläutert. Des weiteren soll auch auf Halbleiter-Heterostrukturen eingegangen werden, wobei hier analog zu den MiGS sogenannte Grenzflächen-induzierte Bandlückenzustände (*Interface-induced Gap States*, IfiGS) die Bänderdiskontinuitäten an der Grenzfläche erklären können.

Gleichrichtende Metall-Halbleiter-Kontakte werden zu Ehren von W. SCHOTTKY auch SCHOTTKY-Kontakte genannt, da SCHOTTKY zuerst das Gleichrichtungsphänomen durch eine Verarmungsrandschicht auf der Halbleiterseite erklärte [Sch38]. Bei Metall-Kontakten auf n -Halbleitern ist die Barrierenhöhe Φ_{Bn} und auf p -Halbleitern die Barrierenhöhe Φ_{Bp} als der energetische Abstand zwischen der Bandkante der Majoritätsladungsträger an der Grenzfläche W_{ci} bzw. W_{vi} und dem FERMI-Niveau W_F definiert:

$$\Phi_{Bn} = W_{ci} - W_F, \quad (2.1)$$

$$\Phi_{Bp} = W_F - W_{vi}. \quad (2.2)$$

Somit addiert sich die Summe der Barrierenhöhen n - und p -leitender Kontakte einer Metall-Halbleiter-Kombination, wie schon SCHOTTKY bemerkte [Sch40], zur Bandlücke W_g des Halbleiters

$$\Phi_{Bn} + \Phi_{Bp} = W_g. \quad (2.3)$$

Im SCHOTTKY-MOTT-Modell [Mot38, Sch40] wird der Halbleiter als frei von Zuständen in der Bandlücke angenommen, womit sich für die Barrierenhöhe von Metall-Kontakten auf n -Halbleitern

$$\Phi_{Bn} = \Phi_m - \chi_s \quad (2.4)$$

ergibt. Gleichung (2.4) wird als SCHOTTKY-MOTT-Regel bezeichnet [Mot38], nach welcher die Barrierenhöhe eines Metall-Halbleiter-Kontaktes direkt proportional zur Austrittsarbeit des Metalls ist. Die Unzulänglichkeit dieser Regel zeigt

Abbildung 2.8 am Beispiel des Si. Zwar bestätigen die experimentellen Daten den Trend, daß höhere Austrittsarbeiten Φ_m des Metalls auch zu größeren Barrierenhöhen Φ_{Bn} führen, jedoch ist der Proportionalitätsfaktor zwischen diesen Größen klein gegen Eins. Die mit MiGS und SCHOTTKY-MOTT bezeichneten, durchgezogenen Linien stellen die nach der SCHOTTKY-MOTT-Regel bzw. im MiGS-und-Elektro negativitäts-Modell erwarteten Barrierenhöhen dar.

Das MiGS-und-Elektro negativitäts-Modell geht von idealen Metall-Halbleiter-Kontakten aus, die frei von strukturellen Defekten, Kontaminationen und Inhomogenitäten sind. Dennoch existieren an solchen Grenzflächen Zustände in der Bandlücke des Halbleiters, die durch Tunneln der Metallelektronen in den Halbleiter hinein entstehen. Diese MiGS liegen energetisch zwischen dem Valenzbandmaximum des Halbleiters und dem FERMI-Niveau, und bestimmen die Barrierenhöhe des Kontaktes [Hei65, LoC76]. Sie leiten sich vom Kontinuum der virtuellen Bandlückenzustände (*Virtual Gap States*, ViGS) der komplexen Bandstruktur des Halbleiters ab und sind eine intrinsische Eigenschaft des Halbleiters. Wie die ViGS spalten die MiGS von den energetisch benachbarten Volumenbändern ab und haben nahe dem Valenzbandmaximum überwiegend donator- bzw. nahe dem Leitungsbandminimum überwiegend akzeptorartigen Charakter. Die Energie W_{bp} , bei der der überwiegende Charakter wechselt, wird

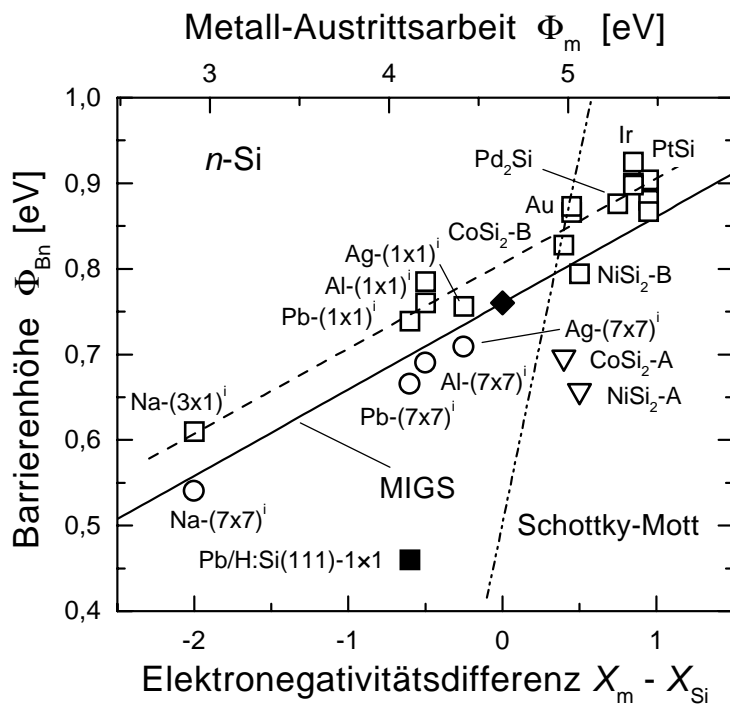


ABBILDUNG 2.8:
Barrierenhöhen Φ_{Bn} von
Metall-Kontakten auf
 n -Si-Oberflächen (nach
MÖNCH [Mön99b]). Die
obere Abszisse wurde
unter Benutzung von
Gleichung (2.10) erstellt.

branch point der Bandlückenzustände genannt.

