

Kapitel 5

C₆₀-dotierte SCHOTTKY-Kontakte

Im folgenden Kapitel werden die Untersuchungen zur Grenzflächendotierung von Metall-Halbleiter-Kontakten mit C₆₀-Molekülen vorgestellt, die an Ag-, Pb-, und Pd/Si-Kontakten durchgeführt wurden. Die Kontakte wurden mit Hilfe von Strom-Spannungs-Kennlinien und teilweise auch mit der Photoemissionsspektroskopie charakterisiert. Es wurde sowohl die Dicke der C₆₀-Schicht an der Grenzfläche als auch das Herstellungsverfahren der Zwischenschicht variiert. Letzteres bedeutet, daß ein Teil der bei Zimmertemperatur deponierten C₆₀-Filme vor dem Aufbringen der Metall-Kontakte angelassen und ein anderer Teil nicht angelassen wurde. Wie nach den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Ergebnissen der UPS-Untersuchungen zu erwarten, zeigen sich hier Differenzen in den Barrierenhöhen der unterschiedlich hergestellten Kontakte.

5.1 Ag- und Pb-Kontakte

Zuerst möchte ich die Untersuchungen an Ag- und Pb-Kontakten vorstellen. Diese umfassen die Dotierung von Ag/Si-Dioden mit bei Zimmertemperatur aufgebrauchten C₆₀-Molekülen und die Dotierung von Ag/Si- und Pb/Si-Kontakten mit thermisch erzeugten Monolagen-Filmen.

5.1.1 C₆₀-Dotierung ohne Anlassen

Bei der Herstellung der Dioden wurde zuerst eine Si(111)-7×7-Oberfläche erzeugt, diese dann mit der jeweiligen Menge C₆₀ belegt, um anschließend Ag-Kontakte aufzubringen. In Abbildung 5.1 sind die Kennlinien dreier Ag/n-Si(111)-7×7-SCHOTTKY-Dioden dargestellt, deren Grenzfläche nicht, mit 0,05 bzw. 0,25 ML

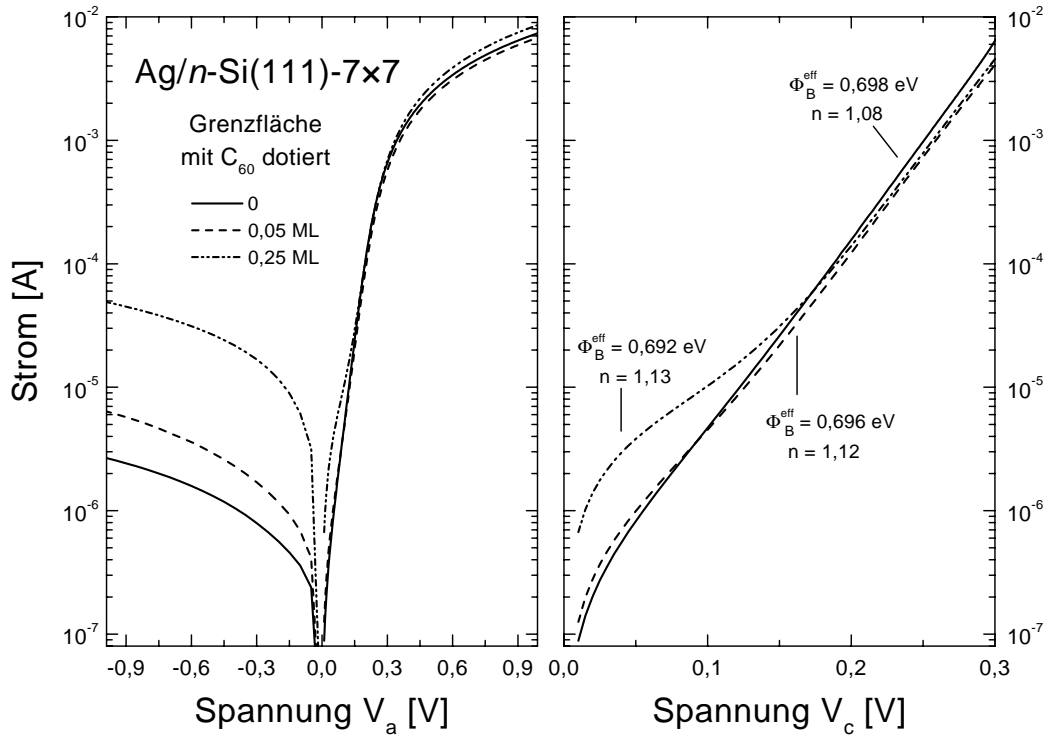


ABBILDUNG 5.1: $I(V)$ -Kennlinien einer undotierten $\text{Ag}/n\text{-Si}(111)\text{-}7 \times 7$ -Diode und zweier Dioden mit geringen C_{60} -Bedeckungen der Grenzfläche von 0,05 bzw. 0,25 ML. Das linke Teilbild zeigt sowohl Sperr- als auch Flußstrom in Abhängigkeit der angelegten Spannung V_a . Im rechten Teilbild ist der Strom in Flußrichtung gegen die über die SCHOTTKY-Barriere des Kontaktes abfallende Spannung $V_c = V_a - R_S I$ aufgetragen, was der sogenannten Widerstands-korrigierten Darstellung entspricht.

C_{60} dotiert ist. Im linken Teilbild ist der gemessene Strom halblogarithmisch gegen die angelegte Spannung V_a aufgetragen, wobei im Fall des Sperrstroms das Vorzeichen vernachlässigt wurde. Dieser Sperrstrom ist für die Diode mit 0,05 ML C_{60} an der Grenzfläche gegenüber dem undotierten Kontakt erhöht. Der Trend setzt sich bei der höheren C_{60} -Bedeckung von 0,25 ML fort. Der Flußstrom durch die drei Dioden unterscheidet sich weniger stark. Hier liegen die signifikanten Unterschiede bei Spannungen unterhalb von 0,15 V. Im Bereich $0,15 \text{ V} < V_a < 0,3 \text{ V}$ sind die Kennlinien nahezu identisch, und bei noch höheren Spannungen zeigen sich Unterschiede, deren Ursache unterschiedliche Barrierenhöhen aber auch voneinander verschiedene Serienwiderstände R_S sein können.

Der in der Theorie der thermischen Emission zu erwartende lineare Verlauf der $I(V)$ -Kennlinien in halblogarithmischer Auftragung ist im linken Teilbild nur

Errechneter Wert	Referenzdiode 0 ML	Diode mit 0,05 ML C_{60}	Diode mit 0,25 ML C_{60}
Effektive Barriere Φ_B^{eff} [eV]	0,698	0,696	0,692
Idealitätsfaktor n	1,08	1,12	1,13
Dotierstoffdichte N_D [10^{15} cm^{-3}]	3,15	3,3	3,3
Serienwiderstand R_S [Ω]	93,4	99,8	78,5
Simulierte Barriere [eV] Φ_B^{Sim}	0,719	0,720	0,722
Stand.-abw. σ_p [$10^{-4} \text{ V}^{1/3} \text{ cm}^{2/3}$]	1,72	2,23	2,38
Patchdichte ρ_p [10^4 cm^{-2}]	826	1,87	1,21

TABELLE 5.1: Ermittelte Parameter der C_{60} -dotierten Ag/ n -Si(111)- 7×7 -Kontakte: Die obersten Zeilen ergeben sich aus der linearen Regression der Widerstands-korrigierten $I(V_c)$ -Kennlinien. Die Dotierstoffdichte konnte aus $C(V)$ -Kennlinien [Rho88] berechnet werden und wurde, ebenso wie der Serienwiderstand, in den Simulationsrechnungen fest vorgegeben. Die im unteren Abschnitt angegebenen Parameter wurden durch Simulation der $I(V_a)$ -Kennlinien durch Gleichung (2.38), d.h. im erweiterten Modell der thermischen Emission, berechnet.

in einem sehr kleinen Spannungsintervall um 0,15 V zu beobachten. Genau genommen weisen die Kennlinien in allen Bereichen eine leichte Krümmung auf, die durch den Einfluß lateraler Inhomogenitäten und/oder des Serienwiderstandes zustande kommt. Um diese beiden Einflüsse voneinander zu trennen, sind im rechten Teilbild die Widerstands-korrigierten Kennlinien dargestellt, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben. Die halblogarithmisch aufgetragenen $I(V_c)$ -Kennlinien zeigen je nach C_{60} -Dotierung oberhalb von 0,08, 0,1, bzw. 0,16 V lineare Verläufe. Aus der Extrapolation dieser linearen Bereiche auf die Ordinate erhält man nach Gleichung (2.31) die effektiven Barrierenhöhen Φ_B^{eff} der Kontakte, und die Steigung gibt gemäß Gleichung (2.32) den Idealitätsfaktor n an. Es ergeben sich sehr ähnliche Werte von $n = 1,08 - 1,13$ und $\Phi_B^{\text{eff}} = 0,692 - 0,698$ eV. Dies ist ein Indiz dafür, daß die C_{60} -Belegung der Grenzflächen die homogene Barrierenhöhe Φ_B^{hom} nicht beeinflusst.

Simulationsrechnungen, mit Hilfe derer Gleichung (2.38) an die experimentellen Kennlinien der drei in Abbildung 5.1 dargestellten Kennlinien angepaßt wurde, bestätigen diesen Sachverhalt. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt, wobei sich die simulierten Barrierenhöhen lediglich um 3 meV voneinander unterscheiden. Die Abweichungen der Kennlinien voneinander im Spannungsbereich unterhalb von 0,15 V kann durch die Theorie der erweiterten thermischen Emission erklärt werden, und wird im wesentlichen durch den

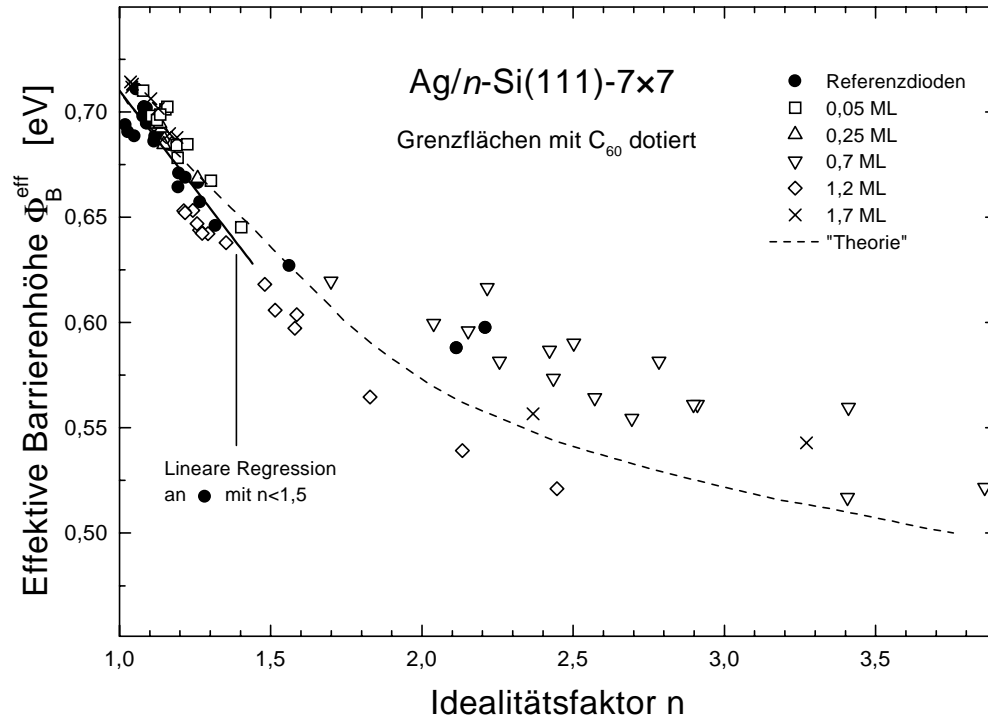


ABBILDUNG 5.2: Effektive Barrierenhöhen Φ_B^{eff} von Ag/n-Si(111)-7×7-Kontakten mit verschiedenen C₆₀-Bedeckungen an der Grenzfläche in Abhängigkeit vom Idealitätsfaktor n .

Anstieg der Standardabweichung σ_p der GAUSS-Verteilung des Patchparameters γ_p beschrieben.

Neben diesen Kontakten wurden auf die gleiche Art auch Dioden mit Grenzflächenbedeckungen von 0,7, 1,2 und 1,7 ML C₆₀ präpariert. Die aus der Widerstands-korrigierten Darstellung der Kennlinien erhaltenen Werte für die effektiven Barrierenhöhen Φ_B^{eff} sind in Abbildung 5.2 gegen ihren jeweiligen Idealitätsfaktor n aufgetragen. Die ausgefüllten Punkte entsprechen den undotierten Ag/n-Si(111)-7×7-Referenzdioden. Es zeigt sich generell der gleiche $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Verlauf bei dotierten und undotierten Kontakten, was auf eine unveränderte homogene Barriere auch für die höher dotierten Kontakte weist. Diese zeigen insbesondere bei Dotierungen um etwa 1 ML vorwiegend schlechte Kennlinien mit sehr hohen Idealitätsfaktoren.

Durch lineare Regression der $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Daten undotierter Kontakte mit $n < 1,5$ ergibt sich deren idealisierte, nur durch die Bildkraft beeinflusste Barrierenhöhe zu $\Phi_B^{\text{nif}} = 0,708 \pm 0,03$ eV. Unter Vorgabe dieses Wertes und der mittleren Do-

tierstoffdichte $N_D = 3,34 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ aller Referenzdioden wurde durch Variation der Patchdichte ρ_p ein Satz von Kennlinien nach Gleichung (2.38) berechnet. Die Standardabweichung σ_p wurde als $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ V}^{1/3} \text{ cm}^{2/3}$ vorgegeben. Die simulierten Kennlinien wurden auf die gleiche Art und Weise wie die experimentell gemessenen Kennlinien ausgewertet, um $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Wertepaare zu erhalten. Die Variation von ρ_p führt dabei zu verschiedenen Idealitätsfaktoren n , und der berechnete $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Verlauf ist in Abbildung 5.2 als gestrichelte Linie dargestellt. Dieser stimmt gut mit den experimentellen Daten überein, und zeigt die Unabhängigkeit der homogenen Barrierenhöhe von der hier vorgestellten Art der Grenzflächendotierung mit C_{60} .

Die Barrierenhöhe $\Phi_B^{\text{eff}} = 0,708 \pm 0,03 \text{ eV}$ bestätigt gut den von SCHMITS DORF *et al.* [Schm93, Schm95] für die Ag/ n -Si(111)- 7×7 -Kontakte gemessenen Wert von $0,695 \pm 0,01 \text{ eV}$. Da meinen Untersuchungen nur einige zur Referenz erzeugte Dioden zugrunde liegen, möchte ich im folgenden den Wert von $0,695 \text{ eV}$ als Referenzwert benutzen. Die Bestätigung dieses Wertes ist insofern von Interesse, als WEITERING *et al.* [Wei96] eine hierzu abweichende Barrierenhöhe von $0,75 \pm 0,01 \text{ eV}$ für diese Kontakte berichten.

5.1.2 Dotierung mit thermisch erzeugten Monolagenfilmen

Dieser Abschnitt wird zeigen, daß die homogene Barrierenhöhe von C_{60} -dotierten gegenüber den undotierten Kontakten stark verändert ist, wenn eine thermische erzeugte C_{60} -Lage als Zwischenschicht verwendet wird. Hierzu wird diese durch das Erwärmen mehrerer bei Zimmertemperatur deponierter Lagen C_{60} auf 400°C erzeugt, bevor Ag- oder Pb-Kontakte aufgebracht werden. Daher möchte ich für diese Kontakte nun die Bezeichnung Ag/ C_{60} /Si(111)- 7×7 bzw. Pb/ C_{60} /Si(111)- 7×7 einführen. Diese Systeme wurden neben den Transportmessungen auch mit der Photoemissionsspektroskopie untersucht.

