

# **CaF<sub>2</sub>-Pufferschichten in Silizium-Heterostrukturen**

DISSERTATION

zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt

von  
**Roland Würz**  
aus Weilburg

Marburg/Lahn 2001

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Marburg, den 12.04.2001

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als

Dissertation angenommen am: 12.06.2001

Erstgutachter:	Prof. Dr. W. Fuhs
Zweitgutachter:	Prof. Dr. G. Weiser

Tag der mündlichen Prüfung am: 07.09.2001

*Für meine Eltern*



# Inhaltsverzeichnis

## Zusammenfassung

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Metall/Halbleiter Kontakte</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Heteroepitaxie von Pufferschichten</b> .....	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelle Methoden</b> .....	<b>15</b>
4.1	<i>Probenpräparation</i> .....	15
4.2	<i>Strukturelle Meßmethoden: AFM, ERDA, RBS, TEM, XRD, AES, XPS</i> .....	15
4.3	<i>Stromtransport am MS-Kontakt</i> .....	18
4.4	<i>Meßmethoden zur Bestimmung der MS-Barrierenhöhe</i> .....	20
<b>5</b>	<b>Struktur und Bindung an der Grenzfläche <math>\text{CaF}_2/\text{Si}(111)</math></b> .....	<b>24</b>
5.1	<i>Grenzflächenreaktion bei der Heteroepitaxie von <math>\text{CaF}_2</math> auf <math>\text{Si}(111)</math></i> .....	24
5.2	<i>Das Konzentrationsverhältnis F/Ca bei dünnen (1.5nm) <math>\text{CaF}_2</math>-Schichten</i> .....	26
5.3	<i>Vergleich der Struktur und Bindung von <math>T_S = 300^\circ\text{C}</math> und <math>650^\circ\text{C}</math>-Proben</i> .....	29
5.4	<i>Silizierung von Ca-Schichten auf <math>\text{Si}(111)</math></i> .....	37
5.5	<i>Diskussion der Ergebnisse</i> .....	43
<b>6</b>	<b>Wachstum von <math>\text{CaF}_2</math>-Schichten auf <math>\text{Si}(111)</math></b> .....	<b>46</b>
6.1	<i>Einflußgrößen auf das Schichtwachstum</i> .....	47
6.2	<i>Diskussion des Schichtwachstums</i> .....	60
<b>7</b>	<b>Elektrische Eigenschaften von <math>\text{M}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)</math>- und <math>\text{CaSi}_2/\text{Si}(111)</math>- Strukturen</b> .....	<b>69</b>
7.1	<i>Der MS-Kontakt <math>\text{Au}/\text{Si}(111)</math> als Referenzstruktur</i> .....	71
7.2	<i>MS-Barriere von <math>\text{CaSi}_2/\text{Si}(111)</math></i> .....	74
7.3	<i><math>\text{Au}/\text{CaF}_2(1.5\text{nm})/n\text{-Si}(111)</math>-Strukturen</i> .....	76
7.4	<i><math>\text{M}/\text{CaF}_2(1.5\text{nm})/p\text{-Si}(111)</math>-Strukturen (<math>\text{M} = \text{Au}</math> oder <math>\text{Mg}</math>)</i> .....	83
<b>8</b>	<b>Diskussion der elektrischen Eigenschaften von <math>\text{M}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)</math>- Strukturen</b> .....	<b>88</b>
8.1	<i>Lokale Fluktuationen der Barrierenhöhe</i> .....	89
8.1.1	<i>Parallelleitungs-Modell</i> .....	90
8.1.2	<i>Tung-Modell</i> .....	92
8.1.3	<i>Vergleich mit dem Experiment</i> .....	96
8.2	<i>Transport in einer MIS-Tunnelodiode <math>\text{M}/\text{CaF}_2/\text{Si}</math></i> .....	101
<b>9</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>111</b>

9.1	<i>Kristallgitter und Materialparameter von CaF<sub>2</sub>, Si und CaSi<sub>2</sub></i> .....	111
9.2	<i>Die drei Grundarten des Schichtwachstums</i> .....	113
9.3	<i>Das Simulationsprogramm MISTEQ</i> .....	113
9.4	<i>Oberflächenreaktion und HF-Behandlung von CaF<sub>2</sub>-Schichten</i> .....	117

<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>124</b>
-----------------------------------	------------

**Danksagung**

**Lebenslauf**

## Verwendete Abkürzungen

$\alpha$	Fehlorientierung des Substrats in $^\circ$
$A^*$	Richardsonkonstante in $A\ cm^{-2}\ K^{-2}$
BEEM	<b>B</b> allistic <b>E</b> lectron <b>E</b> mission <b>M</b> icroscopy
$\beta$	$= q/(kT)$ in V
C	Kapazität in F
CV	<b>C</b> apacity- <b>V</b> oltage-Measurement
$d$	Schichtdicke in nm bzw. $\text{Å}$
$D_{CaF}$	Diffusionskonstante auf der reagierten CaF-Schicht in $m^2/s$
$D_{CaF_2}$	Diffusionskonstante auf der $CaF_2$ -Schicht in $m^2/s$
$D_{migs}$	Zustandsdichte der MIGS in $eV^{-1}cm^{-2}$
$q$	Elementarladung in As
ERDA	<b>E</b> lastic <b>R</b> ecoil <b>D</b> etection <b>A</b> nalysis
$E_C$	Leitungsbandkante in eV
$E_F$	Ferminiveau in eV
$E_{gi}$	Bandlücke des Isolators (hier: $CaF_2$ ) in eV
$E_{gs}$	Bandlücke des Halbleiters (hier: Si) in eV
$E_n$	$E_C - E_F$ , bei n-Si; $E_F - E_V$ , bei p-Si, in eV
$E_V$	Valenzbandkante, in eV
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums in As/Vm
$\epsilon_i$	Dielektrizitätskonstante des Isolators (hier: $CaF_2$ , $\epsilon_i = 6.8\ \epsilon_0$ )
$\epsilon_s$	Dielektrizitätskonstante des Halbleiters (hier: Si, $\epsilon_s = 11.9\ \epsilon_0$ )
$q\Phi_B$	(MS-) Barrierenhöhe in eV
$\Phi_m$	Austrittsarbeit des Metalls in eV
$\Phi_s$	Austrittsarbeit des Halbleiters in eV
$\Phi_{mi}$	Abstand zwischen Metall-Ferminiveau und Isolator-Leitungsband in eV
$\Phi_{si}$	Abstand zwischen Halbleiter- und Isolator-Leitungsband in eV
$\gamma$	Parameter zur Charakterisierung von patches bei Barrierenfluktuationen in $m^{2/3}V^{1/3}$ (siehe Kap. 8.1.2)
H <sub>3</sub> -Lage	Bezeichnung für den Bindungsplatz direkt über dem Si-Atom der vierten Si-Atomlage der Si(111)-Oberfläche (Abb. 5.1d)
HRTEM	<b>H</b> igh <b>R</b> esolution <b>T</b> ransmission <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy
HT	<b>H</b> och- <b>T</b> emperatur ( $T > 450^\circ C$ )
HV	<b>H</b> och- <b>V</b> akuum
I	<b>I</b> nsulator (bzw. <b>I</b> solator)
IPE	<b>I</b> nnere <b>P</b> hoto- <b>E</b> mission
IV	Strom-Spannungskennlinie
IVT	temperaturabhängige Strom-Spannungskennlinien
$J$	Stromdichte in $A/cm^2$
$J_0$	Sperrsättigungsstromdichte in $A/cm^2$
$k$	Boltzmannkonstante in eV/K
$l_n$	Nukleationslänge, Abstand zwischen aufwachsenden Keimen bzw. Inseln, in nm
M	<b>M</b> etall
MEIS	<b>M</b> edium <b>E</b> nergy <b>I</b> on <b>S</b> cattering
MIGS	<b>M</b> etal <b>I</b> nduced <b>G</b> ap <b>S</b> tates
MIS	<b>M</b> etal <b>I</b> nsulator <b>S</b> emiconductor
MS	<b>M</b> etal <b>S</b> emiconductor
MT	<b>M</b> ittlere <b>T</b> emperatur ( $T \approx 400-450^\circ C$ )

$N_A$	Konzentration der Akzeptoren in $\text{cm}^{-3}$
$N_D$	Konzentration der Donatoren in $\text{cm}^{-3}$
NT	Nieder-Temperatur ( $T \leq 400^\circ\text{C}$ )
PCA	<b>P</b> rincipal <b>C</b> omponent <b>A</b> nalysis
PES	<b>P</b> hotoemission <b>S</b> pectroscopy
$Q$	Ladung in As
$\sigma$	Flächenladungsdichte in $\text{As}/\text{m}^2$
$d\rho$	Konzentration der Überschußladungsträger in $\text{As}/\text{cm}^3$
$\rho_i$	Ladungsübertrag bei einem Bindungsdipol in Elektron pro Bindung (dimensionslos)
$R$	Abscheiderate in $\text{Å}/\text{s}$
$R_0$	Löcherradius in nm
RBS	<b>R</b> utherford <b>B</b> ack <b>S</b> cattering
$R_B$	flächennormierter Bahnwiderstand in $\Omega\text{cm}^2$
S	Semiconductor
SPV	<b>S</b> urface <b>P</b> hoto- <b>V</b> oltage
STM	<b>S</b> canning <b>T</b> unneling <b>M</b> icroscopy
STS	<b>S</b> canning <b>T</b> unneling <b>S</b> pectroscopy
TEM	<b>T</b> ransmission <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy
T	Temperatur in K
$T_A$	Temperatur während der Temperung von (Ca-)Schichten in $^\circ\text{C}$
T-Lage	Bezeichnung für den Bindungsplatz direkt über dem Si-Atom der ersten Si-Atomlage der Si(111)-Oberfläche (Abb. 5.1c und d)
T <sub>4</sub> -Lage	Bezeichnung für den Bindungsplatz direkt über dem Si-Atom der zweiten Si-Atomlage der Si(111)-Oberfläche (Abb. 5.1a und d)
TL	<b>T</b> ripel- <b>L</b> ayer, molekulare (111) $\text{CaF}_2$ -Schicht bestehend aus einer Ca-Lage, die eingebettet ist zwischen zwei F-Lagen; $d(\text{TL}) = 3.15\text{Å}$
$T_S$	Substrattemperatur während der Abscheidung von $\text{CaF}_2$ in $^\circ\text{C}$
Typ A	Das Kristallgitter der aufwachsenden Schicht ist gegenüber dem Gitter des Substrats nicht gedreht.
Typ B	Das Kristallgitter der aufwachsenden Schicht ist gegenüber dem Gitter des Substrats um $180^\circ$ um die Substratnormale gedreht.
$V$	Spannung in V
$V_a$	angelegte Spannung in V
$V_{bb}$	Bandverbiegung in V
$V_{ph}$	SPV-Photospannung in V
$w$	Terrassenbreite in nm
UHV	<b>U</b> ltra- <b>H</b> och- <b>V</b> akuum
XPS	<b>X</b> -ray <b>P</b> hotoelectron <b>S</b> pectroscopy
XRD	<b>X</b> - <b>R</b> ay <b>D</b> iffraction
$\chi_s$	Elektronenaffinität des Halbleiters in eV



## Zusammenfassung

Es wurde untersucht, ob  $\text{CaF}_2$  als Pufferschicht zur Veränderung des Bandoffsets von Si-Heteroübergängen bzw. der Barrierenhöhe von MS-Kontakten geeignet ist. Als Modellsystem dienten die MS-Kontakte Au/Si und Mg/Si.

Die Untersuchungen der Stöchiometrie dünner  $\text{CaF}_2$ -Schichten zeigten, daß beim Wachstum von  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf Si(111) die kritische Temperatur  $T_{\text{krit}}$  für das Einsetzen der Grenzflächenreaktion unter Fluordesorption zwischen  $400^\circ$  und  $450^\circ\text{C}$  liegt. Die Strukturuntersuchungen bestätigten die Bildung einer CaF-Schicht an der Grenzfläche für  $T_S > 500^\circ\text{C}$  und ergaben Hinweise auf die Bildung einer  $\text{CaSi}_2$ -Zwischenschicht an der Grenzfläche  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ . Beim Tempern von Ca-Schichten auf Si(111) bei  $T_A \geq 400^\circ\text{C}$  entsteht eine epitaktische  $\text{CaSi}_2$ -Schicht. Daher ist beim Wachstum von  $\text{CaF}_2$ -Schichten bei  $T_S \geq 400^\circ\text{C}$  im Falle erhöhter Fluordesorption die Bildung von  $\text{CaSi}_2$ -Zwischenschichten nicht auszuschließen. Die MS-Barrierrhöhe von  $\text{CaSi}_2/\text{Si}(111)$  wurde erstmalig gemessen und beträgt  $q\Phi_{\text{Bn}} = 0.25 \pm 0.05\text{eV}$  und  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.82 \pm 0.02\text{eV}$ .

Die Art des Wachstums der  $\text{CaF}_2$ -Schichten ist eng mit der Abscheidetemperatur  $T_S$  korreliert. Im Nieder-Temperatur-Bereich (NT,  $T_S \leq 400^\circ\text{C}$ ) ohne Grenzflächenreaktion wachsen die Schichten polykristallin auf. Beim Einsetzen der Reaktion im Mittleren-Temperatur-Bereich (MT,  $T_S \approx 400^\circ\text{-}450^\circ\text{C}$ ) bilden sich zweidimensionale großflächige Inseln mit einer Ausdehnung bis zu 170nm. Im Hoch-Temperatur-Bereich (HT,  $T_S > 450^\circ\text{C}$ ) mit CaF-Grenzfläche wurde epitaktisches Wachstum beobachtet. Die Ausbildung einer CaF-Schicht ist also Voraussetzung für das epitaktische Wachstum. Es wurde bestätigt, daß epitaktisches Wachstum auch unterhalb von  $T_{\text{krit}}$  möglich ist, wenn zuvor bei  $650^\circ\text{C}$  eine CaF-Grenzflächenschicht abgeschieden worden ist. Die kritische Temperatur  $T_{\text{krit}}$  für den Übergang zum epitaktischen Wachstum und somit für die Grenzflächenreaktion nimmt mit der Abscheiderate ab. Das Wachstum von  $\text{CaF}_2$  auf der reagierten CaF-Grenzflächen-Schicht ist umso homogener, je stärker man in den Bereich der reinen Terrassennukleation gelangt, d. h. je geringer die Substrattemperatur, je höher die Rate und je größer die Substratterassen sind.

Zur Herstellung von epitaktischen *Pufferschichten mit CaF-Grenzfläche* ist eine Abscheidung bei zwei unterschiedlichen Substrattemperaturen zu empfehlen: Zunächst werden auf ein wohlorientiertes Substrat (Fehlorientierung  $\alpha < 0.05^\circ$ ) bei  $T_S = 650^\circ\text{-}700^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $\approx 0.01\text{Å/s}$  etwa 1.5 Tripellagen  $\text{CaF}_2$  abgeschieden. Auf die dabei entstehende CaF-Schicht werden anschließend 7 Tripellagen  $\text{CaF}_2$  bei  $500^\circ\text{C}$  mit einer Rate  $> 0.1\text{Å/s}$  aufgedampft. *Pufferschichten mit stöchiometrischer Grenzfläche* können nur in polykristalliner Form bei  $T_S < 350^\circ$  realisiert werden. Um eine möglichst homogene Bedeckung mit den feinkörnigen  $\text{CaF}_2$ -Inseln zu erreichen, ist eine Abscheidung bei einer Temperatur von  $T_S \approx 25\text{-}100^\circ\text{C}$  mit einer Rate  $> 1\text{Å/s}$  und mit einer Dicke von 3nm zu empfehlen.

Das inhomogene Wachstum von dünnen ( $d \approx 1.5\text{nm}$ )  $\text{CaF}_2$ -Schichten führt bei elektrischen Messungen an Au/ $\text{CaF}_2$ /Si-Strukturen zu einer Parallelschaltung mikroskopisch kleiner MIS- und MS-Kontakte und somit zu Barrierenfluktuationen. Diese erschweren die Messung und Interpretation der elektrischen Eigenschaften in starkem Maße (besonders bei p-Substrat). Die AFM-Messungen an den dünnen inhomogenen Schichten stellten sich als unerläßliche Methode heraus, um die Bereiche mit MS- und MIS-Kontakten mikroskopisch aufzulösen und zuordnen zu können und damit die elektrischen Messungen an den nicht idealen Bauelementen Au/ $\text{CaF}_2$ /Si mit löchriger  $\text{CaF}_2$ -Pufferschicht interpretieren zu können. Es wurde beobachtet, daß sich die elektrischen Eigenschaften der Au/ $\text{CaF}_2$ /Si-Strukturen ändern, sobald die Grenzflächenreaktion einsetzt, sobald sich also bei den  $\text{CaF}_2$ -Pufferschichten Bereiche mit CaF-Schicht ausgebildet haben (MT-Bereich). Die elektrischen Meßergebnisse konnten mit dem Modell der MIS-Tunnelodiode mit unterschiedlicher Isolatorstärke und mit

einem analytischen Modell erklärt werden, das Barrierenfluktuationen und Änderungen der Barrierenhöhe durch geometrisch bedingte Potential-Einschnüreffekte beschreibt. Es wurde gezeigt, die Au/p-Si Barriere durch Einbringen einer epitaktischen  $\text{CaF}_2$  Pufferschicht mit reagierte CaF-Grenzfläche um  $0.4\text{eV}$  erhöht werden kann. Bei der Mg/p-Si-Barriere betrug die Erhöhung  $0.2\text{eV}$ . Die Änderung konnte am deutlichsten bei den Pufferschichten nachgewiesen werden, die am geschlossensten waren. Das Einfügen einer polykristallinen Pufferschicht mit stöchiometrischer Grenzfläche führt zu einer Erhöhung der Au/p-Si-Barriere von  $\approx 0.1\text{eV}$ . Die elektrischen Messungen lieferten keine Hinweise auf die Bildung einer  $\text{CaSi}_2$ -Zwischenschicht an der Grenzfläche.

Es stellt sich heraus, daß  $\text{CaF}_2$  aufgrund des inhomogenen Wachstums und der starken Reaktivität zur Realisierung von Pufferschichten auf Silizium nicht gut geeignet ist. Die starke Elektronegativitätsdifferenz zwischen  $\text{CaF}_2$  (bzw. Ca und F) und Si führt zwar zu einem großen Dipolmoment beim Bindungsdipol, bedeutet aber gleichzeitig eine sehr hohe Reaktivität mit Silizium, die zu unerwünschten Effekten führen kann. Homogenes Wachstum von Schichten ist nur auf idealen, atomar glatten Substraten mit sehr großen Substratterassen möglich.

# 1 Einleitung

Die Heteroübergänge Metall/Halbleiter (MS), Halbleiter/Halbleiter oder Halbleiter/Isolator stellen Kontakte zwischen Festkörpern mit unterschiedlicher elektronischer Struktur dar. Ihre elektrischen Eigenschaften werden durch den Bandverlauf im Bereich der Kontaktfläche bestimmt. Hier treten im Unterschied zum p/n-Homoübergang Banddiskontinuitäten und Grenzflächenzustände auf, die ihrerseits die Einstellung der wirksamen Barrierenenergie beeinflussen. Die Einstellung der Bandoffsets und Barrierenhöhen ist bisher nicht vollständig verstanden. Als Hauptproblem erweist sich das Auffinden eines gemeinsamen Energie-Bezugsniveaus der unterschiedlichen Festkörper [Ter87]. Für die Anwendung der Heterostrukturen als Bauelemente, ist es außerordentlich wichtig, die Bandoffsets und Barrierenhöhen gezielt zu verändern. Eine Möglichkeit zu deren Beeinflussung ist der Einbau von Dipolschichten an der Grenzfläche in Form von Pufferschichten mit einer Dicke von wenigen Monolagen. Die wesentlichen Anforderungen an solche Pufferschichten (siehe Kapitel 3) sind hierbei homogenes Wachstum mit homogener Grenzflächenstruktur und die Ausbildung eines Bindungsdipols zwischen Schicht und Substrat. Dies setzt eine möglichst große Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Bindungspartnern an der Grenzfläche voraus. Ein möglicher Kandidat für eine Pufferschicht auf Silizium ist Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ). Zum einen wächst es epitaktisch auf Si(111) [Fat84], zum anderen sind hier wegen der großen Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner Ca und F im Vergleich zu Si Bindungsdipole zu erwarten. Um die Wirksamkeit von  $\text{CaF}_2$ -Pufferschichten zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit der MS-Kontakt Au/Si als Modellsystem gewählt. Die hieran gewonnenen Erkenntnisse lassen sich in ihren Grundzügen auf Halbleiter/Halbleiter-Heterostrukturen übertragen.

Aufgrund der geringen Gitterfehlpassung zu Si von 0.6% bei Raumtemperatur ist  $\text{CaF}_2$  ein guter Kandidat für die Herstellung epitaktischer Isolatorschichten auf Si-Substraten [Fat84]. Die Heteroepitaxie von  $\text{CaF}_2$  auf Si wurde deshalb schon intensiv untersucht. Eine Übersicht über die bisherigen Forschungsergebnisse von epitaktischen  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf Si bieten die Übersichtsartikel von Schowalter und Fathauer [Scho89] und Olmstead [Olm99]. Das System  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  zog bisher großes Interesse auf sich, weil hieran der Übergang von einem kovalenten Halbleiter mit kleiner Bandlücke  $E_g(\text{Si}) = 1.1\text{eV}$  zu einem polaren Isolator mit großer Bandlücke  $E_g(\text{CaF}_2) = 12.1\text{eV}$  studiert werden kann. Außerdem ist  $\text{CaF}_2$  technologisch interessant, weil sich damit resonante Tunneldioden [Sue94] und Transistoren [Mur92] auf  $\text{CoSi}_2/\text{CaF}_2$ -Basis herstellen lassen. Es gibt eine Reihe von Untersuchungen zur Struktur der Grenzfläche  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  und zum Wachstum dünner  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf Si(111). Es zeigte sich, daß beim Wachstum oberhalb einer kritischen Temperatur von ca.  $450^\circ\text{C}$  eine Grenzflächenreaktion unter Fluordesorption stattfindet [Den95]. Hierbei entsteht an der Grenzfläche eine CaF-Zwischenschicht mit Si-Ca-Bindungen. Unterhalb der kritischen Temperatur liegt eine stöchiometrische Grenzfläche  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  vor. Die beiden Typen von Grenzflächen lassen unterschiedliche elektrische Eigenschaften erwarten. Bei dünnen Schichten mangelt es bisher an systematischen elektrischen Untersuchungen in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur. Es gibt nur vereinzelt elektrische Messungen an Metall/ $\text{CaF}_2/\text{Si}$ -Strukturen mit dünnen  $\text{CaF}_2$  Schichten [Alv96, Cub94, Sum99, LaB98], die bei Temperaturen über  $500^\circ\text{C}$  hergestellt wurden. Im Hinblick auf die Anwendung von  $\text{CaF}_2$  als Pufferschicht war es Ziel dieser Arbeit, vor allem den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Bindungsstrukturen von dünnen  $\text{CaF}_2$ -Schichten an der Si-Grenzfläche und den elektrischen Eigenschaften der damit realisierten Au/ $\text{CaF}_2/\text{Si}$ -Strukturen aufzuklären.

Die Arbeit beinhaltet folgende vier Schwerpunkte:

1. Um die stöchiometrische und die Fluor-verarmte CaF-Grenzflächenstruktur definiert herstellen zu können, ist eine genaue Kenntnis der **kritischen Temperatur** für das Einsetzen der Grenzflächenreaktion erforderlich. Hierzu wird die Stöchiometrie 1.5nm dicker CaF<sub>2</sub>-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während der Abscheidung untersucht (Kapitel 5). Daran schließt sich eine Analyse der Bindungen an der Grenzfläche mit Hilfe von Auger-Tiefenprofil-Messungen an dicken Schichten an. Die für die verschiedenen Grenzflächenstrukturen CaF<sub>2</sub>/Si zu erwartenden Bandoffset-Änderungen werden mit Hilfe eines einfachen Modells von Sanderson abgeschätzt (Kapitel 3).
2. Bei erhöhter Fluordesorption während der Grenzflächenreaktion verbleibt reines Calcium auf der Siliziumoberfläche, wobei sich eine Calcium-Silizid-Schicht an der Grenzfläche bilden könnte. Bisher gibt es nur vereinzelt Hinweise auf eine Silizid-Schicht an der Grenzfläche CaF<sub>2</sub>/Si [Hua96, Kin90, Iwa97] und auch nur wenige Untersuchungen zur Reaktivität dünner Calcium-Schichten auf Si(111) [Fra85]. Um zu untersuchen, bei welcher Temperatur die **Bildung eines Calcium-Silizids** einsetzt, wurden Ca-Schichten auf Si(111)-Substrat getempert und deren strukturelle (Kapitel 5) und elektrische Eigenschaften (Kapitel 7) bestimmt. Hierbei wird erstmalig die MS-Barrierenhöhe von CaSi<sub>2</sub>/Si bestimmt.
3. Bei Verwendung der dünnen CaF<sub>2</sub>-Schichten als Pufferschichten in Bauelementen ist ein zweidimensionales, geschlossenes **Wachstum** erforderlich. Um herauszufinden, bei welchen Herstellungsparametern die CaF<sub>2</sub>-Schichten geschlossen und homogen aufwachsen, wurden das Wachstum und die Morphologie der Schichten eingehend mit Hilfe von AFM-Messungen untersucht (Kapitel 6). Die variierten Parameter sind dabei die Substrattemperatur während des Wachstums, die Abscheiderate, die Substratorientierung und die Substratvorbehandlung.
4. Die **elektrischen Eigenschaften** von Au/CaF<sub>2</sub>( $d = 1.5\text{nm}$ )/Si-Strukturen werden mit Messungen von temperaturabhängigen IV-Kennlinien (IVT), der Inneren Photoemission (IPE), der Oberflächenphotospannung (SPV) und der Kapazität (CV) analysiert (Kapitel 7). Außerdem wurde der Einfluß von CaF<sub>2</sub>-Pufferschichten auf die MS-Barrierenhöhe Mg/p-Si untersucht.

Nach Darstellung der experimentellen Ergebnisse werden die elektrischen Eigenschaften vor dem Hintergrund der Grenzflächenreaktion und der Art des Wachstums diskutiert (Kapitel 8). Es zeigt sich, daß der Nachweis der Barrierenveränderung bei den experimentell untersuchten Proben durch laterale Fluktuationen erschwert wird. Bei der modellmäßigen Beschreibung der Meßergebnisse werden daher solche Barrierenfluktuationen mit einbezogen.

## 2 Metall/Halbleiter-Kontakte

Der Metall/Halbleiter-Kontakt (im folgendem mit MS abgekürzt) und der Halbleiter/Halbleiter-Heterokontakt unterliegen bezüglich der Einstellung der Energiebänder zueinander gleichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten [Ter87]. Hier wird der MS-Kontakt Au/Si (bzw. Mg/Si) als Modellsystem gewählt; die Betrachtungen lassen sich aber in ihren Grundzügen auf andere Heterokontakte übertragen. Um zu wissen, wie man die Barrierenhöhe eines MS-Kontakts (bzw. den Bandoffset im Heterokontakt) verändern kann, muß man die Grundgrößen kennen, die die Barrierenhöhe beeinflussen. Zunächst werden die zur Ausbildung der MS-Barriere relevanten Größen und Abhängigkeiten dargestellt. Anschließend werden verschiedene Möglichkeiten vorgestellt, wie die Barrierenhöhe bzw. der Bandoffset beeinflusst werden kann.

### Schottky-Mott- und Bardeen-Modell

Die Barrierenenergie  $q\Phi_{Bn}$  an einem MS-Kontakt wird für einen n-dotierten Halbleiter definiert als Energieabstand zwischen Leitungsband des Halbleiters und dem Fermi-niveau an der Grenzfläche, für einen p-Halbleiter entsprechend als Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzband:

$$q\Phi_{Bn} = E_C - E_F, \quad q\Phi_{Bp} = E_F - E_V \quad (2.1)$$

$$\Rightarrow q\Phi_{Bn} + q\Phi_{Bp} = E_g \quad (2.2)$$

Für ein Metall-Halbleiter-Paar ergibt also die Summe der Barrierenhöhen auf p- und n-Material die Bandlücke des Halbleiters [Scho40].

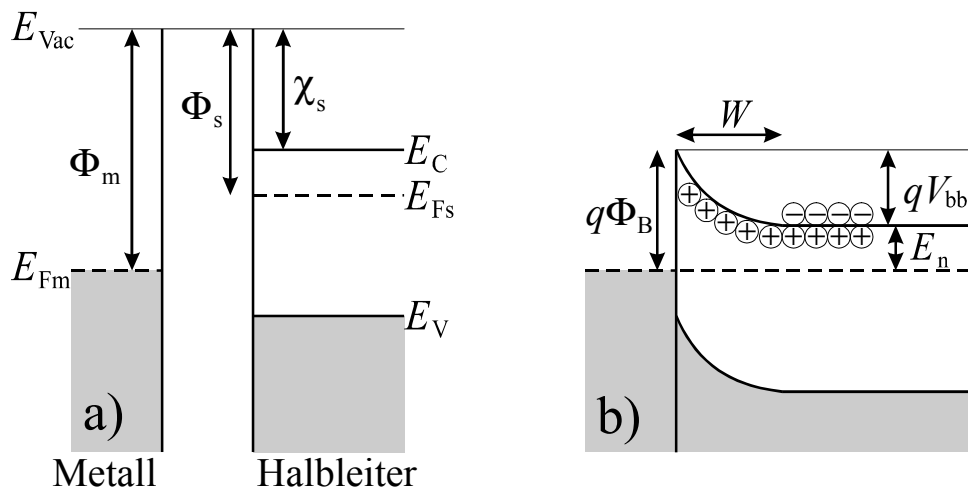


Abb. 2.1: Bildung einer Barriere zwischen Metall und Halbleiter, a) neutral und isoliert, b) im Kontakt

Die Ausbildung einer MS-Barriere wird anhand von Abb. 2.1 beschrieben. Ein Metall mit der Austrittsarbeit  $\Phi_m$  und ein n-dotierter Halbleiter mit kleinerer Austrittsarbeit  $\Phi_s$  ( $\Phi_s = \chi_s + E_C - E_{Fs}$ ,  $\chi_s$  = Elektronenaffinität des Halbleiters) sind getrennt voneinander und elektrisch neutral. Folgende Voraussetzungen gelten: (i) Die Grenzflächen von Metall und Halbleiter sind abrupt und glatt, (ii) es gibt keine Oberflächenzustände (glatte Bänder), (iii) die Wechselwirkung zwischen Metall und Halbleiter wird vernachlässigt, d. h. die Volumen-Größen  $\Phi_m$ ,  $\Phi_s$  und  $\chi_s$  ändern sich nicht, wenn Metall und Halbleiter in Kontakt kommen. Kontaktiert man Metall und Halbleiter (Abb. 2.1b), so fließen Elektronen vom

Halbleiter ins Metall und die Fermi-niveaus gleichen sich an. Wegen der Ladungsneutralität ist die negative Ladung  $Q_m$  auf der Metalloberfläche gleich der positiven Ladung  $Q_s$  auf der Halbleiterseite

$$Q_m + Q_s = 0. \quad (2.3)$$

Auf der Metallseite befindet sich die Ladung in Form von zusätzlichen Leitungselektronen innerhalb der Thomas-Fermi-Abschirmlänge ( $\approx 0.5 \text{ \AA}$ ). Im Halbleiter dagegen ziehen sich die Leitungselektronen von der Oberfläche zurück, die positiv geladenen Donatoren bilden eine Raumladungszone der Weite  $W$  aus. Die Bänder sind an der Oberfläche nach oben gebogen. Für die Barrierenhöhe  $\Phi_{Bn}$  des idealen MS-Kontakts gilt nach der Schottky-Mott-Regel [Sch40, Mot38]:

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

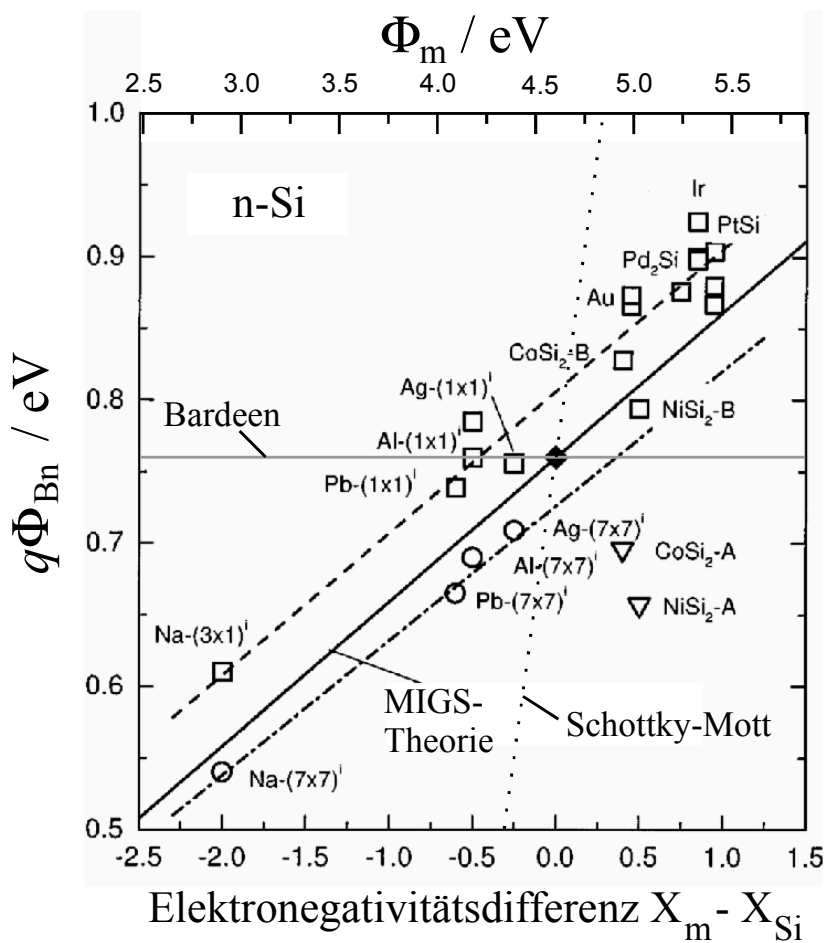


Abb. 2.2: MS-Barrierenhöhe  $q\Phi_{Bn}$  aufgetragen über der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metall und Silizium  $X_m - X_{Si}$  [aus Mön99] bzw. über der Austrittsarbeit  $\Phi_m$  des Metalls; die ansteigende durchgezogene Gerade zeigt den Verlauf von Gl. (2.14); die gestrichelte Linie ist eine Regressionsgerade für die Quadrate, die gestrichelt-gepunktete Linie die für die Kreise; Kreise mit  $(7 \times 7)^1$  stehen für Kontakte auf der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche; Quadrate mit  $(1 \times 1)^1$  stehen für Kontakte auf der Si(111)- $1 \times 1$ -Oberfläche.