Da die MiGS keine Ladung tragen, wenn das FERMI-Niveau W_F und die *branch point*-Energie W_{bp} an derselben energetischen Position in der Bandlücke liegen, wird letztere auch als Ladungsneutralniveau bezeichnet. Liegt das FERMI-Niveau oberhalb bzw. unterhalb von W_{bp} , so tragen die MiGS eine positive bzw. negative Nettoladungsdichte Q_{migs} . Für den Metall-Halbleiter-Kontakt wird mit

$$Q_m + Q_s = Q_m + Q_{migs} + Q_{sc} = 0 \quad (2.5)$$

Ladungsneutralität gefordert, wobei sich die Ladungsdichte Q_s auf der Halbleiterseite aus den Ladungen Q_{migs} der MiGS und Q_{sc} der Raumladungszone zusammensetzt. Q_m bezeichnet die Ladungsdichte im Metall.

Zur Abschätzung der Ladung in den MiGS erweiterte MÖNCH [Mön86] die Idee von PAULING [Pau39], nach der die Ionizität kovalenter Bindungen zweiatomiger Moleküle über die Differenz der Elektronegativitäten der involvierten Atome beschrieben werden kann, auf den Ladungsübertrag bei Metall-Halbleiter-Kontakten. Hiernach wird Q_{migs} proportional mit der Elektronegativitätsdifferenz verknüpft

$$Q_{migs} \propto X_m - X_s, \quad (2.6)$$

wobei üblicherweise die für Festkörper entwickelte Elektronegativitätsskala nach MIEDEMA *et al.* [Mie73, Mie80] benutzt wird.

In Gleichung (2.5) kann die Ladungsdichte Q_{sc} der Verarmungsrandschicht vernachlässigt werden [Mön95], da sie klein gegen die Ladung in den MiGS ist. Die sich gegenüberstehenden Ladungsdichten Q_m und Q_{migs} können als elektrische Doppelschicht der Dicke δ_i betrachtet werden, die die Barrierenhöhe Φ_{Bn} um das Potential Δ_i absenkt. Nimmt man die Zustandsdichte D_{migs} der MiGS um W_{bp} als konstant an, so kann deren Ladung mit der sogenannten *zero-charge-transfer*-Barrierenhöhe $\Phi_{bp} = W_c - W_{bp}$ als

$$Q_{migs} = e_0 D_{migs} (W_{bp} - W_F) = e_0 D_{migs} (\Phi_{Bn} - \Phi_{bp}) \quad (2.7)$$

und das über die Dipolschicht abfallende Potential als

$$\Delta_i = \frac{e_0}{\varepsilon_i \varepsilon_0} D_{migs} \delta_i (\Phi_{Bn} - \Phi_{bp}) \quad (2.8)$$

geschrieben werden. Die Größe ε_i bezeichnet eine an der Grenzfläche wirksame effektive Dielektrizitätskonstante (DK), und trägt der Tatsache Rechnung, daß nahe der Grenzfläche zum Metall Delokalisierungseffekte auftreten können. Aus

0,36 eV berechnet, woraus sich eine *zero-charge-transfer*-Barrierrhöhe von $\Phi_{bp} = 0,76$ eV ergibt. Auf den Steigungsparameter wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

Steigungsparameter S_X und effektive Dielektrizitätskonstante ε_i

Nach Gleichung (2.12) hängt der Steigungsparameter S_X von der Zustandsdichte D_{migs} der MiGS und dem Quotienten δ_i/ε_i ab, der als effektive Weite der Dipolschicht der sich gegenüberstehenden Ladungen Q_m im Metall und Q_{migs} im Halbleiter angesehen werden kann. MÖNCH [Mön96a] konnte folgende Korrelation

$$\frac{A_X}{S_X} - 1 = \frac{e_0^2}{\varepsilon_i \varepsilon_0} D_{migs} \delta_i \approx \frac{0,29}{\varepsilon_i} \cdot (\varepsilon_\infty - 1)^2 \quad (2.13)$$

zwischen dem Steigungsparameter S_X und der optischen DK ε_∞ des Halbleiters zeigen. Für eine grobe Abschätzung der effektiven DK des Kontaktes, die ich hier trotz der physikalisch mit großer Vorsicht zu betrachtenden Verknüpfung der makroskopischen DK mit mikroskopischen Längen durchführen möchte, kann die effektive Weite δ_i/ε_i der Dipolschicht des Kontaktes

$$\frac{\delta_i}{\varepsilon_i} = \frac{\delta_m}{\varepsilon_m} + \frac{\delta_i}{\varepsilon_b} \quad (2.14)$$

geschrieben werden [LoC77]. Die Abschirmlänge δ_m/ε_m im Metall kann mit der THOMAS-FERMI-Abschirmlänge von 0,04 nm abgeschätzt werden. Bei der Abschirmlänge δ_i/ε_b im Halbleiter ist ε_b die bekannte Volumen-DK und δ_i wurde als Dämpfungslänge der MiGS von LOUIE *et al.* [LoC77] für Si zu 0,3 nm berechnet. Hiermit ergibt sich als theoretische Abschätzung eine effektive DK von

$$\varepsilon_i(Si) = 4,6 \quad (2.15)$$

für Metall-Silizium-Grenzflächen, welche wie erwartet zwischen den DK des Halbleitervolumens und des Metalls liegt.