XPS-Untersuchungen

Gelten Transportmessungen im allgemeinen als die genauere Methode zur Bestimmung von Barrierenhöhen, so kann diese jedoch auch mit der PES ermittelt werden. Des weiteren kann mit XPS das Wachstum von Ag bzw. Pb und/oder möglicherweise auftretende Reaktionen nachvollzogen werden. Muß bei I(V)-Messungen generell der Mechanismus für den Ladungstransport über die Bar-

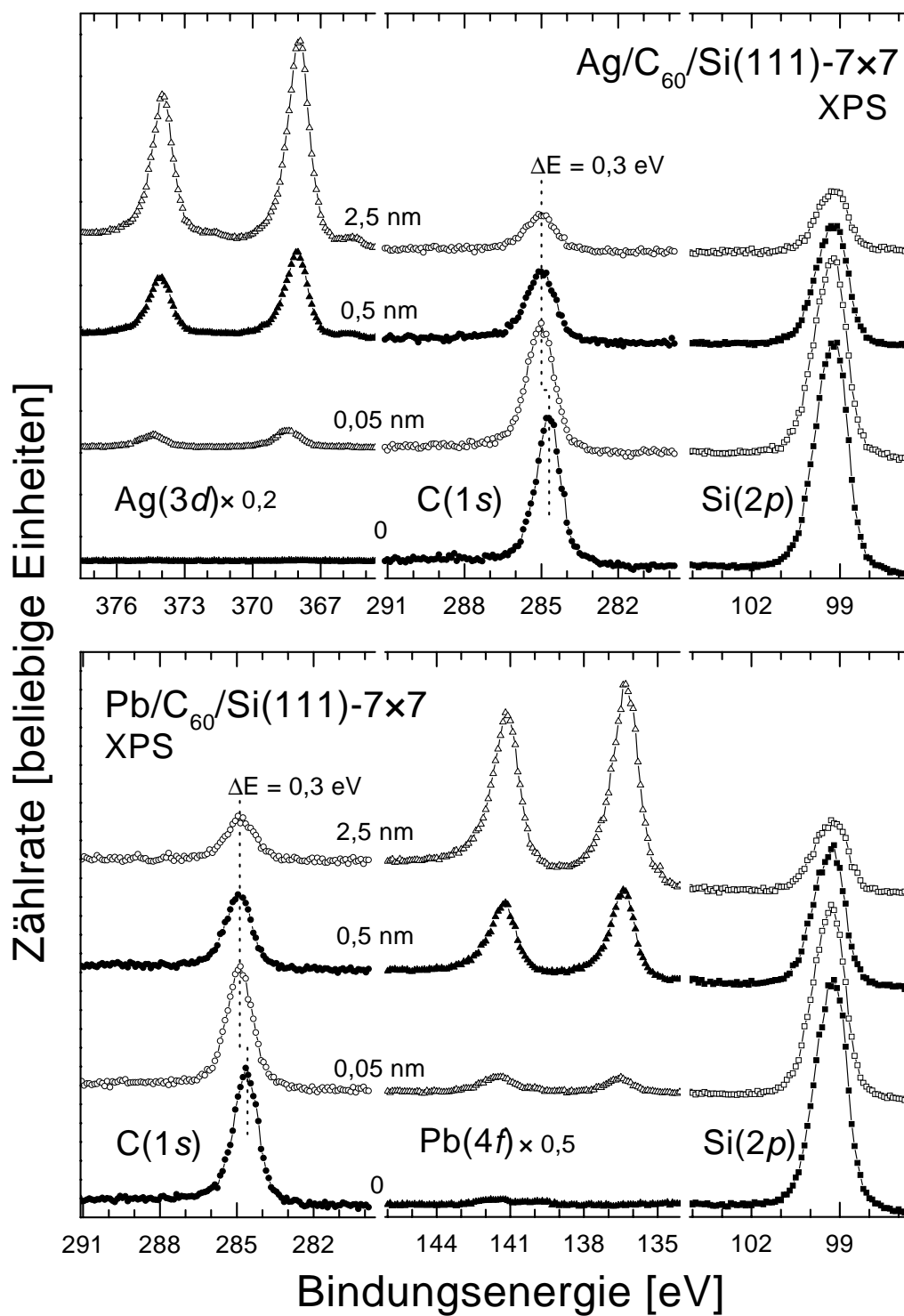


ABBILDUNG 5.3: XP-Spektren der Ag(3d)-, C(1s)- und Si(2p)-Rumpfniveaulinien nach der Deposition verschiedener Mengen Silbers (oben), sowie C(1s)-, Pb(4f)- und Si(2p)-Linien nach der Deposition verschiedener Mengen Bleis (unten) auf thermisch erzeugten C₆₀-terminierten Si(111)-7×7-Oberflächen.

riere vorausgesetzt werden, so kann mit XPS direkt der energetische Abstand zwischen dem Leitungsbandminimum des Si an der Grenzfläche W_{ci} und dem FERMI-Niveau W_F gemessen werden.

Abbildung 5.3 zeigt Ag($3d$)-, C($1s$)- und Si($2p$)-Linien, welche zum Wachstum von Ag, sowie C($1s$)-, Pb($4f$)- und Si($2p$)-Linien, die zum Wachstum von Pb auf einer anfänglich mit einer thermisch erzeugten C_{60} -Monolage bedeckten n -Si(111)- 7×7 -Oberfläche aufgenommen wurden. Die angegebenen Längen entsprechen den nominellen Schichtdicken der jeweils aufgetragenen Metall-Schicht. Mit zunehmender Dicke dieser Schicht prägen sich die Ag($3d_{3/2}$)- und Ag($3d_{5/2}$)- bzw. die Pb($4f_{5/2}$)- und Pb($4f_{7/2}$)-Linien aus, während die C($1s$)- und Si($2p$)-Intensitäten mehr und mehr gedämpft werden. Die Si($2p$)-Linie weist in beiden Fällen keine chemisch verschobene Komponente, keine Änderung der Halbwertsbreite und auch keine Änderung ihrer energetischen Lage auf. Hieraus kann darauf geschlossen werden, daß weder eine chemische Reaktion zwischen Ag bzw. Pb und Si stattfindet, noch die Bandverbiegung im Si sich unter dem Einfluß der Metall-Atome ändert. Die Bindungsenergie des Si($2p_{3/2}$)-Niveaus beträgt in beiden Fällen $W_F - W(Si(2p_{3/2})) = 99,25 \pm 0,05$ eV wie bei reinen Si(111)- 7×7 -Oberflächen, womit sich die Energiedifferenz zwischen FERMI-Niveau und Leitungsbandminimum an der Grenzfläche zu $(W_{ci} - W_F)_{Ag/C_{60}/Si} = (W_{ci} - W_F)_{Pb/C_{60}/Si} = 0,42 \pm 0,1$ eV ergibt. Bei reinen Ag/Si(111)- 7×7 -Grenzflächen sollte dieser energetische Abstand $(W_{ci} - W_F)_{Ag/Si} = 0,7$ eV, bei reinen Pb/Si(111)- 7×7 -Grenzflächen $(W_{ci} - W_F)_{Pb/Si} = 0,65$ eV [Kam95a] betragen. Somit kann allein aus der Si($2p$)-Linie auf eine durch die thermisch erzeugte C_{60} -Lage veränderte Barrierenhöhe dieser Ag/ C_{60} /Si- und Pb/ C_{60} /Si-Kontakte geschlossen werden.

Die C($1s$)-Linie zeigt nach Ag- oder Pb-Angeboten eine leichte asymmetrische Verbreiterung der zu hohen Bindungsenergien abfallenden Flanke, welche eine Erhöhung der Halbwertsbreite von anfänglich 1,15 eV auf 1,3 eV bewirkt. Dabei verschiebt die Linie zudem schon nach kleinsten Angeboten von 0,05 nm um $0,3 \pm 0,05$ eV zu höheren Bindungsenergien und ändert ihre energetische Lage bei nachfolgenden Ag- bzw. Pb-Angeboten nicht. Beim Wachstum von Ag und Pb sind die Änderungen der Linienbreite und der energetischen Lage der C($1s$)-Linien gleich. Diese werden durch die Wechselwirkung von C_{60} mit Ag bzw. Pb hervorgerufen.

In Abbildung 5.4 sind die aus den XP-Spektren bestimmten Intensitäten — links für das Wachstum von Ag und rechts für das Wachstum von Pb — gegen die nominellen Dicken der jeweils aufgetragenen Schicht aufgetragen. Die Intensitäten der C($1s$)- und Si($2p$)-Linien wurden auf das jeweilige Anfangssignal, Ag- und

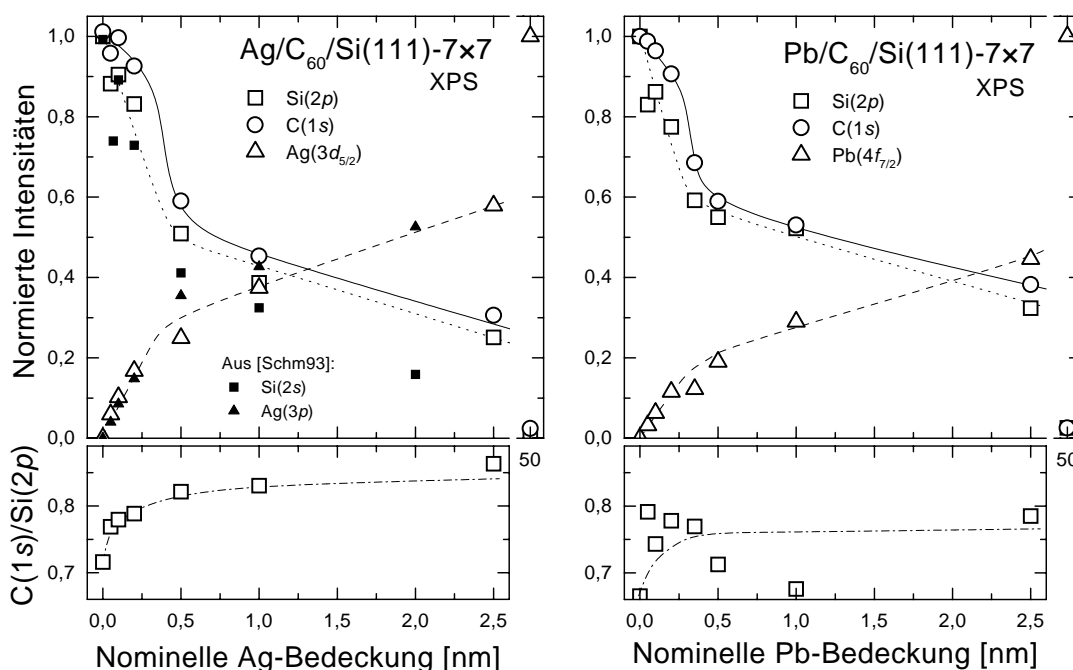


ABBILDUNG 5.4: Integrierte XPS-Intensitäten in Abhängigkeit der nominellen Dicke des Ag- bzw. Pb-Films normiert auf die Intensitäten der anfänglich C_{60} -terminierten $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche bzw. im Fall der $Ag(3d_{5/2})$ - und $Pb(4f_{7/2})$ -Niveaus auf das an einer 50 nm dicken Ag- bzw. Pb-Schicht gemessene Signal. Zudem sind links XPS-Intensitäten eingezeichnet, welche am System $Ag:Si(111)-7 \times 7$ gemessenen wurden [Schm93] und ebenfalls auf das Anfangs- bzw. an einer 50 nm dicken Ag-Schicht gemessene Signal normiert wurden. Im unteren Teilbild ist das Verhältnis der absoluten $C(1s)$ - und $Si(2p)$ -Intensitäten zueinander dargestellt. Die Linien geben lediglich die schematischen Verläufe der Datenpunkte wieder.

Pb-Intensitäten auf das Signal einer 50 nm dicken Ag- bzw. Pb-Schicht normiert. Zudem sind jeweils die Verhältnisse der absoluten $C(1s)$ - und $Si(2p)$ -Intensitäten aufgetragen. Im Fall von Ag habe ich als Vergleichsdaten normierte Intensitäten der $Si(2s)$ - und $Ag(3p)$ -Linien eingefügt, die zum Wachstum von Ag auf reinen $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen gemessen wurden [Schm93]. Diese können mit den von mir gemessenen Intensitäten verglichen werden, da sie mit $Al(K\alpha)$ -Strahlung angeregt wurden, und somit bei sehr ähnlichen kinetischen Energien spektroskopiert wurden wie meine $Si(2p)$ - und $Ag(3d)$ -Linien [Phy95b].

Da ich ein winkelauflösendes Elektronenspektrometer benutzt habe, und die Intensitätsverläufe somit von Beugungseffekten beeinflusst sein können, sollen diese Daten nicht quantitativ ausgewertet werden, sondern einen zu beachtenden Fall aufzeigen. Es zeigt sich in beiden Fällen unterhalb von 0,3 nm eine im Vergleich

zum Si($2p$)- nur schwache Dämpfung des C($1s$)-Signals, welche sich auch im Anstieg der in den unteren Teilbildern dargestellten C($1s$)/Si($2p$)-Intensitätsverhältnisse widerspiegelt. Liegt dieser Anstieg nicht an Beugungseffekten, so kann er dadurch erklärt werden, daß die Ag- bzw. Pb-Atome sich so zwischen/unter C_{60} -Molekülen anlagern, daß sie zwar das Si-, aber nicht das C-Signal dämpfen. Somit deuten die in Abbildung 5.4 dargestellten Intensitätsverläufe auf eine Diffusion von sowohl Ag als auch Pb in die C_{60} -Lage, womit im folgenden nicht davon ausgegangen werden kann, daß abrupte Ag/ C_{60} - bzw. Pb/ C_{60} -Grenzflächen existieren. Die Diffusion von Ag [Sar93] bzw. Pb [Men98] in C_{60} wurde ebenso für C_{60} -Volumenmaterial berichtet, und ist insbesondere bei den nachfolgend dargestellten Transportmessungen zu beachten, da bei Ag/ C_{60} /Ag-Kontakten eine Feld-unterstützte Diffusion des Ag gefunden wurde [Zah96, Fir97].

Oberhalb von 0,3 nm scheint keine weitere Einlagerung stattzufinden, da sich hier die C($1s$)- den Si($2p$)-Intensitätsverläufen angleichen. Bei 0,5 nm zeigt sich in ein Abknicken der Intensitätsverläufe aller Niveaus. Dieses Verhalten zeigen auch die von SCHMITS DORF [Schm93] am System Ag:Si(111)- 7×7 gemessenen Daten, was darauf hinweist, daß auch bei den C_{60} -terminierten Oberflächen ab einer gewissen Ag-Schichtdicke wie bei reinen Si(111)- 7×7 -Oberflächen [Ven80, Ned90] Inselwachstum einsetzt. Die gute Übereinstimmung zwischen meinen und den von SCHMITS DORF gemessenen Daten deuten auf einen geringen Einfluß von Beugungseffekten, da SCHMITS DORF ein winkelintegrierendes Spektrometer verwendete [Schm93].