Trägt man die experimentell gefundenen Werte für die Barrierenenergie  $q\Phi_{Bn}$  für n-Silizium über der Austrittsarbeit des Metalls  $\Phi_m$  auf (Abb. 2.2), so weichen diese vom Verlauf nach der

Schottky-Mott-Regel (gepunktete Linie in Abb. 2.2) ab. Ein Grund dafür ist die Vernachlässigung der an der realen Metall-Halbleiter-Grenzfläche vorliegenden Grenzflächenzustände in der Halbleiter-Bandlücke. Dies können *intrinsische* Zustände an der Oberfläche des Halbleiters sein, z. B. durch den Abbruch der Gitterperiodizität (Dangling Bonds) verursacht. Oder es bilden sich *extrinsische* Grenzflächenzustände aufgrund von Verunreinigungen an der Halbleiteroberfläche. Grenzflächenzustände können auch aufgrund der Wechselwirkung zwischen Metall und Halbleiter induziert werden (Metal Induced Gap States, siehe unten) oder bei chemischen Reaktionen an der Grenzfläche entstehen.

Bardeen [Bar47] berücksichtigte die Grenzflächenzustände in Form einer kontinuierlichen Verteilung von Zuständen in der Bandlücke charakterisiert durch ein Neutralniveau  $E_{\text{CNL}}$  (CNL = Charge Neutrality Level), das oberhalb des Valenzbandes (Nullpunkt der Energieachse) in der Energielücke liegt. Es markiert den Übergang zwischen donator- und akzeptorartigen Zuständen. Liegt das Fermienergie  $E_{\text{F}}$  oberhalb (unterhalb) von  $E_{\text{CNL}}$ , so ist die Ladung in den Zuständen negativ (positiv). Die Gesamtladung auf der Halbleiterseite  $Q_{\text{s}}$  teilt sich auf in die Ladung in den Grenzflächenzuständen  $Q_{\text{is}}$  und in der Raumladungszone  $Q_{\text{sc}}$ . Damit erhält man für die Ladungsbilanz:

$$Q_{\text{m}} + Q_{\text{s}} = Q_{\text{m}} + Q_{\text{is}} + Q_{\text{sc}} = 0. \quad (2.5)$$

Ist die Dichte der Grenzflächenzustände sehr groß, so überwiegt die Ladung  $Q_{\text{is}}$  gegenüber der Raumladung  $Q_{\text{sc}}$ , und das Fermienergie ist am Punkt  $E_{\text{CNL}}$  in der Bandlücke gepinnt. Die Barrierenhöhe ist dann gegeben durch

$$q\Phi_{\text{Bn}} = E_{\text{g}} - E_{\text{CNL}}, \quad (2.6)$$

also nahezu unabhängig vom Metall und im wesentlichen durch das Neutralniveau  $E_{\text{CNL}}$  des Halbleiters bestimmt. Für Silizium, dessen Neutralniveau 0.36eV oberhalb des Valenzbandes liegt [Ter84], erhält man eine Barrierenhöhe von  $q\Phi_{\text{Bn}}(\text{Bardeen}) = 0.76\text{eV}$  (graue waagerechte Linie in Abb. 2.2). Die meisten experimentellen Werte häufen sich zwar in der Umgebung dieses Wertes, gleichwohl ist eine klare Abhängigkeit von der Metall-Austrittsarbeit zu erkennen. Da für Silizium weder das Modell von Bardeen noch das von Schottky-Mott die Barrierenhöhen befriedigend beschreiben (Abb. 2.2), müssen in diesem Fall erweiterte Modelle zur Beschreibung herangezogen werden.

### **Metal-Induced-Gap-States-(MIGS) und Elektronegativitäts-Modell**

An einer Metalloberfläche fällt die Amplitude der Wellenfunktionen der Metallelektronen exponentiell ins Vakuum ab. Ist das Metall im Kontakt mit einem Halbleiter, so ist die exponentielle Dämpfung der Amplitude der Wellenfunktionen durch die Dämpfungskonstante (imaginärer  $k$ -Vektor) des Halbleiters bestimmt (Abb. 2.3). Diese Wechselwirkung zwischen beiden Festkörpern führt dazu, daß im Halbleiter Zustände induziert werden, sogenannte **Metal Induced Gap States (MIGS)** [Hei65]. Die MIG-Zustände sind virtuelle Zustände, die aus der Bandstruktur des Halbleiters in die Bandlücke abspalten. In der Nähe des Valenzbandes sind die MIG-Zustände donatorartig (geladen, wenn unbesetzt), in der Nähe des Leitungsbandes akzeptorartig (geladen, wenn besetzt). Der Energiepunkt, an dem der Übergang von den donatorartigen in die akzeptorartigen MIG-Zustände stattfindet nennt man Ladungsneutralpunkt  $E_{\text{CNL}}$  (CNL = Charge Neutrality Level). Wird dieser Punkt durch das Fermienergie  $E_{\text{F}}$  überschritten, so ändert sich das Vorzeichen der Gesamtladung in den MIGS. Der Ladungsneutralpunkt liegt im Minimum der u-förmigen MIG-Zustandsdichteverteilung  $D_{\text{migs}}(E)$ . In seiner Nähe ist die Zustandsdichte der MIG-Zustände  $D_{\text{migs}}$  nahezu konstant. Die Netto-Flächenladungsdichte in den MIG-Zuständen ist dann gegeben durch [Mön95]

$$\sigma_{\text{migs}} = \int_{E_F}^{E_{\text{CNL}}} q D_{\text{migs}}(E) dE \approx q D_{\text{migs}} \cdot (E_{\text{CNL}} - E_F) = q D_{\text{migs}} \cdot (q\Phi_{\text{Bn}} - q\Phi_{\text{CNL}}), \quad (2.7)$$

d. h., sie ist negativ (positiv, gleich Null), wenn das Fermi-niveau oberhalb (unterhalb, auf) der Position des Ladungsneutralpunktes der MIG-Zustände liegt. Dabei ist  $q\Phi_{\text{CNL}} = E_C - E_{\text{CNL}}$  die Null-Ladungs-Transfer-Barrierenhöhe.

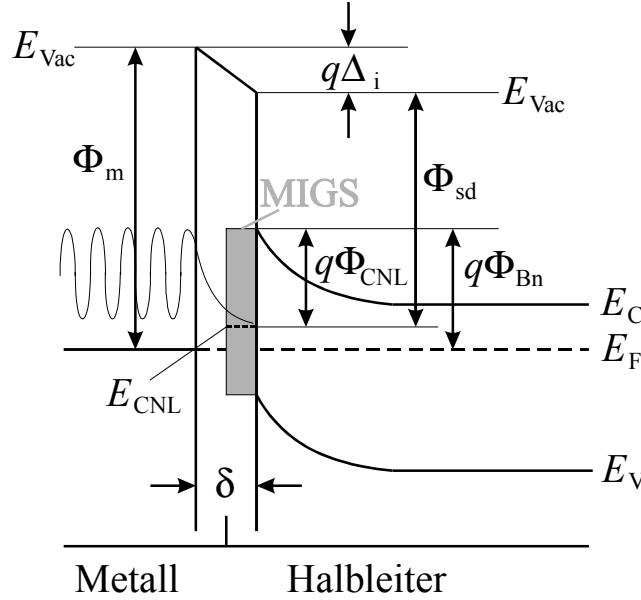


Abb. 2.3: Energiediagramm eines Metall-Halbleiter-Kontakts mit MIG-Zuständen (grau) in der Bandlücke des Halbleiters und dem Ladungsneutralpunkt  $E_{\text{CNL}}$ ; zwischen Metall und Halbleiter bildet sich eine elektrische Dipolschicht mit der Dicke  $\delta$  aus

Die Bedingung für Ladungsneutralität an der Grenzfläche lautet nun:

$$Q_m + Q_s = Q_m + Q_{\text{migs}} + Q_{\text{sc}} = 0. \quad (2.8)$$

Da die Raumladung  $Q_{\text{sc}}$  wesentlich kleiner ist als die Ladung in den MIG-Zuständen  $Q_{\text{migs}}$  [Mön95], wird sie im folgenden bei der Ladungsbilanz vernachlässigt, d. h.  $Q_s \approx Q_{\text{migs}}$ . Die Ladungen  $Q_m$  und  $Q_{\text{migs}}$  sind nahezu flächenhaft verteilt. Daher kann man die zugehörigen Flächenladungsdichten  $\sigma_m$  und  $\sigma_{\text{migs}}$  als eine elektrische Dipolschicht mit einer Dicke  $\delta$  im atomaren Bereich ( $\delta \approx 0.2\text{nm}$ ) betrachten. Der Potentialabfall  $\Delta_i$  über dieser intrinsischen Dipolschicht beträgt

$$\Delta_i = \frac{\sigma_{\text{migs}} \delta}{\epsilon_{\text{if}}} = \frac{q}{\epsilon_{\text{if}}} D_{\text{migs}} \delta \cdot (q\Phi_{\text{Bn}} - q\Phi_{\text{CNL}}), \quad (2.9)$$

wobei  $\epsilon_{\text{if}}$  die Dielektrizitätskonstante für die Grenzfläche ist, die in der Regel mit  $(\epsilon_m + \epsilon_s)/2$  angenähert wird.

Da an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter Bindungen mit polarem Charakter vorliegen, kann der Ladungsübertrag auch als Differenz der jeweiligen Elektronegativitäten  $X_m - X_s$  charakterisiert werden. Hierbei ist es üblich, für Grenzflächen zwischen Festkörpern statt der Pauling'schen Elektronegativität die von Miedema et al. [Mie73, Mie80] zu benutzen. Mit dem Energiediagramm aus Abb. 2.3 erhält man für den Potentialabfall  $\Delta_i$  über der Dipolschicht

$$\Delta_i = (\Phi_m - \Phi_{\text{sd}})/q + \Phi_{\text{CNL}} - \Phi_{\text{Bn}}. \quad (2.10)$$



Die Austrittsarbeit von Metallen  $\Phi_m = E_{\text{vac}} - E_F$  ist abhängig von deren Elektronegativität [Gor56], ebenso die dielektrische Austrittsarbeit von Halbleitern  $\Phi_{\text{sd}} = E_{\text{vac}} - E_{\text{CNL}}$  [Mön96], in erster Näherung liegt eine lineare Abhängigkeit gemäß

$$\Phi_m = A_X X_m + 0.59\text{eV}, \quad \Phi_{\text{sd}} = A_X X_s + 0.59\text{eV} \quad (2.11)$$

vor mit  $A_X = 0.86\text{eV/Miedema-Einheit}$ . Durch Einsetzen von (2.11) in (2.10) und Gleichsetzen von (2.10) und (2.9) erhält man [Mön95]:

$$q\Phi_{\text{Bn}} = q\Phi_{\text{CNL}} + S_X (X_m - X_s), \quad (2.12)$$

mit

$$S_X = A_X \left/ \left( \frac{q^2 \delta}{\epsilon_{\text{if}}} D_{\text{migs}}(\text{CNL}) + 1 \right) \right. \quad (2.13)$$

Im MIGS-Elektronegativitäts-Modell ist die MS-Barrierenhöhe  $\Phi_{\text{Bn}}$  für ideale, defektfreie und abrupte Grenzflächen bestimmt durch den Ladungsneutralpunkt des Halbleiters  $E_{\text{CNL}}$ , den Steigungsparameter  $S_X$ , der die Zustandsdichte der MIGS am Ladungsneutralpunkt  $D_{\text{migs}}(\text{CNL})$  enthält, und die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metall und Halbleiter  $X_m - X_s$ . Dieses Modell (durchgezogene ansteigende Gerade in Abb.2.2) beschreibt die experimentellen Werte wesentlich besser als die beiden vorhergehenden Modelle. Es beinhaltet sowohl die Aussagen des Bardeen-Modells ( $\Phi_{\text{Bn}}$  ist abhängig von den Grenzflächenzuständen) als auch des Schottky-Mott-Modells ( $\Phi_{\text{Bn}}$  ist abhängig von der Austrittsarbeit- bzw Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metall und Halbleiter). Für den Grenzfall  $D_{\text{migs}} = \infty$  ( $S_X = 0$ ) erhält man aus Gleichung (2.12) das Bardeen-Modell (2.6), für  $D_{\text{migs}} = 0$  ( $S_X = A_X$ ) dagegen unter Verwendung von (2.11) die Schottky-Mott-Regel (2.4).

Für Silizium mit einem Ladungsneutralpunkt bei  $E_{\text{CNL}} = 0.36\text{eV}$  ( $q\Phi_{\text{CNL}} = 0.76\text{eV}$ ) [Ter84] und dem Steigungsparameter  $S_X = 0.101\text{eV}$  [Mön99] gilt:

$$q\Phi_{\text{Bn}}(\text{Me/Si}) = 0.76\text{eV} + 0.101\text{eV} \cdot (X_m - 4.7). \quad (2.14)$$

Für den Au/Si-Kontakt erhält man z. B. mit  $X_m(\text{Au}) = 5.15$  nach Gl. (2.14) eine Barrierenhöhe von  $q\Phi_{\text{Bn}}(\text{Au/Si}) = 0.805\text{eV}$ , was mit dem experimentell gemessenen Wert von  $0.81\text{eV}$  (siehe Kap. 7 und [Hof98]) übereinstimmt.

### **Gezielte Beeinflussung einer Barrierenhöhe bzw. eines Bandoffsets**

Neben der intrinsischen Dipolschicht der MIG-Zustände können an der Grenzfläche des Halbleiters noch **extrinsische Zustände oder Dipolschichten** vorliegen. Diese führen zu einer zusätzlichen Ladung  $Q_{\text{id}}$  (id = interface defects) in den Grenzflächendefekten auf der Halbleiterseite, d. h. die Ladungsbilanz lautet jetzt:

$$Q_m + Q_s = Q_m + Q_{\text{migs}} + Q_{\text{id}} + Q_{\text{sc}} = 0. \quad (2.15)$$

Die Menge der über die Grenzfläche ausgetauschten Ladung bleibt konstant, da sie allein durch die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metall und Halbleiter bestimmt ist. Somit bleibt die Gesamtladung auf der Halbleiterseite gleich, unabhängig davon, ob extrinsische Defekte zusätzlich zu den MIGS vorhanden sind, oder nicht, d. h.

$$Q_s(\text{ohne id}) = Q_s(\text{mit id}).$$

Mit (2.7) folgt unter Vernachlässigung der im Vergleich zu  $Q_{\text{migs}}$  kleinen Ladung  $Q_{\text{sc}}$  der Raumladungszone für die Flächenladungsdichten:

$$\sigma_{\text{migs}} (\text{ohne id}) = \sigma_{\text{migs}} (\text{mit id}) + \sigma_{\text{id}}$$

$$q D_{\text{migs}} \cdot (q\Phi_{\text{Bn, ohne}} - q\Phi_{\text{CNL}}) = q D_{\text{migs}} \cdot (q\Phi_{\text{Bn, mit}} - q\Phi_{\text{CNL}}) + \sigma_{\text{id}}$$

$$q\Phi_{\text{Bn, mit}} = q\Phi_{\text{Bn, ohne}} + q\delta\Phi_{\text{Bn}} = q\Phi_{\text{Bn, ohne}} - \sigma_{\text{id}} / (q D_{\text{migs}})$$

$$q\delta\Phi_{\text{Bn}} = -\frac{\sigma_{\text{id}}}{qD_{\text{migs}}} \quad (2.16)$$

Bei n-dotierten Halbleitern führen positiv (negativ) geladene Defekte auf der Halbleiterseite zu einer Erniedrigung (Erhöhung) der Barrierenhöhe, bei p-Halbleitern wegen  $q\Phi_{\text{Bp, mit}} = E_g - q\Phi_{\text{Bn, mit}}$  (2.2) entsprechend zu einer Erhöhung (Erniedrigung).

Die genaue Herleitung ergibt für den Fall von donatorartigen Defekten der Dichte  $N_{\text{id}}$  eine maximale Erniedrigung der Barriere (alle Defekte sind unbesetzt, d. h. geladen) um [Mön95]:

$$q \delta\Phi_{\text{Bn}} = - (1 - S_X / A_X) N_{\text{id}} / D_{\text{migs}}. \quad (2.17)$$

Für Silizium mit  $D_{\text{migs}} = 4.5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$  [Lou77] erhält man eine Erniedrigung um

$$q \delta\Phi_{\text{Bn}} = 0.88 \text{eV} N_{\text{id}} / 4.5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}, \quad (2.18)$$

d.h. um die Barriere um 0.1eV zu senken wäre eine sehr große Zustandsdichte von  $5 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$  nötig; dann säße an jedem zehnten Atom der Si(111)-Oberfläche ein Grenzflächenzustand.

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Barrierenhöhe ist die Veränderung der **Substratoberfläche** vor der Beschichtung. Zum Beispiel wurde bei Pb, Al und Ag-Kontakten auf Si(111)-7x7 (Kreise in Abb. 2.2) eine um 50-80meV niedrigere Barrierenhöhe gefunden als auf Si(111)-1x1 (Quadrate gekennzeichnet mit (1x1)<sup>i</sup> in Abb. 2.2) [Mön99]. Der Oberflächen-Stapelfehler der Si(111)-7x7 Struktur führt zu einer Abweichung von der im Gitter üblichen tetraedrischen Verteilung der Valenzladungen und somit zu einer veränderten Ladungsverteilung an der Si(111)-7x7- gegenüber der Si(111)-1x1-Struktur, vereinfacht dargestellt durch eine elektrische Doppelschicht an der Oberfläche [Cho85]. Die negativ geladene Seite dieser struktur-induzierten Dipolschicht liegt auf der oberflächennahen Seite, die positive auf der Silizium-Volumen-Seite, d. h.  $\text{Me-Si}^{-\Delta q}\text{-Si}^{+\Delta q}\text{-Si}(\text{neutral}=\text{bulk})$ . Hierbei kann man die auf der Metallseite befindlichen Si-Atome des Stapelfehlers wie Fremdatome mit negativer Ladung beschreiben. Wegen  $\sigma_{\text{id}} > 0$  wird die Barriere nach (2.16) erniedrigt und erklärt somit den experimentellen Befund.

Ein weiterer Beweis für den strukturellen Einfluß von Grenzflächen auf die Barrierenhöhe sind die Barrieren von metallischen Siliziden auf Si. Sowohl bei  $\text{CoSi}_2/\text{n-Si}(001)$ - [Wer93] als auch bei  $\text{NiSi}_2/\text{n-Si}(111)$ -Kontakten [Tun84] wurde bei der Typ A-Struktur eine kleinere Barriere beobachtet als bei der Typ B-Struktur (Abb. 2.2) [Mön99]. Bei der Typ B-Struktur ist das Gitter des Silizids gegenüber dem Si-Gitter um die Substratnormale um  $180^\circ$  gedreht, was zu einem Stapelfehler und einer anderen Struktur an der Grenzfläche, folglich auch zu einer anderen Barrierenhöhe führt.

Bei zweikomponentigen Halbleitern kann die Stöchiometrie an der Grenzfläche den Bandoffset beeinflussen. Zum Beispiel läßt sich der Valenzbandoffset  $\Delta E_V$  von ZnSe/GaAs-Strukturen durch das Verhältnis von Se zu Zn während der Abscheidung ändern [Nic94]. Bei Abscheidung unter unterschiedlichem Angebot von Zn und Se entstehen zunächst unstöchiometrische Grenzflächen, mit zunehmender Schichtdicke wachsen die Schichten dann stöchiometrisch weiter. Der Valenzbandoffset ließ sich kontinuierlich von  $\Delta E_V = 0.58 \text{eV}$  für die Schichten mit Se-reicher Grenzfläche bis zu  $\Delta E_V = 1.20 \text{eV}$  für solche mit Zn-reicher Grenzfläche erhöhen [Nic94].

Durch den Einbau von Fremdatomen oder Dipolschichten an der MS-Grenzfläche können **Bindungsdipole an der Grenzfläche** entstehen, die zu einer Veränderung der Barrierenhöhe führen. Bringt man z. B. Blei auf Si(111)-1x1-Oberflächen auf, die mit Wasserstoff terminiert sind, so erniedrigt sich die Barrierenhöhe um 0.32eV gegenüber der des reinen Pb/Si(111)-1x1-Kontakts [Kam95]. Die Wasserstoff-Silizium-Bindungen stellen Grenzflächendipole dar, deren positive Ladung wegen der höheren Elektronegativität des Wasserstoffs auf der Si-Seite liegt ( $H^{-\Delta q}-Si^{+\Delta q}$ ). Auf der Silizium-Seite wird also eine positive Ladungsdichte  $\sigma_{id}$  induziert, die nach (2.16) die Barrierenhöhe erniedrigt. Ein weiteres Beispiel ist die Veränderung des Valenzband-Offsets von Si/SiO<sub>2</sub>-Strukturen durch den Einbau von H- oder Cs-Schichten an der Grenzfläche [Per86]. Wasserstoff erniedrigte den Valenzbandoffset um -0.5eV, Cs dagegen erhöhte ihn um +0.25eV. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten bilden sich  $H^{-\Delta q}-Si^{+\Delta q}$ - bzw.  $Cs^{+\Delta q}-Si^{-\Delta q}$ -Dipole an der Grenzfläche. Bei H (bzw. Cs) liegt dann eine positive (bzw. negative) Ladungsdichte  $\sigma_{id}$  auf der Halbleiterseite und erniedrigt (bzw. erhöht) nach (2.16) den Valenzbandoffset.

Eine weitere Möglichkeit zur Veränderung der Barrierenhöhe ist die  **$\delta$ -Dotierung**. In der Nähe der Grenzfläche wird eine dünne Schicht mit sehr hoher Dotierung im Vergleich zum restlichen Halbleitermaterial eingebaut. Das langreichweitige Feld der  $\delta$ -dotierten Schicht verändert den Abstand des Leitungsbandes relativ zum Fermi-niveau und somit die Barrierenhöhe. Shen et al. [She91] stellten eine  $n^+$ -InAs/n-GaAs-Heterostruktur per MBE her und verwendeten Be, um eine  $p^+$   $\delta$ -dotierte Schicht innerhalb des GaAs etwa 5nm von der Grenzfläche entfernt zu realisieren. Dadurch wurde das Leitungsband im GaAs relativ zum Fermi-niveau angehoben und so eine zusätzliche Barriere eingebaut. Diese vergrößerte die effektive Barrierenhöhe für den Elektronentransport von 0.64eV auf 1.2eV [She91].

Die Barrierenhöhe eines MS-Kontakts bzw. der Bandoffset eines Heterokontakts läßt sich also gezielt verändern durch:

- die Struktur der Substratoberfläche vor der Beschichtung,
- Struktur der Grenzfläche (z. B. Typ A, Typ B-Wachstum),
- Bindungsdipole,
- Interdiffusion und Reaktionen an der Grenzfläche,
- extrinsische Grenzflächenzustände (Einbau von Fremdatomen an der Grenzfläche) und
- $\delta$ -Dotierung.

All diesen Möglichkeiten ist gemeinsam, daß die Elektronendichte-Verteilung an der Grenzfläche verändert wird, dadurch also ein Bindungsdipol entsteht, der letztlich die Barrierenhöhe bzw. den Bandoffset verändert. In dieser Arbeit wird untersucht, wie durch den Einbau einer CaF<sub>2</sub>-Pufferschicht an der Grenzfläche eines MS-Kontakts eine Dipolschicht erzeugt und so die MS-Barrierenhöhe beeinflußt wird.

### 3 Heteroepitaxie von Pufferschichten

#### **Anforderungen an eine Pufferschicht**

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es herauszufinden, ob und in wie weit durch den Einbau einer Puffer- bzw. Dipolschicht der Bandoffset an Si-Heterostrukturen verändert bzw. optimiert werden. Das Material, das als Pufferschicht verwendet wird, sollte zu diesen Zweck folgende Anforderungen erfüllen:

- (i) Mit Hilfe einer Pufferschicht soll an der Grenzfläche ein **Dipolmoment** eingebaut werden, um so den Bandoffset gezielt zu verändern. Dazu sollte sie entweder eine große Elektronegativitäts-Differenz zum Substratmaterial besitzen, damit ein Bindungsdipol Substrat-Pufferschicht aufgebaut wird (siehe Kap. 2) oder sie sollte aus polarem Material bestehen, das schon von selbst ein Dipolmoment enthält.
- (ii) Eine **homogene Bedeckung** des Substrats mit der Pufferschicht ist erforderlich, um homogene elektrische Transporteigenschaften zu erhalten (z. B. um Kurzschlüsse zu vermeiden). Damit eine epitaktische Pufferschicht das Substrat gut benetzt, sollte sie möglichst im Lage-für-Lage-Modus und nicht in Form dreidimensionaler Inseln aufwachsen.
- (iii) Die Pufferschicht sollte die **Grenzfläche passivieren**. Die freien Bindungen an der Substratoberfläche müssen abgesättigt werden, da sonst eine große Dichte von Zuständen an der Grenzfläche vorliegt, die als Rekombinationszentren den elektrischen Transport über die Grenzfläche negativ beeinflussen können. Bei epitaktischem Wachstum der Pufferschicht ist also eine möglichst *geringe Gitterfehlpassung* an das Substrat notwendig.
- (iv) Die **Stabilität der Pufferschicht beim weiterem Wachstum** auf der Schicht muß gewährleistet sein. Sie sollte möglichst nicht mit den aufwachsenden Material reagieren, da sonst ihre Eigenschaften unter Umständen negativ verändert werden.

Um zu überprüfen, ob sich  $\text{CaF}_2$  als Material für eine Pufferschicht eignet, werden im folgenden die wesentlichen Eigenschaften von  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf Si-Substrat im Hinblick auf obige Anforderungen vorgestellt. Ein  $\text{CaF}_2$ -Molekül besitzt wegen seiner stark ionischen Bindung schon automatisch ein *Dipolmoment*. Außerdem wurde beim Wachstum von  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf Si(111) beobachtet, daß je nach Substrattemperatur während der Abscheidung zwischen drei Grenzflächenstrukturen unterschieden werden kann (siehe Kap. 5.1): 1.) Einer Hochtemperatur-Grenzfläche Si-CaF mit Si-Ca-Bindungen [Den95], 2.) einer stöchiometrischen Niedertemperatur-Grenzfläche Si-CaF<sub>2</sub> und 3.) einer Grenzfläche, die sich im mittleren Temperaturbereich bildet, bei der sowohl Si-Ca- als auch Si-F-Bindungen vorliegen [Den95]. Somit sollten sich auf Siliziumoberflächen mit Hilfe von  $\text{CaF}_2$ -Pufferschichten gezielt *Bindungsdipole* mit verschiedener Polarität an der Grenzflächen realisieren lassen, die zu unterschiedlichen Bandoffsets des Heteroübergangs Si-Pufferschicht führen. Aufgrund seiner geringen Gitterfehlpassung (0.6% bei 300K) wächst  $\text{CaF}_2$  auf Si(111) sehr gut epitaktisch auf [Scho89]. Auf Si(111)-Substraten erhält man *laminare  $\text{CaF}_2$ -Filme* [Fat84], auf Si(100)- und Si(110)-Substraten dagegen facettierte Filme, weil sich die (111)-Oberflächen aufgrund ihrer geringen Oberflächenenergie durchsetzen [Fat84]. Zur Herstellung von  $\text{CaF}_2$ -Pufferschichten sind daher Si(111)-Substrate zu bevorzugen. Das epitaxiale Wachstum auf Si(111) sollte eine Minimierung der extrinsischen Grenzflächen-Zustandsdichte ermöglichen. Mit Hilfe von Photoelektronen-Spektroskopie-Messungen wurde für die Zustandsdichte eine obere Grenze von  $3 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$  gefunden [Däh97], d. h. die *Grenzfläche* kann durch  $\text{CaF}_2$  *gut passiviert* werden. Es wurden vereinzelt Bauelemente (z. B. Tunneldioden) mit  $\text{CaF}_2$ -Schichten realisiert [Mur92]. Die Schichten sind also *beim Aufbringen weiterer epitaktischer Schichten* anderer Materialien (z. B.  $\text{CoSi}_2$ ) *stabil*.

Da  $\text{CaF}_2$  somit allen oben aufgeführten Anforderungen an eine Pufferschicht im Prinzip genügt, ist es ein geeigneter Kandidat zur Realisierung einer Pufferschicht. In der Literatur wurde die Eignung von  $\text{CaF}_2$  als Dipolschicht und zur Änderung des Bandoffset von Heterostrukturen bereits beschrieben. Beim Au/Si-Kontakt gelang es, durch den Einbau einer dünnen  $\text{CaF}_2$ -Zwischenschicht die MS-Barriere um 0.17eV zu erhöhen [Ort94]. Der Valenzband-Offset der Heterostruktur a-Si/c-Si wurde durch Einfügen einer CaF-Dipolschicht an der Grenzfläche von 0.1eV auf 0.35eV erhöht [Ort93].