Da die effektive DK eine Delokalisierung von Zuständen nahe des Metall-Kontaktes beschreibt, konnte sie über die mit der Delokalisierung einhergehende energetische Verbreiterung von Defektzuständen im Halbleiter nahe eines Metall-Kontaktes auch experimentell abgeschätzt werden. LUDEKE *et al.* [Lud88a, Lud88b, Lud89] geben hierzu für Ag/GaAs-Kontakte bei einem Abstand zur Grenzfläche zwischen 0,15 und 0,25 nm Werte zwischen 3,5 und 4,5 für die effektive DK an.

Unter Benutzung von $\varepsilon_i = 4,6$ [Mön99a] in Gleichung (2.13) ergibt sich der Steigungsparameter $S_X = 0,101$ eV, der in Abbildung 2.8 benutzt wurde, und die experimentell gemessene Steigung der Barrierenhöhe mit der Elektronegativitätsdifferenz sehr gut beschreibt.

2.3.1 Grenzflächendipole und –defekte

Neben den MiGS, die den primären Mechanismus für die Einstellung der Barrierenhöhen darstellen, können weitere, sekundäre Mechanismen [Mön87] auftreten. Diese beschreiben Abweichungen von den bislang als perfekt, d.h. abrupt, lateral homogen, verunreinigungs- und defektfrei, vorausgesetzten Kontakten. Hierzu zählen Grenzflächendefekte, (gezielte) Dotierung der Grenzfläche mit Fremdatomen, sowie strukturelle Abweichungen an der Grenzfläche. Diese können Grenzflächenzustände und/oder Grenzflächendipole induzieren, welche zusätzliche Ladungen Q_{id} enthalten können. In solchem Fall erweitert sich die Forderung nach Ladungsneutralität (2.5) zu

$$Q_m + Q_{sc} + Q_{migs} + Q_{id} \approx Q_m + Q_{migs} + Q_{id} = 0, \quad (2.16)$$

wodurch es wegen $Q_m = const.$ zu einer Umladung der MiGS mit $\delta Q_{migs} = -Q_{id}$ und daher nach Gleichung (2.7) zu einer Änderung der Barrierenhöhe kommen kann.

Zwei in Abbildung 2.8 auf Seite 20 dargestellte Beispiele für Grenzflächendipole möchte ich nun kurz erläutern, da sie möglicherweise in analoger Form bei den in dieser Arbeit untersuchten Kontakten auftreten. Die C₆₀-dotierten Kontakte wurden auf Si(111)-7×7-Oberflächen präpariert, sodaß der Einfluß der Oberflächenstruktur von Interesse ist. Zudem sind möglicherweise auftretende C-Si-Bindungen partiell ionisch und können als Grenzflächendipole die Barrierenhöhe verändern. In der Abbildung repräsentieren unausgefüllte Quadrate die (möglichst) perfekten Kontakte, deren Barrierenhöhen mit dem MiGS-Modell beschreibbar sind. Die gestrichelte Regressionsgerade durch diese Punkte hat die gleiche Steigung wie die MiGS-Gerade, lediglich das Ladungsneutralniveau liegt 0,05 eV unter dem experimentellen Ergebnis.

Das ausgefüllte Quadrat zeigt die von KAMPEN [Kam95a, Kam95b] ermittelte Barrierenhöhe von Pb-Kontakten auf H-terminierten Si(111)-Oberflächen, welche durch die Grenzflächendotierung mit H um etwa 0,3 eV erniedrigt ist. Diese Absenkung kann durch partiell ionische H^{-Δq}-Si^{+Δq}-Bindungen verstanden werden, die aufgrund der größeren Elektronegativität von H positive Ladung

$Q_{id} > 0$ im Si deponieren. Somit sinkt durch die H-Dotierung die Ladung in den MiGS, und damit auch die Barrierenhöhe der Kontakte. Quantitativ kann diese Barrierenhöhenänderung $\delta\Phi_{B_n}^{id}$ über ein einfaches elektrostatisches Modell als elektrische Doppellage mit

$$\delta\Phi_{B_n}^{id} = \pm \frac{e_0}{\varepsilon_0\varepsilon_i} p_{i\perp} N_{id} \quad (2.17)$$

beschrieben werden [Mön95], wobei N_{id} die Flächendichte der partiell ionischen Bindungen ist. $\delta\Phi_{B_n}^{id}$ hängt wie der Steigungsparameter S_X von der effektiven DK ε_i der Grenzfläche ab. Der zur Oberfläche senkrechte Anteil des Dipolmoments der Adatom-Substrat-Bindung kann mit

$$p_{i\perp} = e_0 \cdot \Delta q_i \cdot d_i \cdot \cos(\beta) \quad (2.18)$$

unter Vorgabe des Winkels β der Bindung zur Oberflächennormalen, Abschätzung der Dipollänge durch die Summe d_i der kovalenten Radien beteiligter Atome, und über die Ionizität der Bindung [HaS46]

$$\Delta q_i = 0,16|X_A - X_B| + 0,035|X_A - X_B|^2 \quad (2.19)$$

berechnet werden, wobei in Gleichung (2.19) die PAULING'sche Elektronegativitätsskala [Pau39] benutzt wird. In der dargestellten Abschätzung wurden sogenannte Depolarisationsfelder [Top27] wegen der geringen Polarisierbarkeit von H-Atomen außer acht gelassen. Für das System H:Si(111) konnte so die Barrierenhöhenänderung unter Annahme senkrecht zur Oberfläche ausgerichteter Bindungen sehr gut bestätigt werden.

Des weiteren sind in Abbildung 2.8 sogenannte $(7 \times 7)^i$ -Kontakte als unausgefüllte Kreise eingezeichnet, deren Grenzfläche die 7×7 -Überstruktur aufweist. Diese liegen im Mittel um etwa 70 meV unter der gestrichelten Regressionsgerade der Kontakte mit unrekonstruierten Grenzflächen. Ursache hierfür sind strukturinduzierte Grenzflächendipole, die durch Abweichungen der Elektronendichteverteilung im Vergleich zum Kristallinnern um den Stapelfehler der 7×7 -Rekonstruktion auftreten [Schm95, CCL85].