Beim Wachstum von Pb auf reinen Si(111)- 7×7 -Oberflächen wurde das Einsetzen von Inselwachstum auf einer geschlossenen Pb-Lage beobachtet [Lay88]. Die nominelle Schichtdicke, bei der die Inselbildung einsetzt, gibt KAMPEN zu 0,26 nm an [Kam95a]. Daß im Fall C_{60} -bedeckter Si-Oberflächen dieses Verhalten erst ab etwa 0,5 nm einsetzt, stimmt mit der Vorstellung überein, daß Pb zuerst in der C_{60} -Lage eingelagert wird, bevor sich eine geschlossene Pb-Lage auf dem C_{60} bilden kann.

Um die Ursache der energetischen Verschiebung und der Änderung der Linienbreite der C($1s$)-Linie zu erhalten, wurden zum Wachstum von Pb auf C_{60} -terminierten Si(111)- 7×7 -Oberflächen UP-Spektren aufgenommen. Im linken Teilbild der Abbildung 5.5 sind die Spektren der C_{60} -terminierten Si(111)- 7×7 -Oberfläche ohne und mit einer 0,35 nm bzw. 2,5 nm dicken Pb-Schicht dargestellt. Diese zeigen, daß die C_{60} -Strukturen wie die C($1s$)-Linie um 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien verschieben. Da die Strukturen des C_{60} unter der Pb-Schicht erhalten bleiben, kann darauf geschlossen werden, daß die C_{60} -Moleküle als Gan-

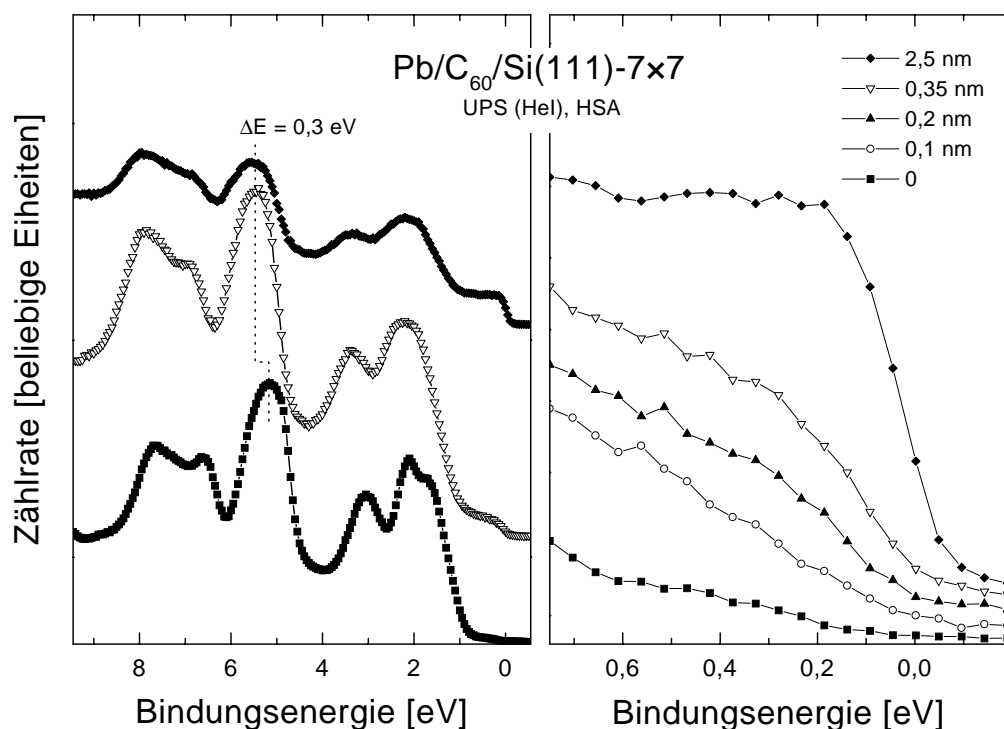


ABBILDUNG 5.5: UP-Spektren C_{60} -terminierter $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche mit verschiedenen Pb-Bedeckungen. Rechts: Ausschnitte von UP-Spektren nahe des FERMI-Niveaus. Angegeben sind die nominellen Dicken der Pb-Schicht.

zes erhalten bleiben.

Das rechte Teilbild zeigt den Bereich nahe des FERMI-Niveaus. Die Intensität des untersten Spektrums im Bereich von 0,6 – 0 eV entstammt Emission aus C_{60} -bedecktem Substrat. Schon nach dem Aufbringen von nominell 0,1 nm Pb zeigt sich eine Zunahme der Emission nahe des FERMI-Niveaus. Eine Zunahme der Zustandsdichte am FERMI-Niveau wäre bei dieser Schichtdicke, welche etwa einer Bedeckung von $1/3$ ML entspricht¹, nicht zu erwarten, da es sich hier um einzelne Adsorbat-Atome und nicht einen metallischen Festkörper handelt. Wegen der stärkeren Zunahme bzw. Abnahme der Pb- bzw. Substratintensität gerade im Bereich bis zu 0,5 nm (vgl. Abbildung 5.4) kann davon ausgegangen werden, daß sich hier keine Pb-Cluster bilden, welche durchaus metallisches Verhalten zeigen könnten.

¹Vgl. hierzu Tabelle B.2; die Schichtdicke einer Pb-Lage kann als kovalenter Durchmesser von Pb mit 0,294 nm abgeschätzt werden.

Die in Abbildung 5.5 vorgestellten Spektren deuten somit darauf hin, daß die Diffusion von Pb in die C_{60} -Lage zu einer Metallisierung der C_{60} -Schicht führt. Diese wird durch die Wechselwirkung zwischen C_{60} und Pb- bzw. — da bei den XPS-Untersuchungen völlige Übereinstimmung zwischen den beiden Systemen gefunden wurde — Ag-Atomen hervorgerufen. Die Wechselwirkung kann wahrscheinlich durch einen Ladungstransfer von den Metallatomen ins C_{60} beschrieben werden, welcher jedoch aus den vorliegenden Daten nicht abgeschätzt werden kann.

In der Literatur wurde, wie bereits in Abschnitt 4.4.5 erwähnt, für die Bindung von C_{60} -Molekülen auf Ag-Oberflächen eine ionische Wechselwirkung berichtet [Cha92, Pur96, Mag97, Cau97]. Hierbei geben verschiedene Arbeitsgruppen den Ladungsübertrag vom Ag ins C_{60} zu $1 \pm 1 e_0$ [Hun95] bzw. etwa $2,7 e_0$ pro Molekül [Gol98] an. Solch ein Elektronentransfer ins LUMO des C_{60} kann eine Veränderung der Bindungsenergie der $C(1s)$ -Elektronen bewirken. Jedoch wurde bei C_{60} auf Ag eine Absenkung [Mag97] statt der von mir beobachteten Erhöhung beobachtet. Diese macht sich auch bei C_{60} auf $\text{Si}(111):\text{Ag}-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen bemerkbar (vgl. Abbildung 4.29 auf Seite 95), und erscheint für negativ geladene C_{60} -Moleküle im Vergleich zum neutralen Molekül auch plausibel.

HESPER *et al.* [Hes97] erklären die energetische Verschiebung von Photoemissionslinien bei C_{60} im Kontakt mit Ag durch eine im Metall induzierte Bildladung. Durch Photoelektronenemission bleibe eine positive Ladung im C_{60} zurück, welche hiernach eine negative Bildladung im Ag induziere. Somit entstehe ein Dipolfeld, welches im Fall von C_{60} auf Ag die gemessene Bindungsenergie absenke und im umgekehrten Fall von Ag auf C_{60} die gemessene Bindungsenergie erhöhen würde. Zwar stimmt diese Tatsache mit meiner Beobachtung überein, jedoch enthält das Modell Widersprüche, da es trotz anders lautender Publikationen davon ausgeht, daß bei C_{60} auf Ag-Oberflächen kein Ladungstransfer stattfindet. Weiterhin kann es die in der Rumpfniveaulinie auftretende Asymmetrie nicht erklären. Im gegebenen Fall kann aus der Verschiebung der $C(1s)$ -Linie nicht auf den Ladungstransfer zwischen den Ag- bzw. Pb-Atomen und C_{60} geschlossen werden. Möglich wäre, daß C_{60} in der Tat durch Elektronentransfer metallisiert wird und die Bindungsenergieänderung nicht allein über den Ladungszustand beschrieben werden kann, da sich der Charakter des C_{60} selbst ändert. Hierbei konnten die UP-Spektren zeigen, daß die C_{60} -terminierten Oberflächen schon nach der Deposition von weit weniger als einer Monolage Pb einen metallischen Charakter bekommen.

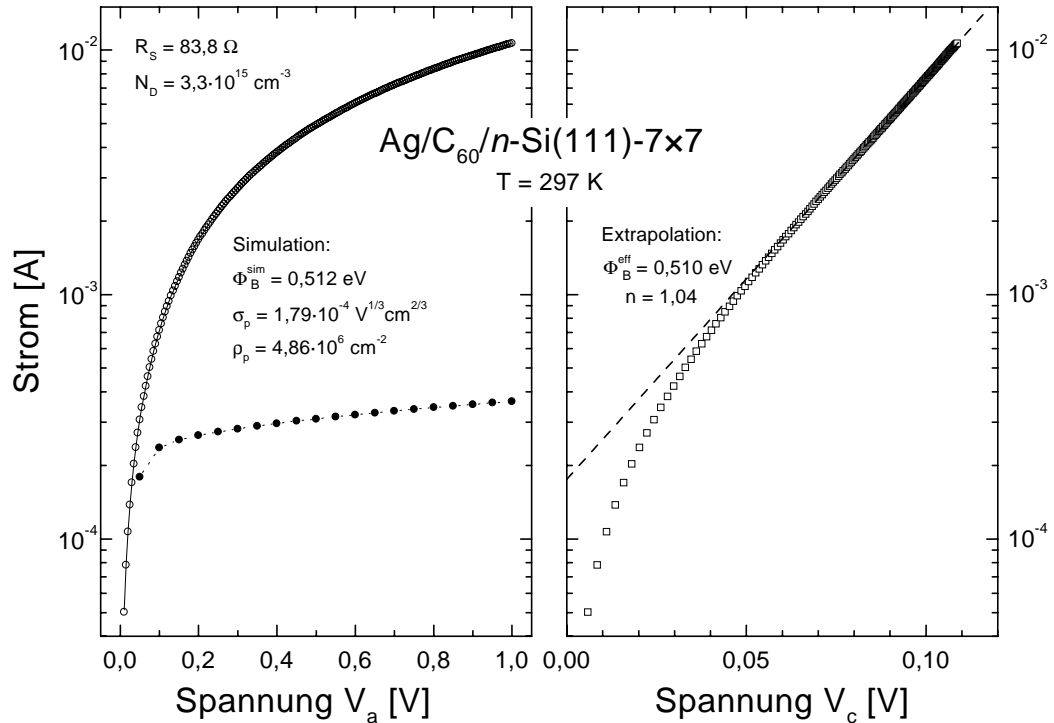


ABBILDUNG 5.6: $I(V)$ -Kennlinien eines $\text{Ag}/\text{C}_{60}/n\text{-Si}(111)\text{-}7\times 7$ -Kontaktes aufgenommen bei Zimmertemperatur. Links: \circ Flußrichtung, — Simulation, \bullet Sperrichtung. Rechts: Strom in Flußrichtung als Funktion der über den SCHOTTKY-Kontakt abfallenden Spannung V_c .

$I(V)$ -Kennlinien von $\text{Ag}/\text{C}_{60}/\text{Si}$ -Kontakten bei Zimmertemperatur

Für den Stromtransport durch $\text{Ag}/\text{C}_{60}/\text{Si}$ -Kontakte wäre bei abrupten Grenzflächen neben der thermischen Emission der Elektronen über die Verarmungsrandschicht des Si eine Transmissionswahrscheinlichkeit für quantenmechanisches Tunneln durch die C_{60} -Lage zu berücksichtigen. Wegen der im vorangegangenen Abschnitt aufgeführten Indizien für Ag-Diffusion in die C_{60} -Lage ist es jedoch sinnvoll, auch im weiteren einen Tunnelprozeß zu vernachlässigen.

Eine repräsentative, bei Zimmertemperatur gemessene $I(V)$ -Kennlinie eines $\text{Ag}/\text{C}_{60}/n\text{-Si}(111)\text{-}7\times 7$ -Kontaktes zeigt Abbildung 5.6, wobei links die $I(V_a)$ - und rechts die $I(V_c)$ -Kennlinie dargestellt ist. Der Flußstrom zeigt in der halb-logarithmischen Auftragung keinen linearen Bereich mehr, was auf einen großen Serienwiderstand und/oder eine kleine Barrierenhöhe des Kontaktes hinweist. Der Widerstand wurde zu $83,8\ \Omega$ bestimmt. Mit Hilfe der Widerstands-korrigierten Auftragung kann trotz der niedrigen Barriere des Kontaktes diese durch lineare

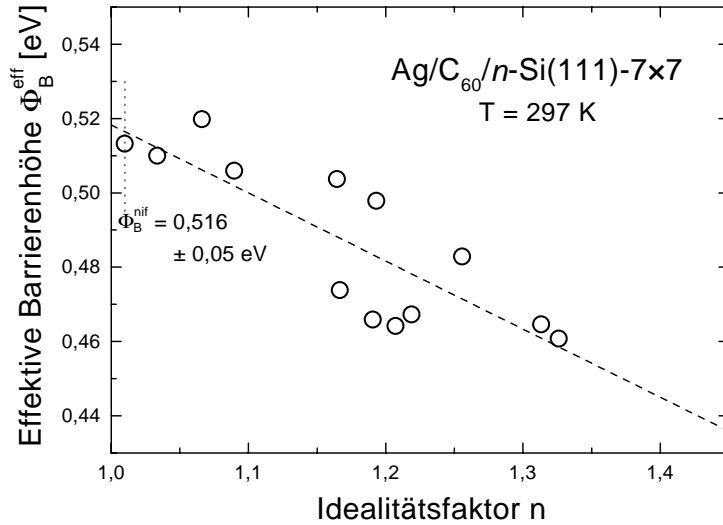


ABBILDUNG 5.7:

Aus der Widerstands-korrigierten Darstellung berechnete effektive Barrierenhöhen Φ_B^{eff} der $Ag/C_{60}/n-Si(111)-7 \times 7$ -Kontakte aufgetragen gegen ihren jeweiligen Idealitätsfaktor n .

Extrapolation der Datenpunkte mit $V_c > 3k_B T/e_0 \approx 0,08 \text{ V}$ auf die Ordinate bestimmt werden. Es ergibt sich eine Barrierenhöhe von $\Phi_B^{\text{eff}} = 0,510 \text{ eV}$ und ein Idealitätsfaktor von $n = 1,04$. Die durchgezogene Linie im linken Teilbild wurde durch Simulationsrechnungen bestimmt. Die hierbei erhaltenen Parameter sind $\Phi_B^{\text{Sim}} = 0,512 \text{ eV}$, $\sigma_p = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ V}^{1/3} \text{ cm}^{2/3}$ und $\rho_p = 4,86 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-2}$.

Zur Bestimmung der idealisierten Barrierenhöhe Φ_B^{nif} sind in Abbildung 5.7 die effektiven Barrierenhöhen in Abhängigkeit ihrer Idealitätsfaktoren dargestellt. Insgesamt wurden hierzu 13 Dioden auf zwei Probenstücken präpariert. Eine lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Barrierenhöhe $\Phi_{Bn,ZT}^{\text{nif}} = 0,516 \pm 0,05 \text{ eV}$ für $n = 1,01$, welche bis auf 4 meV mit der aus der Simulation erhaltenen Barriere übereinstimmt. Die thermisch erzeugte C_{60} -Lage in den $Ag/C_{60}/n-Si(111)-7 \times 7$ -Kontakten bewirkt somit gegenüber den undotierten $Ag/Si(111)-7 \times 7$ -Kontakten mit $\Phi_{Bn}^{\text{nif}} = 0,695 \text{ eV}$ eine deutliche Barrierenhöhen-erniedrigung.