Die Veränderung der Barrierenhöhe  $q\delta\Phi_B$  wird im Falle einer  $\text{CaF}_2$ -Pufferschicht durch das Dipolmoment an der Grenzfläche  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  bestimmt. Dieses Dipolmoment entsteht durch den Ladungsübertrag in den Grenzflächenbindungen zwischen  $\text{CaF}_2$  und Si-Substrat (2.16), der aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Si und  $\text{CaF}_2$  zu erwarten ist. Die Größe dieses Ladungsübertrags und des damit verbundenen Potentialsprungs des Dipols soll im folgenden mit der Elektronegativitäts-Skala von Sanderson [San76] für verschiedene Bindungsstrukturen an der Grenzfläche abgeschätzt werden.

Zur Vereinfachung wird die dreidimensionale Grenzfläche auf eine lineare Kette, bestehend aus Si-Atomen und  $\text{CaF}_2$ -Molekülen, reduziert. Es wird angenommen, daß die folgenden vier Bindungsstrukturen als wahrscheinlichste Strukturen an der Grenzfläche  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  auftreten:

- (a)  $\text{Si-CaF}_2-(\text{CaF}_2)_n$
- (b)  $\text{Si-F-CaF}-(\text{CaF}_2)_n$
- (c)  $\text{Si-CaF}-(\text{CaF}_2)_n$
- (d)  $\text{Si-CaSi}_2\text{-CaF}-(\text{CaF}_2)_n$

Bei Molekülkette (a) handelt es sich um eine stöchiometrische Grenzfläche, bei der das  $\text{CaF}_2$ -Molekül als Einheit am Silizium gebunden ist. Im Fall (b) liegt an der stöchiometrischen Grenzfläche eine Si-F-Bindung vor. Die Grenzfläche mit CaF-Schicht und Si-Ca-Bindung wird durch Kette (c) repräsentiert. In der Literatur gibt es vereinzelt Hinweise auf die Bildung einer  $\text{CaSi}_2$ -Schicht an der Grenzfläche  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  [Hua96, Kin90, Iwa97]. Bei Kette (d) wurde deswegen eine Grenzfläche mit CaF-Schicht unter zusätzlicher Bildung einer  $\text{CaSi}_2$ -Schicht angenommen. Hierbei ist  $\text{CaSi}_2$  als Einheit am Silizium gebunden. Es werden bei der Berechnung nur Bindungen zwischen kompletten  $\text{CaF}_x$ - ( $x = 1$  oder  $2$ ) bzw.  $\text{CaSi}_2$ -Molekülen und Si-Atomen betrachtet. Struktur dipole werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Die Elektronegativität  $S_m$  eines Moleküls bestehend aus  $N$  Atomen ist definiert als das geometrische Mittel der Elektronegativitäten  $S_i$  der einzelnen Atome [San76]:

$$S_m = \left( \prod_{i=1}^N S_i \right)^{1/N} . \quad (3.1)$$

Tab. 3.1 enthält die Elektronegativitäten der Elemente [San76] und Moleküle (berechnet mit (3.1)), die hier von Interesse sind. Der Ladungsübertrag  $\rho_i$  (in Elektronen pro Bindung) auf das  $i$ -te Atom eines Moleküls mit der Elektronegativität  $S_m$  ist gegeben durch [San67]:

$$\rho_i = \frac{S_m - S_i}{2.08 \cdot \sqrt{S_i}} . \quad (3.2)$$

Ist die Elektronegativität  $S_m$  des Moleküls größer (kleiner) als die des Si, so ist der Ladungsübertrag auf das Si-Atom positiv (negativ). Bei Si-CaF befindet sich die negative Ladung des Dipols auf der Si-Seite, bei Si-CaF<sub>2</sub> dagegen auf der CaF<sub>2</sub>-Seite (Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Werte der Sanderson Elektronegativitäten  $S$  [San76] und des mit (3.2) berechneten Ladungsübertrags  $\rho_i$  auf das Si-Atom im Molekül Si-X

X	Si	F	Ca	CaF	CaF <sub>2</sub>	CaSi <sub>2</sub>
Elektronegativität $S$	2.84	5.75	1.22	2.65	3.43	2.14
$\rho_i$ auf Si-Atom in Elektron/Bindung	-	+0.343	-0.279	-0.028	+0.080	-0.106

Die Elektronegativität einer Molekülkette wird iterativ berechnet, d. h. für die Elektronegativität  $S_n$  des Moleküls  $\text{CaF}-(\text{CaF}_2)_n$  berechnet man zunächst die des Moleküls  $\text{CaF}-\text{CaF}_2$  und hängt schrittweise ein neues  $\text{CaF}_2$ -Molekül an und berechnet nach jedem Schritt erneut den  $S$ -Wert, bis man beim  $n$ -ten  $\text{CaF}_2$ -Molekül angelangt ist.

Molekül	Elektronegativität
$\text{CaF}-\text{CaF}_2$	$S_1 = [S(\text{CaF}) S(\text{CaF}_2)]^{1/2}$
$\text{CaF}-(\text{CaF}_2)_2$	$S_2 = [S(\text{CaF}-\text{CaF}_2) S(\text{CaF}_2)]^{1/2} = [S_1 S(\text{CaF}_2)]^{1/2}$
$\text{CaF}-(\text{CaF}_2)_3$	$S_3 = \{S[\text{CaF}-(\text{CaF}_2)_2] S(\text{CaF}_2)\}^{1/2} = [S_2 S(\text{CaF}_2)]^{1/2}$ usw.
$\text{CaF}-(\text{CaF}_2)_n$	$S_n = \{S[\text{CaF}-(\text{CaF}_2)_{n-1}] S(\text{CaF}_2)\}^{1/2} = [S_{n-1} S(\text{CaF}_2)]^{1/2}$

Bindet man dieses Molekül an ein Si-Atom, so berechnet sich der Ladungsübertrag auf das Si-Atom im Gesamtmolekül aus  $S_m = [S_n S(\text{Si})]^{1/2}$  und  $S_i = S(\text{Si})$  gemäß (3.2). Der Ladungsübertrag für die Molekülketten (a), (b), (c) und (d) ist in Abb. 3.1 dargestellt. Bei den beiden Ketten, die  $\text{CaF}$  enthalten, wechselt das Vorzeichen des Ladungsübertrags beim Übergang von  $n=0$  zu  $n=1$ , d. h. wenn das erste  $\text{CaF}_2$ -Molekül angehängt wird. Bei der Kette (b) mit  $\text{Si}-\text{F}$ -Bindung an der Grenzfläche ist der Ladungsübertrag für alle  $n$  positiv und liegt über dem der Kette  $\text{Si}-\text{CaF}_2-(\text{CaF}_2)_n$ . Der Ladungsübertrag ist bei allen Ketten um so größer, je kürzer die Kette ist. Für  $n=6$  konvergiert der Ladungsübertrag für alle Ketten gegen den Wert des Moleküls  $\text{Si}-\text{CaF}_2-(\text{CaF}_2)_n$ . Das Potential  $\Delta V$  des Dipols an der Grenzfläche berechnet sich nach

$$\Delta V = q \rho_i N_B \delta / \varepsilon \quad (3.3)$$

wobei  $N_B$  die Zahl der Bindungen pro Fläche,  $\delta$  der Abstand der Ladung senkrecht zur Si-Oberfläche und  $\varepsilon$  die gemittelte Dielektrizitätskonstante im Bereich der Grenzfläche ist. Ist die Elektronegativität des Si kleiner (größer) als die des Bindungspartners (der Molekülkette), so liegt die positive (negative) Ladung des Grenzflächendipols auf der Si-Seite. Dann erniedrigt (erhöht) sich die Barriere  $q\Phi_{\text{Bn}}$  nach (2.16) auf  $n$ -dotiertem Si um  $q\delta\Phi_{\text{Bn}} = -q\Delta V$  ( $q\delta\Phi_{\text{Bn}} = +q\Delta V$ ). Für die Molekülketten aus Abb. 3.1 erhält man bei (111)-Orientierung eine Bindungsdichte von  $N_B = 7.83 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$ . Der Abstand der Dipolladungen wird mit dem gemittelten Abstand der  $\text{Ca}-\text{Si}$ -Bindungen in der  $T_4$ -Lage des  $\text{Ca}$ -Atoms (siehe Abb. 5.1a und d) [Tro88]  $\delta = (3.06 \text{Å} + 2.15 \text{Å})/2 = 2.605 \text{Å}$  abgeschätzt. Für  $\varepsilon$  wird der Mittelwert der Dielektrizitätskonstanten von Si ( $\varepsilon_s = 11.9\varepsilon_0$ ) [Sze81] und  $\text{CaF}_2$  ( $\varepsilon_i = 6.8\varepsilon_0$ ) [Scho85] genommen,  $\varepsilon = [\varepsilon_i(\text{CaF}_2) + \varepsilon_s(\text{Si})]/2$ . Der mit diesen Werten nach (3.3) berechnete Potentialabfall über dem Dipol ist in Abb. 3.2 dargestellt.

Der abgeschätzte Potentialsprung für die  $\text{Si}-\text{CaF}_2-(\text{CaF}_2)_n$ -Kette führt zu einer Erniedrigung der Barrierenhöhe auf  $n$ -dotiertem Si um  $q\delta\Phi_{\text{Bn}} = 0.32 \text{eV}$ . Bei der Molekülkette mit  $\text{Si}-\text{F}$ -Bindung an der Grenzfläche erniedrigt sich die Barrierenhöhe auf  $n$ -Si um so mehr, je kürzer die Molekülkette ist.

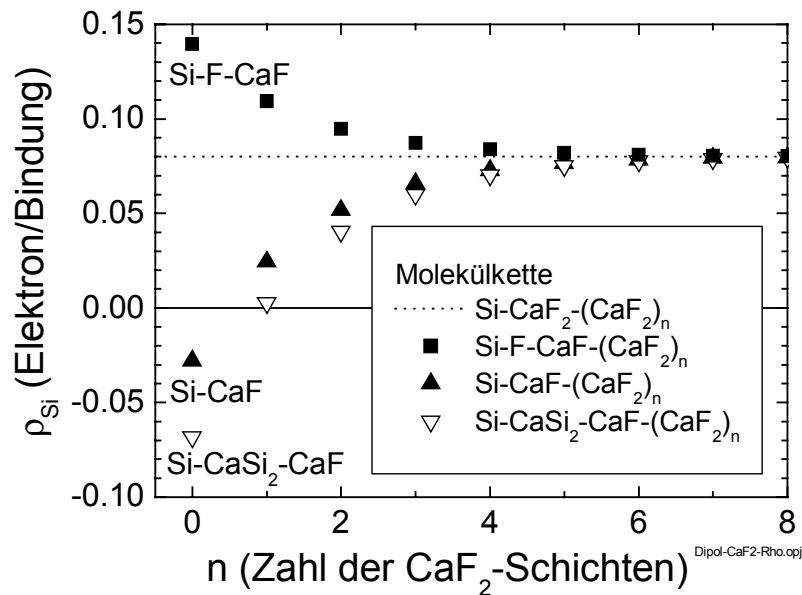


Abb. 3.1: Ladungsübertrag  $\rho_{Si}$  auf das Si-Atom in Abhängigkeit von der Länge verschiedener Molekülketten

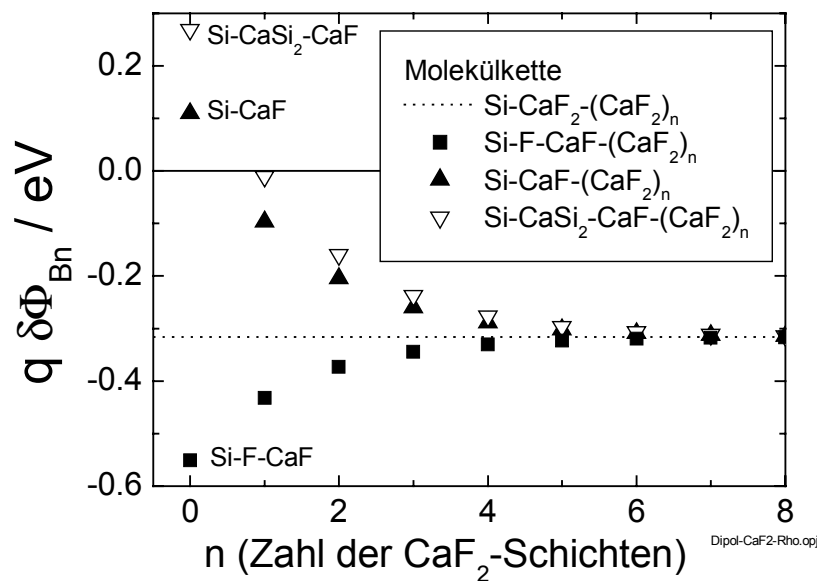


Abb. 3.2: Mit dem Ladungsübertrag  $\rho_{Si}$  aus Abb. 3.1 berechnete Änderung der Barrierenhöhe  $q\Delta\Phi_{Bn}$  auf n-dotiertem Si durch den Grenzflächendipol von Molekülketten

Bei den Molekülketten mit CaF bzw. CaSi<sub>2</sub>-CaF an der Grenzfläche fällt die Erniedrigung umso größer aus, je länger die Kette ist. Für  $n = 0$  dagegen, d. h. bei dem Dipol Si-CaF (bzw. Si-CaSi<sub>2</sub>-CaF) *erhöht* der Dipol die Barriere  $q\Phi_{Bn}$  auf n-dotiertem Si um  $q\Delta\Phi_{Bn} = 0.11\text{eV}$  (bzw.  $0.27\text{eV}$ ). Alle Molekülketten konvergieren für  $n=6$  gegen den Wert für die Si-CaF<sub>2</sub>-(CaF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Kette. Die maximale Veränderung der Barrierenhöhe von  $q\Delta\Phi_{Bn} = -0.55\text{eV}$  wird bei der Kette Si-F-CaF erreicht.

Diese Überlegungen führen zu folgendem Schluß:

Fügt man in den MS-Kontakt Au/n-Si mit  $q\Phi_{\text{Bn}} = 0.80\text{eV}$  [Hof98] eine  $\text{CaF}_2$ -Zwischenschicht ein, d. h. bildet man eine Au/ $\text{CaF}_2$ /n-Si-Struktur, so ist bei mehr als 6ML  $\text{CaF}_2$  auf n-Si eine Absenkung auf den Wert  $q\Phi_{\text{Bn}} = 0.80\text{eV} - 0.32\text{eV} = 0.48\text{eV}$ , auf p-Si eine Erhöhung auf  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.32\text{eV} + 0.32\text{eV} = 0.64\text{eV}$  zu erwarten. Wird dagegen auf n-Si nur eine einzige CaF-Schicht in den MS-Kontakt eingefügt, so erhöht sich die Barriere auf 0.91eV. Dell'Orto et al. [Ort94] erklärten so die auf n-Si beobachtete Erhöhung auf den Wert von 0.98eV. Die abgeschätzte Erhöhung (Erniedrigung) der MS-Barrierenhöhe Au/p-Si (Au/n-Si) durch Einfügen einer  $\text{CaF}_2$ -Pufferschicht wird in Kapitel 7 durch das Experiment bestätigt.



## 4 Experimentelle Methoden

### 4.1 Probenpräparation

Für alle in der Arbeit hergestellten Proben wurden Silizium(111)-Wafer (2 Zoll) verwendet. Diese wurden zunächst thermisch oxidiert (Oxiddicke ca. 120nm). Nach Ablösung der Oxids auf der Rückseite fand eine Rückseitendiffusion statt, um durch eine dünne hochdotierte Schicht einen ohmschen Kontakt auf der Rückseite zu gewährleisten. Nach der Entfernung des thermischen Schutzoxids auf der Vorderseite mit verdünnter HF(2%)-Lösung fand eine naßchemische Oxidation in einer Lösung aus  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$  bei  $90^\circ\text{C}$  für 10min statt [Cha89]. Durch Eintauchen der Wafer in eine gepufferte  $\text{NH}_4\text{F}(40\%)$ -Lösung mit  $\text{pH}=7.8$  für 6.5 min wurde das dünne naßchemische Oxid langsam abgeätzt und die Si-Dangling-Bonds mit Wasserstoff abgesättigt. Die letzten beiden Schritte führen zu einer Glättung des Wafers und zu einer an Luft bis zu 15 Minuten stabilen H-Terminierung der Oberfläche mit einer Oberflächenzustandsdichte von  $D_{\text{it}} \approx 5 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$  [Ang99]. (Vereinzelt wurden p-Si-Wafer noch dreimal in Wasser getaucht, um eventuell an der Oberfläche auskristallisierte  $\text{NH}_4\text{F}$ -Reste abzuspülen.)

Unmittelbar nach dieser Behandlung wurden die Wafer in die MBE-Kammer eingeschleust und auf  $650^\circ\text{C}$  geheizt (Heizrampe: 1h linear auf  $200^\circ\text{C}$ , 20 min auf  $650^\circ\text{C}$ ). Dabei desorbiert der Wasserstoff bei ca.  $450^\circ\text{C}$ , und es bildet sich eine Si(111)- $7 \times 7$ -Rekonstruktion aus. Dieser Vorgang konnte mit Hilfe der zugehörigen RHEED-Reflexe beobachtet werden. Anschließend wurde  $\text{CaF}_2$  aus einem  $\text{BeO}_2$ - (bzw. Graphit-)Tiegel thermisch aufgedampft. Das  $\text{CaF}_2$  verdampft dabei molekular wegen seiner großen Dissoziationsenergie in der Gasphase ( $\Delta H_{\text{diss}} \approx 8.9 \text{eV/Molekül}$ ) [Gme74]. Über Variation der Tiegeltemperatur wurde die Aufdampfrate eingestellt. Die Wachstumsrate wurde mit Hilfe eines am Substratort plazierten Schwingquarzes einjustiert. Die nachträgliche Kalibrierung der Rate aus Schichtdicken-Messungen mit RBS und ERDA ergab einen Korrekturfaktor von etwa 1.6 für die mit dem Schwingquarz ermittelte Rate. Im folgenden wird daher stets die aus den RBS-Messungen bestimmte Rate angegeben. Der Basisdruck der MBE-Kammer betrug einige  $10^{-10}$  mbar. Während des Aufdampfens stieg er auf ca.  $10^{-9}$  mbar. Die Substrattemperatur  $T_S$  während der Bedampfung wurde bei Temperaturen größer als  $450^\circ\text{C}$  mit einem Strahlungs-Pyrometer gemessen. Unterhalb von  $450^\circ\text{C}$  wurde die Temperatur durch Extrapolation der Heizleistungs-Temperatur-Kurve bestimmt. Der Fehler bei der Temperaturmessung beträgt im gesamten meßbaren Temperaturbereich  $\pm 30^\circ\text{C}$ .

Nach Aufbringen der  $\text{CaF}_2$ -Schicht bei der Substrattemperatur  $T_S$  in der gewünschten Schichtdicke und Abkühlen des Wafers wurden in situ bei  $T_S < 100^\circ\text{C}$  durch eine Edelstahlmaske  $100 \text{Å}$  dicke Au-Kontakte aufgedampft (sowohl mit Elektronenstrahl- als auch mit thermischem Verdampfer). Nach dem Ausschleusen der Probe wurde ex situ in einer HV-Aufdampfanlage ganzflächig ein Au-Rückkontakt aufgebracht.

Bei den Proben auf p-Substrat wurden zusätzlich nach einem HF-Dip ex situ Mg-Kontakte auf die  $\text{CaF}_2$ -Schicht aufgebracht. Der HF-Dip stellte sich hierbei als notwendig heraus, um ein schnelles Durchoxidieren der Kontakte zu verhindern und eine bessere Haftung der Kontakte zu gewährleisten. Außerdem wird durch den HF-Dip die unerwünschte Oberflächenreaktion der  $\text{CaF}_2$ -Schichten an Luft weitgehend rückgängig gemacht (siehe Kap. 9.4). Diese Oberflächenreaktion an Luft führt dazu, daß sich die elektrischen Eigenschaften von ex situ Metall-Kontakten ohne HF-Dip von denen der in situ Kontakte unterscheiden. Durch einen HF-Dip vor dem ex situ Aufbringen von Metall-Kontakten ist es möglich, ex situ Kontakte zu realisieren, deren elektrische Eigenschaften denen der in situ Kontakte gleichen. Nähere Ausführungen über die Auswirkungen der HF-Behandlung auf die

Eigenschaften von  $\text{CaF}_2$ -Schichten und von  $\text{Au}/\text{CaF}_2(d = 1.5\text{nm})/\text{Si}$ -Strukturen sind in Kap. 9.4 zu finden.

#### 4.2 Strukturelle Meßmethoden: AFM, ERDA, RBS, TEM, XRD, AES, XPS

Die Topographie der Substrate und der präparierten Schichten wurde mit AFM-Messungen (Atomic Force Microscope bzw. Rasterkraftmikroskop) gemessen. Die Messungen wurden mit einem Topometrix Explorer 2000 im Non-Contact Modus an Luft durchgeführt. Dabei wird ein dünner Federarm aus Silizium (Cantilever) mit einem Piezo-Scanner über die Probenoberfläche gerastert. Am vorderen Ende des Cantilevers befindet sich dabei die Spitze, mit der die Topografie der Probe abgetastet wird. Durch Anlegen einer Wechselspannung an das Piezoelement wird der Cantilever zu Eigenschwingungen angeregt. Die Amplitude der Schwingung wird mit Hilfe eines Laser-Ablenksystems (Abb. 4.1) über eine positionsempfindliche Vierquadranten-Photodiode detektiert. Im Meßmodus schwingt der Cantilever einige Nanometer über der Probenoberfläche (Abb. 4.2a). Verändert sich während des Abrasterns der Oberfläche der Abstand zwischen Probe und Spitze (Abb. 4.2b), so ändert sich die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Folglich verschiebt sich die Resonanzfrequenz; somit verkleinert sich bei festgehaltener Anregungsfrequenz die Schwingungsamplitude. Der Abstand wird über den Piezo-Scanner so nachgeregelt, daß die Amplitude (bzw. die Kraft zwischen Spitze und Probe) konstant gehalten wird. Das kalibrierte Regelsignal gibt dann die Topografie der Probe wieder. Beim Non-Contact Modus befindet man sich im anziehenden Bereich der Kraft-Abstands-Kurve (Abb. 4.2c). Hier überwiegen die langreichweitigen, anziehenden Van-der-Waals-Kräfte zwischen Spitze und Probe. Beim Contact-Modus wird im abstoßenden Bereich der Kraft-Abstands-Kurve (Abb. 4.2c) bei sehr kleinen Abständen zwischen Spitze und Probe gemessen. Hier überwiegen kurzreichweitige, abstoßende Kräfte. Das Überlappen der Elektronenhüllen der Atome von Spitze und Probe führt wegen des Pauli-Prinzips zu einer abstoßenden Kraft, die sehr schnell mit abnehmendem Abstand ansteigt. Da beim Contact-Modus der mögliche Materialaustausch zwischen Spitze und Probe zu einer Veränderung der Spitze führt, wurde in dieser Arbeit fast ausschließlich im Non-Contact Modus gemessen. Zum Messen wurden hier Si-Spitzen mit einem Spitzenradius kleiner als 10nm (Angabe des Herstellers) verwendet.

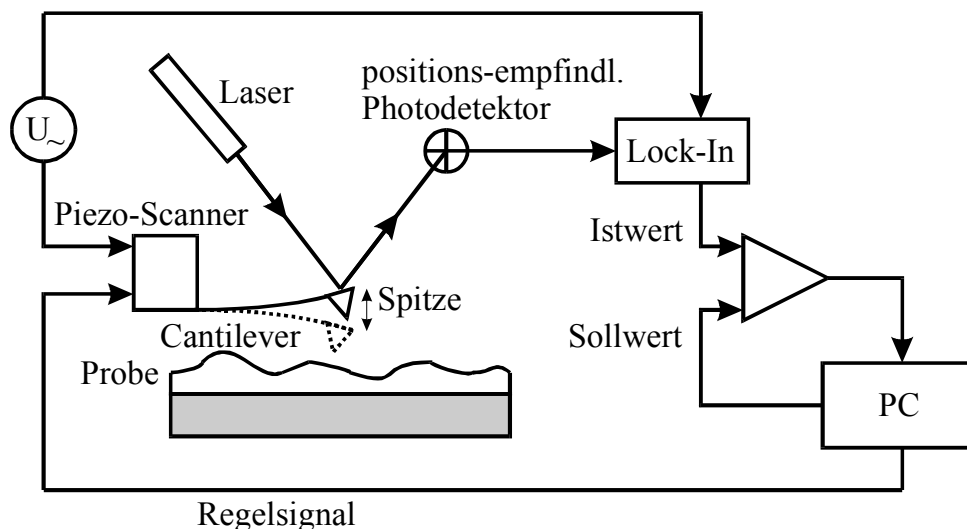


Abb. 4.1: Funktionsprinzip eines Non-Contact AFM's mit Laser Detektion

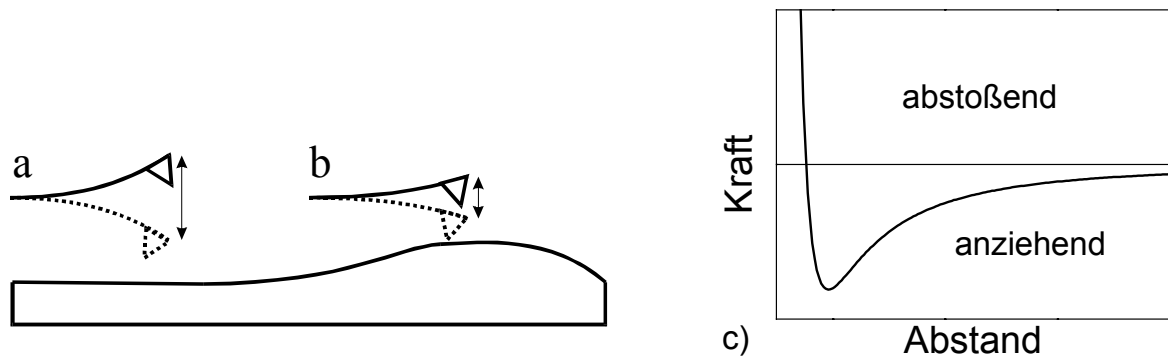


Abb. 4.2: Beim Non-Contact Modus verkleinert sich die anfängliche Schwingungsamplitude (a) bei der Erhebung (b); durch Zurückziehen des Cantilevers wird die Amplitude und somit der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant gehalten; c) Kraft-Abstands-Kurve

Die elementare Zusammensetzung der Schichten wurde mit ERDA (**E**lastic **R**ecoil **D**etection **A**nalysis) mit einem hochenergetischen  $^{129}\text{Xe}$ -Ionenstrahl (230MeV) und mit RBS (**R**utherford **B**ack **S**cattering) mit  $^4\text{He}$ -Ionen (1.4MeV) untersucht. Mit RBS kann man zusätzlich Informationen über die kristalline Perfektion der gewachsenen Schichten erhalten. Dazu wird die Probe so gedreht, daß die Einfallsrichtung der Ionen mit einer kristallinen Hauptachse, im vorliegenden Fall mit der (111)-Richtung des kristallinen Substrates zusammenfällt (Channeling-Mode). Bei idealer kristalliner Perfektion können dann nur Streuprozesse an der Oberfläche stattfinden, während alle anderen Targetatome dahinter „abgeschattet“ sind und somit keine Beiträge zur Rückstreuerausbeute liefern können. Die einfallenden Ionen passieren die Gitterkanäle ohne Rückstreueignisse, solange sich nicht durch Fehlordnung ein Atom im Kanal befindet. Die Intensität der Rückstreuerausbeute im Channeling-Mode (Aligned Spektrum) ist somit ein Maß für den Grad der Gitterperfektion. Im Experiment wird zunächst ein Spektrum im Channeling-Mode aufgenommen (Aligned Spektrum). Anschließend wird das Substrat in eine beliebige Richtung gedreht und ein Random Spektrum gemessen. Die minimale Channeling-Ausbeute  $\chi_{\min}$ , definiert als Verhältnis der Peakfläche im Aligned Spektrum zur Peakfläche im Random Spektrum, ist dann ein quantitatives Maß für die Gitterordnung der Schicht. Die Epitaxie und die Struktur an der Grenzfläche dickerer  $\text{CaF}_2$ -Schichten (16-100nm) wurde mit Hilfe von HRTEM-Messungen (**H**igh **R**esolution **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy) untersucht. Mit XRD-Messungen (**X**-**R**ay **D**iffraction) wurde vor allem die Existenz von Ca-Silizid-Schichten sowie deren Epitaxie geprüft. Dazu wurde ein Siemens Diffraktometer in  $\theta/2\theta$ -Anordnung mit  $\text{Cu K}_\alpha$ -Strahlung als Anregungsquelle verwendet.

Um neben der chemischen Zusammensetzung zusätzlich etwas über die Art der Bindungen und der Bindungspartner zu erfahren, wurden Auger- und XPS-Messungen (**X**-**R**ay **P**hotoelectron **S**pectroscopy) durchgeführt.

Bei den XPS-Messungen wurde die  $\text{Mg K}_\alpha$ -Röntgenstrahlung (nicht monochromatisch) einer Mg-Anode (400W) als Anregungsquelle verwendet. Nur Photo-Elektronen aus den obersten Atomlagen können wechselwirkungsfrei und ohne Energieverlust aus der Schicht austreten (Intensität  $\sim \exp(-x/\lambda)$ ,  $\lambda$  = inelastische mittlere freie Weglänge). Daher erhält man nur Informationen aus dem oberflächennahen Bereich der Schicht (Informationtiefe  $\approx 1\text{-}3\text{nm}$ ). Aus dem Auftreten elementspezifischer Linien ergibt sich die Zusammensetzung der Schicht an der Oberfläche. Da die Bindungsenergie des emittierten Photoelektrons auch von seiner chemischen Umgebung (Art der Bindungspartner) mitbestimmt wird, liefert die Verschiebung

einer XPS-Linie gegenüber der zugehörigen Linie des reinen Elements auch Informationen über die Bindungspartner und die Art der Bindung (z. B. können Silizium-Suboxide unterschieden werden).

Mit Hilfe der AES (Auger Electron Spectroscopy) erhält man einerseits die Zusammensetzung einer Schicht im oberflächennahen Bereich; andererseits liefert die Verschiebung der Linien und die Veränderung der Linienform Informationen über die Bindungspartner. Um die Zusammensetzung der Schicht über der Schichtdicke zu erhalten, kann man sie sequentiell mit einem Ionenstrahl absputtern und ein Tiefenprofil aufnehmen. Hierbei ergeben sich die Intensitätsprofile der einzelnen Auger-Linien über der Tiefe. Da das Sputtern zu einer Durchmischung der Schichtkomponenten und zu einer Aufrauung der Oberfläche führen kann, kommt es zu einer Verschmierung der gemessenen gegenüber den tatsächlichen Intensitätsprofilen. Aus einer Hauptkomponenten-Analyse der gemessenen Intensitätsprofile der Auger-Linien [Schö97] kann die Anzahl der Hauptkomponenten, d. h. der im Profil beteiligten Verbindungen, deren Standardspektren und deren Konzentrationsprofil über der Schichtdicke ermittelt werden.

Um Fehlinterpretationen zu vermeiden muß bei der Auswertung von Auger-Messungen an  $\text{CaF}_2$ -Schichten beachtet werden, daß diese durch Elektronenstrahlbeschuß unter Fluoreszenz und Bildung von metallischem Calcium zersetzt werden können [Str81]. Außerdem wurde eine Reaktion mit dem Restsauerstoff bzw. Restwasser aus dem Vakuum beobachtet [Str81]. Um die Zersetzung der Schichten während der Messung zu verhindern, sind möglichst geringe Stromdichten zu verwenden, und der Elektronenstrahl sollte über die Oberfläche gerastert werden.