2.3.2 Bänderdiskontinuitäten an Halbleiter-Halbleiter-Grenzflächen

Da sich die Bandlücken zweier in intemem Kontakt stehenden Halbleiter im allgemeinen unterscheiden, kommt es — im Fall abrupter Grenzflächen — zu sogenannten Bänderdiskontinuitäten. Die elektronischen Eigenschaften von Heteroübergängen, wie Halbleiter-Halbleiter-Kontakte auch genannt werden, werden

durch diese Bänderdiskontinuitäten bestimmt. Eine Valenzbanddiskontinuität bedeutet einen energetischen Bereich in dem besetzte Valenzbandzustände des einen Halbleiters der Bandlücke des anderen Halbleiters gegenüberstehen. In diesem Energiebereich können also, analog zu Metall–Halbleiter–Kontakten die Wellenfunktionen des einen Halbleiters wegen der vorhandenen Tunnelwahrscheinlichkeit unter gewissen Randbedingungen exponentiell in den anderen Halbleiter hinein abfallen. Somit leiten sich diese Zustände wie die MiGS von den ViGS der komplexen Bandstruktur des jeweiligen Halbleiters ab und werden Grenzflächeninduzierte Bandlückenzustände (IfiGS) genannt.

Das Konzept fordert dann, daß die Ladungsneutralniveaus der beiden Halbleiter sich an der Grenzfläche angleichen, wobei jedoch bei voneinander abweichenden Elektronegativitäten der in Kontakt stehenden Halbleiter ein zusätzlicher Dipolterm $D(\Delta X)$ auftreten kann. Es gilt [TeF78]:

$$\begin{aligned}\Delta W_v &= (W_{bp} - W_v)_2 - (W_{bp} - W_v)_1 + D(X_2 - X_1) \\ &= \Phi_{bp,2}^* - \Phi_{bp,1}^* + D(\Delta X).\end{aligned}\quad (2.20)$$

Für die theoretische Berechnung der Valenzbanddiskontinuität an der C_{60}/Si -Grenzfläche wird das Ladungsneutralniveau $W_{bp}^{C_{60}}$ des C_{60} benötigt.

Das Ladungsneutralniveau W_{bp}

Betrachtet man ein eindimensionales Modell für die komplexe Bandstruktur von Halbleitern, so liegt die *branch point*-Energie W_{bp} der ViGS leicht unter der Mitte der fundamentalen Bandlücke W_g . Im dreidimensionalen hängt W_{bp} dagegen von der über die BRILLOUIN-Zone (BZ) gemittelte Bandlücke $\langle W_g \rangle$ ab, welche auch als dielektrische Bandlücke W_{dg} bezeichnet wird, und nur unter hohem Aufwand über Bandstrukturrechnungen ermittelt werden kann.

MÖNCH [Mön96b, Mön97a] nutzte zur Abschätzung der dielektrischen Bandlücke das PENN'sche Modell [Pen62] für isotrope Halbleiter, wonach W_{dg} durch die optische Dielektrizitätskonstante ε_∞ über

$$\varepsilon_\infty - 1 = \left(\frac{\hbar \omega_p}{W_{dg}} \right)^2 \quad (2.21)$$

beschrieben werden kann. Hierbei bezeichnet ω_p die Plasmonenfrequenz der Valenzelektronen im Volumen des Halbleiters. Weiterhin gibt BALDERESCHI's Konzept [Bal73] sogenannte *mean value*-Punkte \mathbf{k}_{mv} der BZ an, an denen jede periodische Funktion des Wellenvektors \mathbf{k} den Wert annimmt, der sich bei Mittelung

der Funktion über die gesamte BZ ergibt. Die dielektrische Bandlücke W_{dg} kann dann über den energetischen Abstand von Valenz- und Leitungsband am *mean value*-Punkt mit *empirical tight-binding*-Rechnungen (ETB) ermittelt werden.

Durch Auftragen der von TERSOFF [Ter84] für 15 verschiedene, tetraedrisch koordinierte Halbleiter berechneten *branch point*-Energien W_{bp} über die dielektrische Bandlücke W_{dg} fand MÖNCH [Mön96b, Mön97a] den linearen Zusammenhang

$$W_{bp} = W_v(\mathbf{k}_{mv}) + 0,449 \cdot W_{dg}, \quad (2.22)$$

wobei $W_v(\mathbf{k}_{mv})$ die Valenzbandenergie am *mean value*-Punkt darstellt. Nach Gleichung (2.22) liegt also auch im dreidimensionalen Fall die *branch point*-Energie leicht unter der Mitte der — in diesem Fall dielektrischen — Bandlücke.

Zur Berechnung der *zero-charge-transfer*-Barrierrhöhen muß weiterhin auch die Energiedifferenz zwischen $W_v(\mathbf{k}_{mv})$ und dem absoluten Valenzbandmaximum $W_v(\Gamma)$ über ETB-Rechnungen bestimmt werden und es gilt:

$$\Phi_{bp} = W_g - \{0,449 \cdot W_{dg} - [W_v(\Gamma) - W_v(\mathbf{k}_{mv})]_{ETB}\}. \quad (2.23)$$