Um die Frage zu klären, ob dieser Mechanismus der Barrierenhöhenänderung auch bei C_{60} -dotierten SCHOTTKY-Kontakten auf p -Si auftritt, wurden auch $Ag/C_{60}/p-Si(111)-7 \times 7$ -Dioden hergestellt. Hierzu wurden keine undotierten Referenzdioden präpariert, da diese bei Zimmertemperatur kein gleichrichtendes Verhalten aufweisen. Die in Abbildung 5.8 exemplarisch dargestellte Kennlinie zeigt dagegen, daß bei C_{60} -Dotierung im Fall von p -Si auch bei Zimmertemperatur Gleichrichtung zu beobachten ist. Die Barrierenhöhe wird durch die Dotierung der Ag -Kontakte auf p -Si mit C_{60} erhöht.

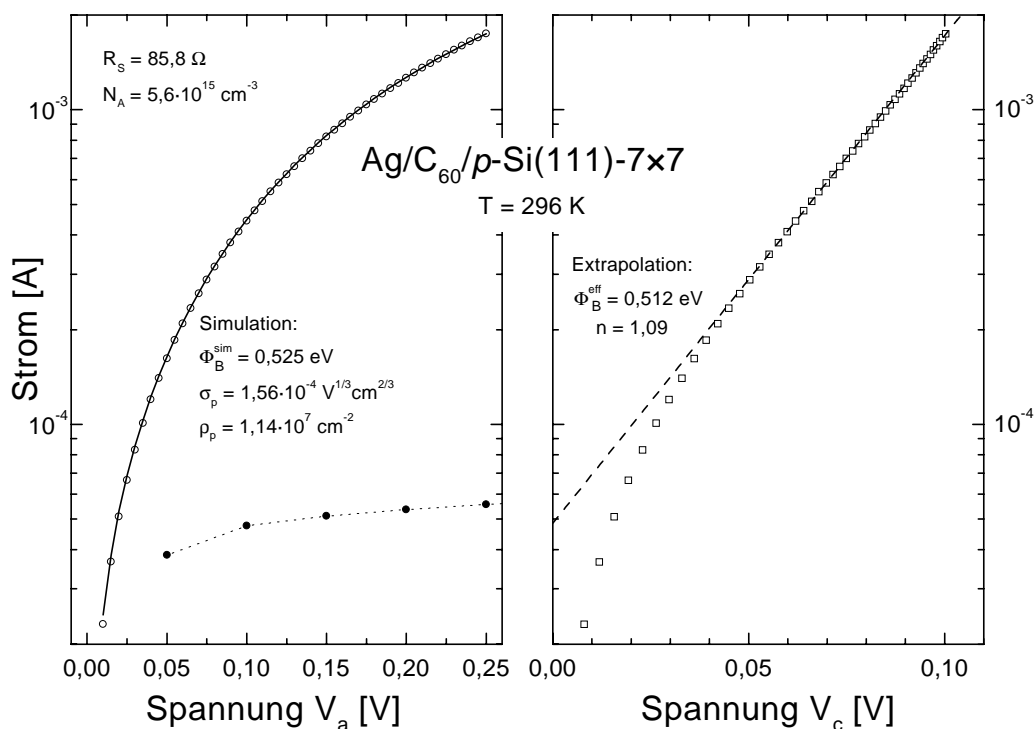


ABBILDUNG 5.8: $I(V)$ -Kennlinien eines $\text{Ag}/\text{C}_{60}/p\text{-Si}(111)\text{-}7 \times 7$ -Kontaktes aufgenommen bei Zimmertemperatur. Links: \circ Flußrichtung, — Simulation, \bullet Sperrichtung. Rechts: Widerstandskorrigierte Darstellung.

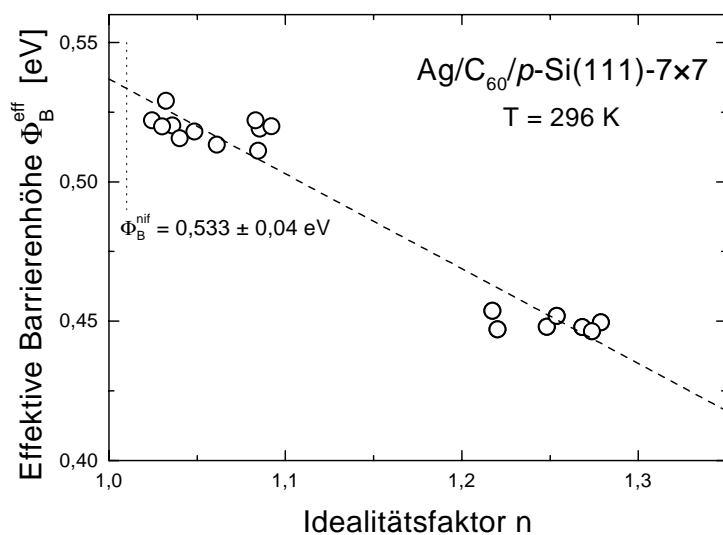


ABBILDUNG 5.9: Aus der Widerstandskorrigierten Darstellung berechnete effektive Barrierenhöhen Φ_B^{eff} der $\text{Ag}/\text{C}_{60}/p\text{-Si}(111)\text{-}7 \times 7$ -Kontakte aufgetragen gegen ihren jeweiligen Idealitätsfaktor n .

Es sind wieder der Strom in beide Richtungen als Funktion der angelegten Spannung, die Simulation der Kennlinie in Flußrichtung, der Flußstrom über der Widerstands-korrigierten Spannung V_c , sowie die lineare Regression zur Bestimmung der effektiven Barrierenhöhe und des Idealitätsfaktors dargestellt. Diese betragen $\Phi_B^{\text{eff}} = 0,512$ eV und $n = 1,09$. Die in Abbildung 5.9 abgebildete lineare Regression der $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Daten von 18 Dioden, die auf zwei Proben präpariert wurden, ergibt $\Phi_{Bp,ZT}^{\text{eff}} = 0,533 \pm 0,04$ eV als idealisierte Barrierenhöhe der Ag/ C_{60} / p -Si(111)- 7×7 -Kontakte. Die Barrierenhöhe der durch Fehlerquadratminimierung erhaltenen, simulierten Kennlinie beträgt $\Phi_B^{\text{Sim}} = 0,525$ eV und stimmt wiederum bis auf weniger als 10 meV mit dem oben genannten Wert überein.

I(V)-Kennlinien von Ag/ C_{60} /Si-Kontakten bei tiefen Temperaturen

In Abbildung 5.10 sind bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Kennlinien der Ag/ C_{60} / n -Si(111)- 7×7 -Kontakte links wie gemessen, rechts Widerstands-korrigiert dargestellt. Mit abnehmender Temperatur sinkt der Strom durch die Diode, wodurch auch die am Serienwiderstand abfallende Spannung sinkt. Dadurch weisen die bei $T < 250$ K gemessenen $I(V_a)$ -Kennlinien lineare Bereiche in der halblogarithmischen Auftragung auf.

Zudem zeigen I(V)-Kennlinien, die bei Temperaturen kleiner als 250 K aufgenommen wurden, Knicke unterhalb von $3 \cdot 10^{-6}$ A. Beim 156 K-Sperrstrom ist auch der erste Meßpunkt bei 0,1 V dargestellt, der aus Gründen der Übersichtlichkeit bei den anderen Kennlinien weggelassen wurde. Man erkennt, daß der Verlauf des Sperrstromes sich dem des Flußstromes unterhalb des Knicks anschmiegt. Die gute Übereinstimmung der Ströme in beiden Richtungen zeigt, daß der Knick durch das Auftreten eines zusätzlichen Stromes zustande kommt, welcher über einen Parallelwiderstand R_p fließt. Dieser Parallelwiderstand kann über $R_p = (dI/dV)^{-1}$ aus dem Sperrstrom berechnet werden [Wer88] und beträgt bei der 156 K-Kennlinie beispielsweise 143 k Ω . Eine Ursache dieser Parallelleitung kann das Vereisen der Proben bei tiefen Temperaturen sein. Die verwendete Meßvorrichtung besitzt zwei Stickstoff-Kühlfallen, sodaß das Wasser im Restgas ausgefroren werden kann, bevor die Probe gekühlt wird. Daher bleibt die Ursache in diesem speziellen Fall unklar, wie schon von SCHMITS DORF [Schm98] diskutiert wurde.

Die Simulation der Kennlinien wurde auf den Bereich oberhalb von $4 \cdot 10^{-6}$ A beschränkt. Es ergaben sich Barrierenhöhen Φ_B^{Sim} von $0,535 \pm 0,01$ eV im Temperaturbereich von 150 bis 300 K. Im gesamten Temperaturbereich zeigt sich

somit keine Abhängigkeit der homogenen Barrierenhöhe von der Temperatur. Nur in diesem Fall ist die Auftragung der aus den $I(V_c)$ -Kennlinien ermittelten $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Daten sinnvoll, welche für zwei Dioden im oberen Diagramm der Abbildung 5.11 dargestellt sind. Lineare Regressionen dieser Daten führen mit $\Phi_{Bn,1}^{\text{nif}} = 0,533 \pm 0,01$ eV und $\Phi_{Bn,2}^{\text{nif}} = 0,528 \pm 0,03$ eV trotz der klar trennbaren $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Verläufe zu quasi gleichen Barrierenhöhen. Die Abweichungen dieser Verläufe kann durch unterschiedliche Standardabweichungen σ_p und/oder Dotierstoffkonzentrationen N_D erklärt werden.

Das untere Diagramm zeigt aus temperaturabhängigen Messungen erhaltene $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Verläufe zweier Ag/C₆₀/p-Si(111)-7×7-Kontakte, welche ebenfalls voneinander abweichen. Die homogenen Barrieren unterscheiden sich jedoch wiederum mit $\Phi_{Bp,1}^{\text{nif}} = 0,567 \pm 0,02$ eV und $\Phi_{Bp,2}^{\text{nif}} = 0,559 \pm 0,01$ eV um weniger als 10 meV. Simulationsrechnungen der dazugehörigen Kennlinien führen zu Barrieren Φ_B^{Sim}

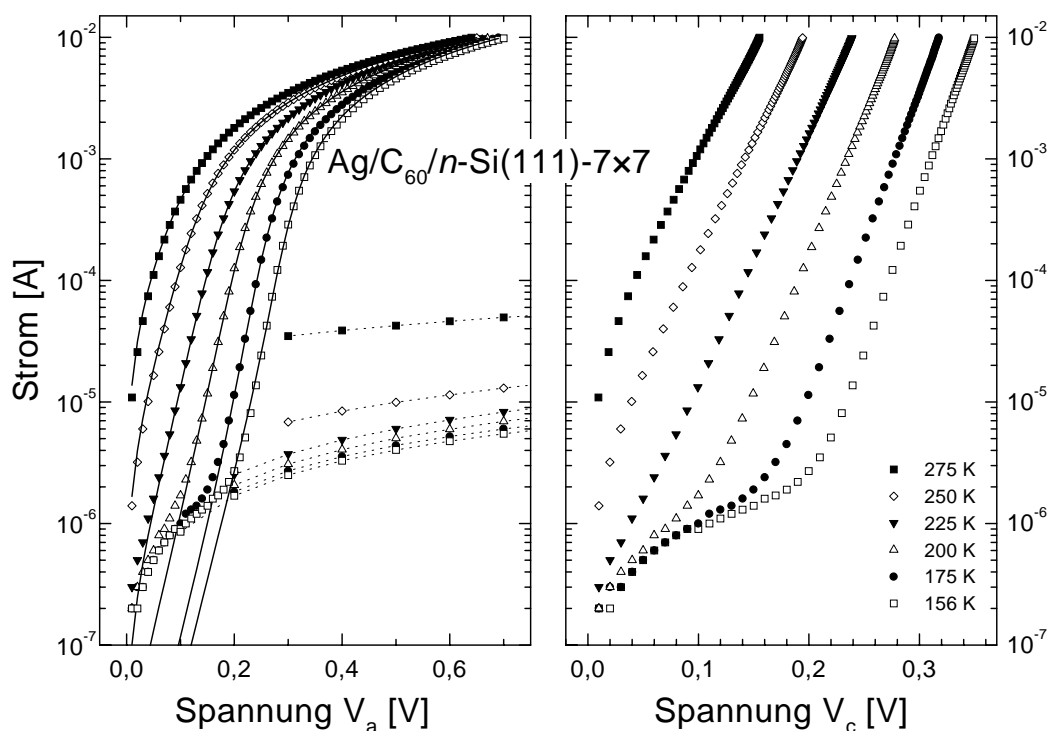


ABBILDUNG 5.10: $I(V)$ -Kennlinien eines Ag/C₆₀/n-Si(111)-7×7-Kontaktes bei verschiedenen Temperaturen. Links: Flußstrom mit simulierten Kennlinien (—, Anpassung mittels Fehlerquadratminimierung an die Daten oberhalb $4 \cdot 10^{-6}$ A); Sperrstrom, verbunden mit gestrichelten Linien. Rechts: Widerstands-korrigierte Darstellung des Flußstromes.

im Intervall von $0,565 \pm 0,015$ eV, und bestätigen die aus Abbildung 5.11 erhaltenen Werte.

Die temperaturabhängigen Messungen liefern somit $\Phi_{Bn,TT}^{nif} = 0,530 \pm 0,020$ eV bzw. $\Phi_{Bp,TT}^{nif} = 0,565 \pm 0,015$ eV für die $Ag/C_{60}/n$ - bzw. $Ag/C_{60}/p$ -Si(111)- 7×7 -Kontakte als Mittelwerte der untersuchten Proben. Diese Werte liegen um 14 bis 32 meV über denen der $I(V)$ -Messungen bei Zimmertemperatur. Der Vorteil der Messungen bei tiefen Temperaturen ist die größere über den Kontakt abfallende Spannung V_c . Da diese Messungen aufwendig sind, wurden nur jeweils zwei Dioden temperaturabhängig vermessen. Weil die Zimmertemperatur-Messungen sich auf eine größere Anzahl an Kontakten stützen, möchte ich keinen der beiden Werte favorisieren, sondern die Barrierenhöhen des jeweiligen Systems aus allen vorhandenen Daten mitteln. Dies ist möglich, da sich einerseits im gemessenen

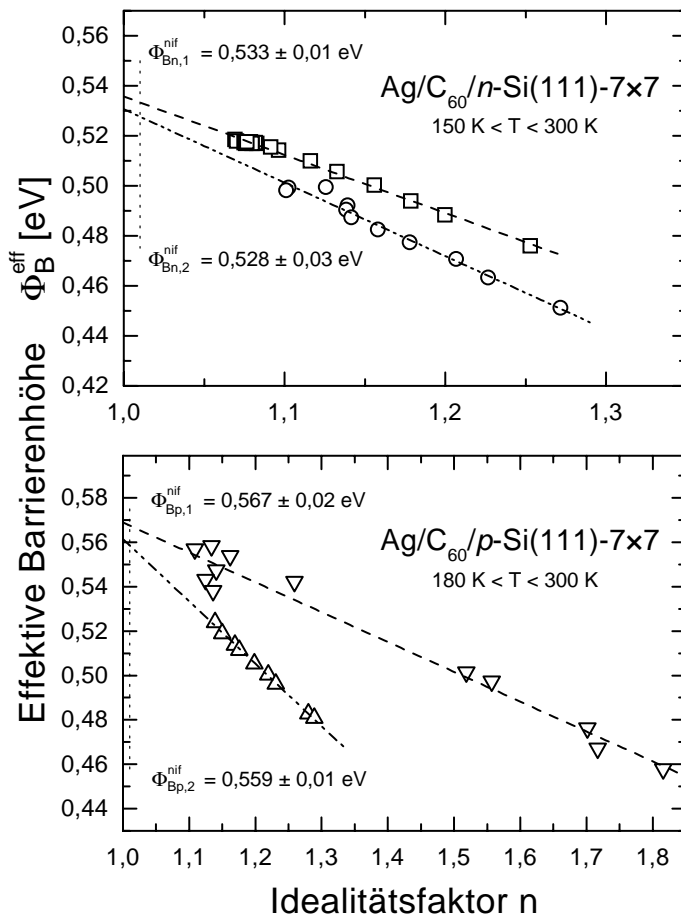


ABBILDUNG 5.11:

Aus der Widerstands-korrigierten Darstellung der temperaturabhängigen $I(V)$ -Messungen berechnete effektive Barrierenhöhen Φ_B^{eff} je zweier $Ag/C_{60}/n$ - und $Ag/C_{60}/p$ -Si(111)- 7×7 -Kontakte aufgetragen gegen ihren jeweiligen Idealitätsfaktor n .