### 4.3 Stromtransport am MS-Kontakt

Der Stromtransport am MS-Kontakt wird im wesentlichen bestimmt durch die Majoritätsladungsträger, d. h. die Elektronen im Fall eines n-Halbleiters. Verschiedene Mechanismen tragen unter Vorwärtsspannungen zum Stromtransport bei (Abb. 4.3):

- Thermionische Emission über die Barriere
- Tunneln durch die Barriere, bzw. thermionische Feldemission
- Rekombination in der Raumladungszone
- Injektion von Löchern in den neutralen Bereich des Halbleiters, wo sie dann rekombinieren

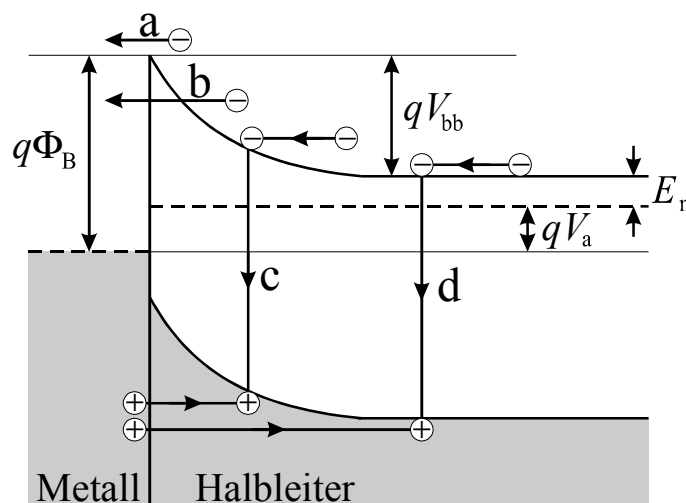


Abb. 4.3: Transport-Prozesse an einer MS-Barriere in Vorwärtsrichtung ( $V_a > 0$ ), Details siehe Text

Bei der einfachsten Näherung ist der Stromtransport im Wesentlichen über Prozeß a) bestimmt; die Prozesse b) - d) werden vernachlässigt. Tunneln durch die Barriere ist nur für hochdotierte Halbleiter von Bedeutung, bei denen die Breite der Raumladungsrandschicht genügend klein wird. Im umgekehrten Fall, d. h. bei größerer Breite der Raumladungsrandschicht können Rekombinationsprozesse innerhalb des Raumladungsrandschicht auftreten. Die Injektion von Löchern spielt erst bei Barrierenhöhen eine Rolle, die größer sind als die Hälfte der Bandlücke des Halbleiters (Inversion). Denn dann ist die Dichte der Löcher an der Grenzfläche so groß, daß sie in den Neutralbereich des Halbleiters diffundieren können. Thermionische Emission über die Barriere kann beschrieben werden durch [Sze81]

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \cdot \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] = J_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (4.1)$$

mit der Sperrsättigungsstromdichte

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right), \quad (4.2)$$

der Idealität  $n$  und der modifizierten Richardsonkonstante  $A^*$

$$A^* = 4\pi m^* q k^2 / h^3 = 120 \frac{m^*}{m_0} \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}, \quad (4.3)$$

in der die Masse des freien Elektrons  $m_0$  durch dessen effektive Masse  $m^*$  im Halbleiter ersetzt wird. Die angelegte Spannung  $V$  falle nur über der Raumladungsschicht ab. In (4.2) steht eine effektive Barriere  $\Phi_B$ , weil die von den Elektronen zu überwindende Barrierenhöhe durch die Bildkraft um  $\Delta\Phi_{if}$  erniedrigt wird und spannungsabhängig ist, d. h.

$$\Phi_B = \Phi_{B0} - \Delta\Phi_{if0} + \frac{\partial\Phi_B}{\partial V} V. \quad (4.4)$$

Die Null im Index steht für den spannungslosen Fall. Die Idealität  $n$  beschreibt diese Spannungsabhängigkeit der Barriere über

$$\frac{1}{n} = 1 - \frac{\partial\Phi_B}{\partial V}, \quad (4.5)$$

wobei  $n$  in der Regel eine Funktion der Spannung ist. Trägt nur die Bildkraft zur Spannungsabhängigkeit der Barriere bei, d. h.  $\partial\Phi_B / \partial V = -\partial\Delta\Phi_{if} / \partial V$  so erhält man für Dotierungen von  $N_d = 10^{15} \dots 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  eine Bildkraft-bestimmte Idealität von  $n_{if} = 1.01 \dots 1.03$  [Rho88]. Idealitäten größer als 1.05 sind also nicht der Bildkraft sondern anderen Effekten (z. B. einer dünnen isolierenden Zwischenschicht) zuzuschreiben.

Befindet sich eine sehr dünne isolierende Zwischenschicht zwischen Metall und Halbleiter (Abb. 4.4), so wird der Transport der Ladungsträger im Vergleich zum reinen MS-Kontakt durch den Tunneleffekt an dieser Schicht gedämpft. Im einfachsten Fall wird dies durch einen Dämpfungsfaktor [Car71]

$$\exp(-\chi^{1/2} \cdot d) \quad (4.6)$$

im Sperrsättigungsstrom berücksichtigt. Hierbei ist  $\chi$  die effektive Tunnelbarriere der isolierenden Schicht, und  $d$  die Dicke der Schicht. Die Sperrstromdichte ist dann gegeben zu:

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-\chi^{1/2} \cdot d) \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right). \quad (4.7)$$

Der Dämpfungsfaktor kann bei der Auswertung mit in die Richardsonkonstante gezogen werden und führt so zu einer kleineren Richardsonkonstanten  $A^{**}$  als man es nach (4.3) erwarten würde. Der Spannungsabfall über dem Isolator führt zu einer verstärkten Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe  $\Phi_B$  und somit zu erhöhten Idealitäten im Vergleich zum reinen MS-Kontakt.

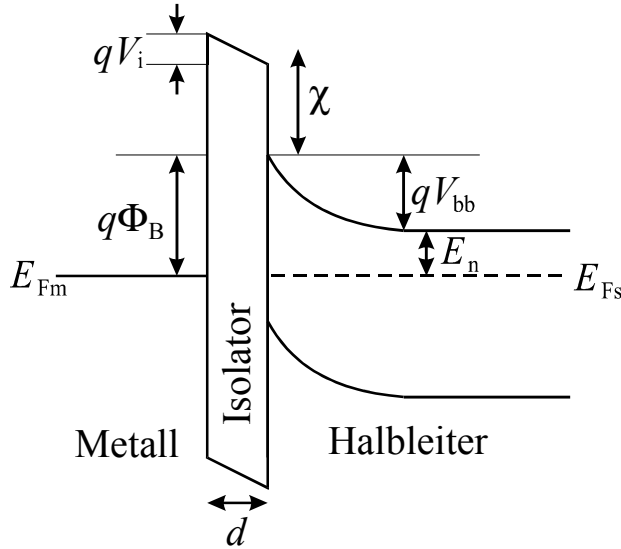


Abb. 4.4: Energiebandschema für einen MIS-Kontakt mit dünner, isolierender Zwischenschicht der Dicke  $d$  als Tunnelbarriere

#### 4.4 Meßmethoden zur Bestimmung der MS-Barrierenhöhe

##### Strom-Spannungskennlinien (IV und IVT)

Bei Berücksichtigung des Bahnwiderstandes  $R_b$  fällt die außen angelegte Spannung  $V_a$  über dem Bahngebiet und der Raumladungsschicht ab. Daher ist der Spannungsabfall  $V$  über der Raumladungsschicht in (4.1) durch  $V_a - R_b J$  zu ersetzen, d. h.:

$$J = J_0 \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{q(V_a - R_b J)}{nkT} \right] - 1 \right\} = A^* T^2 \exp \left( - \frac{q\Phi_B}{kT} \right) \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{q(V_a - R_b J)}{nkT} \right] - 1 \right\} \quad (4.8)$$

Hierbei wurde im Bahnwiderstand die Kontaktfläche mit einbezogen. Mit den Parametern  $J_0$ ,  $n$  und  $R_b$  kann man die experimentelle Kurve anpassen und erhält bei bekanntem  $A^*$  aus (4.2) direkt die Barrierenhöhe  $\Phi_B$ . Selbst wenn der genaue Wert für  $A^*$  nicht bekannt ist, kann  $\Phi_B$  mit (4.2) berechnet werden, denn ein Fehler vom Faktor 3 in  $A^*$  führt nur zu einem Fehler von  $kT/q \cdot \ln 3$  in der Barrierenhöhe  $\Phi_B$ , bei 300K also zu einem Fehler von nur  $\pm 28$  mV. Ist  $A^*$  nicht bekannt, so mißt man IV-Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen  $T$  (im folgenden mit IVT bezeichnet) und bestimmt mit (4.8) zu jedem  $T$  das dazugehörige  $J_0$ . Trägt man  $\ln(J_0/T^2)$  über  $1/T$  auf (Richardson-Auftragung), so erhält man aus der Steigung der Geraden die Barrierenhöhe  $\Phi_B$  und aus dem Achsenabschnitt  $A^*$ . Beim Vorliegen von Barrierenfuktuationen sind die Barrierenhöhen  $\Phi_B$  und die Idealitäten  $n$ , die man aus der Anpassung der IVT-Kurven mit (4.8) erhält, temperaturabhängig (siehe Kapitel 8). In manchen Fällen zeigt dann die Auftragung  $\Phi_B(n)$  eine lineare Abhängigkeit. Durch Extrapolation auf den durch die Bildkraft korrigierten Idealitätswert von  $n = 1.01$  erhält man dann die ideale Barrierenhöhe [Mön95].

### Kapazitäts-Messungen (CV)

Durch Anlegen einer Spannung  $V_a$  an einen MS-Kontakt mit der Fläche  $A$  ändert sich die Ladung in der Raumladungszone  $Q_{sc}$  und somit deren differentielle Kapazität gemäß [Rho88]

$$C = A (q N_D \epsilon_s / 2)^{1/2} (\Phi_B - E_n/q - V_a - kT/q)^{-1/2}, \quad (4.9)$$

wobei  $\epsilon_s$  die statische Dielektrizitätskonstante des Halbleiters ist. Daraus folgt:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q N_D \epsilon_s A^2} \left( \Phi_B - \frac{E_n}{q} - V_a - \frac{kT}{q} \right). \quad (4.10)$$

Ist  $\Phi_B$  unabhängig von  $V_a$  (d. h. liegt keine ausgeprägte Grenzflächenschicht vor) und ist die Dotierung im Halbleiter homogen, so erhält man beim Auftragen von  $C^{-2}$  über der Sperrspannung  $-V_a$  eine Gerade. Aus ihrem Schnittpunkt mit der Spannungsachse wird die Barrierenhöhe  $\Phi_B$  ermittelt, aus ihrer Steigung die Dotierung  $N_D$ .

### Innere Photo-Emission (IPE)

Wird ein semitransparenter MS-Kontakt mit monochromatischem Licht beleuchtet, so werden im Metall Elektronen angeregt (heiße Elektronen). Ist die Energie des anregenden Lichtes größer als die Barrierenhöhe  $\Phi_B$ , aber kleiner als die Bandlücke des Halbleiters,  $q\Phi_B < h\nu < E_g$ , so gelangen die Elektronen über die Barriere, und es fließt ein Emissionsstrom (Abb. 4.5a). Ist  $h\nu > E_g$  so werden zusätzlich noch Elektron-Loch-Paare im Halbleiter angeregt und erzeugen einen Photostrom (Abb. 4.5b, Photoleitung). Für die innere Photoemission ( $q\Phi_B < h\nu < E_g$ ) ergibt sich die innere Quantenausbeute  $Y$  (Zahl der emittierten Elektronen pro absorbiertem Photon) dann zu [Moo85]:

$$Y = \frac{Const}{h\nu} (h\nu - q\Phi_B)^2$$

$$(Y \cdot h\nu)^{1/2} = Const (h\nu - q\Phi_B). \quad (4.11)$$

Trägt man also  $(Y \cdot h\nu)^{1/2}$  über der Energie des eingestrahlt Lichtes  $h\nu$  auf, so erhält man aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Energie-Achse die Barrierenhöhe  $q\Phi_B$ .

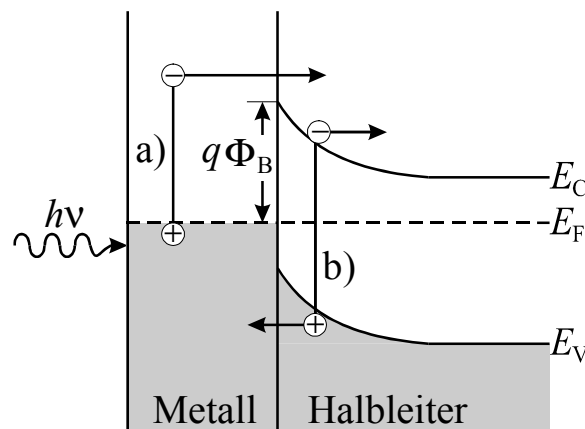


Abb. 4.5: Innere Photoemission an einem MS-Kontakt, a) Emission über die Barriere, b) Erzeugung von Photostrom im Halbleiter

Für die Injektion der angeregten Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter müssen die angeregten Elektronen neben der ausreichenden Energie ( $h\nu > q\Phi_B$ ) auch noch eine ausreichende Impulskomponente in Richtung der Grenzfläche besitzen, um die Barriere zu überwinden. Da für den Photostrom keine einschränkenden Impuls-Auswahlbedingungen

gelten, ist dessen Quantenausbeute wesentlich größer. Neben den photoelektrischen Strömen gibt es auch noch Ströme durch thermische Anregungsprozesse, die unter Umständen größer sind als der zu messende IPE-Strom. Daher ist es bei Proben, in denen die thermische Anregung überwiegt (hohes thermisches Rauschen), nötig, die Messung des IPE-Stromes bei tieferen Temperaturen durchzuführen, um die thermisch bedingten Anregungsprozesse zu unterdrücken.

### Oberflächen-Photospannung (SPV)

Die Messung der Oberflächen-Photospannung (Surface Photo-Voltage) liefert Informationen über die Bandverbiegung an der Oberfläche eines Halbleiters. Die hier benutzte Anordnung bei der SPV-Messung (Abb. 4.6) entspricht einem MIS-Bauelement (Metal Insulator Semiconductor). Ein auf ein Quarzfenster aufgebrachtes TCO (Transparent Conductive Oxide) dient als Metallelektrode, ein Glimmerplättchen als Isolator und die Probe als Halbleiter. Die Bandverbiegung zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  betrage  $V_{bb0}$ , die Weite der Raumladungszone  $W_0$  und ihre Flächenladungsdichte  $\sigma_{sc0}$  (Abb. 4.6a).

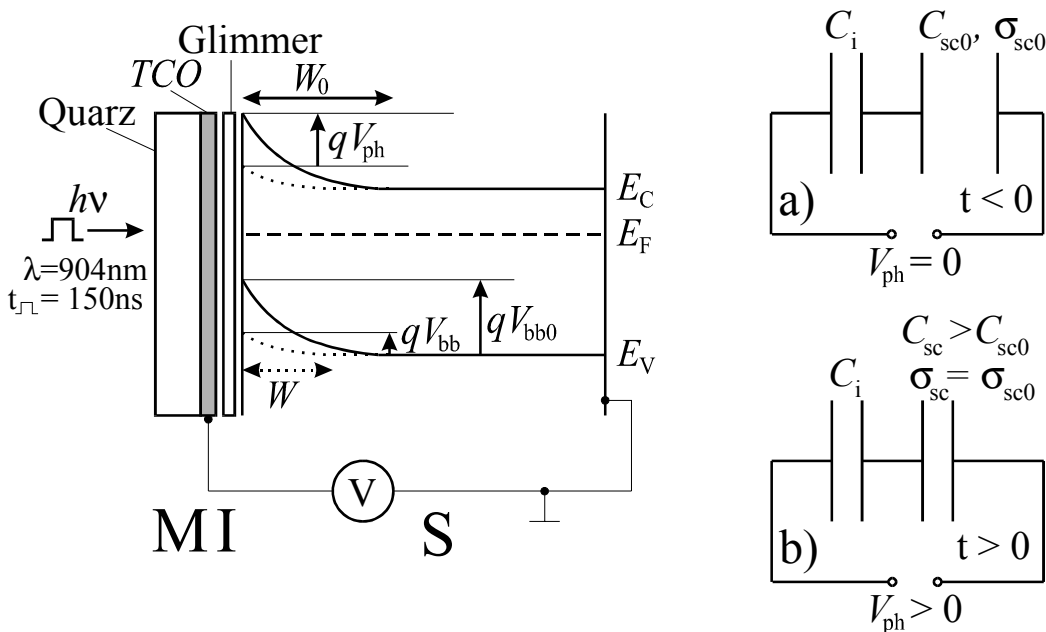


Abb. 4.6: Prinzipskizze einer SPV-Messung mit Ersatzschaltbild für den Fall a) vor dem Laserpuls ( $t < 0$ ) und b) während des Laserpulses ( $t > 0$ )

Ein Laserpuls mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 904\text{nm}$  und einer Pulsdauer von  $t_{\text{puls}} = 150\text{ns}$  strahlt auf die Probe und erzeugt Elektron-Loch-Paare im Halbleiter. Infolge dieser Konzentration von Überschuss-Ladungsträgern  $d\rho$  wird ein Teil der für die Ladungsneutralität benötigten ortsfesten Donatoren von den generierten Löchern ersetzt. Die Weite der Raumladungszone sinkt auf  $W$  und die Bandverbiegung auf  $V_{bb}$  ab. Die Anordnung stellt eine Reihenschaltung aus der Isolatorkapazität des Glimmers  $C_i$  und aus der Kapazität der Raumladungszone  $C_{sc}$  dar (Abb. 4.6). Die Raumladungskapazität  $C_{sc0}$  nimmt durch den Laserpuls infolge ihrer geringeren Weite  $W$  auf  $C_{sc}$  zu (Abb. 4.6b). Wenn keine Trap-Umladungen zum Zeitpunkt der Messung  $t > t_0 + t_{\text{puls}}$  stattfinden, bleibt die Gesamtladungsdichte während des Laserpulses erhalten ( $\sigma_{sc} = \sigma_{sc0}$ ), ebenso  $C_i$ . Folglich liegt jetzt bei konstanter Ladungsdichte wegen der sich ändernden Kapazität  $C_{sc}$  eine Spannung  $V_{ph} > 0$  am Gesamtsystem an. Sie entspricht der durch den Laserpuls verursachten Änderung der Bandverbiegung, d. h.:

$$V_{ph} = V_{bb} - V_{bb0}. \quad (4.12)$$



Hierbei wurde die Demberspannung vernachlässigt, die sich aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern noch zusätzlich einstellt. Für eine sehr große Konzentration von Überschlußladungsträgern ( $d\rho \rightarrow \infty$ ,  $d\rho \gg \sigma_{sc}/W$ ) geht  $V_{bb}$  gegen Null und man mißt direkt die Ausgangs-Bandverbiegung ( $V_{ph} = -V_{bb0}$ ). Nach dem Laserpuls rekombinieren die Überschlußladungsträger, die Weite der Raumladungszone  $W$  nimmt zu, ihre Kapazität  $C_{sc}$  nimmt wieder ab, ebenso  $V_{ph}$ , d. h. man erhält eine Transiente  $V_{ph}(t)$ . Der Abfall der SPV-Transienten liefert somit Informationen über das Rekombinationsverhalten der Überschluß-Ladungsträger an der Oberfläche und im Inneren des Halbleiters.

Zur Messung der Bandverbiegung, d. h. der Barrierenhöhe eines MS-Kontaktes mit SPV ist zu berücksichtigen, daß ein Teil des Laserlichtes an der Metallschicht reflektiert wird. Dadurch vermindert sich die Generationsrate im Halbleiter. Da die Generationsrate aufgrund der begrenzten Leistung des Lasers nicht beliebig erhöht werden kann, gelangt man nicht vollständig in den Bereich der Sättigung ( $d\rho \gg \sigma_{sc}/W$ ). Die gemessene Photospannung  $V_{ph}$  ist dann kleiner als die Ausgangs-Bandverbiegung  $V_{bb0}$ . Die aus SPV-ermittelte Barrierenhöhe

$$q\Phi_B(\text{SPV}) = q|V_{ph}| + E_n < q\Phi_B = q|V_{bb0}| + E_n \quad (4.13)$$

ist somit nur eine untere Abschätzung für die eigentliche Barrierenhöhe  $q\Phi_B$ .

## 5 Struktur und Bindung an der Grenzfläche $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

Die elektrischen Eigenschaften des Heteroübergangs Si-Pufferschicht hängen extrem von der Struktur der Grenzfläche und der Art der Bindungen ab. Daher werden zunächst die aus der Literatur bekannten Grenzflächenstrukturen für die  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ -Grenzfläche und deren Herstellungsparameter vorgestellt.

### 5.1 Grenzflächenreaktion bei der Heteroepitaxie von $\text{CaF}_2$ auf $\text{Si}(111)$

$\text{CaF}_2$  ist aufgrund seiner hohen Dissoziationsenergie bis  $1800^\circ\text{C}$  thermisch stabil [Olm99] und verdampft beim Erhitzen in einem Tiegel molekular. Sieht man von einer Wechselwirkung des  $\text{CaF}_2$  mit dem Substrat ab, würde man stöchiometrische Filme erwarten. Aus der Literatur ist aber bekannt, daß bei Überschreiten einer kritischen Substrattemperatur  $T_{\text{krit}}$  von ca.  $450^\circ\text{C}$  das  $\text{CaF}_2$  mit der  $\text{Si}(111)7\times 7$  Oberfläche reagiert und unter Desorption von Fluor dissoziiert gemäß [Den95, Olm99]:



Hierbei bezeichnet (surf) die Oberfläche, (g) die Gasphase und  $\Delta H$  die Enthalpie. Es bildet sich eine Si-Ca-F-Grenzflächenstruktur mit Si-Ca-Bindungen an der Grenzfläche (Abb. 5.1) [Den95, Olm99]. Bei dieser Reaktion wird die  $(7\times 7)$ -Rekonstruktion aufgehoben, und die Si-Atome ordnen sich zur Volumenstruktur um. Das Fluor desorbiert entweder als  $\text{F}_2$  oder als  $\text{SiF}_x$ . Aufgrund eines Vergleichs von Bindungsenergien erscheint die Bildung von  $\text{SiF}_x$  wahrscheinlicher [Olm99]. Hierbei wird die Si-Oberfläche geätzt. Das weitere Wachstum von  $\text{CaF}_2$ -Filmen auf dieser reagierten Ca-F-Grenzflächenschicht führt zur Typ B-Epitaxie [Den95], d. h. das Kristallgitter des  $\text{CaF}_2$ -Films ist gegenüber dem Si-Gitter um  $180^\circ$  um die  $(111)$ -Substratnormale gedreht (in Abb. 5.2b angedeutet durch die gestrichelten Linien). Die Typ B-Epitaxie ist in Abb. 5.1a und 5.2b daran zu erkennen, daß die Ca-F-Bindungen, die in der Projektion auf die Bildebene kurz erscheinen, nach rechts oben zeigen, während die entsprechenden kurz erscheinenden Si-Si-Bindungen nach links oben gerichtet sind. An den Substratstufen bilden sich bei Typ B-Epitaxie stets Versetzungen aus (Abb. 5.2b). Die Struktur der reagierten Grenzfläche (Si-CaF) wurde mit vielen verschiedenen Meßmethoden untersucht. Nach MEIS- (Medium-Energy Ion Scattering) und TEM-Messungen (Transmission Electron Microscopy) von Tromp und Reuter [Tro88, Tro89] sitzt das Ca-Atom an der Grenzfläche auf einem  $T_4$ -Platz, d. h. in der Senke direkt über dem Si-Atom der zweiten Si-Atomlage (Abb. 5.1a). Der Bindungsabstand zwischen dem Ca und dem Si-Atom der zweiten Si-Atomlage ( $3.06\text{\AA}$ ) entspricht dem von  $\text{CaSi}_2$  [Tro88].

Bei hohen Substrattemperaturen ( $T_S > 600^\circ\text{C}$ ) reicht die thermische Energie zur vollständigen Desorption der  $\text{SiF}_x$ -Moleküle aus. Bei mittleren Temperaturen ( $T_S = 400^\circ\text{C}$ - $600^\circ\text{C}$ ) dagegen bleibt ein Teil des Fluors auf der Oberfläche zurück (Abb. 5.1b) und sättigt freie Si-Bindungen ab [Olm99], denn es wurden neben den Si-Ca- auch Si-F-Bindungen beobachtet [Rie86, Olm87]. Bei  $T_S \sim 450^\circ\text{C}$  blockieren die Si-F-Bindungen etwa  $1/3$  der Oberfläche, so daß nur  $2/3$  der Oberfläche mit CaF bedeckt ist [Den95]. Die Grenzfläche bei mittleren Temperaturen besitzt also einen gewissen Grad an Unordnung und Variabilität, je nachdem, wie viele Si-Plätze durch Fluor blockiert sind; die Epitaxie bleibt aber immer noch Typ B.

Bei niedrigen Temperaturen  $T_S \leq 400^\circ\text{C}$  (Abb. 5.1c) wurde eine stöchiometrische Grenzfläche Si- $\text{CaF}_2$  beobachtet [Sum99], d. h. unterhalb von  $400^\circ\text{C}$  wurde keine Grenzflächenreaktion gefunden. Cho et al. [Cho92] beobachteten für  $T_S = 100^\circ\text{C}$ - $400^\circ\text{C}$  Typ A-Epitaxie. Bei der Typ A-Epitaxie ist das Kristallgitter der Schicht nicht gegen das des Substrats verdreht (in Abb. 5.2b angedeutet durch die gestrichelten Linien); die kurz erscheinenden Ca-F-Bindungen in Abb. 5.1c und 5.2a zeigen in die gleiche Richtung wie die kurz erscheinenden Si-Si-Bindungen. An den Substratstufen sind bei Typ A-Epitaxie keine Versetzungen zu

erwarten. Die Bindungsstruktur der nicht reagierten Grenzfläche, d. h. ob Si-Ca- und/oder Si-F-Bindungen vorliegen ist noch nicht geklärt. Man vermutet eine Anordnung wie in Abb. 5.1c gezeigt. Das Ca-Atom sitzt auf einem T-Platz (direkt über dem Si-Atom der ersten Si-Atomlage). Die F-Atome an der Grenzfläche sind nicht entfernt und besitzen ein Dangling Bond oder sind mit einem Si-Atom des Substrats gebunden.

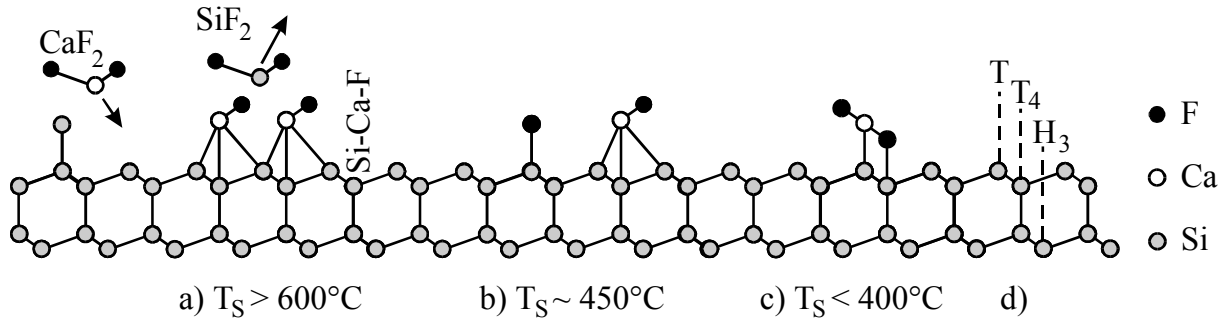


Abb. 5.1: a) Grenzflächenreaktion von  $\text{CaF}_2$  mit vollständiger Fluordesorption bei hohen Substrattemperaturen mit Ca in der **T<sub>4</sub>-Lage**, b) Reaktion mit unvollständiger Fluordesorption bei mittleren Temperaturen, das zurückbleibende Fluor sättigt wahrscheinlich freie Si-Bindungen ab. c) Bei niedrigen Temperaturen dissoziiert das Molekül nicht und die erste Monolage wächst stöchiometrisch auf [Olm99, Den95, Luc94, Sum99] mit Ca in der **T-Lage**, d) Bezeichnung der verschiedenen Plätze an der Grenzfläche

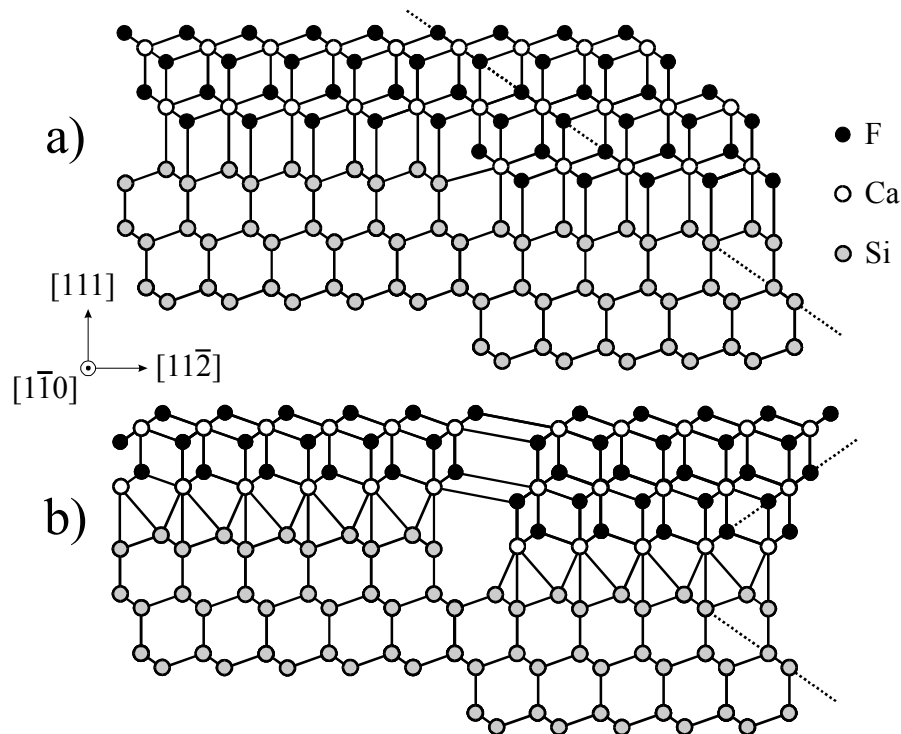
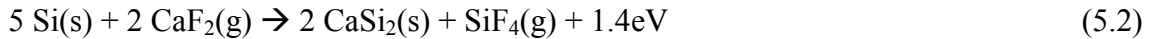


Abb. 5.2 Struktur der  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ -Grenzfläche für den Fall der a) nicht reagierten Grenzfläche mit Typ A-Epitaxie und T-Lage der Ca-Atome an der Grenzfläche und b) der reagierten Grenzfläche mit Typ B-Epitaxie und T<sub>4</sub>-Lage der Ca-Atome

Bei Raumtemperatur wachsen die Filme polykristallin auf [Den95, Sum96, Cho92], da die Energie zur Umordnung der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion nicht ausreicht [Olm99]. Epitaktisches Wachstum ist aber bei Raumtemperatur möglich, wenn zuvor eine CaF-Schicht durch

Abscheidung einiger Tripellagen  $\text{CaF}_2$  bei hohen Temperaturen ( $650^\circ\text{-}750^\circ\text{C}$ ) hergestellt wurde [Den95, Won93]. Eine Tripel-Lage, im folgenden mit TL abgekürzt, ist definiert als molekulare (111)  $\text{CaF}_2$ -Schicht bestehend aus einer Ca-Lage, die eingebettet ist zwischen zwei F-Lagen.