Ein Unterschied zwischen C_{60} und den konventionellen Halbleitern, für die der obige Zusammenhang abgeleitet wurde, ist die geringe Dispersion der Bänder des C_{60} , die auf der schwachen Wechselwirkung der Moleküle untereinander beruht. Die Bandlücke des C_{60} ändert sich über die Hochsymmetrierichtungen der ersten BRILLOUIN-Zone nur um etwa 0,5 eV [SaO91, Tro92, Wea94], wogegen die Dispersion der relevanten Bänder bei konventionellen Halbleitern mehrere Elektronenvolt beträgt. Zur Abschätzung des Ladungsneutralniveaus des C_{60} vernachlässige ich diese Dispersion vollständig und ersetze somit die mittlere, d.h. die dielektrische Bandlücke durch die fundamentale Bandlücke $W_g^{C60} = 1,8 \pm 0,5$ eV (vgl. Tabelle 2.3 auf Seite 13). Des weiteren gehe ich davon aus, daß auch beim C_{60} das Ladungsneutralniveau in der Mitte der Bandlücke liegt, womit sich bezogen auf das Valenzbandmaximum $\Phi_{bp,C60}^* = (W_{bp} - W_v)_{C60} = 0,9 \pm 0,25$ eV ergibt. Die Abschätzung der Valenzbanddiskontinuität wird mit Hilfe diesen Wertes in Abschnitt 4.4.6 auf Seite 105 zusammen mit den relevanten experimentellen Ergebnissen diskutiert.

2.4 Stromtransport durch SCHOTTKY-Kontakte

Der Schwerpunkt bei der Bestimmung der SCHOTTKY-Barrierrhöhen liegt in dieser Arbeit bei der Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien ($I(V)$). Diese

haben gegenüber der Photoemissionsspektroskopie eine höhere Genauigkeit und liefern zusätzlich Information über die "Güte" bzw. die laterale Homogenität der SCHOTTKY-Kontakte.

2.4.1 Theorie der thermischen Emission

Die Auswertung von $I(V)$ -Kennlinien basiert stets auf dem Mechanismus des Stromtransports. In diesem Abschnitt möchte ich kurz die wesentlichen Punkte der Theorie der thermischen Emission ansprechen. Für genauere Darstellungen sei der Leser auf die Literatur [Rho88, Sze81] verwiesen. Ich möchte hier den Fall einfacher SCHOTTKY-Kontakte ohne Grenzflächendotierung beschreiben. Mögliche Änderungen des Ladungstransports bei Grenzflächendotierung mit C_{60} sollen im Zusammenhang mit den Ergebnissen diskutiert werden.

Von den in Abbildung 2.10 eingezeichneten Mechanismen (a–d) sind gegenüber der thermischen Emission von Elektronen über die Verarmungsrandschicht an der Grenzfläche (a) bei nicht-entartet dotierten Halbleitern oberhalb von 5 K die übrigen Ströme (b–d) vernachlässigbar. In der Theorie der einfachen thermischen Emission nach BETHE [Bet42] wird die Transferrate der Elektronen über die Barriere als strombestimmender Prozeß angenommen, wogegen nach einer Diffusionstheorie [Wag31, Sch39] der Stromfluß durch Diffusion und Drift der Elektronen im elektrischen Feld begrenzt wird. Da beide Ansätze formal ähnliche Ergebnisse liefern, gelang es CROWELL und SZE [Cro66] sie zu verknüpfen. Der Strom I über eine homogene Barriere Φ_B^{hom} eines Metall-Halbleiter-Kontaktes kann hiernach durch die Einführung der sogenannten *modifizierten effektiven* RICHARDSON-Konstante A^{**} wie folgt geschrieben werden [Rho88, Sze81]:

$$I = A^{**} T^2 F \exp\left(-\frac{\Phi_B^{\text{hom}}}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{e_0 V_c}{k_B T}\right) - 1\right]. \quad (2.24)$$

Hierin bedeuten T die Temperatur, F die Diodenfläche, k_B die BOLTZMANN-Konstante und V_c die über der Raumladungszone des Halbleiters abfallende Spannung. Bei der Messung von $I(V)$ -Kennlinien müssen zusätzlich die Einflüsse des Bildkraft-Effekts, des Serienwiderstands des Meßkreises sowie die mögliche Existenz lateraler Inhomogenitäten berücksichtigt werden.

Bildkraftkorrektur

Befinden sich Elektronen vor einer Metallfläche, so erfahren diese aufgrund der auf der Metalloberfläche induzierten Bildladung eine anziehende Kraft. Beim Metall-

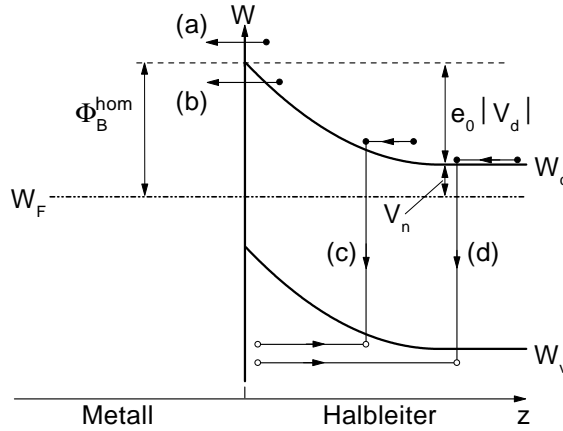


ABBILDUNG 2.10:

Transportmechanismen über eine SCHOTTKY-Barriere in Durchlaßrichtung. (a) Thermische Emission von Elektronen vom n -Halbleiter über die Barriere in das Metall, (b) quantenmechanisches Tunneln durch die Barriere, (c) Rekombination von Elektron-Loch-Paaren in der Raumladungszone und (d) Injektion von Minoritätsträgern weit im Halbleiterinneren.