	Ag/C ₆₀ /n-Si	Ag/C ₆₀ /p-Si
$\Phi_{B,ZT}^{\text{nif}}$ [eV]	0,516 ± 0,05	0,533 ± 0,04
$\Phi_{B,TT}^{\text{nif}}$ [eV]	0,530 ± 0,02	0,565 ± 0,015
$\langle \Phi_B^{\text{nif}} \rangle$ [eV]	0,523 ± 0,035	0,549 ± 0,025

TABELLE 5.2: Vergleich und Mittelwerte der Barrierenhöhen Φ_B^{nif} von Ag/C₆₀/n- und Ag/C₆₀/p-Si(111)-7×7-Kontakten gemessen bei Zimmertemperatur und bei tiefen Temperaturen.

Bereich keine Abhängigkeit der homogenen Barriere von der Temperatur zeigte, und andererseits die Werte im Rahmen der Meßfehler übereinstimmen. Die Werte der Zimmertemperatur- und temperaturabhängigen Messungen sowie ihre Mittelwerte sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

I(V)-Kennlinien von Pb/C₆₀/Si-Kontakten bei Zimmertemperatur

I(V)-Kennlinien verschiedener Pb-Kontakte auf Si(111)-7×7-Oberflächen sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Das obere linke Diagramm zeigt die I(V_a)-Kennlinie einer undotierten Pb/n-Si(111)-7×7-Referenzdiode in halblogarithmischer Auftragung. Mit Hilfe dieser und der weiteren Referenzdioden konnte der von KAMPEN *et al.* [Kam95a, Kam95b] angegebene Wert von $\Phi_{B_n}^{\text{nif}} = 0,65 \pm 0,02$ eV für die idealisierte Barrierenhöhe dieser Kontakte bestätigt werden. Oben rechts ist der Strom durch eine Pb/C₆₀/n-Si(111)-7×7-Diode linear gegen die angelegte Spannung aufgetragen. Hier zeigt sich bei Zimmertemperatur ein ohmsches Verhalten, welches auf eine Barrierenhöhe kleiner als 0,45 eV schließen läßt. Die gestrichelte Linie ist eine lineare Regression der Datenpunkte, aus deren Steigung der Widerstand von 61,1 Ω bestimmt wurde. Die Ergebnisse zeigen, daß die C₆₀-Dotierung bei Pb/C₆₀/n-Si-Kontakten wie bei den Ag-Kontakten eine Barrierenhöhenerniedrigung bewirkt.

In den beiden unteren Teilbildern ist eine repräsentative Kennlinie eines Pb/C₆₀/p-Si(111)-7×7-Kontaktes links unkorrigiert und rechts Widerstandskorrigiert in halblogarithmischer Auftragung dargestellt. Im linken Diagramm ist zudem die Simulation des Flußstromes, sowie die daraus erhaltenen Parameter eingezeichnet. Die Simulationsrechnungen dieser Kennlinie liefern eine Barrierenhöhe $\Phi_{B_p}^{\text{Sim}} = 0,699$ eV.

Die aus I(V_c)-Kennlinien von 12 Pb/C₆₀/p-Si(111)-7×7-Dioden, welche auf zwei Proben präpariert wurden, abgeleiteten $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Daten, sind in Ab-

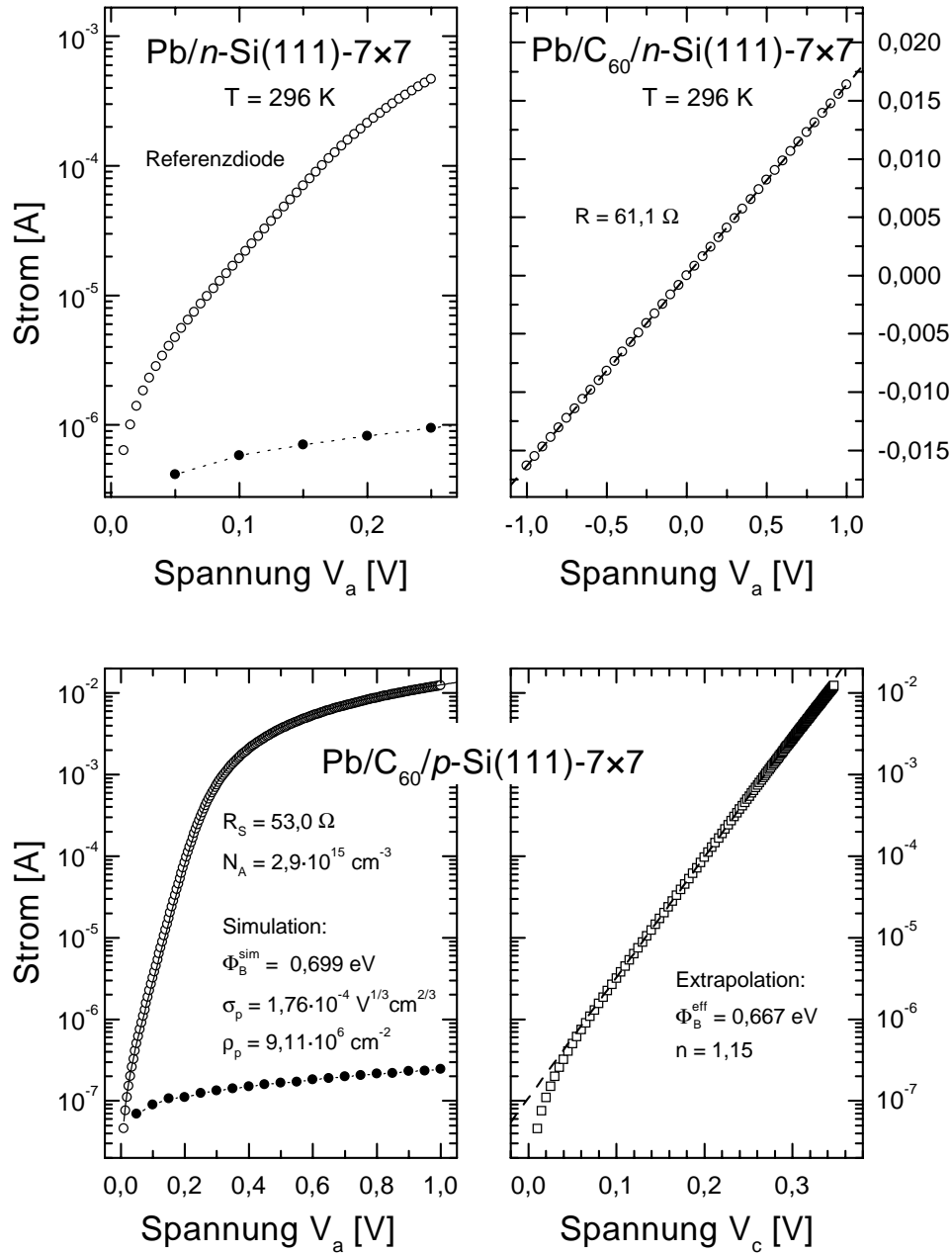


ABBILDUNG 5.12: I(V)-Kennlinien verschiedener Pb-Kontakte auf Si.

Oben links: Messung an einer Pb/n-Si(111)-7x7-Referenzdiode (unkorrigierte, halblogarithmische Darstellung: \bullet Sperr- und \circ Flußstrom).

Oben rechts: Pb/C₆₀/n-Si(111)-7x7-Kontakte in linearer Auftragung: Die Kennlinie zeigt keine Gleichrichtung.

Unten: Pb/C₆₀/p-Si(111)-7x7-Kontakt, links sind Sperr- (\bullet) und Flußstrom (\circ) gegen die angelegte Spannung V_a , rechts der Durchlaßstrom Widerstands-korrigiert aufgetragen.

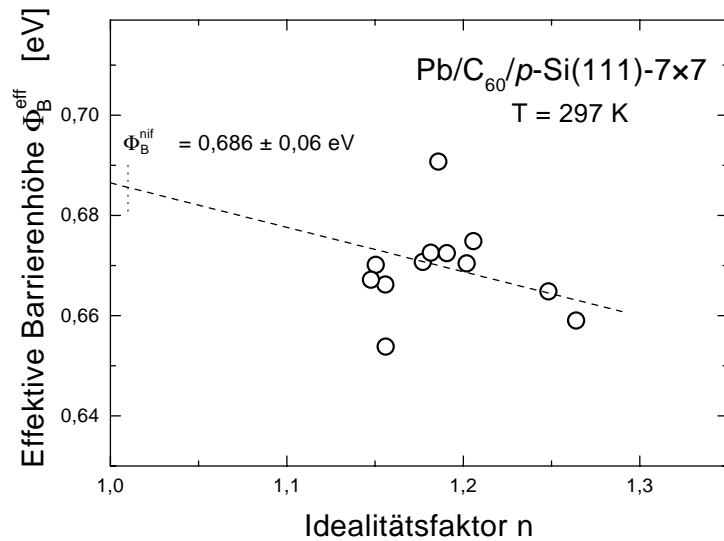


ABBILDUNG 5.13:

Aus der Widerstands-korrigierten Darstellung berechnete effektive Barrierenhöhen Φ_B^{eff} der Pb/C₆₀/p-Si(111)-7 × 7-Kontakte aufgetragen gegen ihren jeweiligen Idealitätsfaktor n .

bildung 5.13 aufgetragen. Es ergibt sich eine homogene Barriere von $\Phi_{Bp}^{\text{nif}} = 0,686 \pm 0,06 \text{ eV}$, welche 13 meV unter der durch Simulationsrechnungen erhaltenen Barrierenhöhe liegt. Die Barrierenhöhe undotierter Pb/p-Si(111)-7 × 7-Kontakte wurde von KAMPEN zu $0,43 \pm 0,03 \text{ eV}$ bestimmt [Kam95a], womit sich wie bei Ag/p-Si-Kontakten auch hier eine Erhöhung der Barrierenhöhe durch die Modifikation der Grenzfläche mit der thermisch erzeugten C₆₀-Monolage zeigt.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zu den Ag/C₆₀/Si- und Pb/C₆₀/Si-Kontakten werden hinsichtlich des Stromtransportmechanismus und der durch die Dotierung der Grenzflächen mit der thermisch erzeugten C₆₀-Lage geänderten Barrierenhöhen in Abschnitt 5.3 diskutiert.

5.2 Pd-Kontakte

Als weiteres Metall zur Herstellung von Kontakten mit C₆₀-modifizierter Grenzfläche wurde Pd benutzt. Pd stellt insofern einen Sonderfall dar, als es — anders als Ag und Pb — bei Zimmertemperatur mit Si reagiert und Pd₂Si bildet [Abb80, Rub81]. Die Frage, ob die Diffusion Silizid-bildender Metalle durch C₆₀ unterdrückt wird, kann mit den vorliegenden Daten exemplarisch am Beispiel des Pd beantwortet werden.

In Abbildung 5.14 sind die aus $I(V_c)$ -Kennlinien ermittelten $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Daten von Kontakten auf n -Si dargestellt, die wie folgt hergestellt wurden. Die ausgefüllten Quadrate stellen Dioden dar, welche durch Aufdampfen von Pd auf

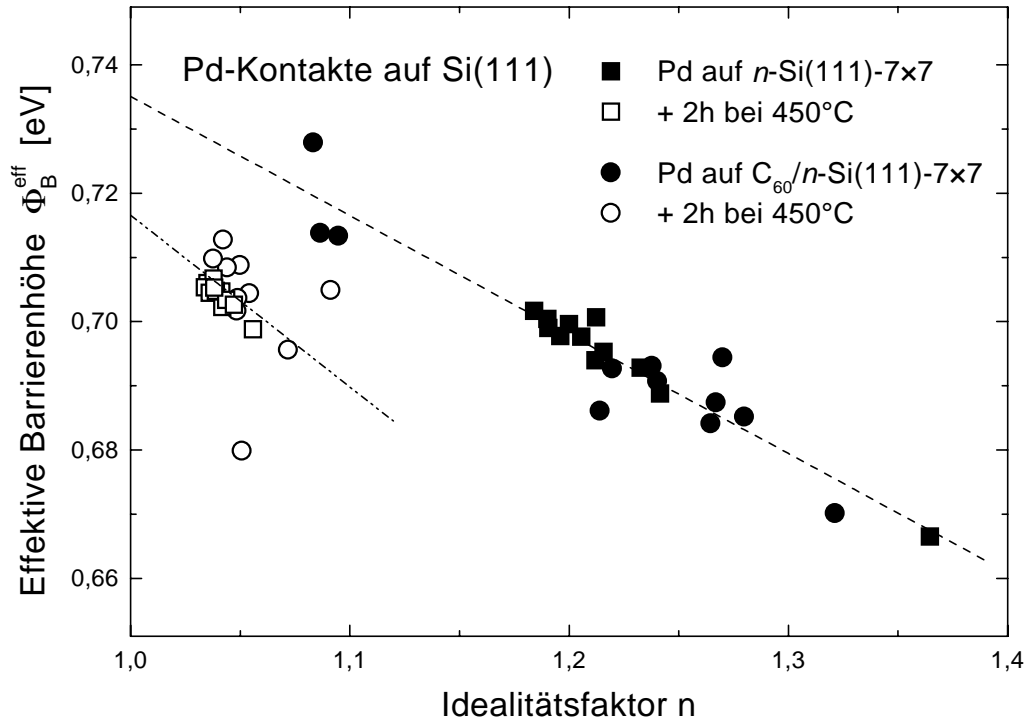


ABBILDUNG 5.14: Aus $I(V_c)$ -Kennlinien ermittelte effektive Barrierenhöhen Φ_B^{eff} von Pd-Kontakten auf n -Si(111)-Oberflächen in Abhängigkeit ihrer Idealitätsfaktoren.

die Si(111)- 7×7 -Oberfläche erzeugt wurden, wogegen die ausgefüllten Kreise Kontakte repräsentieren, bei welchen die Si(111)- 7×7 -Oberfläche zuvor mit der thermisch erzeugten C_{60} -Lage belegt wurde. Hier zeigen sich keine trennbaren $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Verläufe, d.h. im Fall von Pd wird die Barrierenhöhe der Kontakte nicht durch die Modifizierung der Grenzfläche mit C_{60} verändert. Daher wurde nur eine Ausgleichsgerade durch alle 24 Datenpunkte gelegt, die zu einer idealisierten Barrierenhöhe $\Phi_B^{\text{inf}} = 0,733 \pm 0,02$ eV führt. Die Übereinstimmung der Barrierenhöhen der mit C_{60} -dotierten und undotierten Kontakte deutet darauf hin, daß die Pd-Diffusion nicht durch C_{60} unterdrückt wird.