Neben der in (5.1) genannten Reaktion wäre bei stärkerer Fluordesorption auch eine Reaktion gemäß [Olm99]



unter Bildung von  $\text{CaSi}_2$  denkbar. Bisher gibt es allerdings nur vereinzelt Hinweise auf die Bildung einer  $\text{CaSi}_2$ -Schicht [Hua96, Kin90] bzw.  $\text{CaSi}$ -Schicht [Iwa97] an der Grenzfläche  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ . Diese Autoren konnten ihre Meßergebnisse besser erklären, wenn sie eine  $\text{CaSi}_2$ -Schicht an der Grenzfläche annahmen. Eine offene Frage ist hierbei, ab welcher Temperatur die Silizidbildung einsetzt.

Insgesamt sind laut Literatur also vier verschiedene Typen von Grenzflächen zu erwarten:

- (i) eine vollständig reagierte Hochtemperatur-Grenzfläche Si-CaF mit Si-Ca-Bindungen
- (ii) eine unvollständig reagierte Grenzfläche im mittleren Temperaturbereich, bei der sowohl Si-Ca- und Si-F-Bindungen vorliegen
- (iii) eine nicht reagierte stöchiometrische Grenzfläche Si- $\text{CaF}_2$  im Niedertemperaturbereich
- (iv) eine Grenzfläche mit  $\text{CaSi}_x$ -Zwischenschicht, also Si- $\text{CaSi}_x$ -(CaF)- $\text{CaF}_2$

## 5.2 Das Konzentrationsverhältnis F/Ca bei dünnen (1.5nm) $\text{CaF}_2$ -Schichten

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Modifikation des Si-Heteroübergangs durch den Einbau einer dünnen  $\text{CaF}_2$ -Schicht mit definierter Grenzflächenstruktur zu untersuchen. Zur Herstellung einer bestimmten Grenzflächenstruktur muß man zunächst die kritische Temperatur kennen, bei der die Grenzflächenreaktion unter Fluordefizit einsetzt. In der Literatur wird allerdings kein definierter Wert für  $T_{\text{krit}}$  angegeben, da es bisher an sorgfältigen Studien zur Stöchiometrie als Funktion der Temperatur mangelt [Olm99]. Außerdem lassen sich die in der Literatur angegebenen Temperaturen nicht einfach auf das hier verwendete MBE-System übertragen, da bei Temperaturmessungen mit Infrarot-Pyrometern Abweichungen von bis zu  $100^\circ\text{C}$  zwischen verschiedenen MBE-Systemen gefunden wurden, während der Fehler innerhalb eines Systems nur  $\pm 30^\circ\text{C}$  beträgt. Für die Ausbildung der geordneten Si-CaF-Grenzfläche werden z. B.  $600^\circ\text{C}$  [Olm99] und  $700^\circ\text{C}$  [Tro94] angegeben. Um die kritische Temperatur für die hier hergestellten Proben herauszufinden, wurde die Stöchiometrie dünner  $\text{CaF}_2$ -Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_s$  untersucht. Die  $15\text{\AA}$  (bzw. 5TL) dicken  $\text{CaF}_2$ -Schichten wurden mit einer festen Rate von  $\approx 0.16\text{\AA}/\text{s}$  auf n-Substrate ( $4\text{-}8\Omega\text{cm}$ ) mit einer Fehlorientierung von  $\alpha \approx 0.08^\circ$  aufgedampft. Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde mit Hilfe von XPS-, RBS- und ERDA-Messungen ex situ untersucht. Bei den XPS-Messungen wurde aus einem Übersichtsspektrum das Intensitätsverhältnis der F1s-Linie zur Ca2p-Linie gewählt, um ein relatives Maß für das F/Ca-Verhältnis zu erhalten. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, denn die Informationstiefe für das XPS-Signal von 1-3nm liegt im Bereich der  $\text{CaF}_2$ -Schichtdicke. Durch Anpassung der relativen XPS-Werte an die aus RBS- und ERDA ermittelten absoluten Werte für das F/Ca-Verhältnis erhält man das Verhältnis der XPS-Empfindlichkeitsfaktoren als Kalibrationsfaktor. Somit gewinnt man unter der Annahme laminarer Filme absolute XPS-Werte für das F/Ca-Verhältnis. Bei den ERDA-Messungen an den dünnen Schichten erwies es sich als notwendig, die Messungen an Probenbereichen mit Au-Bedeckung durchzuführen, da es sonst durch die Wechselwirkung mit dem Ionenstrahl zu einer Freisetzung von Fluor kommt. Die RBS-Spektren wurden bei Channeling-Bedingungen gemessen, wodurch das unerwünschte Signal des Si-Substrates, das sich mit dem des Fluors überlagert, minimiert werden konnte. Für diese Messungen waren die Au-bedeckten Proben weniger nützlich, denn

der Au-Film führte zu einer erhöhten Strahldivergenz im Silizium-Bereich und damit zu einer Zunahme des Rückstreuteils aus dem Si-Substrat.

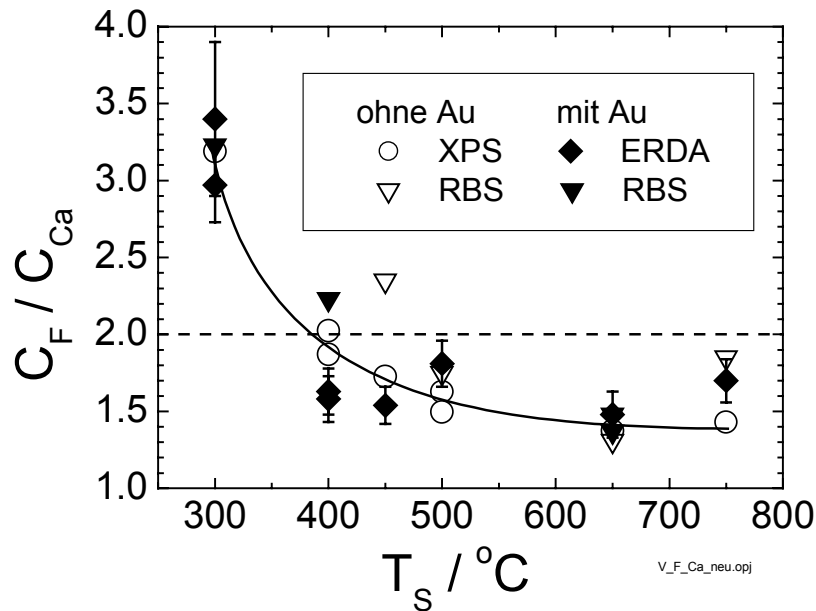


Abb. 5.3: F/Ca-Verhältnis von dünnen  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf  $\text{Si}(111)$  ( $R = 0.16 \text{ \AA}/\text{s}$ ,  $d \approx 1.5 \text{ nm}$ ) aus XPS, RBS und ERDA-Messungen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$ ; die Linie dient zur Veranschaulichung

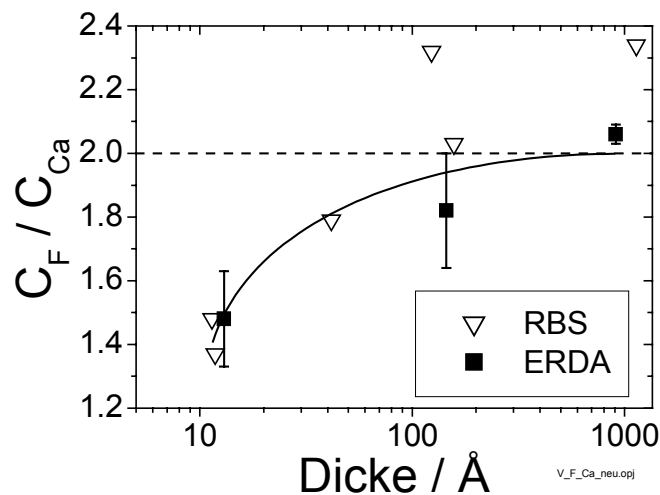


Abb. 5.4: F/Ca-Verhältnis von  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf  $\text{Si}(111)$  ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ ,  $R = 0.1 \text{ \AA}/\text{s}$ ) aus RBS- und ERDA-Messungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke; die Linie dient zur Veranschaulichung

In Abb. 5.3 sind die so ermittelten F/Ca-Konzentrations-Verhältnisse für die dünnen  $\text{CaF}_2$  Schichten ( $d \approx 1.5 \text{ nm}$ ) über der Substrattemperatur  $T_S$  aufgetragen. Oberhalb von  $T_S = 400^\circ\text{C}$  ist das Verhältnis kleiner als 2, d. h. es liegt ein Fluormangel in den Schichten vor. Die XPS-Werte zeigen am klarsten den Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur (angezeigt durch die Linie in Abb. 5.3). Die RBS- und ERDA-Werte dagegen streuen ziemlich stark, folgen aber trotzdem dem Trend der XPS-Messungen. Ein Hauptgrund für die große Streuung liegt

in der Meßstatistik von RBS und ERDA für die extrem niedrigen Flächendichten von Atomen bei geringen Schichtdicken. Eine Begrenzung der Meßdauer auf einen praktikablen Wert (ca. 30min) geht auf Kosten der Meßgenauigkeit. Bei den niedrigen Zählraten der geringen Schichtdicken gestaltet sich bei den RBS-Messungen die Auswertung des Fluor-Signals zusätzlich als problematisch, weil die Korrektur des Si-Untergrundsignals zu einem systematischen Fehler bei der Bestimmung des Fluorgehalts führen kann.

Da die Resultate aus den ionenspektroskopischen Messungen Mittelwerte über die gesamte Schichtdicke darstellen, kann nicht unterschieden werden, ob der Fluormangel in der gesamten Schicht oder nur an der Grenzfläche vorliegt. Um dies zu klären, wurde bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  eine Schichtdickenserie erstellt. Bei dicken Schichten tendiert das aus RBS und ERDA ermittelte F/Ca-Verhältnis gegen den stöchiometrischen Wert von 2 (Abb. 5.4), d. h. der Fluormangel bei den dünnen Schichten liegt an der Grenzfläche zum Substrat vor und nicht in der Schicht selbst. Der Einsatz des Fluordefizits oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  wurde auch von Sumiya et al. aus XPS-Messungen an 2TL dicken Schichten gefunden [Sum99]; allerdings gibt es keine Meßpunkte im Temperaturbereich von  $400^\circ\text{C}$ - $550^\circ\text{C}$ . Bei in situ XRD-Messungen fanden Lucas et al [Luc94] bei  $500^\circ\text{C}$  einen Übergang von der (7x7)-Rekonstruktion der Si-Oberfläche zu einer geordneten (3x1)-Struktur, die mit der reagierten Grenzfläche in Verbindung gebracht wird. Ein Grenzflächenpeak im XPS-Spektrum der Ca2p-Linie, der im Vergleich zum Volumen-Peak zu geringeren Bindungsenergien verschoben ist und Ca-Si-Bindungen zugeschrieben wird, kann als Indiz für die Grenzflächenreaktion angesehen werden. Er wurde schon bei  $T_S = 450^\circ\text{C}$  beobachtet [Den95, Luc94]. Damit liegt der hier gefundene Wert von  $T_{\text{krit}} \approx 450^\circ\text{C}$  für die  $\text{CaF}_2$ -Dissoziation an der Si-Oberfläche im Temperaturbereich, der nach der Literatur zu erwarten ist.

Der unstöchiometrische Wert für das F/Ca-Verhältnis größer als 3 für  $T_S = 300^\circ\text{C}$  bedeutet Fluorüberschuß, der bisher in der Literatur noch nicht beobachtet wurde und zunächst überhaupt nicht zu verstehen ist unter der Annahme, daß das  $\text{CaF}_2$  stöchiometrisch verdampft. Die ERDA-Messungen an dünnen Schichten mit  $T_S = 300^\circ\text{C}$  ergaben außerdem einen Be-Gehalt von  $\approx 10\text{at}\%$ . Die bei höheren  $T_S$  abgeschiedenen Schichten dagegen enthielten kein Be. Die oben beobachteten Ergebnisse könnten mit einer Zersetzungs-Reaktion des BeO-Tiegels gemäß  $\text{BeO} + \text{CaF}_2 \rightarrow \text{BeF}_2 + \text{Ca} + 1/2 \text{O}_2$  erklärt werden, bei der der Tiegel reduziert wird. Das  $\text{BeF}_2$  würde dann bei niedrigen Substrattemperaturen in die Schicht eingebaut werden, was zum beobachteten Fluorüberschuß und Be-Gehalt bei  $300^\circ\text{C}$  führt. Bei hohen Substrattemperaturen dagegen würde  $\text{BeF}_2$  nicht auf dem Substrat haften bleiben, sondern wieder abdampfen und somit nicht in die Schicht eingebaut werden. Das Fluordefizit bei höheren Temperaturen (Abb. 5.3) könnte dann allerdings nicht nur von einer Grenzflächenreaktion herrühren, sondern auch daher, daß neben dem  $\text{CaF}_2$  infolge der Tiegelreaktion elementares Ca aus dem Tiegel verdampft. Wegen des hohen Dampfdrucks von Ca ist es aber unwahrscheinlich, daß das elementare Ca bei  $T_S > 400^\circ\text{C}$  auf dem Substrat haften bleibt. Um Artefakte bei der Probenherstellung durch die Zersetzung des Tiegels auszuschließen wurde der Tiegel gewechselt. Die mit einem Graphittiegel abgeschiedenen Schichten zeigen für  $T_S \geq 400^\circ\text{C}$  beim Fluordefizit (beim Wachstum Kap. 6, als auch bei den elektrischen Eigenschaften Kap. 7) die gleiche Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$  wie die mit dem BeO-Tiegel hergestellten. Lediglich der erhöhte Fluor- und Be-Gehalt der  $300^\circ\text{C}$ -Proben stellt sich als Artefakt heraus. Daher sind Artefakte aufgrund der Zersetzung des BeO-Tiegels bei den Proben mit  $T_S \geq 400^\circ\text{C}$  auszuschließen.

Um den Einfluß der Aufdampftrate auf die Stöchiometrie dünner Schichten zu untersuchen, wurde bei fester Substrattemperatur von  $T_S = 650^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  die Rate zwischen  $0.016$  und  $0.42\text{Å/s}$  variiert. Bei XPS-Messungen (Tab. 5.1) wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Unterschied in der Stöchiometrie zwischen den Proben mit hoher und niedriger Rate gefunden.

Tab. 5.1: Abhängigkeit des F/Ca-Verhältnisses von dünnen ( $d \approx 15 \text{ \AA}$ ) CaF<sub>2</sub>-Schichten aus XPS-Messungen in Abhängigkeit von der Aufdampftrate bei fester Substrattemperatur  $T_S$

Rate in $\text{\AA}/\text{s}$	$T_S = 650^\circ\text{C}$ , XPS	$T_S = 400^\circ\text{C}$ , XPS
0.42	1.56	1.87
0.016	1.58	1.86

### 5.3 Vergleich der Struktur und Bindung von $T_S = 300^\circ$ und $650^\circ\text{C}$ -Proben

Im folgenden werden die strukturellen Unterschiede zwischen CaF<sub>2</sub>-Schichten ohne und mit Fluordefizit an der Grenzfläche dargestellt. Dazu wurden Schichten bei  $T_S = 300^\circ\text{C}$  und  $650^\circ\text{C}$  hergestellt. Mit AFM- und RBS-Messungen wurde der Grad der Epitaxie untersucht. Augermessungen dienten zur Analyse der Bindungen an der Grenzfläche. Allerdings wirkte sich bei Augermessungen an dünnen CaF<sub>2</sub>-Schichten die Oberflächenbelegung mit Adsorbatschichten negativ aus. Der Sauerstoff aus der Adsorbatschicht führte zu einer vollständigen Oxidation der dünnen Schicht während der Augermessung. Um diese negativen Auswirkungen der Oberflächenbelegung auszuschließen, sind zur Untersuchung der Grenzfläche Auger-Tiefenprofilmessungen an dicken Schichten nötig. TEM-Messungen dienten als weiteres Mittel zur Untersuchung der Grenzfläche. All diese Meßmethoden (außer AFM) erfordern dickere Schichten, um Aussagen über die Grenzfläche oder die Epitaxie zu gewinnen. Daher werden im folgenden auch die Meßergebnisse an dickeren Schichten ( $d = 10\text{-}100\text{nm}$ ) vorgestellt.

#### RBS- und AFM-Messungen an dicken (10-100nm) CaF<sub>2</sub>-Schichten

Mit Rutherford BackScattering-Messungen (RBS) von He<sup>+</sup>-Ionen (1.4 MeV) wurde die Epitaxie von dicken (10-100nm) CaF<sub>2</sub>-Schichten untersucht, die bei  $T_S = 300^\circ$  und  $650^\circ\text{C}$  präpariert wurden. An Schichten, die bei einer Substrattemperatur von  $T_S = 300^\circ\text{C}$  hergestellt worden waren, beobachtet man kein Channeling der He<sup>+</sup>-Ionen, d. h. es liegt keine Epitaxie vor, sondern eine polykristalline Struktur. Die Simulation des Spektrums ergab eine Rauigkeit der Schicht von  $\approx 43\text{nm}$  bei einer mittleren Schichtdicke von  $d = 177\text{nm}$ . Cho et al. [Cho92] beobachteten dagegen bei  $300^\circ\text{C}$  Typ A-Epitaxie von CaF<sub>2</sub> mit einer minimalen Channeling-Ausbeute von 12.2% [Cho92a]. Allerdings verwendeten sie eine Vorbehandlung bei  $950^\circ\text{C}$ , dampften noch eine Si-Zwischenschicht auf und brachten das CaF<sub>2</sub> mit einer etwas höheren Rate ( $0.7 \text{ \AA}/\text{s}$ ) auf, so daß die Vergleichbarkeit mit den hier dargestellten Ergebnissen nicht zwingend ist. Bei den Proben mit  $T_S = 650^\circ\text{C}$  findet man Channeling mit einer minimalen Channeling-Ausbeute bis herab zu  $\chi_{\min} = 10\%$  (Tab. 5.2). Diese Schichten sind also epitaktisch aufgewachsen. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt  $\chi_{\min}$  ab (Tab. 5.2). Berücksichtigt man diese Tatsache, so paßt der in der Literatur gefundene Wert von  $\chi_{\min} \approx 5\%$  für  $T_S = 600^\circ\text{C}$  [Ish82] bei einer Schichtdicke von 300-600nm sehr gut zu den hier gemessenen Channeling Ausbeuten. Beim RBS-Spektrum von Probe 72 (Abb. 5.5) kann jede Kanal-Nummer einer Energie der rückgestreuten He<sup>+</sup>-Ionen zugeordnet werden, wobei diese Energie mit der Kanal-Nummer ansteigt. Im Random-Spektrum entspricht die ansteigende (abfallende) Flanke eines Element-Peaks bei kleinerer (größerer) Kanal-Nummer also kleinerer (größerer) Energie der gestreuten Ionen, also ist sie der Grenzfläche (Oberfläche) zuzuordnen. Im Aligned-Spektrum der Probe 72 (Abb. 5.5) entsprechen die kleinen Peaks bei Kanal-Nummer 105 und 170 den Oberflächenpeaks, die immer auftreten beim Channeling Mode (Kap. 4). Die Peaks bei Kanal-Nummer 92 und 155 weisen auf eine erhöhte Rückstreuung, d. h. auf eine höhere Unordnung an der Grenzfläche CaF<sub>2</sub>/Si hin. Von dort aus nimmt die Rückstreausbeute in Richtung Schichtoberfläche ab, was darauf hindeutet, daß mit zunehmender Schichtdicke das Schichtwachstum in einen Zustand höherer Kristallinität einmündet. Daraus kann auch geschlossen werden, daß dünnere Schichten ( $d \approx 16\text{nm}$ )

grundsätzlich einen hohen Anteil an Unordnung aufweisen, da hier das Stadium der Keimselektion noch nicht abgeschlossen ist. Das erklärt die Zunahme der Rückstreuerausbeute mit Abnahme der Schichtdicke bei den Proben mit  $T_S = 650^\circ\text{C}$  (Tab. 5.2). Das aus der Simulation der Spektren in Abb. 5.5 ermittelte F/Ca-Verhältnis liegt bei 2.34, d. h. oberhalb des stöchiometrischen Verhältnisses von 2. Hierbei dürfte es sich um einen systematischen Fehler handeln, der durch Probleme bei der Untergrundkorrektur der RBS-Spektren bedingt ist, vor allem dadurch, daß im Random-Fall (hier Grundlage der Simulation) das F-Signal mit dem Signal des Si-Substrats überlappt. Der Einfluß von Vielfachstreuung, der bei der Simulation nicht berücksichtigt wird, führt dann zu einer Überbewertung der leichten Schichtkomponente (hier: des F-Anteils).

Tab. 5.2: Aus RBS-Messungen bestimmte Schichtdicken  $d$ , Channeling-Ausbeuten  $\chi_{\min}$  und F/Ca-Verhältnis an dicken  $\text{CaF}_2$ -Schichten

Probe	$T_S / ^\circ\text{C}$	$d / \text{nm}$	$\chi_{\min} / \%$	F/Ca
69	300	177	100	3.58
34	650	16	20.2	2.03
93	650	79	16.8	2.25
72	650	114	9.54	2.34
Literatur [Ish82]	600	300-600	$\approx 5.0$	-

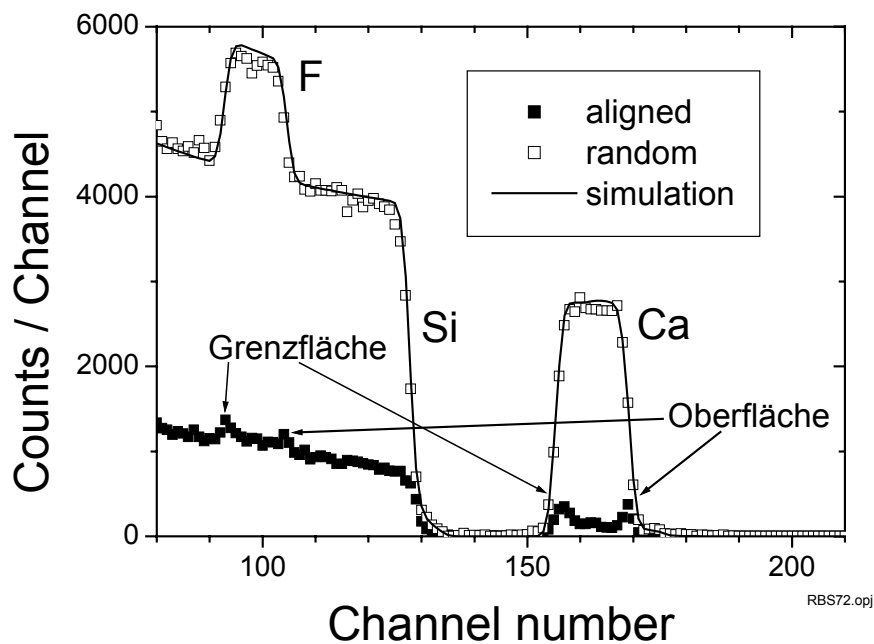
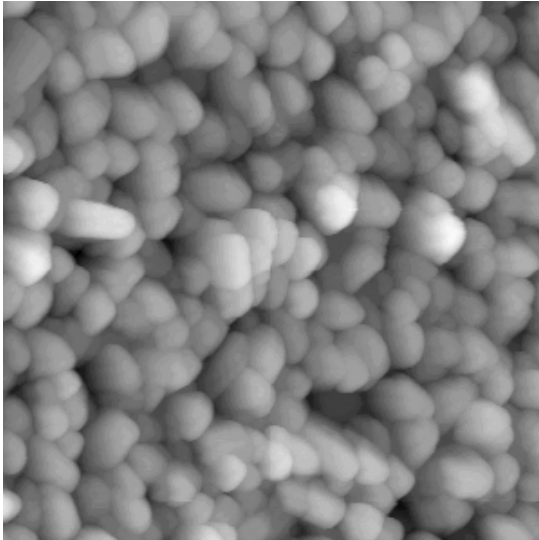


Abb. 5.5: RBS-Messung an Probe 72 ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ ,  $d = 114\text{nm}$ ), aligned und random Spektrum mit Simulation

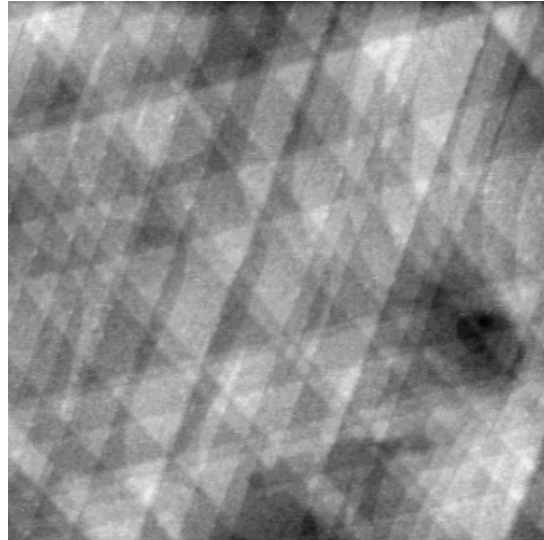
Bei  $T_S = 300^\circ\text{C}$  sieht man in der Topographie der  $\text{CaF}_2$ -Schicht (Abb. 5.6a) eine ausgeprägte polykristalline Struktur mit Höhenschwankungen bis zu maximal 86nm, also der Hälfte der Schichtdicke ( $d_{\text{RBS}} = 177\text{nm}$ ). Die aus der AFM-Messung Abb. 5.6a bestimmte mittlere Z-Höhe beträgt 45nm und die maximale Rauigkeit 41nm. Dieser Wert stimmt mit der aus RBS gefundenen Rauigkeit von 43nm überein. Bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  (Abb. 5.6b) erhält man eine weitgehend eben abgestufte Oberfläche mit dreieckförmigen Mustern. Die Höhenschwankung beträgt nur noch 3nm. An manchen Probenorten zeigen sich Überhöhungen an den



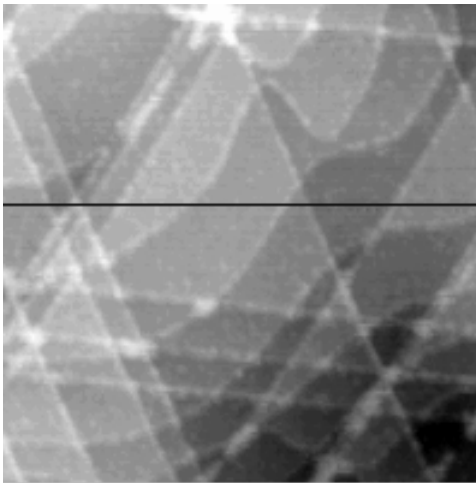
Stufenkanten, besonders an den Schnittpunkten mehrerer Kanten (Abb. 5.6c). Sie entstehen wahrscheinlich durch Reaktion der CaF<sub>2</sub>-Oberfläche mit dem Wasser aus der Luft [Hui98, Rei99]. Die Stufenhöhe zwischen den einzelnen Dreiecken beträgt 3.5Å oder ein ganzzahliges Vielfaches davon (Abb. 5.6d), in guter Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Wert von 3.15Å für eine Tripel-Lage CaF<sub>2</sub> in [111]-Richtung. Die Dreiecklinien verlaufen entlang der  $\langle \bar{1}10 \rangle$ -Richtungen, den Schnittlinien zwischen den {100}-Gleitebenen und der (111)-Oberfläche. Sie entstehen durch das Wandern von Versetzungen entlang von {100}-Ebenen an die (111)-Oberfläche der Schicht [Blun92]. Auf diese Weise werden Verspannungen abgebaut, die z.B. beim Abkühlen der Schicht aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von CaF<sub>2</sub> und Si (siehe Tab. 11.1) auftreten [Blun92].



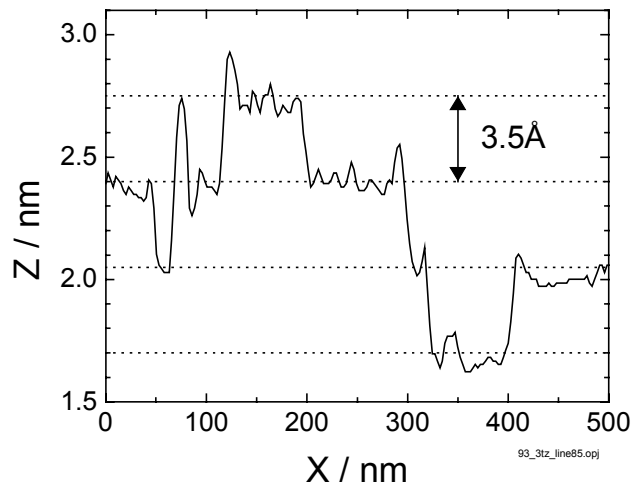
a) 1x1µm, ΔZ = 86nm



b) 1x1µm, ΔZ = 3.2nm



c) 500x500nm, ΔZ = 3.74nm



d) Linescan entlang der Linie aus c)

Abb. 5.6: AFM-Topographie von dicken CaF<sub>2</sub>-Schichten, a) Probe 69 ( $T_S = 300^\circ\text{C}$ ) und b) Probe 72 ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ ), c) Probe 93 ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ ) und d) Linescan entlang der Linie aus c) mit Stufenhöhen von 3.5Å

Die RBS-Ergebnisse spiegeln sich konsistent in den AFM-Messungen wider. Daher kann bei AFM-Messungen das Auftreten von Stufen mit der Höhe einer TL als klares Indiz für das epitaktische Wachstum angesehen werden.

### AES-Tiefenprofil- und Bindungsanalyse an dicken $\text{CaF}_2$ Schichten

Um Informationen über die Bindungspartner der  $T_S = 300^\circ$  und  $650^\circ\text{C}$ -Proben an der Grenzfläche zu erhalten, wurden Auger-Tiefenprofile an den dicken Schichten aufgenommen und eine Hauptkomponenten-Analyse (PCA) durchgeführt. An dicken (10-100nm)  $\text{CaF}_2$ -Schichten wurden Tiefenprofile der folgenden Auger-Linien aufgenommen: Ca(LMM), F(KLL), Si(LVV), O(KLL), Au(MNN). Wichtig ist dabei, daß die Stromdichte des Elektronenstrahls während des Messens möglichst niedrig gehalten wird, denn sonst wird Fluor aus dem  $\text{CaF}_2$  ausgetrieben [Str81]. Die Stromdichte während der Messung betrug  $0.2\text{-}0.3\text{mA/cm}^2$ , lag also etwas über dem von Strecker [Str81] empfohlenen Wert von  $0.082\text{ mA/cm}^2$ . Zum Sputtern wurden Ar-Ionen verwendet.

Die Linien-Intensitäten der konventionellen, elementspezifischen Auger-Linien gemessen an Probe 34 ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ , Rate  $\approx 0.16\text{Å/s}$ ,  $d = 16\text{nm}$ ) sind in Abb. 5.7a über dem Sputterzyklus dargestellt. Da pro Sputterzyklus ein bestimmter Teil der Schicht abgetragen wird, entspricht dies einem Tiefenprofil. (Eine genaue Angabe der Sputtertiefe in nm ist hier nicht möglich, weil keine Eichproben gemessen wurden.) Besonders auffällig ist, daß die Intensität der Fluor-Linie vor der der Ca-Linie abnimmt, deren Intensität flacher abfällt als die Fluor-Intensität und noch weit in den Si-Bereich hineinreicht. Die PCA unter Berücksichtigung aller gemessenen Spektren ergibt insgesamt vier verschiedene Hauptkomponenten, d. h. 4 Basisspektren. Da nicht alle Basisspektren bekannt sind, werden sie zusammen mit ihrer Konzentrationsverteilung über das Tiefenprofil mit der Methode der abstrakten Rotationen berechnet [Schö97, Mal87].