Halbleiter-Kontakt bewirkt dieser Mechanismus, daß die von den Elektronen zu überwindende Barriere um den Betrag

$$\delta\Phi_{\text{if}} = e_0 \left[\frac{2e_0 N_D}{(4\pi)^2 (\varepsilon_s \varepsilon_0)^3} V_d \right]^{\frac{1}{4}} \quad (2.25)$$

abgesenkt wird, welcher über die Bandverbiegung $V_d = V_{d0} - V_c$ von der über den Kontakt abfallenden Spannung V_c abhängt, und somit als Summe aus spannungsabhängigem und -unabhängigem Anteil $\delta\Phi_{\text{if}} = \delta\Phi_{\text{if}}^0 - \beta V_c$ geschrieben werden kann. N_D bezeichnet die Dotierstoffdichte des Halbleiters. Die Barrierenhöhe Φ_B^{hom} in Gleichung (2.24) muß hiermit durch $\Phi_B^{\text{hom}} - \delta\Phi_{\text{if}}^0 + \beta V_c$ ersetzt werden. Mit der dimensionslosen Zahl n_{if} , die als Idealitätsfaktor bezeichnet wird, ändert sich unter Benutzung von

$$\frac{1}{n_{\text{if}}} = 1 - \beta \quad (2.26)$$

Gleichung (2.24) [Rho88] zu

$$I = A^{**} F T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B^{\text{hom}} - \delta\Phi_{\text{if}}^0}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{e_0 V_c}{n_{\text{if}} k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{e_0 V_c}{k_B T}\right)\right], \quad (2.27)$$

wobei der Index beim Idealitätsfaktor n_{if} darauf hindeutet, daß bislang ausschließlich die durch die Bildkraft hervorgerufene Spannungsabhängigkeit der Kennlinien berücksichtigt wurde. In diesem Fall läßt sich der Idealitätsfaktor mit

$$n_{\text{if}} = \left[1 - \frac{\delta\Phi_{\text{if}}^0}{4e_0 V_d}\right]^{-1} \quad (2.28)$$

berechnen. Für das benutzte Si ergibt sich bei $V_c = 0$ und $V_d \in 0,2 \dots 0,5$ eV ein Wert von $n_{\text{if}} = 1,01$.

Der letzte Faktor in den eckigen Klammern in Gleichung (2.27) kann im Fall $e_0V_c > 3k_B T$ vernachlässigt werden:

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{e_0V_c}{k_B T}\right)\right] \approx 1 \text{ für } e_0V_c > 3k_B T. \quad (2.29)$$

Dieser Fall soll im folgenden ausschließlich betrachtet werden, weshalb der Term in den Gleichungen nicht mehr erscheinen wird.

Reale Idealitätsfaktoren

Gemessene I(V)–Kennlinien können meist nur mit Idealitätsfaktoren $n > 1,01$ erklärt werden, was lange Zeit physikalisch unmotiviert war. Die *erweiterte* Theorie der thermischen Emission für lateral inhomogene Kontakte kann hohe Idealitätsfaktoren von I(V)–Kennlinien physikalisch erklären und wird im nächsten Abschnitt kurz erläutert. Um die Kennlinien lateral inhomogener Dioden in der *einfachen* Theorie der thermischen Emission zu beschreiben, müssen formal Idealitätsfaktoren $n > 1,01$ zugelassen werden. Zudem wird für inhomogene Kontakte die effektive Barrierenhöhe Φ_B^{eff} eingeführt:

$$I = A^{**} F T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B^{\text{eff}}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{e_0 V_c}{n k_B T}\right) = I_0 \cdot \exp\left(\frac{e_0 V_c}{n k_B T}\right). \quad (2.30)$$

Über die Extrapolation des in halblogarithmischer Auftragung linearen Bereiches der I(V_c)–Kennlinie auf $V_c = 0$ kann die effektive Barrierenhöhe

$$\Phi_B^{\text{eff}} = k_B T \cdot \ln\left(\frac{A^{**} F T^2}{I_0}\right), \quad (2.31)$$

sowie der dazugehörige Idealitätsfaktor

$$n = \frac{e_0}{k_B T} \left(\frac{\partial \ln(I)}{\partial V_c}\right)^{-1} \quad (2.32)$$

berechnet werden.

Um nun die homogene Barrierenhöhe solcher Kontakte zu ermitteln, wird davon ausgegangen, daß der Fall $n = 1,01$ homogene Dioden beschreibt. Es ist nötig, eine gewisse Anzahl von Kontakten eines Materialsystems zu erstellen, und die effektiven Barrierenhöhen gegen ihren jeweiligen Idealitätsfaktor n aufzutragen, wobei sich nahe $n = 1$ lineare Verläufe¹ ergeben. Diese lassen sich auf

¹Das Intervall, in dem Φ_B^{eff} linear in n fällt, hängt von verschiedenen Parametern ab [Schm97] und kann daher nicht genau angegeben werden.

$n = n_{\text{if}} = 1,01$ extrapolieren, wodurch die nur durch die Bildkraft beeinflusste Barrierenhöhe Φ_B^{nif} errechnet werden kann. Φ_B^{nif} wird daher auch als *idealisierte* Barrierenhöhe bezeichnet und steht in folgendem Zusammenhang zur homogenen Barriere:

$$\Phi_B^{\text{hom}} = \Phi_B^{\text{nif}} + \delta\Phi_{\text{if}}^0. \quad (2.33)$$

Serienwiderstand

Wurde bislang in den Gleichungen (2.24), (2.27) und (2.30) der Strom in Abhängigkeit der Spannung V_c angegeben, welche über der Raumladungszone des Kontakts abfällt, so muß stattdessen die angelegte Spannung V_a , die dem Experimentator zugänglich ist, betrachtet werden. Da der Anteil $R_S I$ am Serienwiderstand R_S des Meßkreises abfällt, welcher maßgeblich durch den Serienwiderstand des Si bestimmt wird, ergibt sich mit $V_c = V_a - R_S I$:

$$I(V_a) = I_0 \cdot \exp\left(\frac{e_0(V_a - R_S I)}{nk_B T}\right). \quad (2.34)$$

Der Serienwiderstand einer Diode kann nach WERNER [Wer88] wie folgt aus deren Kennlinie berechnet werden. Definiert man einen differentiellen Leitwert

$$G = \frac{dI}{dV_a}, \quad (2.35)$$

so ergibt sich durch Ableitung von Gleichung (2.34)

$$\frac{G}{I} = \frac{e_0}{nk_B T} \left(1 - R_S \frac{dI}{dV_a}\right) = \frac{e_0}{nk_B T} (1 - R_S G). \quad (2.36)$$

Trägt man G/I über G auf, so entspricht der Abszissenabschnitt $1/R_S$. Hiermit kann dann $V_c = V_a - R_S I$ für die Kennlinie berechnet und der Strom gegen die Spannung V_c aufgetragen werden.