Zur Herstellung möglichst stöchiometrischen Pd_2Si müssen die Si-Flächen beim oder nach dem Aufbringen des Kontakts geheizt werden. Ich habe beide Si-Proben, nachdem die oben genannten $I(V)$ -Untersuchungen abgeschlossen waren, wieder ins UHV-System eingeschleust, um sie dort für jeweils zwei Stunden auf 450°C zu erwärmen. Anschließend wurden erneut $I(V)$ -Messungen vorgenommen, deren Ergebnisse in Abbildung 5.14 als unausgefüllte Symbole dargestellt sind. Es

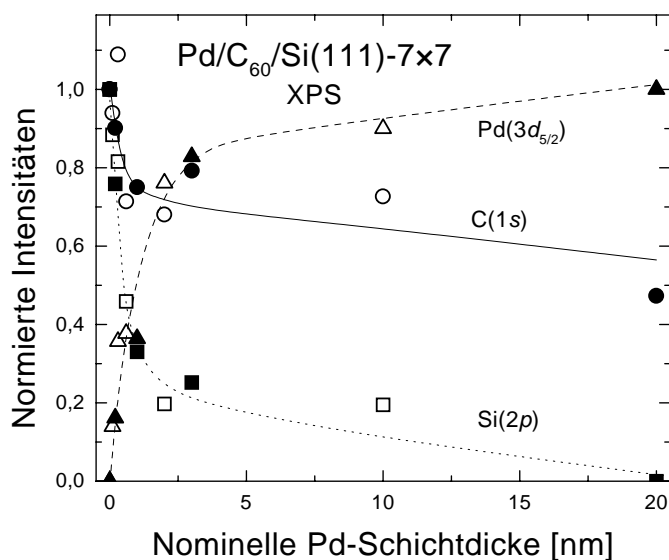


ABBILDUNG 5.15:

Normierte Intensitäten der Si(2p)-, C(1s)- und Pd(3d_{5/2})-Rumpfniveaus in Abhängigkeit der nominellen Pd-Schichtdicke. Ausgefüllte und unausgefüllte Symbole entstammen unterschiedlichen Proben. Die Linien sollen lediglich die Augen des Lesers führen.

zeigt sich eine deutliche Absenkung der Idealitätsfaktoren, wobei alle Werte unter $n = 1,1$ liegen. Somit werden die Kontakte durch das nachträgliche Anlassen homogener. Auch hier können die $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Verläufe der mit bzw. ohne C₆₀ präparierten Kontakte nicht voneinander unterschieden werden. Die Barrierenhöhe wird durch das Anlassen auf $0,715 \pm 0,05$ eV abgesenkt. Die thermische Behandlung wurde hierbei durchgeführt, um die Diffusion des Pd ins Si zu unterstützen, und so eine möglichst stöchiometrische Silizidschicht zu erhalten. Die unterschiedlichen Barrierenhöhen vor und nach dem Anlassen deuten darauf hin, daß sich die Pd-Konzentration an der Grenzfläche in der Tat ändert. Hierdurch stehen dem Si an der Grenzfläche vor und nach dem Anlassen unterschiedliche Materialien gegenüber, mit denen unterschiedliche Barrierenhöhen verbunden sind.

Die Ursache für die unveränderten Barrierenhöhen der C₆₀-modifizierten Pd-Kontakte auf Si(111)-Oberflächen kann durch XPS-Untersuchungen geklärt werden. Hierzu zeigt Abbildung 5.15 die auf Anfangs- bzw. Endsignal normierten Intensitäten der Si(2p)-, C(1s)- und Pd(3d_{5/2})-Linien in Abhängigkeit der nominellen Dicke der aufgetragenen Pd-Schicht. Im Vergleich zu Abbildung 5.4 auf Seite 117, welche die Intensitätsverläufe der entsprechenden Rumpfniveaulinien für das Wachstum von Ag bzw. Pb auf C₆₀-terminierten Si(111)-7x7-Oberflächen darstellt, ist hier ein größerer Schichtdickenbereich abgebildet. Daher sind in Abbildung 5.4 jedoch die Datenpunkte bei 50 nm eingefügt. Beim Wachstum von Ag bzw. Pb stimmen die C(1s)- und Si(2p)-Intensitäten oberhalb von 0,5 nm gut

überein und gehen beide für große Schichtdicken gegen Null. Anders ist es beim Wachstum von Pd auf C₆₀-terminierten Si(111)-7×7-Oberflächen: Hier wird das C(1s)-Signal weniger stark gedämpft als das Si(2p)-Signal und beträgt selbst bei einer Schichtdicke von 20 nm noch etwa 50% seines Anfangswertes. Dies deutet auf eine Segregation von C an die Oberfläche der Pd-Schicht, d.h. die C₆₀-Moleküle verbleiben nicht an der Grenzfläche. Ob die Moleküle als Ganzes erhalten bleiben oder nicht, konnte aus den aufgenommenen XP-Spektren leider nicht geschlossen werden.

5.3 Barrierenhöhen und Stromtransportmechanismus

System	I(V)				XPS
	Φ_B^{nif} [eV]	$\delta\Phi_{\text{if}}^0$ [eV]	Φ_B^{hom} [eV]	$\Phi_{Bn} + \Phi_{Bp}$ [eV]	Φ_B^{hom} [eV]
Ag/C ₆₀ /n-Si	0,523±0,035	0,013	0,536±0,035		0,42±0,1
Ag/C ₆₀ /p-Si	0,549±0,025	0,014	0,563±0,025	1,099±0,06	
Pb/C ₆₀ /n-Si			<0,45		0,42±0,1
Pb/C ₆₀ /p-Si	0,686±0,06	0,015	0,701±0,06	<1,151	
Pd/n-Si(111)	0,715±0,05	0,016	0,731±0,05		

TABELLE 5.3: Zusammenstellung der in den Abschnitten 5.1 und 5.2 gewonnenen Ergebnisse für die Barrierenhöhen der verschiedenen Kontakte. Neben mit I(V)-Messungen ermittelten Barrierenhöhen Φ_B^{nif} sind die nach Gleichung (2.25) berechneten Bildkraftkorrekturen und die homogenen Barrierenhöhen aufgeführt. Bei Pb- und Ag-Kontakten ist zusätzlich die Summe der Barrierenhöhen p- und n-leitender Kontakte sowie die aus XPS-Messungen erhaltene Barriere aufgelistet.

Die in Abschnitt 5.1 bis 5.2 vorgestellten Resultate für die Barrierenhöhen der verschiedenen Systeme sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Des weiteren habe ich diese Datenpunkte in Abbildung 5.16 eingetragen, um sie mit undotierten Kontakten bzw. den in Abschnitt 2.3 vorgestellten Modellen zu vergleichen. Da bislang lediglich angenommen wurde, daß der Stromtransport durch die modifizierten Kontakte durch die Energiedifferenz $W_{\text{ci}}^{\text{Si}} - W_F$ zwischen dem Leitungsbandminimum des Si an der Grenzfläche und dem FERMI-Niveau bestimmt wird, möchte ich im folgenden Abschnitt zeigen, daß diese Annahme durch die Ergebnis-

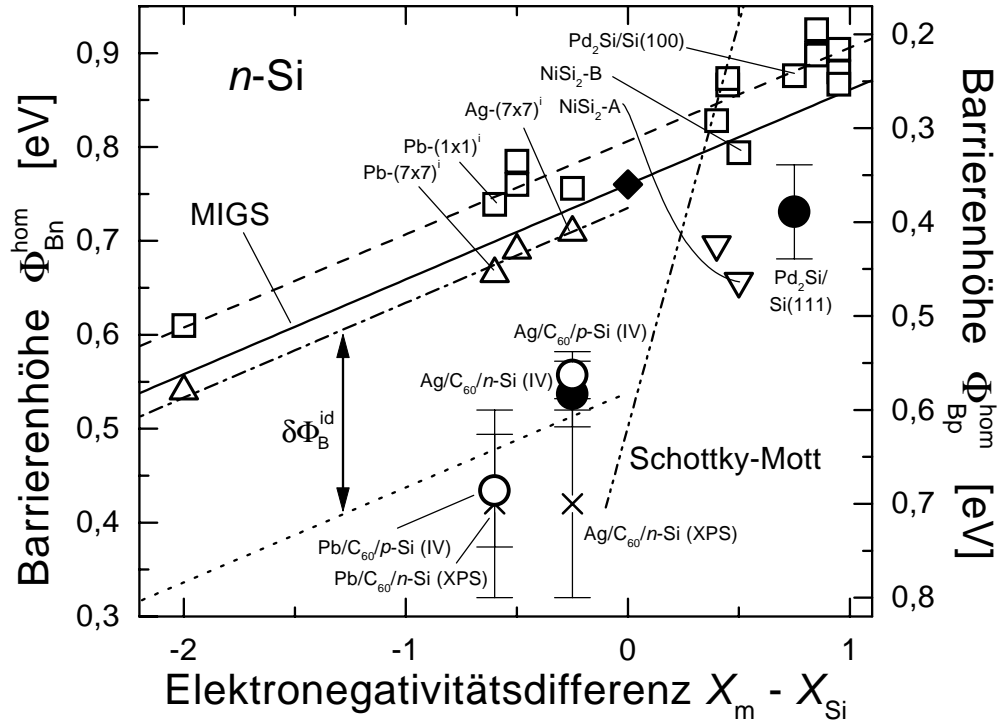


ABBILDUNG 5.16: Barrierenhöhen Φ_{Bn}^{hom} und Φ_{Bp}^{hom} von Metall-Kontakten auf Si-Oberflächen. Die Abbildung 2.8 von Seite 20 wurde um die neuen Datenpunkte (\circ \bullet \times) ergänzt, wobei die Barrierenhöhen p -leitender Kontakte gegen die rechte Ordinate aufgetragen sind. Diese wurde so skaliert, daß sich aus der Summe zueinander gehörender Ordinatenwerte stets die Bandlücke des Si ergibt.

se gestützt wird. Zuvor soll jedoch die gemessene Barrierenhöhe der Pd-Kontakte auf n -Si(111)-Oberflächen kurz diskutiert werden.

In Abbildung 5.16 wurde für die homogene Barrierenhöhe $\Phi_B^{\text{hom}} = \Phi_B^{\text{nif}} + \delta\Phi_{\text{if}}^0 = 0,731 \pm 0,05$ eV eingetragen, da die Bildkraftkorrektur nach Gleichung (2.25) $\delta\Phi_{\text{if}}^0 = 0,016$ eV beträgt. Somit liegt die homogene Barrierenhöhe unter dem ebenfalls eingezeichneten Wert von 0,875 eV, der von CHAND und KUMAR [ChK96] an Pd-Kontakten auf Si(100)-Oberflächen gemessen wurde und sehr gut mit dem MiGS-Modell übereinstimmt. Jedoch berichteten auch andere Arbeitsgruppen Werte zwischen 0,72 und 0,76 eV für die Barrierenhöhen von Pd-Kontakten auf Si(111)-Oberflächen [Hua82, Dee98].

Die unterschiedlichen Barrierenhöhen von Kontakten auf Si(100)- und Si(111)-Oberflächen können durch verschiedene Strukturen der Grenzflächen

hervorgerufen sein, wie es auch bei NiSi₂ der Fall ist. Hier wurden je nach Wachstumsbedingung Barrieren von 0,65 bzw. 0,79 eV gemessen [Tun84, Wer89], wobei mit Hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie unterschiedliche Orientierungen des NiSi₂ auf dem Si nachgewiesen werden konnten [Osp88]. Mit den verschiedenen Grenzflächenstrukturen muß hierbei ein unterschiedlicher Ladungsübertrag an der Grenzfläche verbunden sein, damit es zu voneinander abweichenden Barrierenhöhen kommt [Mön95]. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß sich durch die Temperaturbehandlung stöchiometrisches Pd₂Si bildet [ChK96].

Bezüglich des Stromtransportes durch die C₆₀-modifizierte Pb- und Ag-Kontakte wäre, wie bereits erwähnt, für ein abruptes Metall/C₆₀/Si-Schichtsystem zu erwarten, daß die Ladungsträger die Raumladungszone des Si durch thermische Emission überwinden, um dann die C₆₀-Lage mit einer Transmissionswahrscheinlichkeit $\vartheta < 1$ quantenmechanisch zu durchtunneln. In diesem Fall müßte Gleichung (2.30) auf Seite 30 für den Emissionstrom um ϑ modifiziert werden:

$$I_{te+Tunneln} = \vartheta \cdot I. \quad (5.1)$$

Hiernach besteht für die reale, effektive Barrierenhöhe $\Phi_{B,te+Tunneln}^{\text{eff}}$ solcher Kontakte folgender Zusammenhang zu der bislang unter Vernachlässigung des möglichen Tunnelprozesses berechneten, effektiven Barrierenhöhe Φ_B^{eff} :

$$\Phi_{B,te+Tunneln}^{\text{eff}} = \frac{k_B T}{e_0} \cdot \ln \left(\frac{\vartheta A^{**} T^2 F}{I_0} \right) = \Phi_B^{\text{eff}} + \frac{k_B T}{e_0} \cdot \ln(\vartheta). \quad (5.2)$$

Bei Transmissionswahrscheinlichkeiten $\vartheta < 1$ ergeben sich somit stets erhöhte Barrierenhöhen Φ_B^{eff} , falls der Tunnelprozeß vernachlässigt wird.

Hierzu sind im wesentlichen drei Dinge zu sagen. Wenn man erstens für das System Ag/C₆₀/Si den Unterschied zwischen dem mit XPS gemessenen Abstand zwischen Leitungsbandminimum des Si an der Grenzfläche und dem FERMI-Niveau $W_{ci} - W_F$ von $0,42 \pm 0,1$ eV und der mit I(V) gemessenen Barrierenhöhe von $0,536 \pm 0,035$ eV betrachtet, so entspricht dies in der Tat einer Erhöhung der unter Vernachlässigung eines Tunnelprozesses aus I(V)-Kennlinien berechneten Barrierenhöhe. Dieses kann jedoch am System Pb/C₆₀/Si nicht reproduziert werden, da hier XPS und I(V) etwa gleiche Barrierenhöhen ergeben.

Zweitens zeigt eine einfache Abschätzung der Transmissionswahrscheinlichkeit unter der Annahme eines abrupten Schichtsystems mit einer 0,8 nm dicken C₆₀-Lage an der Grenzfläche und einer zu durchtunnelnden Energiebarriere² von

²vgl. hierzu die Ergebnisse, die bezüglich der Valenzbanddiskontinuität in Abschnitt 4.4

$\Delta W_c = 0,1$ eV, daß der Unterschied zwischen $\Phi_{B,te+Tunneln}^{\text{eff}}$ und Φ_B^{eff} im Bereich der Fehlergrenzen der Meßergebnisse liegt. Hierzu wurde die Transmissionswahrscheinlichkeit mit $\vartheta = \exp(-\sqrt{2m_o\Delta W_c/\hbar^2} \cdot d_{C60}) \approx 0,3$ abgeschätzt, womit sich eine Energiedifferenz von 30 meV zwischen Φ_B^{eff} und $\Phi_{te+Tunneln}^{\text{eff}}$ ergibt.