Aus der PCA erhält man dann die in Abb. 5.7c dargestellten Basisspektren und deren Konzentrationsverteilung über der Tiefe (Abb. 5.7b). Sie werden aufgrund ihres Auftretens in den charakteristischen Energiebereichen, in denen die Ca, Si, und F-Linien liegen, den Verbindungen  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaF}$ , Si und  $\text{CaSi}_x$  (x steht zunächst für ein Silizid unbekannter Stöchiometrie) zugeordnet. Eine SiF-Komponente, d. h. Si-F-Bindungen wurden nicht beobachtet. Die  $\text{CaF}_2$ -Komponente fällt zur Grenzfläche hin erwartungsgemäß steil ab, während die  $\text{CaF}$ - und  $\text{CaSi}_x$ -Komponente an der Grenzfläche ein ausgeprägtes symmetrisches Maximum zeigen. Dies ist ein Hinweis auf Ca-F- und Ca-Si-Bindungen an der Grenzfläche. Da das Sputtern zu einer Aufrauung der Schichtoberfläche führt, kommt es zu einer scheinbaren Verbreiterung der Grenzfläche im Profil. Das Maximum der  $\text{CaF}$ - und  $\text{CaSi}_x$ -Komponente wird deswegen breiter gemessen, als es tatsächlich ist. Die  $\text{CaSi}_x$ -Komponente besitzt eine unsymmetrische Verteilung, die relativ weit in den Si-Bereich hinein ausläuft. Das Auftreten der Hauptkomponente  $\text{CaF}$  in der  $\text{CaF}_2$ -Schicht selbst und nicht nur an der Grenzfläche verwundert zunächst, da die dicken Schichten im Volumen eigentlich stöchiometrisch aufwachsen (siehe RBS-Messungen). Bei den Auger-Messungen wird aber etwas Fluor aus der Schicht ausgetrieben, so daß man diesen  $\text{CaF}$ -Anteil von 20% wahrscheinlich während der Messung selbst erzeugt. Da aber beim Sputtern immer wieder die oberste, gerade gemessene Schichtlage abgetragen wird, treibt man das Fluor nie vollkommen aus der Schicht aus, sondern nur in den obersten Monolagen. Die Asymmetrie der  $\text{CaSi}_x$ -Komponente weist auf eine inhomogene Dicke der  $\text{CaSi}_x$ -Schicht hin. Die  $\text{CaSi}_x$ -Schicht könnte allerdings auch erst während des Sputterns erzeugt worden sein durch das Eintreiben von Ca-Atomen in das Si-Substrat. Der Energieübertrag der sputternden Ar-Ionen auf die Ca-Targetatome ist aufgrund der fast identischen Massen von Ca und Ar sehr groß, so daß die Ca-Atome ins Substrat eingetrieben werden könnten, und die  $\text{CaSi}_x$ -Schicht so erst während der Messung entstehen würde. Um diesen Umstand näher aufzuklären, wurde ein Auger-Tiefenprofil an einer reinen Ca-Schicht, die bei Raumtemperatur auf Si(111) aufgedampft wurde und als Schutz vor Oxidation mit einer dünnen Au-Schicht ( $100\text{Å}$  dick) abgedeckt wurde (Probe Ca03), untersucht. Die Ca LMM-Augerlinie an der Grenzfläche der reinen Ca-Schicht (durchgezogene Linie in Abb. 5.8) zeigt gegenüber der Ca-Linie der  $\text{CaSi}_x$ -

Hauptkomponente (gestrichelte Linie) eine deutlich andere Form. Das Maximum der Hauptlinie bei  $E_{\text{kin}} \sim 285\text{eV}$  liegt bei der reinen Ca-Schicht bei kleinerer Energie als bei  $\text{CaSi}_x$ . Das Hauptminimum ist breiter bei  $\text{CaO}_3$ , und die Nebenlinie bei  $E_{\text{kin}} \sim 315\text{eV}$  ist kleiner und verschoben gegenüber der  $\text{CaSi}_x$ -Komponente. Daher kann die  $\text{CaSi}_x$ -Komponente nicht durch den Energieeintrag während des Sputterns erzeugt worden sein, sondern ist Ergebnis einer chemischen Reaktion während der  $\text{CaF}_2$ -Abscheidung.

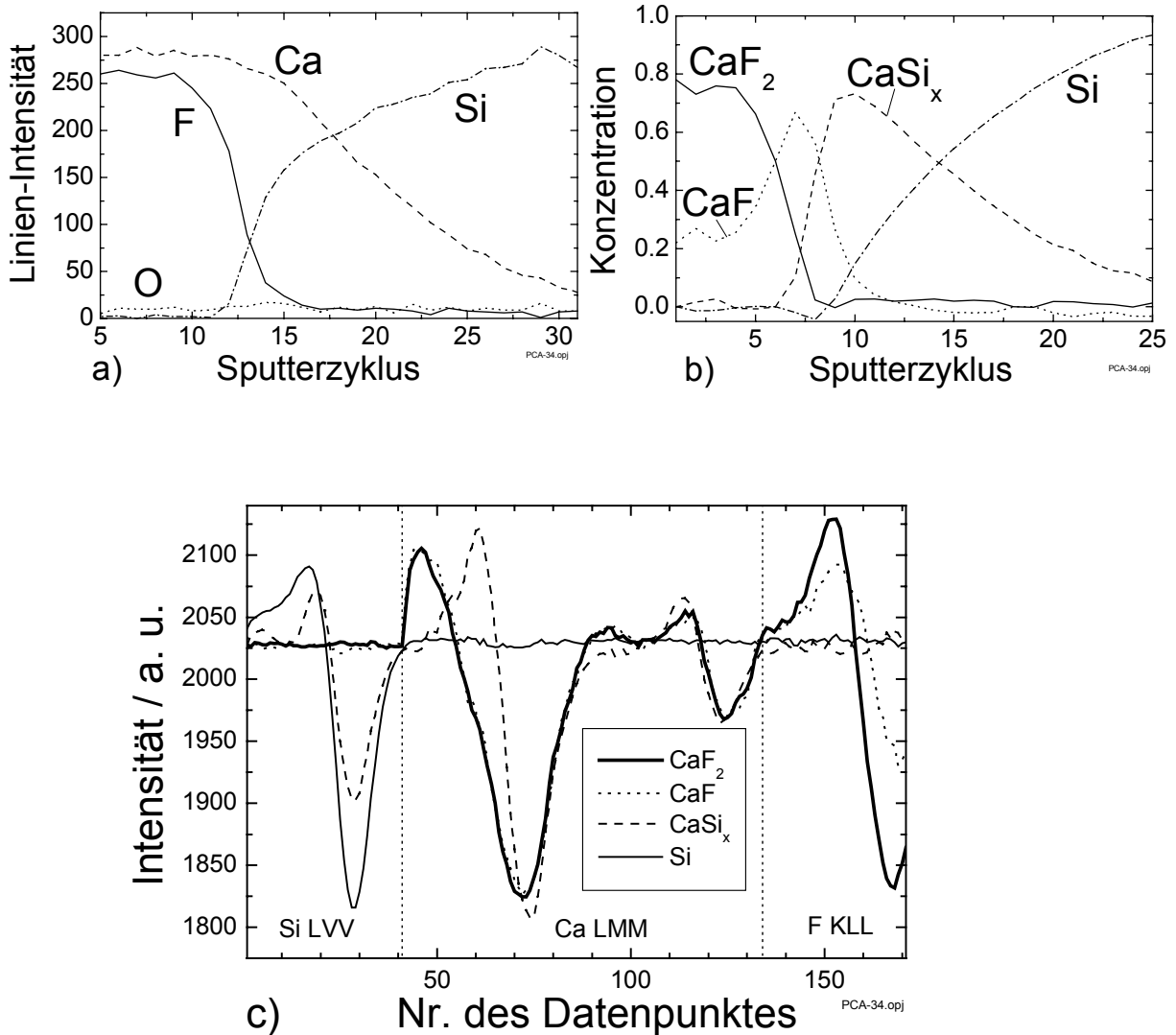


Abb. 5.7: Augermessung an Probe 34 ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ ,  $\text{Rate} \approx 0.16\text{\AA}/\text{s}$ ,  $d = 16\text{nm}$ ), a) Tiefenprofil der Auger-Linienintensitäten, b) Tiefenprofil der Konzentration der Hauptkomponenten, c) Basisspektren der Hauptkomponenten

Um das Basisspektrum der  $\text{CaSi}_x$ -Komponente (Abb. 5.7c) einem der drei möglichen Silizide  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{CaSi}$  oder  $\text{Ca}_2\text{Si}$  zuzuordnen zu können, kann das Intensitätsverhältnis zwischen Hauptmaximum und -Minimum der Si-LVV-Linie herangezogen werden. Das an reinen Siliziden gemessene Intensitätsverhältnis beträgt jeweils 0.22, 0.36 und 0.75 für  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{CaSi}$  und  $\text{Ca}_2\text{Si}$  [Cal90]. Bei der  $\text{CaSi}_x$ -Komponente liegt das Intensitätsverhältnis bei 0.37, also ist sie dem  $\text{CaSi}$  zuzuordnen. Iwami et al. fanden bei soft X-ray emission spectroscopy an der  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ -Grenzfläche ebenfalls eine  $\text{CaSi}$ -Schicht [Iwa97]. Dagegen gab es bei Röntgenbeugungs-Messungen [Hua96] und bei ionenspektroskopischen Messungen [Kin90] Hinweise auf eine  $\text{CaSi}_2$ -Schicht.

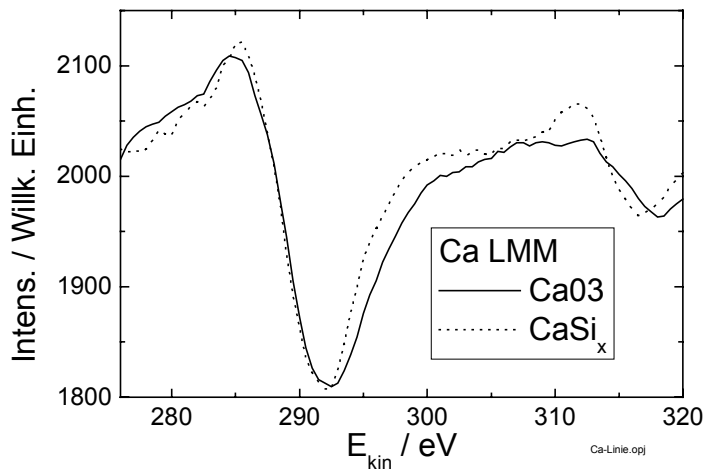


Abb. 5.8: Vergleich der Ca LMM-Augerlinien einer reinen Ca-Schicht ( $\text{CaO}_3$ ) mit der Ca-Linie aus dem Basisspektrum der  $\text{CaSi}_x$ -Hauptkomponente

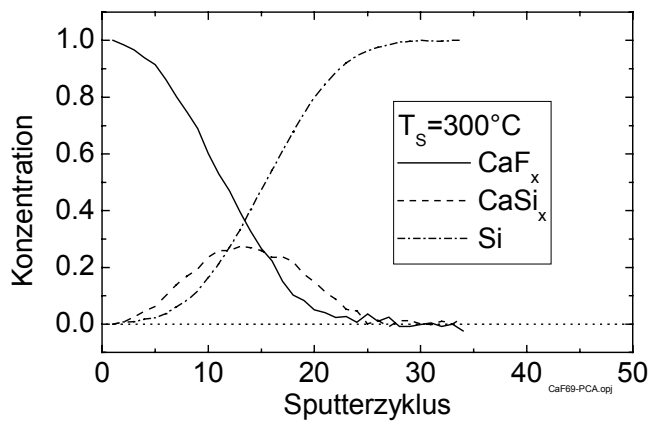


Abb. 5.9: Konzentration der Hauptkomponenten über der Sputtertiefen an der Grenzfläche von Probe 69 ( $T_s = 300^\circ\text{C}$ ,  $d = 177\text{nm}$ )

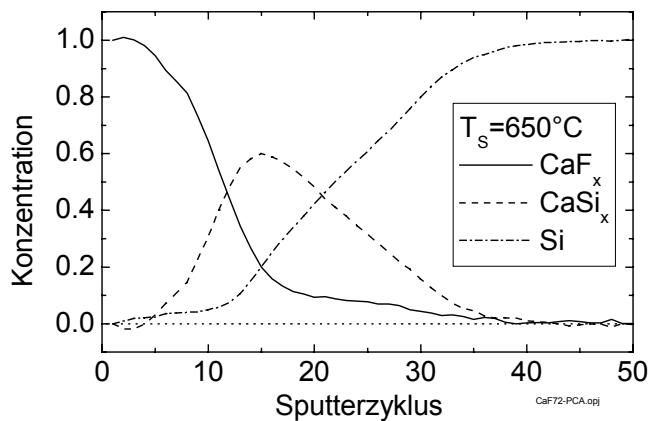


Abb. 5.10: Konzentration der Hauptkomponenten über der Sputtertiefen an der Grenzfläche für Probe 72 ( $T_s = 650^\circ\text{C}$ ,  $d = 114\text{nm}$ )

Probe 34 diente zur Ermittlung der Basisspektren und zur Veranschaulichung der Methode der PCA. An Probe 69 ( $T_S = 300^\circ\text{C}$ ,  $d = 177\text{nm}$ ) und Probe 72 ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ ,  $d = 114\text{nm}$ ) sollen im folgenden die Unterschiede zwischen einer  $300^\circ\text{C}$ - und einer  $650^\circ\text{C}$ -Probe dargestellt werden. Die Auger-Tiefenprofile wurden mit Hilfe der PCA im Bereich der Grenzfläche ausgewertet. Da die Stromdichte bei den Messungen etwas höher war als bei Probe 34, wurde mehr Fluor während der Messung ausgetrieben. Deswegen wurden die Hauptkomponenten  $\text{CaF}_2$  und  $\text{CaF}$  bei der PCA zu einer Komponente  $\text{CaF}_x$  zusammengefaßt. Diese Verfahrensweise ist gerechtfertigt, weil sich die Linienform des Ca in  $\text{CaF}_2$  und  $\text{CaF}$  nicht wesentlich unterscheidet (siehe Abb. 5.7c). Bei  $300^\circ\text{C}$  (Abb. 5.9) steigt die Si-Komponente genauso schnell an, wie die  $\text{CaF}_x$ -Komponente abfällt. Die  $\text{CaSi}_x$ -Komponente taucht an der Grenzfläche als symmetrisches Maximum mit einer Konzentration von 25% auf. Die  $650^\circ\text{C}$ -Probe (Abb. 5.10) dagegen besitzt ein breiteres asymmetrisches  $\text{CaSi}_x$ -Maximum mit einer höheren Konzentration von 60%. Die Si-Komponente steigt folglich auch langsamer an, als die  $\text{CaF}_x$ -Komponente abfällt. Die beiden Proben unterscheiden sich also deutlich in ihrer Struktur an der Grenzfläche. Wäre die Asymmetrie in der  $\text{CaSi}_x$ -Komponente bei  $650^\circ\text{C}$  ein reiner Sputtereffekt, dann müßte sie auch bei der  $300^\circ\text{C}$ -Probe asymmetrisch sein. Da dies nicht beobachtet wurde, ist die Asymmetrie des  $\text{CaSi}_x$ -Maximums bei den  $650^\circ\text{C}$ -Proben echt und weist auf eine inhomogene Schichtdicke hin. Die  $\text{CaF}_x$ -Komponente der Probe 69 fällt flacher ab als bei Probe 72. Dies ist durch die wesentlich größere Anfangsrauigkeit von Probe 69 zu erklären (siehe Abb. 5.6), die zu einer größeren Verbreiterung des Profils an der Grenzfläche führt.

#### TEM-Messung an $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ )

Im Auger-Tiefenprofil wurde eine Ca-Silizid-Zwischenschicht an der Grenzfläche gefunden. Zur eingehenderen Charaktersistierung dieser Schicht wurde eine **High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)**-Querschnittsaufnahme an einer  $T_S = 650^\circ\text{C}$ -Probe durchgeführt.

Die HRTEM-Querschnittsaufnahme Abb. 5.11a zeigt die Grenzfläche einer 16nm dicken  $\text{CaF}_2$ -Schicht (Probe 34,  $T_S = 650^\circ\text{C}$ ) auf  $\text{Si}(111)$ -Substrat. Die  $\text{CaF}_2$ -Schicht weist eine störungsfreie, perfekte Epitaxie auf. Ihre Netzebenen sind gegenüber denen des Si-Substrats um  $180^\circ$  um die  $[111]$ -Substratnormale, gedreht (verdeutlicht durch die weißen Linien auf den Netzebenen), d. h. die Schicht besitzt Typ-B Orientierung. An der Grenzfläche  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  sind eine Reihe von Defekten zu erkennen, hauptsächlich Versetzungen, die im Abstand von etwa  $110\text{\AA}$  auftreten (angedeutet durch die weißen Pfeile in Abb. 5.11a). Dieser Abstand der Versetzungen ergibt eine Gitterfehlpassung von 2.9%, die gut zum theoretisch erwarteten Wert von 2.2% bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  paßt (berechnet mit den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si und  $\text{CaF}_2$  aus [Olm99]). In Abb. 5.11b ist ein vergrößerter Ausschnitt der Grenzfläche dargestellt. Im Bereich A sind die Enden der Netzebenenlinien an der Grenzfläche gegeneinander verschoben angeordnet. Im Bereich B in der rechten Bildhälfte dagegen liegen die Enden der Netzebenenlinien genau übereinander. Gribelyuk et al. führte Simulationen von TEM-Bildern für verschiedene Grenzflächenstrukturen durch [Gri99]. Demnach sind die an der Grenzfläche gegeneinander verschobenen Netzebenen in der linken Bildhälfte (bei A) der  $T_4$ -Lage der Ca-Atome an der Grenzfläche zuzuordnen (Abb. 5.1a und d); die übereinander liegenden hellen Punkte an der Grenzfläche (rechte Bildhälfte bei B) entsprechen der T-Lage der Ca-Atome (Abb. 5.1c und d). Das zeigt, daß sich bereits innerhalb eines kleinen Bereichs die Mikrostruktur der Grenzfläche verändert; sie läßt sich also nicht mit einem einheitlichen Modell beschreiben.

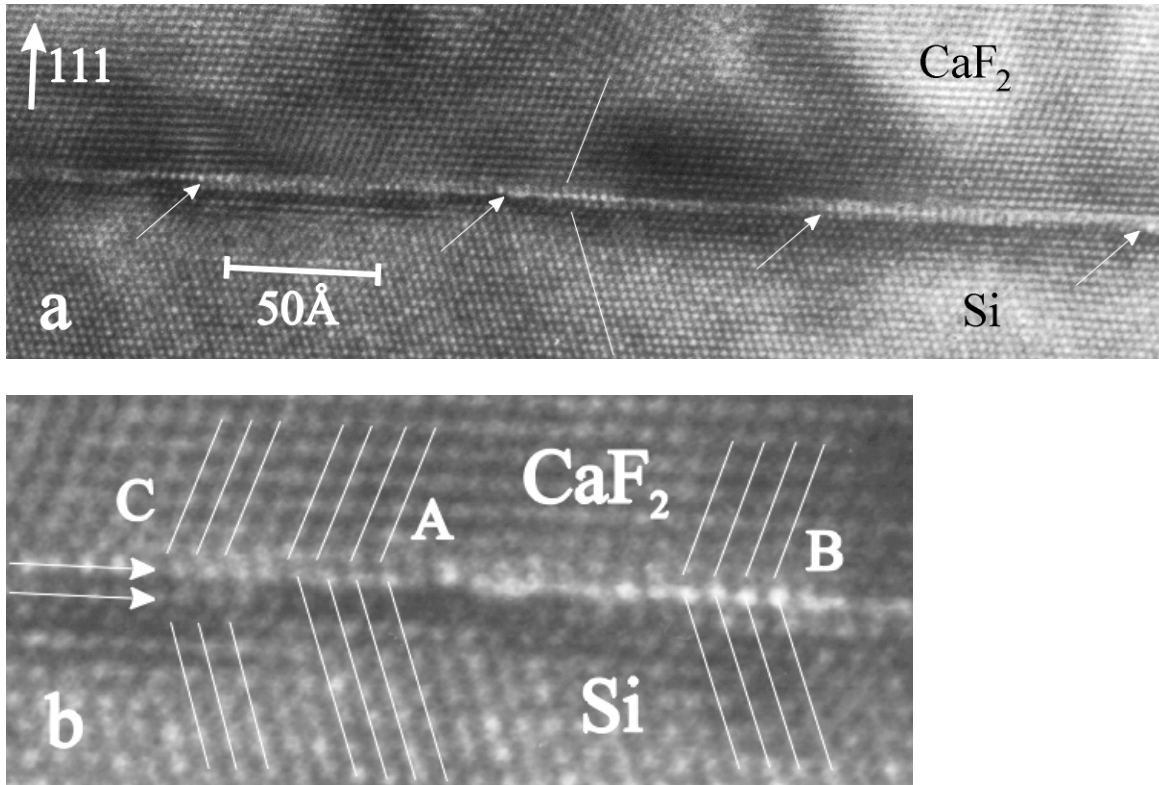


Abb. 5.11: a) HRTEM-Querschnittsaufnahme an Probe 34 ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ ,  $d = 16\text{nm}$ )  
 b) Ausschnitt aus a) in der Umgebung des zweiten Pfeils von links

Bei genauerer Betrachtung im Bereich C erkennt man allerdings, daß die Netzebenenlinien nicht durchgehend bis zur Grenzfläche durchgezogen werden können. Es gibt einen deutlich sichtbaren Übergangsbereich von zwei parallel zur Grenzfläche verlaufenden Reihen heller Punkten (markiert durch die Pfeile), die weder die Netzebenenlinien des  $\text{CaF}_2$  noch die des Si fortsetzen, sondern dazu verschoben sind. Im Bereich B ist ebenfalls eine solche Interpretation von verschobenen hellen Punkten möglich. D. h. an der Grenzfläche liegt eine andere Phase als die des Si oder des  $\text{CaF}_2$  vor, möglicherweise ein Silizid, das sich während der Grenzflächenreaktion gebildet hat und dessen Dicke maximal 2-3 Monolagen beträgt.

Für die strukturellen Eigenschaften der  $\text{CaF}_2$ -Schichten und deren Grenzflächen gilt also zusammenfassend:

Die bei  $T_S = 300^\circ\text{C}$  hergestellten Proben ohne Fluordefizit wachsen polykristallin auf (AFM und RBS), die bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  hergestellten epitaktisch. Bei den epitaktischen Schichten wurde mit RBS im Bereich der Grenzfläche eine erhöhte Unordnung beobachtet. Die PCA der Auger-Tiefenprofile zeigt für  $T_S = 650^\circ\text{C}$  eindeutig ein Fluordefizit an der Grenzfläche  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  in Form einer  $\text{CaF}$ -Schicht, wie sie aus der Literatur bekannt ist [Olm87, Den95]. Außerdem wurde sowohl bei  $300^\circ\text{C}$ - als auch bei  $650^\circ\text{C}$ -Proben eine  $\text{CaSi}$ -Schicht gefunden. Bei den  $650^\circ\text{C}$ -Proben ist die Silizidschicht allerdings dicker und besitzt eine inhomogene Schichtdicke. Die TEM-Messung zeigt, daß die Epitaxie der  $650^\circ\text{C}$ -Proben vom Typ B ist und liefert auch einen Hinweis auf eine Zwischenschicht an der Grenzfläche in der Größe von 2-3 Monolagen. Die bei AFM-Messungen gefundenen Terrassenstufen sind ein eindeutiges Indiz für die Epitaxie der  $\text{CaF}_2$ -Schicht.

#### 5.4 Silizierung von Ca-Schichten auf Si(111)

In Kap. 5.3 wurde bei Augertiefenprofilen an der Grenzfläche  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  eine  $\text{CaSi}$ -Schicht beobachtet. In der Literatur gibt es einerseits Hinweise auf eine  $\text{CaSi}$ -Schicht [Iwa97], andererseits wurde eine  $\text{CaSi}_2$ -Schicht [Hua96, Kin90] an der Grenzfläche gefunden. Außer diesen drei Quellen gibt es bisher keine Hinweise auf eine Silizid-Zwischenschicht beim System  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ . Die zitierten Autoren verwendeten bei der  $\text{CaF}_2$ -Abscheidung alle Substrattemperaturen mit  $T_S \geq 700^\circ\text{C}$ . Dabei könnte durch erhöhte Fluordesorption während des Wachstums reines Ca entstehen, das mit dem Si-Substrat siliziert. Die Silizidschicht ist sehr wahrscheinlich epitaktisch aufgewachsen, denn sonst ist das weitere epitaktische Wachstum von  $\text{CaF}_2$  sehr unwahrscheinlich. Hierbei ergeben sich folgende Fragen:

- Bei welchen Temperaturen ist die Fluordesorption während des Wachstums von  $\text{CaF}_2$  auf Silizium so groß, daß reines Ca auf der Si-Oberfläche zurückbleibt?
- Bei welchen Temperaturen setzt eine Silizidreaktion zwischen Ca und Si ein, vorausgesetzt es liegt reines Ca auf der Si-Oberfläche vor?
- Welches der drei möglichen Ca-Silizide ( $\text{CaSi}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}_2$ ) entsteht dabei?
- Welche elektrischen Eigenschaften besitzt der Kontakt  $\text{CaSi}_x/\text{Si}$ ?
- Welchen Einfluß hat eine Silizidschicht auf die elektrischen Eigenschaften der Heterostruktur  $\text{CaF}_2/\text{CaSi}_x/\text{Si}$ ?

Die aus dem Phasendiagramm bekannten Temperaturen für die eutektischen Punkte der einzelnen Silizide gelten nur für Volumenmischungen und können daher nicht auf Grenzflächenreaktionen übertragen werden. Über die Silizierungsreaktion von Ca-Schichten auf Si-Substrat ist bisher wenig bekannt. Franciosi et al [Fra85] beobachteten bereits bei Raumtemperatur eine Diffusion von Si in die Ca-Schicht. Morar und Wittmer [Mor88] erreichten durch Tempern einer bei Raumtemperatur aufgedampften Ca-Schicht (Solid Phase Epitaxy) das epitaktische Wachstum von  $\text{CaSi}_2$  auf Si(111). In dieser Arbeit fehlen allerdings Angaben über die Dauer und die Temperatur der Temperung. Thomas et al. [Tho95] geben in einer Tabelle einen Wert von  $400^\circ\text{C}$  für die Bildung von  $\text{CaSi}_2$  an. Es fehlen dort aber Angaben darüber, ob dieser Wert für die Temperung von Volumenmischungen von Ca und Si gilt oder für dünne Ca-Schichten auf Si; außerdem fehlt ein Zitat, um Genaueres über die Herstellungsbedingungen zu erfahren. Um herauszufinden bei welchen Temperaturen eine Silizidreaktion einsetzt und welches der drei möglichen Silizide ( $\text{CaSi}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}_2$ ) sich dabei bildet, wurden Temperversuche an Ca-Schichten auf Si(111)-Substrat durchgeführt. Mit Auger-, AFM- und XRD-Messungen wurde die Struktur der getemperten Schichten untersucht. Deren elektrischen Eigenschaften werden in Kap. 7.2 vorgestellt. Von den drei möglichen Ca-Siliziden ( $\text{CaSi}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}_2$ ) besitzt  $\text{CaSi}_2$  die geringste Gitterfehlانpassung zu Silizium [Gme61]. Daher ist es der aussichtsreichste Kandidat für ein epitaktisches Wachstum auf Silizium. Zunächst folgt ein Überblick über die Eigenschaften von  $\text{CaSi}_2$ .

#### Präparation der Ca- und $\text{CaSi}_2$ -Schichten

Die Präparation und Temperung der Ca-Schichten fand wegen der starken Reaktivität von Ca an Luft im UHV statt. H-terminierte Si(111)-Wafer ( $75\text{-}125\Omega\text{cm}$ ) wurden auf  $650^\circ\text{C}$  geheizt, um den Wasserstoff zu desorbieren und eine Si(111)- $7\times 7$ -Rekonstruktion zu erhalten. Nach Abkühlen wurde auf die rekonstruierten Wafer bei Raumtemperatur eine  $200\text{ \AA}$  dicke Ca-Schicht mit einer Rate von  $0.1\text{ \AA}/\text{s}$  aufgedampft ( $T_{\text{Tiegel}} = 438.6^\circ\text{C}$ ). Anschließend wurden die Ca-Schichten im UHV getempert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur Au-Kontakte ( $d = 100\text{ \AA}$ ) als Schutz vor Oxidation und zur elektrischen Charakterisierung abgeschieden. Nach dem Ausschleusen wurde auf die hochdotierte Rückseite in einer HV-Kammer ganzflächig Au aufgebracht, um einen ohm'schen Rückkontakt zu gewährleisten.

Die gewählten Tempertemperaturen und –dauern sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Aufgrund des hohen Dampfdrucks von Ca ( $1.333 \cdot 10^{-8}$  mbar bei  $T = 282^\circ\text{C}$ ) dampft während des Temperns ein Teil der Ca-Schicht ab, bevor es zur eigentlichen Silizierungsreaktion mit Si kommt. Bei den bei  $650^\circ\text{C}$  getemperten Proben (Ca04, Ca08) war die Temperaturrampe vergleichbar mit der einer CaF<sub>2</sub>-Probe, die bei  $650^\circ\text{C}$  mit  $12\text{\AA}$  CaF<sub>2</sub> bedampft wird. Probe Ca06 wurde zusätzlich nochmals in N<sub>2</sub> nachgetempert, um die Temperatur für die CaSi<sub>2</sub>-Bildung herauszufinden (Proben Ca06t und Ca06t1).

Tab. 5.3: Liste der getemperten Ca-Schichten auf Si(111)(75-125Ωcm) mit Tempertemperatur  $T_A$  und -dauer  $\Delta t$  und einem Überblick der Meßergebnisse

Probenname	$T_A/^\circ\text{C}$	$\Delta t/\text{min}$	Bemerkungen	Auger	XRD
Ca03	-	-	„Silberne“ Au-Kontakte	Au/Ca	
Ca06	400	15		CaSi und CaSi <sub>2</sub>	
Ca06t1	400	60	Nachtempung in N <sub>2</sub> , ohne Au-Kontakte		CaSi <sub>2</sub>
Ca06t	450	60	Nachtempung in N <sub>2</sub> , ohne Au-Kontakte		CaSi <sub>2</sub>
Ca04	650	5		CaSi <sub>2</sub>	CaSi <sub>2</sub>
Ca08	650	5	p-Si		CaSi <sub>2</sub>

### Strukturelle Untersuchung der getemperten Ca-Schichten

Die Durchmischung der getemperten Ca-Schicht mit dem Si wurde mit Auger-Tiefenprofilen, ihre Topografie mit AFM und ihre Epitaxie mit XRD untersucht.