Abbildung 2.11 zeigt eine berechnete Kennlinie, wobei der Strom einmal gegen V_a und einmal gegen V_c aufgetragen wurde. Bei der Berechnung wurden $n = 1$, $R_S = 50 \Omega$ und eine relativ kleine effektive Barrierenhöhe von 0,55 eV benutzt, sodaß sich recht hohe Ströme und daher ein großer Spannungsabfall über R_S ergeben. Die $I(V_a)$ -Kennlinie zeigt in der halblogarithmischen Auftragung keinen linearen Bereich. $I(V_c)$ verläuft dagegen oberhalb von etwa 0,05 V linear, wodurch aus dieser Kennlinie gut der Idealitätsfaktor und die effektive Barrierenhöhe bestimmt werden können.

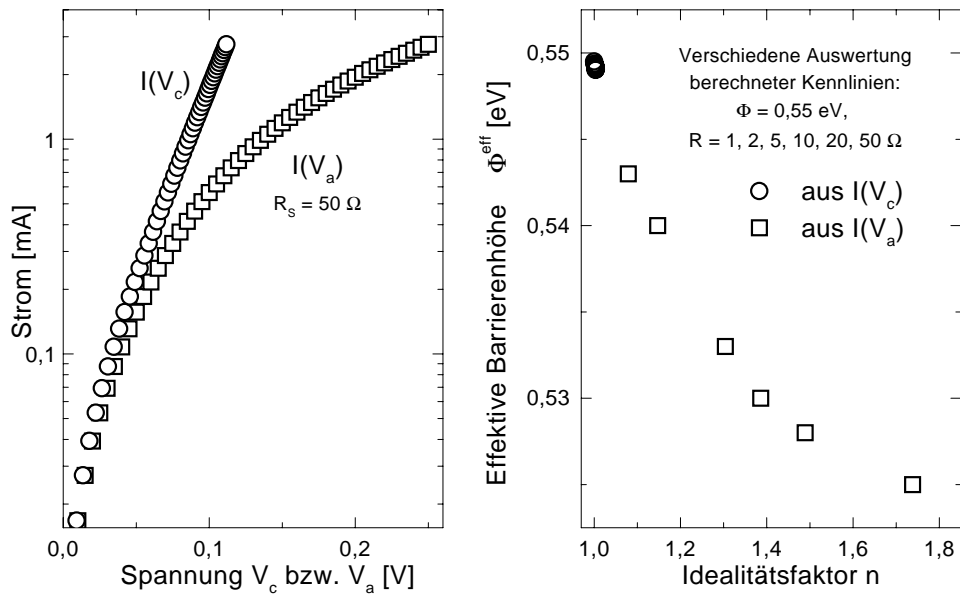


ABBILDUNG 2.11: Links: Eine berechnete $I(V)$ -Kennlinie ($\Phi_B^{\text{hom}} = 0,55 \text{ eV}$, $n = 1$ und $R_s = 50 \Omega$) in zwei verschiedenen Darstellung: $I(V_a)$ und $I(V_c)$. Rechts: Wertet man $I(V_a)$ -Kennlinien bei kleinen Barrierenhöhen "standardmäßig" aus, so ergibt sich eine Abhängigkeit des $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Verlaufes vom Serienwiderstand R_s .

Üblicherweise werden $I(V)$ -Kennlinien in einem festgelegten Spannungsbereich linear angepaßt. Legt man dieses Intervall auf $0,08 - 0,13 \text{ V}$ fest² und bestimmt aus analogen $I(V_a)$ -Kennlinien, die unter Variation von $R_s = 1, 2, 5, 10, 20, 50 \Omega$ erstellt wurden, die $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Wertepaare, so ergeben sich die in Abbildung 2.11 rechts dargestellten Quadrate. Hier wird also allein durch Variation des Serienwiderstands ein $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Verlauf vorgetäuscht. Dieser ist, da bei der Berechnung der Kennlinien stets $\Phi_B^{\text{eff}} = 0,55 \text{ eV}$ und $n = 1$ benutzt wurde, physikalisch nicht sinnvoll. Bessere Ergebnisse liefert die Widerstands-korrigierte $I(V_c)$ -Darstellung. Hier stimmen sowohl die Idealfaktoren als auch die effektiven Barrierenhöhen bis auf Rundungsfehler mit den benutzten Werten überein. Aus diesem Grunde wird in dieser Arbeit stets zuerst der Serienwiderstand R_s aus den gemessenen Kennlinien berechnet, dann $I(V_c)$ aufgetragen und schließlich $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ aus dieser Widerstands-korrigierten Darstellung bestimmt.

²"Standardauswertung", vgl. beispielsweise [Schm93, Schm98].

2.4.2 Erweiterte thermische Emission

Die physikalische Motivation für Idealitätsfaktoren $n > n_{\text{if}}$ liefert die erweiterte Theorie der thermischen Emission für den lateral inhomogenen SCHOTTKY-Kontakt, die auf Arbeiten von FREEOUF *et al.* [Fre82], BASTYS *et al.* [Bas88] und TUNG [Tun91, Tun92] zurückgeht. Hierzu nimmt man Inhomogenitäten als Bereiche im Metall-Halbleiter-Kontakt an, deren Barrierenhöhe gegenüber der homogenen Barriere um den Betrag Δ_p abgesenkt ist, und deren laterale Ausdehnung in der Größenordnung der Weite W der Raumladungszone liegt. Diese Bereiche werden als *Patches* bezeichnet.