Betrachtet man nun drittens n - und p -leitende Kontakte eines Materialsystems, so sollte sich nach Gleichung (2.3) auf Seite 19 durch Addition der Barrierenhöhen die fundamentale Bandlücke des Si ergeben. Falls die Ladungsträger beim Transport durch die C_{60} -modifizierte Kontakte wirklich eine C_{60} -Schicht durchtunneln müssen, sollte sich ein Wert ergeben, der etwa 60 meV oberhalb der Bandlücke des Si liegt. Zwar entspricht auch diese Abweichung dem zu berücksichtigenden Fehler, jedoch ist, wie Tabelle 5.3 zeigt, die Summe der Barrierenhöhen bei den Ag-Kontakten mit $1,099 \pm 0,06$ eV noch kleiner als die Bandlücke von 1,12 eV. Die Barrierenhöhe der n -leitenden Pb-Kontakte wurde aufgrund des quasiohmschen Verhaltens nur abgeschätzt, wodurch die Summe hier unterhalb von 1,15 eV liegen muß. Aufgrund weiterer Ergebnisse, welche in Abschnitt 5.4 vorgestellt werden, kann auch hier die klare Aussage getroffen werden, daß die Summe der unter Vernachlässigung eines möglicherweise auftretenden Tunnelprozesses berechneten Barrierenhöhen nicht größer als die Bandlücke ist. Somit bestätigen die Meßergebnisse die Annahme, daß der Stromtransport allein durch die thermische Emission über die Verarmungsrandschicht im Si beschrieben werden kann.

5.3.1 C_{60} -induzierte Barrierenhöhenänderung

Im folgenden soll die Änderung der Barrierenhöhen durch die Dotierung der Grenzflächen mit C_{60} diskutiert werden. Hierbei möchte ich im wesentlichen die $I(V)$ -Ergebnisse betrachten, da der Fehlerbalken bei den XPS-Messungen recht groß ist. Außerdem beruhen die $I(V)$ -Barrierenhöhen auf einer größeren Datenmenge und ergeben mit $\Phi_{Bn}^{\text{hom}} + \Phi_{Bp}^{\text{hom}} = W_g$ in sich schlüssige Daten.

Vergleicht man die Barrierenhöhen der C_{60} -modifizierten Ag- und Pb-Kontakte mit den dazugehörigen Kontakten auf Si(111)-7×7-Oberflächen, so zeigt sich im Fall der n -leitenden Kontakte eine Barrierenhöhenerniedrigung bzw. bei p -Si eine Erhöhung. In Tabelle 5.4 sind hierzu die homogenen $I(V)$ -Barrierenhöhen mit den von SCHMITS DORF und KAMPEN für undotierte Kontakte mit 7×7-Grenzflächenstruktur zusammengestellt und die Differenz als $\delta\Phi_B^{C60}$ angegeben.

berichtet wurden.

Zunahme und Abnahme der Barrierenhöhen n - und p -leitender Kontakte eines Materialsystems wurde ebenfalls von KAMPEN [Kam95a] bei der Grenzflächendotierung von Pb/Si-Kontakten mit H beobachtet. KAMPEN beschrieb die H-induzierte Barrierenhöhenänderung über Grenzflächendipole, welche sich aus der Ionizität der kovalenten H-Si-Bindungen ergeben. Das theoretische Modell zur Beschreibung solcher Grenzflächendipole wurde in Abschnitt 2.3.1 erläutert. Mit Hilfe der Gleichungen (2.17) bis (2.19) konnte KAMPEN die Barrierenhöhenänderung mit $\delta\Phi_B^{id} = 0,26$ eV abschätzen, wobei er für die Flächendichte der H-Atome die der Si-Atome in einer (111)-Ebene ($7,84 \times 10^{14}$ cm $^{-2}$) und eine effektive Dielektrizitätskonstante der Grenzfläche von $\varepsilon_i = 4,0$ benutzte. Der gemessene Unterschied zwischen Kontakten auf der 7×7 -Oberfläche und den H-dotierten Kontakten beträgt $-0,21 \pm 0,05$ eV bzw. $0,28 \pm 0,05$ eV bei n - bzw. p -Si. Richtigerweise sollten jedoch nicht die $(7 \times 7)^i$ -, sondern die $(1 \times 1)^i$ -Kontakte als Bezugsgröße betrachtet werden, da Si(111):H- 1×1 -Oberflächen nicht den Stapelfehler der 7×7 -Rekonstruktion aufweisen. Hier wurde später von SCHMITSDORF und MÖNCH [Schm99] die Barrierenhöhe von Pb/ n -Si(111)- 1×1 -Kontakten zu $0,739 \pm 0,01$ eV bestimmt. Dennoch stimmt im Fall H-dotierter Pb-Kontakte auf Si die berechnete Barrierenhöhenänderung sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Bei Ag-Kontakten schlug der Versuch der Grenzflächendotierung mit H fehl, da der H aufgrund der hohen Oberflächenenergie des Ag nicht an der Grenzfläche verbleibt [Kam95a].

Im vorgestellten Modell der Grenzflächendipole ist die Barrierenhöhenänderung unabhängig vom Kontaktmetall, d.h. die MiGS-Gerade aus Abbildung 5.16 wird lediglich um den Betrag $\delta\Phi_B^{id}$ verschoben. Aufgrund der Tatsache, daß meine Ergebnisse qualitativ die gleichen Änderungen der Barrierenhöhen zeigen wie

System	$\Phi_B^{\text{hom}}[\text{eV}]$ ohne C_{60}	$\Phi_B^{\text{hom}}[\text{eV}]$ mit C_{60}	$\delta\Phi_B^{C_{60}} [\text{eV}]$
Ag, n -Si	$0,709 \pm 0,01$	$0,536 \pm 0,035$	$-0,173 \pm 0,045$
Ag, p -Si	$\approx 0,41$	$0,563 \pm 0,025$	$\approx +0,15$
Pb, n -Si	$0,665 \pm 0,02$	$< 0,45$	$< -0,215$
Pb, p -Si	$0,442 \pm 0,03$	$0,701 \pm 0,06$	$+0,259 \pm 0,09$

TABELLE 5.4: Vergleich der Barrierenhöhe C_{60} -modifizierter Kontakte mit den Referenzdioden [Schm95, Kam95a]. Die Barrierenhöhe von Ag/ p -Si(111)- 7×7 -Kontakten wurde mit Hilfe des darüberstehenden Wertes und Gleichung (2.3) berechnet.

die Resultate von KAMPEN, möchte ich versuchen, die C_{60} -induzierte Barrierenhöhenänderung durch die den kovalenten C-Si-Bindungen inhärenten Dipole zu beschreiben. Hierbei sei erwähnt, daß die gleichen Vorzeichen der Barrierenhöhenänderung bei H- und C_{60} -modifizierten Grenzflächen darauf zurückzuführen sind, daß in beiden Fällen die Elektronegativitätsdifferenz $X_H - X_{Si}$ bzw. $X_C - X_{Si}$ größer Null ist, wodurch positive Ladung Q_{id} ins Si eingebracht wird.

Um nun $\delta\Phi_B^{id}$ zu berechnen, muß sowohl die Flächendichte der Bindungen als auch die Ausrichtung der Bindungen bezüglich der Oberfläche vorausgesetzt werden. Hierzu benutze ich die in Kapitel 4 gewonnenen Ergebnisse, wonach die Anzahl der Bindungen bei thermisch erzeugten C_{60} -Lagen im Modell zweiatomiger, lokalisierter Bindungen mit zwei Bindungen pro C_{60} -Molekül abgeschätzt werden kann. Dies entspricht bei sieben Molekülen pro Oberflächenelementarmasche einer Flächendichte von $N_{id} = 2,24 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Der Einfachheit halber nehme ich diese Bindungen als senkrecht zur Oberfläche an. Des weiteren benutze ich als effektive DK den Wert $\varepsilon_i = 4,6$, da dieser Wert auch bei der Berechnung der MiGS-Geraden verwendet wurde [Mön99a, Mön99b]. Mit den Gleichungen (2.17) bis (2.19), ergibt sich eine C_{60} -induzierte Barrierenhöhenänderung von $\delta\Phi_B^{id} = 0,20 \text{ eV}$. Gleichung (2.17) vernachlässigt hierbei Depolarisationseffekte, was wegen der geringen Flächendichte der C-Si-Bindungen gerechtfertigt ist.

In Abbildung 5.16 ist diese Energieverschiebung eingezeichnet, wobei als Bezug jedoch nicht die MiGS-Gerade, sondern die darunterliegende, strichpunktierte Linie gewählt wurde. D.h. Bezugspunkt ist somit der für $(7 \times 7)^i$ -Kontakte experimentell gefundene Zusammenhang, da diese 7×7 -Struktur unter C_{60} -Schichten erhalten bleibt [Hon92]. Die punktierte Gerade gibt die unter Berücksichtigung von $\delta\Phi_B^{id}$ erwarteten Barrierenhöhen an, wobei sich im Rahmen der Meßgenauigkeit eine recht gute Übereinstimmung zu den mit I(V) gemessenen Barrierenhöhen zeigt.

Diese Übereinstimmung ist verwunderlich, da bei der Berechnung 58 von 60 C-Atomen jedes C_{60} -Moleküls unbeachtet blieben. Für die Ag/ C_{60} /Si- und Pb/ C_{60} /Si(111)- 7×7 -Kontakte kann somit folgendes Modell formuliert werden: In den Kontakten bleiben die C_{60} -Moleküle als Ganzes an der Grenzfläche erhalten. Dies konnte einerseits anhand von UP-Spektren beobachtet werden und wird andererseits durch die Übereinstimmung der berechneten mit der experimentell bestimmten, C_{60} -induzierten Barrierenhöhenänderung insoweit unterstützt, als der Abschätzung eine für intakte C_{60} -Moleküle abgeschätzte Flächendichte der C-Si-Bindungen zugrunde lag. Dadurch, daß Ag bzw. Pb jedoch in/durch die C_{60} -Lage diffundiert, hat das C_{60} selbst keinen weiteren Einfluß auf den Strom-

transportmechanismus und die Barrierenhöhe, als durch die Ionizität kovalenter C–Si–Bindungen eine positive Ladung Q_{id} im Si erzeugt und somit die Barrierenhöhe um $\delta\Phi_B^{id}$ verändert wird.

5.4 Schichtdickenabhängigkeit der Barrierenhöhe von Pb/ C_{60} /Si–Kontakten

Im letzten Abschnitt über die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit wird eine weitere Reihe unterschiedlicher Metall/Si–Kontakte betrachtet. Diese Kontakte wurden zur Untersuchung der Abhängigkeit der Barrierenhöhen von der Dicke der C_{60} –Schicht an der Grenzfläche wie folgt hergestellt: Auf einer Si(111)- 7×7 –Oberfläche wurde zuerst eine C_{60} –Monolage thermisch erzeugt, worauf dann bei Zimmertemperatur eine zusätzliche Menge C_{60} und erst danach Pb–Kontakte aufgebracht wurden. Daher möchte ich die Dioden mit $Pb/(^{1+x})MLC_{60}/Si$ bezeichnen. Bei den Untersuchungen ist es von Interesse, ob bei dickeren C_{60} –Schichten eine Veränderung des Stromtransportmechanismus stattfindet. Neben dem bereits betrachteten Fall des quantenmechanischen Tunnelns durch die C_{60} –Schicht könnte dies Transport über elektronische Bänder des C_{60} sein. Bei der thermischen Emission über C_{60} –Bänder sollte sich die Summe der Barrierenhöhen n - und p -leitender Kontakte eines Systems zur Bandlücke des C_{60} addieren.

Auf n -Si wurden je etwa 10 Dioden mit einer zusätzlichen C_{60} –Bedeckung von 1, 2, 4 und 9 ML präpariert. $I(V)$ –Kennlinien dieser, einer mit der thermischen Monolage modifizierten und einer Pb/ n -Si(111)- 7×7 –Referenzdiode sind in Abbildung 5.17 aufgetragen. Im linken Teilbild sind repräsentative $I(V_a)$ –Kennlinien linear dargestellt, da diese Auftragung im gegebenen Fall übersichtlicher ist, und zudem den ohmschen Charakter der Kennlinie ohne zusätzliche Bedeckung anzeigt. Man erkennt, daß die weiteren Kennlinien gleichrichtendes Verhalten zeigen. Bei negativen angelegten Spannungen ist — läßt man die Referenzdiode außer acht — ein um so kleinerer Sperrstrom zu beobachten, je größer die aufgebrauchte Menge C_{60} ist. Dieser Trend deutet auf eine Zunahme der Barrierenhöhe mit wachsender C_{60} –Schichtdicke.

Im rechten Teilbild sind die $I(V_c)$ –Kennlinien halblogarithmisch aufgetragen. Die quasi–ohmsche Kennlinie des Pb/ C_{60}/n -Si–Kontaktes ($x = 0$) kann in dieses Diagramm nicht eingezeichnet werden, da die über der Barriere abfallende Spannung um Größenordnungen unter der angelegten Spannung liegt. Bei den abgebildeten $I(V_c)$ –Kennlinien ergeben sich bei höheren Schichtdicken größere

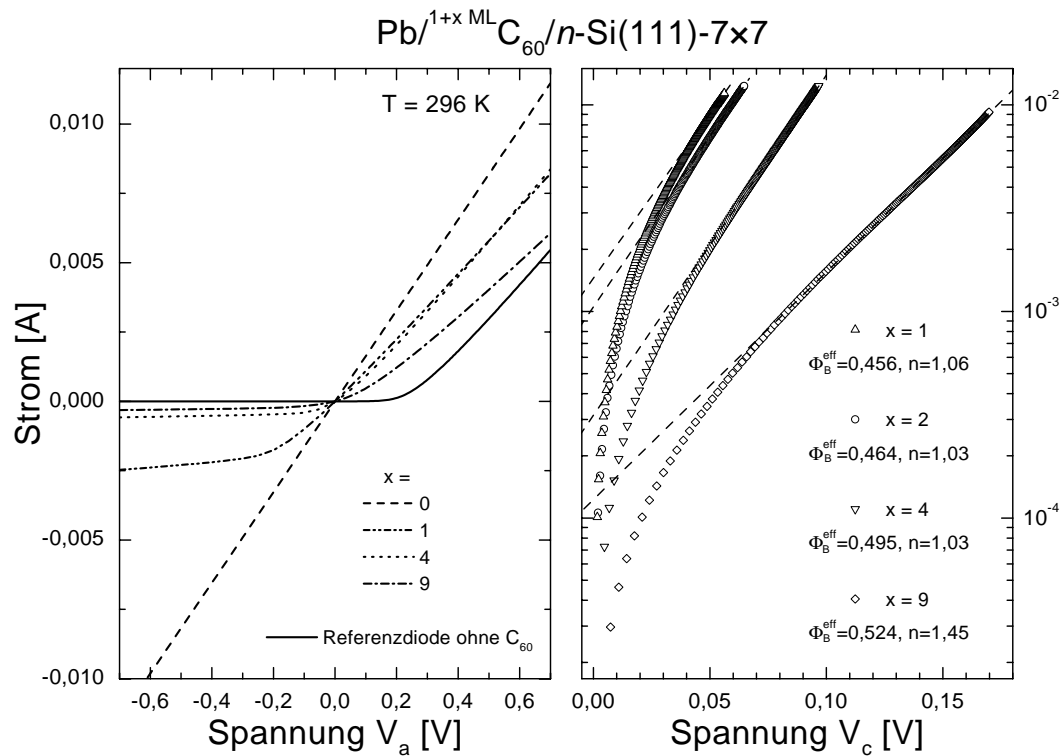


ABBILDUNG 5.17: $I(V)$ -Kennlinien von $\text{Pb}/^{(1+x)}\text{MLC}_{60}/n\text{-Si}$ -Kontakten mit verschieden dicken C_{60} -Schichten an der Grenzfläche. Links: Lineare Auftragung der Kennlinien. Rechts: Halbbl logarithmische Auftragung der $I(V_c)$ -Kennlinien der Kontakte mit $x = 1, 2, 4$ und 9 .