Um herauszufinden, ob eine Durchmischung von Ca und Si an der Ca/Si-Grenzfläche eingetreten und eine Silizidreaktion stattgefunden hat, wurden an den getemperten Schichten Auger-Tiefenprofile der Ca(LMM)-, F(KLL), Si(LVV)-, O(KLL)-, Au(MNN)-Augerlinien aufgenommen. Das Auger-Tiefenprofil der ungetemperte Ca-Schicht (Ca03) ohne Au-Bedeckung zeigte, daß die Schicht vollkommen durchoxidiert ist. Unter dem Au-Schutzkontakt zeigt das Auger-Tiefenprofil (Abb. 5.12) lediglich einen Überlapp der Komponenten Ca und Si an der Grenzfläche, der durch die Verschmierung des Profils infolge Aufrauung während des Sputterns verbreitert erscheint. Eine Durchmischung von Si und Ca ist nicht schlüssig nachweisbar. Die Au-Linie wurde bis an die Grenzfläche Ca/Si beobachtet. (Die Intensität der Au-Linie ist im Tiefenprofil Abb. 5.12 nicht dargestellt, weil die Linie während der Tiefenprofil-Messung etwas aus dem Energie-Meßfenster herauswanderte, so daß ihre Intensität nicht ausgewertet werden konnte.) Das Ca ist also bis an die Grenzfläche zum Silizium mit Au durchmischt. Die Durchmischung von Au und Ca war auch von einem Farbumschlag der Au-Kontakte zu einem eher „silbernen“ Glanz begleitet. Da Legierungen von Au und Ca ihre Farbe je nach Ca-Gehalt ändern, weist die silberne Farbe auf die Bildung einer Ca-Au-Legierung mit ca. 35at.% Ca hin [Gme54]. Das Tiefenprofil der bei  $400^\circ\text{C}$  getemperten Schicht Ca06 (Abb. 5.13), das an einem Probenort ohne Au-Bedeckung aufgenommen wurde, zeigt lediglich eine Oxidation an der Oberfläche. Die Intensität der Si-Linie steigt bereits im oberflächennahem Bereich steil an und besitzt ein ausgeprägtes Plateau. Die Ca-Schicht ist also vollständig mit Si durchmischt. Die bei  $650^\circ\text{C}$  getemperte Probe Ca04 besitzt ein ähnliches Profil wie Ca06, hier wurde also ebenfalls eine vollständige Durchmischung von Ca und Si gefunden. Bei den Proben Ca06 und Ca04 erscheinen die Au-Kontakte auch wieder golden, d. h. das Ca bildet keine Legierung mit dem Au.



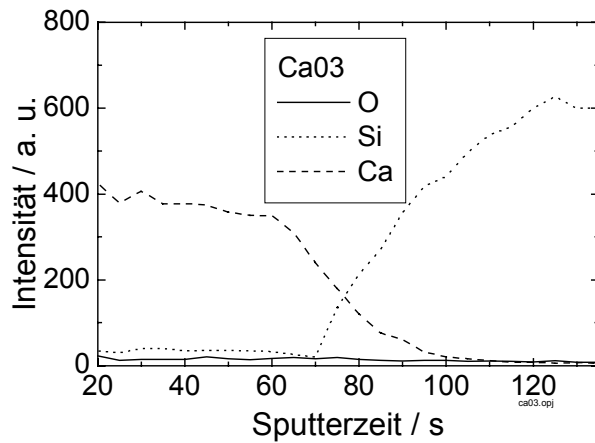


Abb. 5.12: Auger-Tiefenprofile von Ca03 (ungetemperte Ca-Schicht) unter dem Au-Schutzkontakt

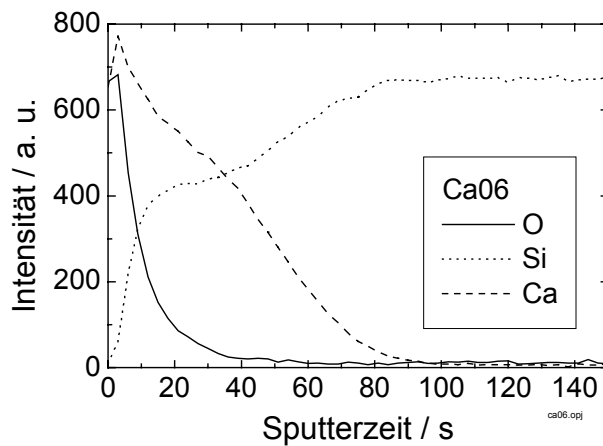


Abb. 5.13: Auger-Tiefenprofil von Ca06 (400°C, 15min) direkt auf der Schicht ohne Au-Kontakt

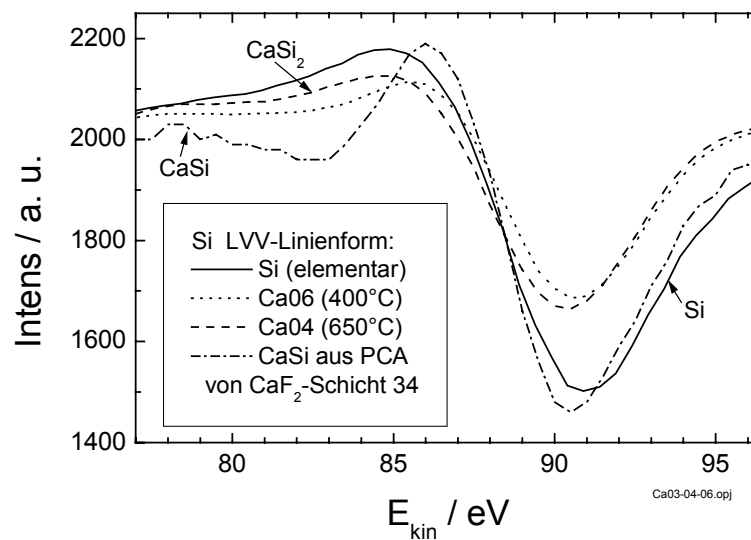


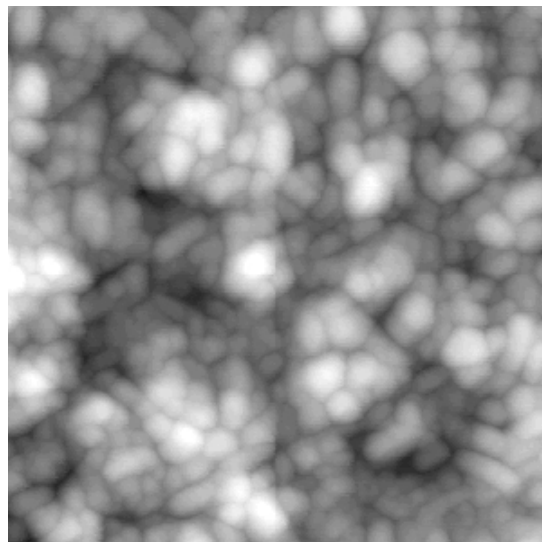
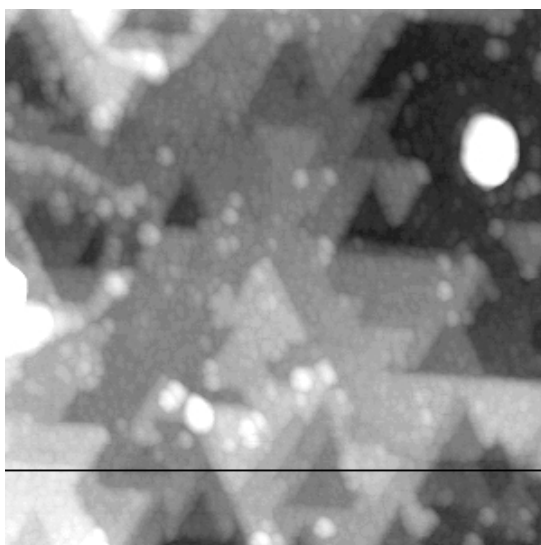
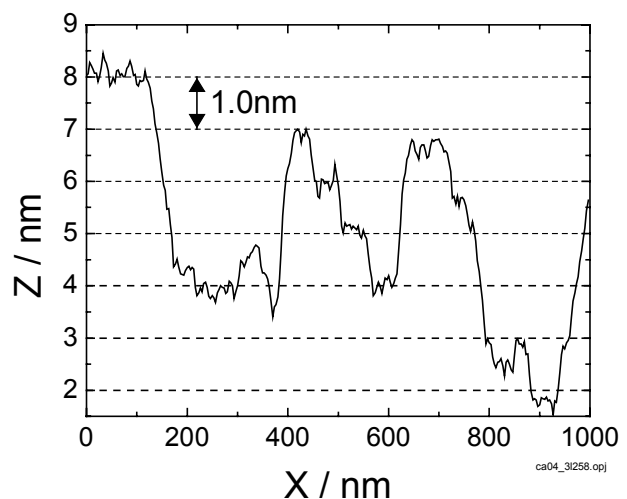
Abb. 5.4: Si(LVV)-Linienform für verschieden getemperte Proben; die Auger-Spektren für Ca04 und Ca06 stammen aus dem mittleren Bereich des Tiefenprofils

Ob sich Si und Ca nur durchmischt haben oder eine Bindung in Form eines Silizids eingegangen sind, sieht man bei einem Vergleich der Si(LVV)-Auger-Linienform der drei Proben (Abb. 5.14). Die Si(LVV)-Linie der Proben Ca04 und Ca06 stammen aus dem mittleren Plateaubereich des Tiefenprofils (Abb. 5.13), wo der Einfluß der oberflächlichen Oxidation und die Vermischung mit der Si-Substratlinie am geringsten ist. Die CaSi-Linie ist das aus der PCA einer  $\text{CaF}_2$ -Schicht gewonnene Basisspektrum (Abb. 5.7c) der CaSi-Komponente. Zur Interpretation der Linien wird das Intensitätsverhältnis zwischen Hauptmaximum und -Minimum der Si-LVV-Linie herangezogen. Das an reinen Siliziden gemessene Intensitätsverhältnis für  $\text{CaSi}_2$ , CaSi und  $\text{Ca}_2\text{Si}$  beträgt jeweils 0.22, 0.36 und 0.75 [Cal90]. Die Si(LVV)-Linie für Probe Ca04 (gestrichelte Linie in Abb. 5.14) besitzt ein Intensitätsverhältnis Max/Min von 0.23; sie ist demnach dem  $\text{CaSi}_2$  zuzuordnen. Ein weiterer Hinweis, daß bei dieser Probe  $\text{CaSi}_2$  vorliegt, ist der flache Anstieg der Si-Linie bei geringen Energien, während bei den anderen Siliziden ein kleines Nebenmaximum bei ca. 79eV sichtbar ist [Cal90]. Bei Probe Ca06 (gepunktete Linie in Abb. 5.14) liegt das Intensitätsverhältnis von 0.29 zwischen dem Wert von  $\text{CaSi}_2$ (0.22) und dem von CaSi(0.36). Hier ist also eine Mischung aus  $\text{CaSi}_2$  und CaSi vorhanden. Aus der Auger-Linienform kann man schließen, daß sich bei 15-minütiger Temperung bei 400°C sowohl CaSi als auch  $\text{CaSi}_2$  bildet, während bei 650°C das Si-reiche  $\text{CaSi}_2$  entsteht.

Die Untersuchung der Topografie der getemperten Ca-Schichten mit dem AFM ergab für die ungetemperte Ca-Schicht (Ca03) ein polykristallines Wachstum (Abb. 5.15a). Nach einer 15minütigen Temperung bei 400°C (Ca06) sind andeutungsweise Dreiecke als Überstruktur zu erkennen (Abb. 5.15b). Die 5minütige Temperung bei 650°C (Ca04) führt zur Ausbildung von Terrassen und dreieckförmigen Inseln (Abb. 5.15c). Die Stufenhöhe der Terrassen (Abb. 5.15d) beträgt etwa 1nm oder ein ganzzahliges Vielfaches davon. Dieser Wert paßt gut zu der nominellen Höhe von 5.01Å für eine Tripellage  $\text{CaSi}_2$  in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung (siehe Kap. 9.1). Die gemessene minimale Stufenhöhe von 1nm deutet darauf hin, daß hier Doppelstufen von  $\text{CaSi}_2$  vorliegen. Zwischen 400°C und 650°C findet also eine Silizierungsreaktion statt, die aufgrund der geordneten Topografie ein epitaktisches Wachstum einer Silizidschicht vermuten läßt.

Um zu überprüfen, ob bei 650°C tatsächlich eine epitaktische Silizidschicht entstanden ist, wurden XRD-Messungen durchgeführt. Das Diffraktogramm der Probe Ca04 (Abb. 5.16) zeigt Peaks bei  $2\theta = 17.4^\circ$ ,  $35.1^\circ$  und  $53.8^\circ$ , die eindeutig den [006], [0012] und [0018]-Peaks des  $\text{CaSi}_2$  mit  $\text{tr}6$ -Struktur zugeordnet werden können. Mit ihrer geringen Gitterfehlpassung an Si von 0.4% [Fah90] wächst die  $\text{tr}6$ -Struktur besser epitaktisch auf Si(111) als die  $\text{tr}3$ -Struktur mit einer größeren Fehlanpassung von -0.6% [Fah90], die im Diffraktogramm auch nicht gefunden wurde (leere Dreiecke in Abb. 5.16). Der Unterschied zwischen beiden Strukturen ist im Anhang (Kap. 9.1) näher beschrieben. Die zwei Peaks bei  $2\theta = 38.2^\circ$  und  $44.4^\circ$  lassen sich dem Au zuordnen. Obwohl ein Probenstück ohne Au-Bedeckung für die Messung verwendet wurde, finden sich noch Spuren von epitaktisch gewachsenem Gold. Wahrscheinlich ist es unter der Aufdampfmaske auf der Probe diffundiert. Beim Diffraktogramm der Probe Ca06 (400°C, 15min) sind keine ausgeprägten Peaks zu finden die sich einem Silizid zuordnen lassen.

Durch Tempern einer Ca-Schicht auf Si(111) bei 650°C entsteht also laut XRD und AFM ein epitaktisches  $\text{CaSi}_2$ . Um den Temperaturbereich für die Silizierung noch weiter einzugrenzen, wurden Probenstücke von Ca06 (400°C, 15min) für 60 min in  $\text{N}_2$  bei 400°C (Ca06t1) und 450°C (Ca06t) nachgetempert.

a)  $1 \times 1 \mu\text{m}$ ,  $\Delta Z = 30 \text{ nm}$ b)  $1 \times 1 \mu\text{m}$ ,  $\Delta Z = 15 \text{ nm}$ c)  $1 \times 1 \mu\text{m}$ ,  $\Delta Z = 9,73 \text{ nm}$ 

d) Linescan aus AFM-Bild c)

Abb. 5.15: AFM-Topografie von getemperten Ca-Schichten auf  $\text{Si}(111)$ , a) ungetempert (Ca03), b) getempert bei  $400^\circ\text{C}$  für 15min (Ca06), c) getempert bei  $650^\circ\text{C}$  für 5min (Ca04), d) Linescan aus Bild c)

Im XRD-Diffraktogramm der Probe Ca06 (Abb. 5.17) sind zwar keine ausgeprägten  $\text{CaSi}_2$ -Peaks zu erkennen, aber am rechten Ausläufer des  $\text{Si}(111)$ -Peaks wächst schon der  $[0012]$ -Peak, der intensivste der drei  $\text{CaSi}_2$ -Peaks, heraus. Nach der Nachtemperatur in  $\text{N}_2$  ( $400^\circ\text{C}$ , 60min) sind alle drei im Meßbereich liegenden  $\text{CaSi}_2$ -Peaks klar zu sehen, d. h. die Silizierungsreaktion findet bei  $400^\circ\text{C}$  statt (wie in [Tho95] angegeben). Die im AFM-Bild von Probe Ca06 (Abb. 6.5b) sich herausbildenden Dreieckstrukturen deuten also auf die einsetzende Silizierung der Ca-Schicht hin.

Beim Tempern dünner Ca-Schichten auf  $\text{Si}(111)$  reicht eine Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  zur Bildung epitaktischer  $\text{CaSi}_2$ -Schichten aus. Bei den Augermessungen wurde nach einer Temperdauer von 15min eine Mischung von  $\text{CaSi}$  und  $\text{CaSi}_2$  beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß die Silizierung bei der Solid-Phase-Epitaxie über die Ca-reiche Phase zur Si-reichen Phase verläuft. Dabei diffundieren die Si-Atome aus dem Substrat in die Ca-Schicht [Fra85].

Eine Diffusion bei Raumtemperatur, wie von Franciosi et al. beobachtet [Fra85] konnte hier nicht nachgewiesen werden.

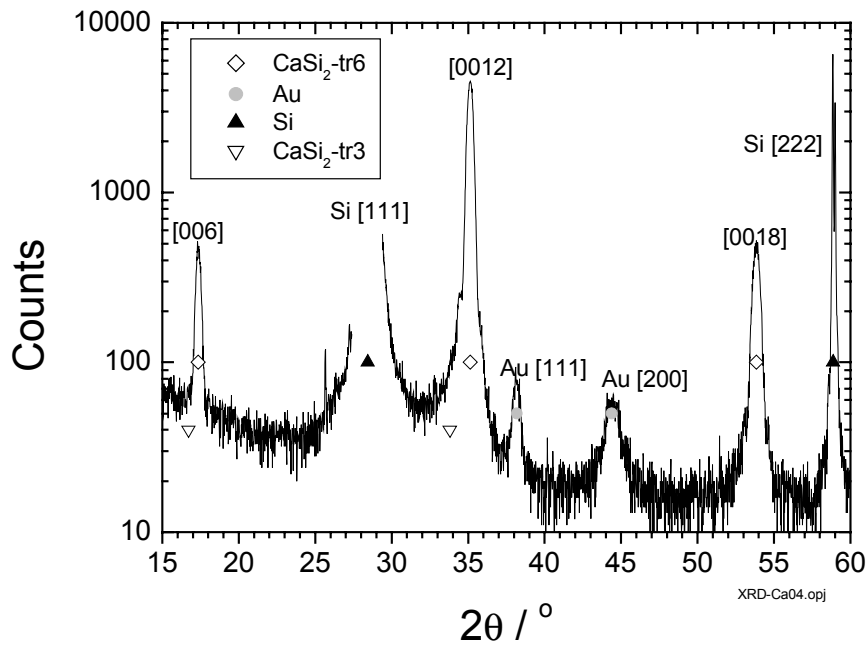


Abb. 5.16: XRD-Diffraktogramm der Probe Ca04 (650°C, 5min); deutlich zu erkennen sind die Peaks von  $\text{CaSi}_2\text{-tr6}$ ; außerdem die von Au und Si

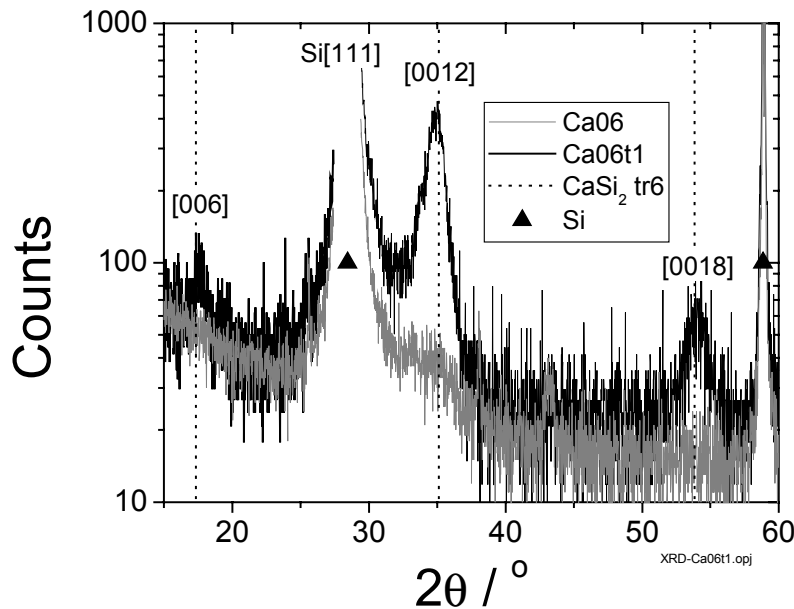


Abb. 5.17: XRD-Diffraktogramm der Probe Ca06 (Temperung bei 400°C, 5min) und Ca06t1 (Nachtemperung von Ca06 in  $\text{N}_2$  bei 400°C, 60min)

### 5.5 Diskussion der Ergebnisse

Bei dünnen  $\text{CaF}_2$ -Schichten ( $d \approx 1.5\text{nm}$ ) wurde bei  $T_S > 400^\circ\text{C}$  ein Fluordefizit gefunden, das der Grenzfläche zuzuordnen ist, da das  $\text{F}/\text{Ca}$ -Verhältnis bei dickeren Schichten gegen den stöchiometrischen Wert tendiert. Die kritische Temperatur  $T_{\text{krit}}$ , ab der die Grenzflächenreaktion unter Fluordesorption einsetzt liegt zwischen  $400^\circ$  und  $450^\circ\text{C}$  (Abb. 5.3). Damit liegt sie in dem in der Literatur eingegrenzten Temperaturbereich, wo eine stöchiometrische Grenzfläche bis  $400^\circ\text{C}$  beobachtet wurde [Sum99], ab  $450^\circ\text{C}$  dagegen schon der für die Reaktion charakteristische Grenzflächenpeak bei der  $\text{Ca}2\text{p}$ -XPS-Linie gefunden wurde [Den95, Luc94]. Im Bereich zwischen  $400^\circ$ - $600^\circ\text{C}$  nimmt der Fluorgehalt kontinuierlich ab. Die Fluordesorption nimmt also mit steigender Substrattemperatur zu. Nach dem Verlauf der in Abb. 5.3 eingezeichneten Linie erreicht das Fluordefizit sein Minimum bei  $600^\circ$ - $650^\circ\text{C}$ . Ab dieser Temperatur verläuft die Grenzflächenreaktion also vollständig, in Übereinstimmung mit [Den95 und Olm99].

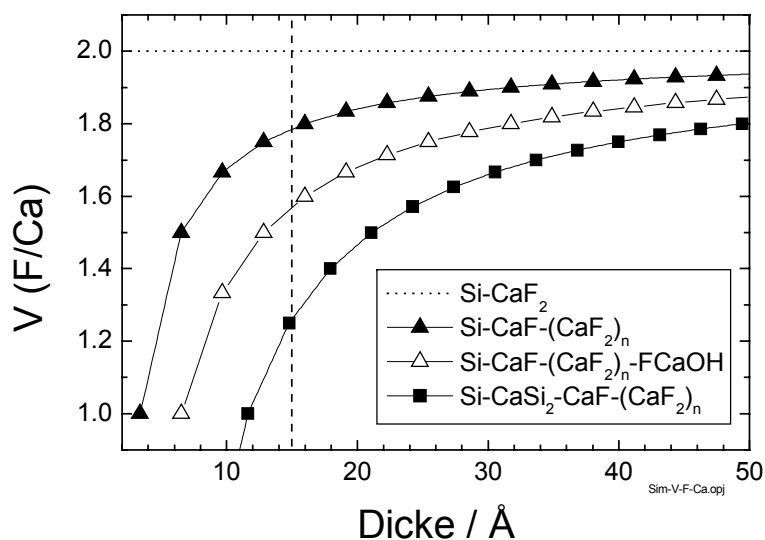


Abb. 5.18: Mittleres  $\text{F}/\text{Ca}$ -Verhältnis als Funktion der Schichtdicke einer  $\text{CaF}_2$ -Schicht, berechnet für verschiedene Bindungsstrukturen an der Grenzfläche  $\text{Si}/\text{CaF}_2$ .

Die ERDA- und RBS-Messungen ergaben für die dünnen Schichten eine Schichtdicke von durchschnittlich  $15\text{Å}$ . Dieser Wert wird von den AFM-Messungen (Kap. 6) bestätigt, bei denen die durchschnittliche Schichtdicke im Bereich von  $15$ - $20\text{Å}$  liegt. Es stellt sich die Frage, ob bei dieser Schichtdicke das bei  $650^\circ\text{C}$  gemessene  $\text{F}/\text{Ca}$ -Verhältnis von  $1.3$ - $1.5$  (Abb. 5.3) mit Hilfe einer vollständig reagierten  $\text{CaF}$ -Schicht an der Grenzfläche, die mit stöchiometrischen  $\text{CaF}_2$ -Schichten bedeckt ist, wiedergegeben kann. Dazu wurde das mittlere  $\text{F}/\text{Ca}$ -Verhältnis der  $\text{CaF}_2$ -Schichten als Funktion der Schichtdicke für verschiedene Bindungsstrukturen an der  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ -Grenzfläche berechnet. Für die Bindungsfolge  $\text{Si-CaF}-(\text{CaF}_2)_n$ , wobei  $n$  die Anzahl der  $\text{CaF}_2$ -Tripellagen bezeichnet, wurde das  $\text{F}/\text{Ca}$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnet (Abb. 5.18). Für die Dicke der  $\text{CaF}$ -Schicht wurde der aus Medium Energy Ion Scattering-Messungen [Tro88] gefundene Wert von  $3.385\text{Å}$  verwendet. Für die  $\text{CaF}_2$ -Tripellage wurde der bekannte Kristallgitterwert von  $3.15\text{Å}$  in  $[111]$ -Richtung eingesetzt. Bei einer Gesamtschichtdicke von  $d = 15$ - $20\text{Å}$  erhält man aus Abb. 5.18 dann ein  $\text{F}/\text{Ca}$ -Verhältnis von  $1.8$ , was oberhalb des experimentellen Wertes von  $1.4 \pm 0.1$  bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  liegt. Das gemessene Fluordefizit ist also größer als man es für die Bindungsfolge  $\text{Si-CaF}-(\text{CaF}_2)_n$  erwarten würde. Das erhöhte Fluordefizit könnte durch die Oberflächenreaktion von  $\text{CaF}_2$  an Luft verursacht sein. Bei dieser Reaktion wird die oberste Fluorlage durch Hydroxidbindungen ersetzt (siehe Kap. 9.4). Zur Simulation dieses

Falles wurde die oberste  $\text{CaF}_2$ -Lage an der Oberfläche durch F-Ca-OH ersetzt (leere Dreiecke in Abb. 5.18). Der so berechnete Wert für das F/Ca-Verhältnis liegt bei 1.55-1.7 für  $d = 15\text{-}20\text{\AA}$ . Er kommt dem experimentell ermittelten Wert schon näher, liegt aber noch etwas darüber. Dieses Modell kommt allerdings nur für die Proben ohne Au-Bedeckung in Frage (leere Symbole in Abb. 5.3), da bei den mit Au bedeckten Proben eine Reaktion mit Luft auszuschließen ist. Bei erhöhter Fluordesorption könnte sich neben der CaF-Schicht zusätzlich eine  $\text{CaSi}_2$ -Schicht bilden. Die Dicke einer  $\text{CaSi}_2$ -Schicht beträgt  $5.1\text{\AA}$  [Fah90]. Berechnet man für die Bindungsfolge  $\text{Si-CaSi}_2\text{-CaF-(CaF}_2)_n$  das F/Ca-Verhältnis, so liegt es unterhalb der Kurven für die anderen Bindungsfolgen ohne  $\text{CaSi}_2$  (Abb. 5.18). Für eine Schichtdicke von  $d = 15\text{-}20\text{\AA}$  stimmt das berechnete F/Ca-Verhältnis von 1.25-1.45 gut mit dem experimentellen Wert von  $1.4 \pm 0.1$  überein. Dies ist ein Hinweis, daß bei der Grenzflächenreaktion nicht nur CaF, sondern auch  $\text{CaSi}_2$  entsteht.

Während der Abscheidung einer dickeren Probe ( $d = 40\text{\AA}$ ) bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  wurde im Massenspektrogramm ein Peak bei der Masse 50 beobachtet, der  $\text{SiFH}_3$  zuzuordnen ist. D. h. Fluor würde neben  $\text{SiF}_x$  auch in Form von  $\text{SiFH}_3$  desorbieren und die Si-Oberfläche abätzen. Dies ist eine Bestätigung für die These von Olmstead [Olm99], daß das Fluor in Form von Silizium-Fluor-Verbindungen desorbiert (5.1).

Die Analyse des Auger-Tiefenprofils zeigt bei den  $650^\circ\text{C}$ -Proben ebenfalls eindeutig ein Fluordefizit an der Grenzfläche  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  in Form einer CaF-Schicht (Abb. 5.7b), wie sie aus der Literatur bekannt ist [Olm87, Den95]. Die Konzentration von Ca-Si-Bindungen an der Grenzfläche ist bei den  $650^\circ\text{C}$ -Proben größer als bei den  $300^\circ\text{C}$ -Proben, was ebenfalls den Ergebnissen aus der Literatur entspricht [Olm87, Den95]. Bei den  $650^\circ\text{C}$ -Proben ist die CaSi-Schicht an der Grenzfläche dicker und inhomogen im Vergleich zu  $300^\circ\text{C}$ -Proben. Im TEM-Bild dagegen beträgt die Dicke einer Zwischenschicht maximal 2-3 Monolagen. Wie ist dieser Widerspruch aufzulösen? Da die Gitterstruktur von CaSi (rhombisch mit den Gitterkonstanten  $a = 3.91\text{\AA}$ ,  $b = 4.59\text{\AA}$ ,  $c = 10.795\text{\AA}$  [Gme61]) überhaupt nicht zu der von Si paßt, ist es unwahrscheinlich, daß CaSi als eine durchgehende Schicht epitaktisch auf Si(111) aufwächst und darauf anschließend das  $\text{CaF}_2$ . Eine mögliche Erklärung zur Auflösung dieses Widerspruchs ist, daß die CaSi-Komponente nicht als durchgehende Schicht, sondern in Form von Clustern vorliegt, die über die Fläche verteilt sind. Dies würde zu einer inhomogenen Schichtdicke führen, wie sie auch bei den  $650^\circ\text{C}$ -Proben gefunden wurde (Asymmetrie der  $\text{CaSi}_x$ -Komponente). Bei größeren Schichtdicken würden die Cluster einfach von der umgebenden  $\text{CaF}_2$ -Schicht überwachsen werden, die Epitaxie wäre also trotz der Cluster gewährleistet. Die inhomogene Schichtdicke und Verteilung der  $\text{CaSi}_x$ -Schicht würde auch die erhöhte Unordnung an der Grenzfläche erklären, die bei RBS beobachtet wurde. Diese Erklärung widerspricht aber dem TEM-Bild, bei dem die  $\text{CaF}_2$ -Schicht epitaktisch auf der Silizidschicht von 2-3 Monolagen weiterwächst. Eine mögliche Erklärung ist, daß an der Grenzfläche zunächst  $\text{CaSi}_2$  vorliegt, dessen Gitterkonstante hervorragend zu der von Si und  $\text{CaF}_2$  paßt (siehe Tab. 9.1). Während der Augermessung entsteht an der Grenzfläche aufgrund der Fluordesorption durch den Elektronenstrahl reines Ca, das mit dem  $\text{CaSi}_2$  vermischt wird, so daß sich CaSi bildet.

Die Bildung einer  $\text{CaSi}_2$ -Zwischenschicht wurde in der Literatur nur an  $\text{CaF}_2$ -Schichten beobachtet, die bei  $T_S \geq 700^\circ\text{C}$  hergestellt wurden [Hua96, Kin90]. Beim Tempern dünner  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf über  $700^\circ\text{C}$  verblieb nur noch Ca auf der Si-Oberfläche [Olm86]. Dagegen gibt es bei hier hergestellten Proben schon bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  Hinweise auf eine  $\text{CaSi}_2$ -Schicht. Dies ist angesichts der Temperversuche an den reinen Ca-Schichten (Kap. 5.4) nicht überraschend. Dort setzte die Silizierung schon bei  $400^\circ\text{C}$  ein. Bleibt also beim Wachstum von  $\text{CaF}_2$ -Schichten aufgrund verstärkter Fluordesorption nicht nur CaF, sondern auch reines Ca auf der Si-Oberfläche zurück, so kann sich bei  $T_S \geq 400^\circ\text{C}$  eine epitaktische  $\text{CaSi}_2$ -Zwischenschicht bilden. Die Ordnung dieser Zwischenschicht ist umso größer, je höher die

---

Temperatur und je länger die Verweildauer des Systems bei dieser Temperatur ist. Ist die Diffusion von Si-Atomen behindert, so können sich auch Ca-reiche Zwischenphasen bilden.