Dadurch, daß Verarmungsrandschichten von SCHOTTKY-Kontakten sich nicht nur senkrecht zur Grenzfläche, sondern (z.B. am Rand des Metalls) auch lateral ausbreiten, gibt es einen Einfluß der umgebenden Bereiche hoher Barriere auf den Potentialverlauf vor einem Patch. Das Potential wird abgeschnürt und es bildet sich ein Sattelpunkt Φ_B^{sad} aus, wie es in Abbildung 2.12 dargestellt ist. Dieser Sattelpunkt liegt bei einem kreisförmigen Patch mit Radius R_p um

$$\delta\Phi_p^{\text{sad}} = \Phi_B^{\text{hom}} - \Phi_B^{\text{sad}} = 3 \left(\frac{1}{2} \frac{\Delta_p}{e_0 V_d} \frac{R_p^2}{W^2} \right)^{1/3} e_0 V_d \quad (2.37)$$

unter der homogenen Barriere. Die lateralen Inhomogenitäten werden damit durch den sogenannten *Patchparameter* $\gamma_p = 3(\Delta_p R_p^2/4)^{1/3}$ charakterisiert.

Für reale Metall-Halbleiter-Kontakte ist es sinnvoll, nicht eine "Sorte" von Patches, sondern eine GAUSS-Verteilung des Patchparameters γ_p mit der Standardabweichung σ_p anzunehmen [Tun92]. Durch Integration über die gesamte

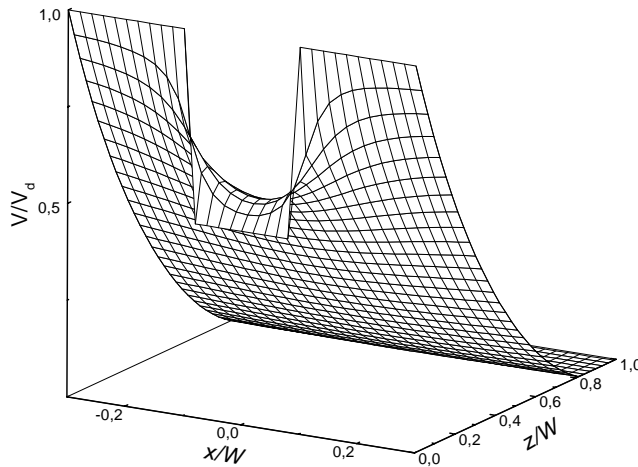


ABBILDUNG 2.12:

Potentialverlauf vor einem Patch mit niedrigerer Barrierenhöhe, der in eine Umgebung mit höherer Barriere eingebettet ist. Die Grenzfläche ist die x - y -Ebene.

Fläche eines von Patches durchsetzten Kontaktes ergibt sich der gesamte thermische Emissionsstrom zu

$$\begin{aligned}
I &= A^{**} T^2 F \exp\left(-\frac{\Phi_B^{\text{hom}}}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{e_0(V_a - R_S I)}{k_B T}\right) - 1 \right] \\
&\times \left[1 + \frac{4\pi\sigma_p^2 \rho_p}{9} \left(\frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{e_0 N_D (V_{d0} + V_a - R_S I)} \right)^{1/3} \right. \\
&\times \left. \exp\left(\frac{e_0^2 \sigma_p^2}{2(k_B T)^2} \left(\frac{e_0 N_D (V_{d0} - V_a + R_S I)}{\varepsilon_s \varepsilon_0} \right)^{2/3} \right) \right]. \quad (2.38)
\end{aligned}$$

Die physikalischen Größen *Patchdichte* ρ_p und Standardabweichung σ_p der Verteilung des Patchparameters γ_p erklären nun die bislang unmotivierten Idealitätsfaktoren $n > n_{\text{if}}$. Auch wenn ein analytischer Zusammenhang zwischen diesen drei Größen bislang nicht existiert, konnten SCHMITSDORF *et al.* [Schm97, Schm98] durch Simulation von Kennlinien mit Gleichung (2.38) und anschließender Auswertung dieser Kennlinien in der einfachen Theorie der thermischen Emission zeigen, daß die effektive Barriere Φ_B^{eff} mit steigendem Idealitätsfaktor n anfänglich linear abnimmt.

Für eine detailliertere Darstellung der erweiterten Theorie der thermischen Emission für lateral inhomogene Metall–Halbleiter–Kontakte sei der Leser auf die Originalliteratur [Bas88, Tun92] oder die Dissertation von SCHMITSDORF [Schm98] verwiesen. In der vorliegenden Arbeit sollen obige Betrachtungen die $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Auftragung physikalisch motivieren. Zudem habe ich den von SCHMITSDORF entwickelten Algorithmus zur Anpassung der $I(V_a)$ -Kennlinien nach Gleichung (2.38) auf einige Kennlinien exemplarisch angewendet, um die Resultate für die homogenen Barrierenhöhen der vermessenen Kontakte auch von dieser Seite zu stützen. Durch Simulationsrechnungen erhaltene Barrierenhöhen werden im folgenden mit Φ_B^{Sim} bezeichnet, um ihren Ursprung anzuzeigen. Des weiteren wurde bei der Ableitung von Gleichung (2.38) der Bildkraft-Effekt vernachlässigt, sodaß auch hier die Bildkraft-Korrektur gemäß

$$\Phi_B^{\text{hom}} = \Phi_B^{\text{Sim}} + \delta\Phi_{\text{if}}^0 \quad (2.39)$$

berücksichtigt werden muß. Somit entsprechen nach Gleichung (2.33) die Größen Φ_B^{nif} und Φ_B^{Sim} einander.