Spannungen V_c . Bei den Dioden mit $x = 9$ und $x = 4$ wurden die Datenpunkte mit $V_c > 0,08$ V linear auf die Ordinate extrapoliert. Im Fall dünnerer Zwischenschichten wurde hierzu, da nur sehr geringe Spannungen V_c über die Barriere abfielen, der Bereich oberhalb von $0,05$ V benutzt. Diese Auswertung verletzt streng genommen die Näherung (2.29) von Seite 30, liefert jedoch plausible Barrierenhöhen der $\text{Pb}/^{(1+x)}\text{MLC}_{60}/n\text{-Si}$ -Kontakte. Die aus den gestrichelt dargestellten Regressionsgeraden erhaltenen Werte für die effektiven Barrierenhöhen sind im Diagramm mit den dazugehörigen Idealitätsfaktoren angegeben und zeigen eine Erhöhung bei zunehmender Grenzflächenbedeckung mit C_{60} .

Neben diesen Messungen bei Zimmertemperatur wurden an je einer Diode temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Die $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Verläufe der vier verschiedenen $\text{Pb}/^{(1+x)}\text{MLC}_{60}/n\text{-Si}$ -Kontakte sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Das linke Teilbild zeigt hierbei die Ergebnisse der Messungen bei Zimmertemperatur, das rechte die der temperaturabhängigen Messungen. Die gestrichelten Li-

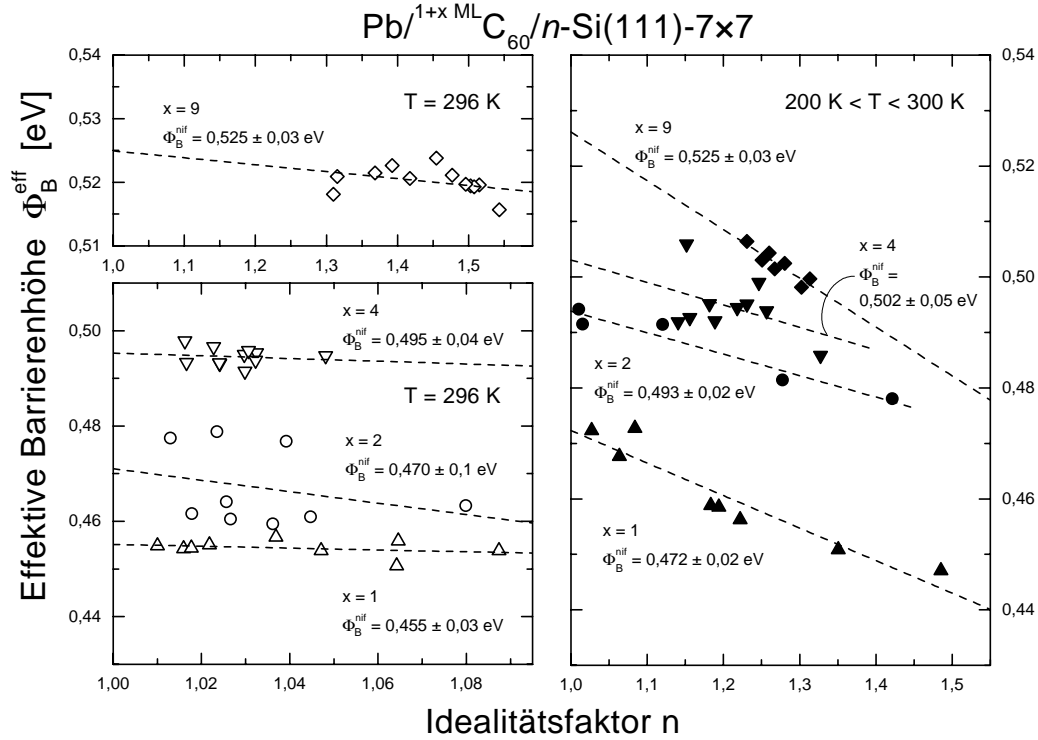


ABBILDUNG 5.18: Effektive Barrierenhöhen Φ_B^{eff} der $Pb/(^{1+x}ML)C_{60}/n-Si(111)$ -Kontakte aufgetragen über ihren jeweiligen Idealitätsfaktor n . Links: Aus den bei Zimmertemperatur aufgenommenen Kennlinien. Rechts: Aus den temperaturabhängigen Messungen.

nien entsprechen linearen Regressionen der $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Datenpunkte, wobei für jede Wertereihe die idealisierten Barrierenhöhen Φ_B^{nif} angegeben sind. Die temperaturabhängigen Messungen bestätigen die Zunahme der Barrierenhöhen mit höheren Bedeckungen, wobei diese jedoch insbesondere bei $x = 1$ und $x = 2$ im Vergleich zu den Zimmertemperatur-Messungen leicht erhöhte Werte ergeben. Ursache dieser Differenz kann die bereits erwähnte Verletzung der Näherung (2.29) bei der Auswertung der Zimmertemperatur-Kennlinien sein.

Auch hier wurden analoge Dioden auf p -Si präpariert. Bei diesen wurde auf temperaturabhängige Messungen verzichtet, weil die Barrierenhöhen Φ_B^{nif} oberhalb von 0,58 eV lagen. Die $I(V_c)$ -Kennlinien von jeweils etwa 10 Dioden mit einer Grenzflächenbedeckung von 2, 4 und 9 ML C_{60} wurden wie die anderen Kennlinien ausgewertet, und $\Phi_{B_p}^{\text{nif}}$ aus der $\Phi_B^{\text{eff}}(n)$ -Auftragung bestimmt. Abbildung 5.19 zeigt nun die Barrierenhöhen $\Phi_{B_n}^{\text{hom}}$ und $\Phi_{B_p}^{\text{hom}}$ der $Pb/(^{1+x}ML)C_{60}/n$ - und $-p-Si(111)$ -Kontakte in Abhängigkeit der nominellen Dicke der insgesamt aufge-

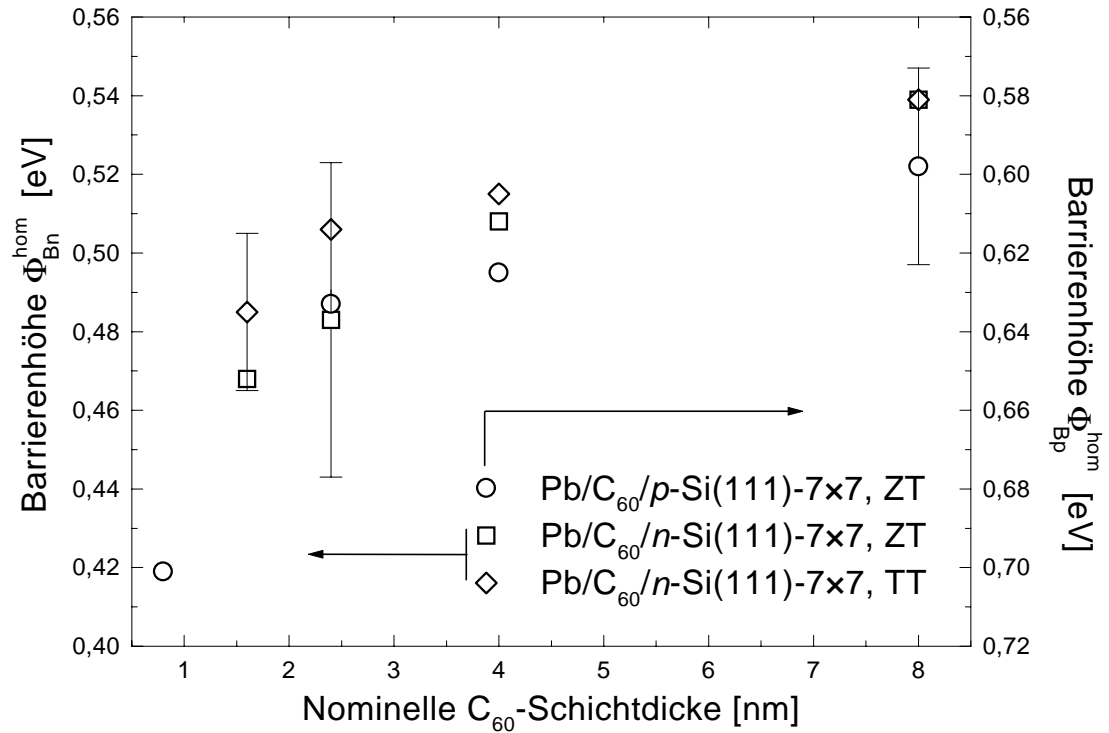


ABBILDUNG 5.19: Auftragung der homogenen Barrierenhöhen Φ_B^{hom} von Pb/ $(1+x)$ ML C_{60} / n - und $-p$ -Si(111)-Kontakten in Abhängigkeit der nominellen C_{60} -Schichtdicke. Die Barrierenhöhen Φ_B^{hom} der n -leitenden Dioden sind gegen die linke, die der p -leitenden gegen die rechte Ordinate aufgetragen. Die beiden Ordinaten sind so aufeinander abgestimmt, daß die Summe eines beliebigen Wertes der linken mit dem dazugehörigen Wert der rechten Ordinate stets die Bandlücke des Si ergibt.

brachten C_{60} -Schicht. An je einem Datenpunkt ist eine für die jeweilige Meßreihe typische Standardabweichung eingetragen. Wie bei den mit einer C_{60} -Lage dotierten Kontakten zeigt sich ein gegenläufiger Trend bei n - und p -Si. Die beiden Ordinaten des Diagramms sind derart gewählt, daß Übereinstimmung der zu einer Dotierung gehörenden Barrieren von Kontakten auf n - und p -Si bedeutet, daß die Summe dieser Barrierenhöhen die Bandlücke des Si ergibt. Die Abbildung 5.19 zeigt somit, daß sich auch im Fall dickerer C_{60} -Schichten an der Grenzfläche die Summe der Barrierenhöhen n - und p -leitender Kontakte eines Systems zur Bandlücke des Si addiert, wodurch das quantenmechanische Tunneln durch die C_{60} -Schicht wieder ausgeschlossen werden kann.

An dieser Stelle bleibt des weiteren zu unterstreichen, daß diese Summe auch bei dickeren C_{60} -Schichten nicht der Bandlücke des C_{60} entspricht. Dies wäre

zu erwarten, falls der Ladungstransport durch thermische Emission über die C_{60} -Bänder stattfinden würde, welche sich bei mehreren Monolagen dicken C_{60} -Filmen ausgeprägt haben sollten. Allerdings kann diese Aussage nicht ohne weiteres formuliert werden, da in solchem Fall bei der Berechnung der effektiven Barrierenhöhen nach Gleichung (2.31) die effektive RICHARDSON-Konstante von C_{60} statt der des Si benutzt werden müßte. Benutzt man für die Bandlücke von fcc- C_{60} den plausiblen Wert von 1,8 eV, so müßte die effektive RICHARDSON-Konstante von C_{60} etwa 10^6 mal so hoch sein wie die des Si, damit sich bei der Auswertung der Kennlinien Barrierenhöhen Φ_{Bn}^{hom} und Φ_{Bp}^{hom} ergäben, deren Summe 1,8 eV betrüge. Dies ist, da die effektive Masse der Elektronen im C_{60} in der gleichen Größenordnung wie die des Si liegt, nicht sinnvoll.

Hiermit gibt es für die Barrierenhöhen der $\text{Pb}/^{(1+x)\text{ML}}C_{60}/\text{Si}$ -Kontakte nur eine mögliche Erklärung: Das Pb diffundiert in die C_{60} -Lage und metallisiert das C_{60} . Eben dies wurde schon an den in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Messergebnissen diskutiert. Die These wird weiterhin durch die Arbeit von MENDOZA *et al.* [Men98] unterstützt, in der mit Hilfe der Tunnelspektroskopie an $\text{Al}_2\text{O}_3/C_{60}/\text{Pb}$ -Kontakten gezeigt werden konnte, daß die Bandlücke des C_{60} bzw. der sich durch die Eindiffusion von Pb in die C_{60} -Schicht bildenden Substanz nur noch 6 – 7 meV beträgt. Somit steht bei meinen $\text{Pb}/^{(1+x)\text{ML}}C_{60}/\text{Si}$ -Kontakten ein neuartiger Festkörper mit metallischen Charakter dem Si gegenüber, wodurch der Sachverhalt, daß die Summe der Barrierenhöhen n - und p -leitender Kontakte stets die Bandlücke des Si ergibt, erklärt wird.

Die Änderung dieser Barrierenhöhen selbst mit der C_{60} -Schichtdicke könnte durch eine zur Grenzfläche abfallende Pb-Konzentration hervorgerufen sein. Bei geringen Schichtdicken befindet sich metallisches Pb nahe der Grenzfläche und zu größeren Schichtdicken ein Material mit geringerer Pb-Konzentration an der Grenzfläche zum Si. Aufgrund der vielen Unwägbarkeiten bezüglich des sich bildenden Materials und des Diffusionsprozesses möchte ich den Verlauf der homogenen Barrierenhöhen mit der C_{60} -Schichtdicke nicht zu deuten versuchen.

Ab einer gewissen Schichtdicke sollte sich jedoch ein SCHOTTKY-Kontakt zwischen dem neuen Material und dem Si ausgebildet haben. Dieses Material, welches ich als Pb_xC_{60} bezeichne, hat infolge eines Ladungsübertrags vom Pb ins C_{60} metallischen Charakter. Leider liegen bislang keine Untersuchungen bezüglich der elektronischen Eigenschaften dieses Materials vor. Einen analogen Fall stellt Alkali-dotiertes C_{60} dar, wobei die Leitfähigkeit für K_xC_{60} und Cs_xC_{60} bei $x \approx 3$ maximal wird [StW93]. Hierbei wurden die Austrittsarbeiten von Cs_xC_{60} ($1 < x < 3$) und $\text{K}_{3,6}\text{C}_{60}$ zu etwa 3,0 eV [Böt97] bzw. 3,8 eV

[WeB93] bestimmt. Für eine grobe Abschätzung der Barrierenhöhe, welche sich an einer $\text{Pb}_x\text{C}_{60}/\text{Si}$ -Grenzfläche einstellen sollte, nehme ich für die Austrittsarbeit des Pb_xC_{60} oben genannte Werte an. Betrachtet man die obere Abszisse der Abbildung 2.8 auf Seite 20, so ist im MiGS-und-Elektro negativitäts-Modell eine Barrierenhöhe $\Phi_{B_n}^{\text{hom}}$ von 0,56 bis 0,66 eV zu erwarten. Die experimentell ermittelte Barrierenhöhe der $\text{Pb}/^{(1+x)}\text{MLC}_{60}/\text{Si}$ -Kontakte mit einer 8 ML dicken Zwischenschicht beträgt $0,54 \pm 0,03$ eV und stimmt im Rahmen der erwarteten Genauigkeit gut mit der Abschätzung überein.

Um genauere Aussagen über die vorliegenden SCHOTTKY-Kontakte treffen zu können, muß das synthetische Metall Pb_xC_{60} sowohl hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung als auch seiner elektronischen Eigenschaften charakterisiert werden. Als wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen steht somit die Beobachtung, daß der Stromtransport auch bei dickeren C_{60} -Schichten allein durch die Bänder des Si bestimmt wird, was durch die Metallisierung des C_{60} erklärt werden kann.