Aus den bisherigen Ergebnissen folgt:

Zur Herstellung von Pufferschichten mit stöchiometrischer Grenzfläche sollte man Substrattemperaturen  $T_S \leq 400^\circ\text{C}$  wählen. Pufferschichten mit vollständig reagierter CaF-Grenzfläche erhält man bei  $T_S \geq 600^\circ\text{C}$ ; hierbei liegt evtl. zusätzlich eine  $\text{CaSi}_2$ -Zwischenschicht vor. Stellt man die Pufferschichten im mittleren Temperaturbereich von  $400^\circ\text{-}550^\circ\text{C}$  her, so gibt es an der Grenzfläche sowohl stöchiometrische als auch reagierte Bereiche. Dieser Temperaturbereich ist daher zur Herstellung von Pufferschichten mit definierter Grenzfläche ungeeignet.

## 6 Wachstum von CaF<sub>2</sub>-Schichten auf Si(111)

Im vorangehenden Kapitel wurde gefunden, daß beim Wachstum von CaF<sub>2</sub>-Schichten oberhalb einer kritischen Temperatur  $T_{\text{krit}}$  eine Grenzflächenreaktion einsetzt, die zu einer CaF-Grenzfläche führt. Im folgenden wird untersucht, ob und wie diese Grenzflächenreaktion das Wachstum der Schicht beeinflusst. Zunächst werden die wesentlichen Ergebnisse aus der Literatur vorgestellt.

Die (111)-Oberfläche von CaF<sub>2</sub> besitzt im Vergleich zu den anderen Oberflächen und zu Si(111) eine sehr geringe freie Oberflächenenergie ( $\sigma_{\text{CaF}_2} < \sigma_{\text{Si}}$ , siehe Tab. 11.1) [Olm99]. Daher sollte man ein Lage-für-Lage-Wachstum auf Si(111) erwarten können, bei dem die Realisierung von homogenen Pufferschichten leicht möglich wäre. Experimentell beobachtet wurde dagegen Inselwachstum unterhalb einer kritischen Temperatur von  $T_{\text{krit}} \approx 500^\circ\text{C}$  [Luc94] und Stranski-Krastanov-Wachstum mit Übergang zum Lage-für-Lage-Wachstum bei  $T > T_{\text{krit}}$  [Den95, Luc94, Won93]. Oberhalb der kritischen Temperatur bildet sich bei vollständiger Grenzflächenreaktion eine geschlossene Si-CaF-Schicht (siehe Kap. 5), die ihrerseits schlecht von CaF<sub>2</sub> benetzt wird. Daher bilden sich auf der CaF-Schicht CaF<sub>2</sub>-Inseln, und erst nach deren Zusammenwachsen findet eine Lage-für-Lage-Homoepitaxie von CaF<sub>2</sub> statt. Das Verhältnis der vertikalen zur horizontalen Wachstumsgeschwindigkeit der Inseln hängt empfindlich von der Abscheiderate ab. Bei  $T_S \approx 700^\circ\text{C}$  und niedriger Rate ( $\approx 5\text{\AA}/\text{min}$ ) wachsen die Inseln auf der geschlossenen CaF-Schicht schneller in die Höhe als in die Breite, so daß eine vollständige Bedeckung der CaF-Schicht erst bei Schichtdicken größer als 10TL erreicht ist [Den95]. Erhöht man bei der gleichen Temperatur die Rate auf  $\approx 50\text{\AA}/\text{min}$ , so wird die CaF-Schicht schon bei einer Schichtdicke von  $d \approx 4\text{TL}$  bedeckt [Den95]. Auffällig ist, daß der Versuch, mit erhöhtem Fluß bei  $650^\circ\text{C}$  eine geschlossene 1TL dicke CaF<sub>2</sub>-Schicht auf der CaF-Schicht zu wachsen, scheiterte [Den93]. Aufgrund der Stabilisierung von 2TL-dicken Volumen-Schichten (bilayer formation) sind 50% der CaF-Schicht mit 2TL CaF<sub>2</sub>-Inseln bedeckt [Den93, Sum98]. Auf wohlorientierten Substraten (Fehlorientierung  $\approx 0.06^\circ$ ) mit sehr großen Terrassenbreiten (ca.  $1\mu\text{m}$ ) wurde bei ca.  $580^\circ\text{C}$  Lage-für-Lage Wachstum beobachtet [Klu00a]. Nachdem die ersten Tripellagen (bilayer) weitgehend geschlossen sind, wachsen 1TL hohe dreieckige Inseln auf, die zusammenwachsen, bevor darauf die nächste Schicht keimt. Bei einer Schichtdicke von 5TL verbleiben aber noch vereinzelt kleine Löcher (20-30nm) in der Schicht. Bei  $T_S \leq 300^\circ\text{C}$ , wo keine Grenzflächenreaktion beobachtet wurde, bilden sich viele kleine CaF<sub>2</sub>-Inseln auf dem Si-Substrat; die Schichten wachsen polykristallin auf [Luc94, Den95]. Bei mittleren Temperaturen  $T_S \approx 450^\circ\text{C}$  verläuft die Grenzflächenreaktion unvollständig. Die CaF-Schicht bedeckt nur teilweise das Substrat. Das Wachstum von kleineren CaF<sub>2</sub>-Inseln direkt auf dem Si-Substrat, evtl. verbunden mit der Ausbildung von Si-F-Bindungen, und größeren auf der CaF-Schicht führt zu einer ungeordneten Schicht [Luc94, Den95]. Aus all diesen Ergebnissen folgt, daß das Wachstum empfindlich vom Grad der Ausbildung der Si-CaF-Schicht (siehe Kap. 5) abhängt, und folglich die Herstellung homogener CaF<sub>2</sub>-Pufferschichten komplexer ist, als zunächst vermutet. Die wesentlichen Einflußgrößen beim Wachstum sind [Den95]:

1. Die **Substrattemperatur**  $T_S$  während der Abscheidung (Diffusion, Transportbarrieren und Grenzflächenreaktion)
2. die **Abscheiderate** (Konzentration der Oberflächen-Adatome) und
3. die **Oberflächenorientierung** (Terrassenbreite und Stufenstruktur).

Die Terrassenform ist zu berücksichtigen, weil die Keimbildung der CaF<sub>2</sub>-Inseln sowohl auf den Terrassen (Terrassennukleation) als auch entlang ihrer Stufen (Stufennukleation) einsetzen kann. Im folgenden wird mit AFM-Messungen an CaF<sub>2</sub>-Schichten der Einfluß dieser drei wesentlichen Größen auf das Wachstum der Schichten untersucht, um einerseits



optimale Parameter für die Herstellung homogener, geschlossener Pufferschichten zu finden und andererseits einen Zusammenhang zwischen der Schichtmorphologie und den an den Heterostrukturen Au/CaF<sub>2</sub>/Si durchgeführten elektrischen Messungen (siehe Kap. 7) herstellen zu können.

### 6.1 Einflußgrößen auf das Schichtwachstum

Beim Wachstum von dünnen Schichten spielt die **Struktur der Substratoberfläche** eine entscheidende Rolle. Daher wurde die Waferoberfläche nach der chemischen Vorbehandlung, d. h. in dem Zustand, in dem die Wafer in die MBE eingeschleust werden, mit einem Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope) im Non-Contact Modus untersucht. Nach der Entfernung des thermischen Oxids mit HF(2%) zeigt die Oberfläche eine rauhe Struktur (Abb. 6.1a) mit einer RMS-Rauhigkeit von 0.15nm. Der zugehörige Linescan entlang der schwarzen Linie ist in Abb. 6.2 gezeigt. Durch naßchemische Oxidation in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) und H-Terminierung in NH<sub>4</sub>F(40%) wird ein Substrat mit glatten Terrassen und Terrassenstufen präpariert (Abb. 6.1b-d). Der Linescan von Abb. 6.1c ist in Abb. 6.2 ebenfalls dargestellt (obere Linie). Die daraus ermittelte Stufenhöhe von etwa 3Å stimmt sehr gut mit dem zu erwartenden Wert von 3.14Å für die Si-Doppelstufen auf Si(111) überein. Die RMS-Rauhigkeit beträgt jetzt auf den Terrassen nur noch 0.07nm, ist also deutlich geringer als nach dem HF-Dip. Damit wurde durch mikroskopische Messungen die bereits makroskopisch nachgewiesene Glättung von Substratoberflächen mit NH<sub>4</sub>F [Ang99] bestätigt.

Bei sehr gut orientiertem Substrat (Abb. 6.1b) ätzt das NH<sub>4</sub>F dreieckförmige Strukturen in das Substrat, die sich pyramidal nach unten verkleinern und bis zu 5 Stufen tief sind. Die Breite der Dreieck-Terrassen schwankt hier zwischen  $w = 0-100\text{nm}$ . Die Terrassen zwischen den Dreiecken werden bis zu 400nm breit. Die anisotrope Ätzung von Dreiecken, deren Stufen parallel zur  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ - und senkrecht zur  $\langle \bar{2}11 \rangle$ -Richtung verlaufen wurden auch bei STM-Messungen an wohl orientiertem Substrat beobachtet [Pie93]. In Abb. 6.1b beträgt der Höhenabfall über 1µm maximal eine Si-Doppelstufe. Daraus ergibt sich als obere Abschätzung eine Fehlorientierung von  $\alpha < 0.02^\circ$ . Bei sehr leichter Fehlorientierung des Substrats (Abb. 6.1c) werden abfallende Terrassen sichtbar. Die dreieckigen Vertiefungen sind aber auch noch vorhanden. Aus der durchschnittlichen Terrassenbreite von  $w = 230 \pm 20\text{nm}$  wurde die Fehlorientierung zu  $\alpha = 0.078^\circ \pm 0.006^\circ$  bestimmt. Bei etwas höherer Fehlorientierung (Abb. 6.1d) verschwinden die Dreiecke; es sind nur noch die abfallenden Stufenterrassen mit dreieckigen Vorsprüngen zu sehen [Pie93]. Die aus der Terrassenbreite  $w = 110 \pm 20\text{nm}$  bestimmte Fehlorientierung beträgt hier  $\alpha = 0.16 \pm 0.04^\circ$ . Die Ausbildung von ineinander geschachtelten dreieckförmigen Strukturen ist somit ein eindeutiger Hinweis auf eine sehr geringe Fehlorientierung des Substrats von  $\alpha < 0.05^\circ$  [Pie93]. Im allgemeinen beträgt die Stufenhöhe bei den mit NH<sub>4</sub>F behandelten Substraten nur eine Si-Doppellage. Nur vereinzelt wurde beobachtet, daß mehrere Stufen aufeinanderstoßen, so daß es zu einer Stufenüberhöhung auf maximal 0.9nm kommt. Auffällig sind die in Abb. 6.1b zu sehenden Kugeln auf den Terrassen des p-Substrats, die bei den n-Substraten nur vereinzelt beobachtet wurden. Die Kugeln verschwanden nach dem Eintauchen des Wafers in Wasser fast vollständig. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um auskristallisierte NH<sub>4</sub>F-Reste. Daher wurden p-dotierte Substrate nach der NH<sub>4</sub>F-Behandlung zusätzlich in Wasser eingetaucht, um diese NH<sub>4</sub>F-Reste abzuspolen.

Eine häufig verwendete Methode zur Entfernung des natürlichen Oxids ist das kurzzeitige Heizen des Substrats auf über 1000°C. Wird das Substrat aus Abb. 6.1c für 5min auf 1050°C erhitzt, so werden die Si-Moleküle auf der Oberfläche beweglich. Dadurch vergrößern sich die Terrassen auf eine Breite bis zu  $w \approx 1\mu\text{m}$  (Abb. 6.1e). Hierbei ist zu beachten, daß die Bildskala in e) doppelt so groß ist wie bei den anderen Bildern. Aber gleichzeitig kommt es zu einer Überhöhung von Substratstufen, d. h. es bilden sich Stufen aus, die mehrere

Monolagen hoch sind. Die Stufe am unteren linken Bildrand ist z. B. 3.6nm, also 11 Monolagen hoch. Ist die Dicke einer aufgetragenen Pufferschicht kleiner als die Höhe der Mehrfachstufen, so wird das Überwachsen der Stufen verhindert; im Bauelement können sich dort Kurzschlüsse ausbilden. Es wurde beobachtet, daß sich durch das Heizen auf über 1000°C auch die elektrischen Eigenschaften des Substrates verändern.

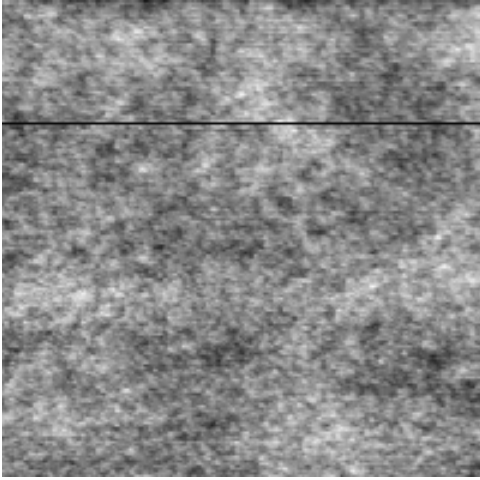
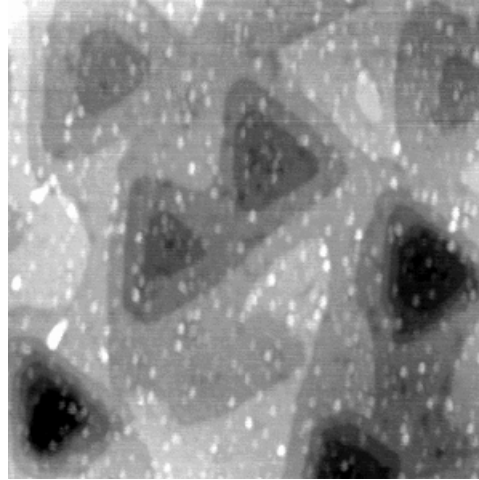
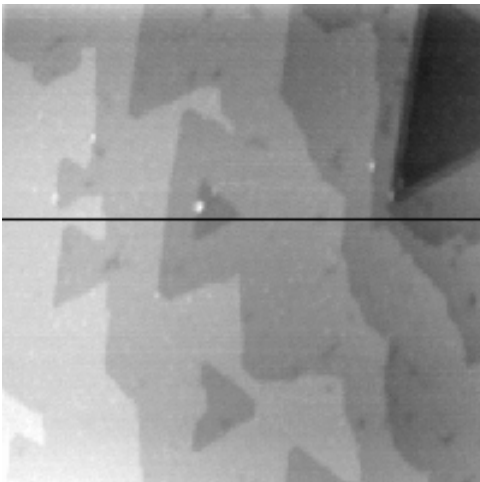
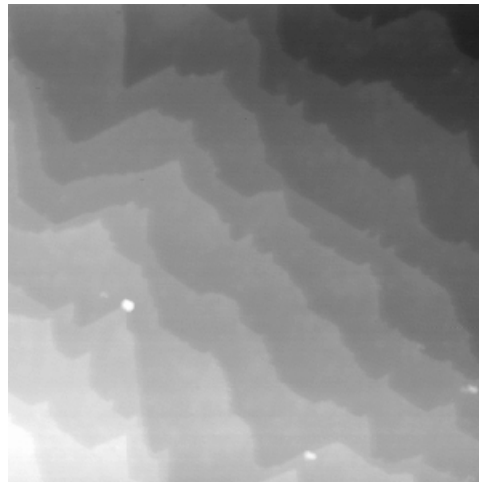
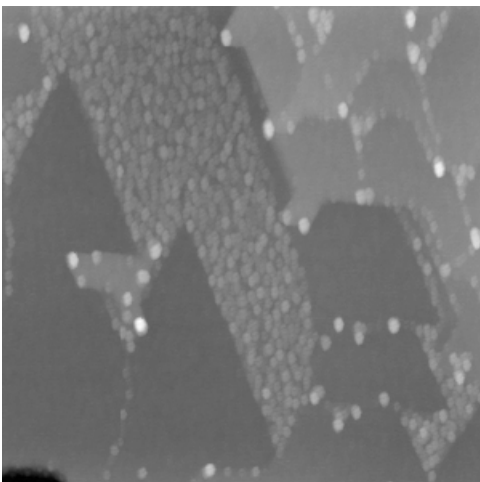
a)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 1.29 \text{nm}$ b)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.23 \text{nm}$ c)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 3.02 \text{nm}$ ,  $w \approx 230 \text{nm}$ d)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 5.75 \text{nm}$ ,  $w \approx 110 \text{nm}$ e)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 8.22 \text{nm}$ ,  $w \approx 1 \mu\text{m}$ 

Abb. 6.1:

- a) AFM-Topografie der Substratoberfläche nach Entfernung des thermischen Oxids mit HF(2%);  
 AFM-Topografie der Substratoberfläche nach Glättung und H-Terminierung mit NH<sub>4</sub>F für  
 b) p-Si(111)-(75-125Ωcm),  $\alpha < 0.02^\circ$ ,  
 c) n-Si(111)-(4-8Ωcm),  $\alpha = 0.08^\circ$ ,  
 d) n-Si(111)-(75-125Ωcm),  $\alpha = 0.16^\circ$   
 e) n-Si(111)-(4-8Ωcm) aus c) nach Hochheizen auf 1030°C für 5min  
 ( $\Delta Z$  = Grauwertskala für Z-Höhe,  
 $w$  = durchschnittliche Terrassenbreite)

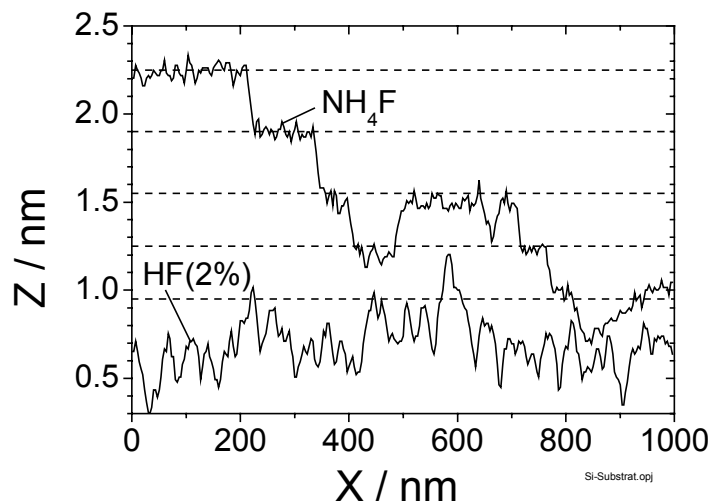


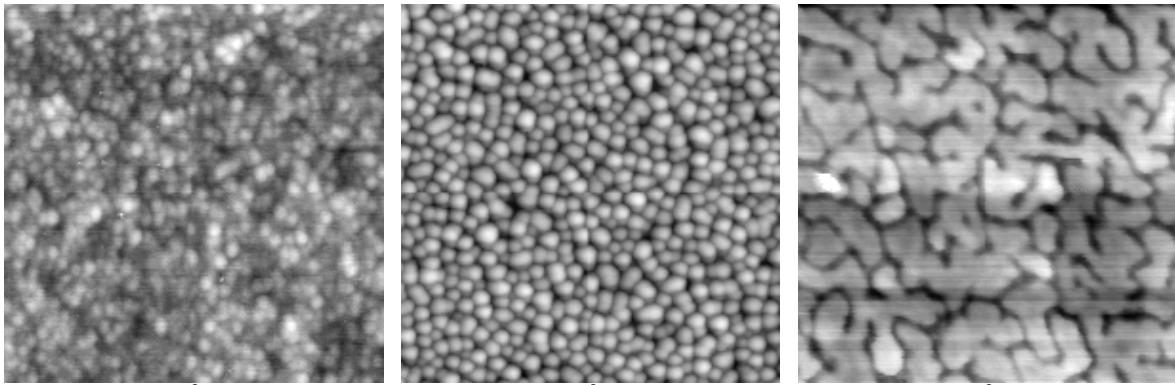
Abb. 6.2: Vergleich der Oberflächenrauigkeit des mit NH<sub>4</sub>F (obere Linie, Linescan aus Abb. 6.1c) und des mit HF(2%) behandelten Substrats (untere Linie, Linescan aus Abb. 6.1a)

Zum Beispiel steigt bei MS-Dioden Au/n-Si, die auf hochgeheiztem Si-Substrat präpariert wurden, der Dunkelstrom stark an und die Idealität vergrößert sich gegenüber den Dioden, die auf den H-terminierten Substraten präpariert wurden. Außerdem ist kein IPE-Strom für  $h\nu < 1.1\text{eV}$  detektierbar. Daher wurde diese Methode nicht zur Vorbehandlung der Substrate verwendet.

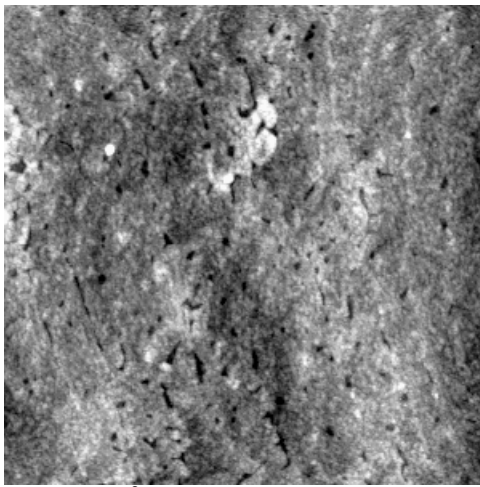
Die mit NH<sub>4</sub>F H-terminierten Substrate besitzen im Gegensatz zu den HF-behandelten Substraten eine definierte Terrassenstruktur mit glatten Terrassen. Die Breite der Terrassen ist zwar kleiner als nach dem Heizen auf 1000°C, dafür tritt eine Stufenüberhöhung nur sehr vereinzelt an Stellen auf, wo mehrere Terrassen aufeinander treffen. Die Stufenhöhe beträgt allgemeinen nur eine Si-Doppellage, so daß die Stufen bei geringer Bedeckung leicht mit einer Pufferschicht überwachsen werden können. Aus all diesen Gründen wurde für die Präparation der CaF<sub>2</sub>-Schichten als Substratvorbehandlung vorwiegend die H-Terminierung mit NH<sub>4</sub>F verwendet.

#### Abhängigkeit des Schichtwachstums von der Substrattemperatur

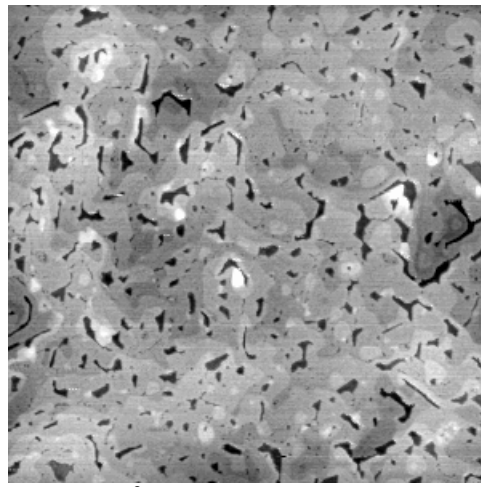
Die Topographie der CaF<sub>2</sub>-Schichten wurde ex situ mit einem Rasterkraftmikroskop (**A**tomic **F**orce **M**icroscope) im Non-Contact Modus untersucht. Abb. 6.3 zeigt die Topographie von  $\approx 1.5\text{nm}$  dicken CaF<sub>2</sub>-Schichten auf Si(111) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$  während der Abscheidung bei fester Rate von  $\approx 0.16\text{\AA}/\text{s}$ . Bei niedrigen  $T_S$  ( $T_S < 450^\circ\text{C}$ ) ist eine polykristalline Struktur mit kleinkörnigen Inseln mit einem Durchmesser von 20-30nm zu erkennen. In Abb. 6.3c ( $T_S = 450^\circ\text{C}$ ) wachsen die kleinkörnigen Inseln zu großflächigen Inseln zusammen. Unter der Annahme, daß an den tiefsten Stellen das Si-Substrat zu sehen ist, sind 35% der Fläche unbedeckt. Bei weiterer Erhöhung von  $T_S$  ist ein eher zweidimensionales Wachstum zu erkennen, wobei bei einer Schichtdicke von  $\approx 1.5\text{nm}$  das Substrat nie vollständig bedeckt ist. Der Flächenanteil der Löcher beträgt bei  $T_S = 500^\circ\text{C}$  (Abb. 6.3d) 5%. Die Größe und der Flächenanteil der Löcher nimmt mit der Substrattemperatur bis auf maximal 11% bei  $750^\circ\text{C}$  zu. Wong et al. [Won93] beobachteten bei TEM-Messungen an  $16\text{\AA}$  dicken CaF<sub>2</sub> Schichten, die bei  $T_S = 720^\circ\text{C}$  (Rate  $\approx 0.5\text{\AA}/\text{s}$ , Substratterassen  $w \approx 100\text{nm}$ ) abgeschieden wurden, eine Bedeckung von  $88 \pm 5\%$  mit 4.8TL hohen Inseln. Dies stimmt mit der hier ermittelten Bedeckung von  $89 \pm 2\%$  bei  $T_S = 750^\circ\text{C}$  (Abb. 6.3g) überein.



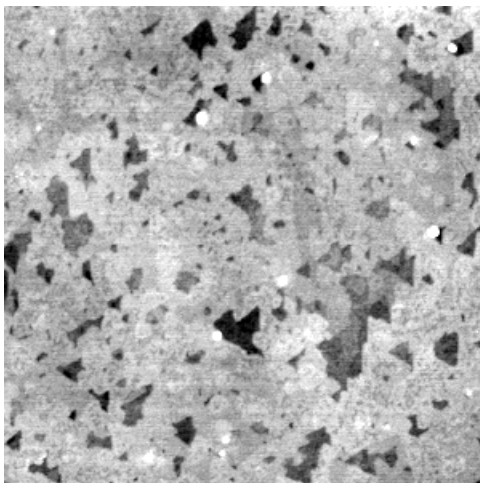
a)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 5.75 \text{ nm}$   $300^\circ\text{C}$     b)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 3.49 \text{ nm}$   $400^\circ\text{C}$     c)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2.44 \text{ nm}$   $450^\circ\text{C}$ ,  $A_{\text{frei}} = 35 \pm 3\%$



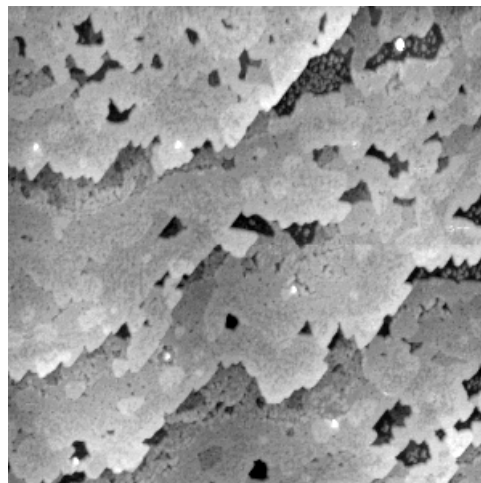
d)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 1.77 \text{ nm}$   $500^\circ\text{C}$ ,  $A_{\text{frei}} = 5 \pm 2\%$



e)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 3.04 \text{ nm}$   $550^\circ\text{C}$ ,  $A_{\text{frei}} = 8 \pm 2\%$



f)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.42 \text{ nm}$   $650^\circ\text{C}$ ,  $A_{\text{frei}} = 10 \pm 3\%$



g)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.75 \text{ nm}$   $750^\circ\text{C}$ ,  $A_{\text{frei}} = 11 \pm 2\%$

Abb. 6.3: AFM-Topographie von  $\text{CaF}_2$ -Schichten ( $d \approx 1.5 \text{ nm}$ , Rate  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$ ) auf Si(111) mit einer Fehlorientierung von  $\alpha = 0.08^\circ$  in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$ ; a)  $300^\circ\text{C}$ , b)  $400^\circ\text{C}$ , c)  $450^\circ\text{C}$ , d)  $500^\circ\text{C}$ , e)  $550^\circ\text{C}$ , f)  $650^\circ\text{C}$  und g)  $750^\circ\text{C}$ ;  $A_{\text{frei}}$  bezeichnet den Flächenanteil der Löcher ( $\Delta Z = \text{Grauwertskala}$ )

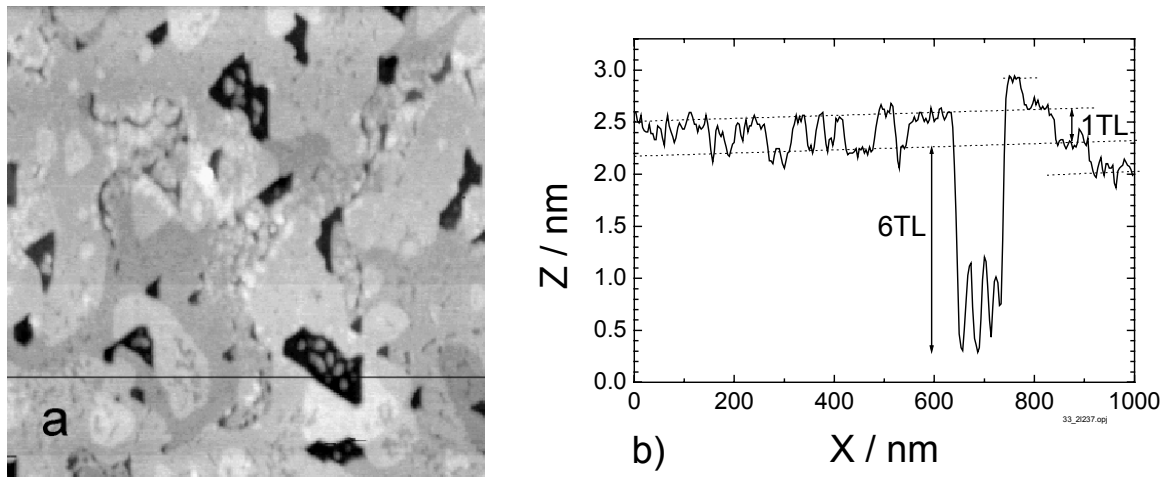


Abb. 6.4: a) AFM-Topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) einer CaF<sub>2</sub>-Schicht gewachsen bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  (Rate  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$ ,  $d \approx 1.5 \text{ nm}$ , Substrat aus Abb. 6.1b), b) Linescan entlang der Linie aus a)

Bei  $T_S = 650^\circ$  und  $750^\circ\text{C}$  wurden in einigen Löchern kleine Körner mit einem Durchmesser von 10-30nm beobachtet. Die Breite der CaF<sub>2</sub>-Terrassen in Abb. 6.3g beträgt 350-650nm, während die Substratstufen im Durchschnitt nur 230nm breit sind (Abb. 6.1c). Die Si-Bilayer-Stufen des Substrats werden somit vom CaF<sub>2</sub> leicht überwachsen. Abb. 6.4a zeigt die AFM-Topographie einer CaF<sub>2</sub>-Schicht, gewachsen bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  (Rate  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$ , nominelle Dicke  $\approx 1.2 \text{ nm}$ ,  $\alpha < 0.02^\circ$ ), und einen Linescan (Abb. 6.4b) entlang der Linie aus Abb. 6.4a. Es sind deutlich Terrassenstufen zu erkennen, deren Höhe sehr gut mit der nominellen Höhe einer CaF<sub>2</sub>-Tripellage in (111)-Richtung (1TL =  $3.15 \text{ \AA}$ ) übereinstimmt. Die Löcher in der Schicht sind etwa 6-7 TL tief und zeigen zum Teil kugelförmige Unterstrukturen (Cluster). Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um die CaF-Schicht, die an Luft aufbricht und Cluster bildet [Wol98a]. Das Verbleiben von Löchern, deren Tiefe der Schichtdicke entspricht, wurde auch von Wollschläger et al. [Wol00] bei in situ Messungen an 1.6nm dicken CaF<sub>2</sub>-Schichten beobachtet, die bei  $750^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $0.01 \text{ \AA/s}$  aufgewachsen wurden. Dort betrug der Flächenanteil der Löcher allerdings nur 2%. Daher ist anzunehmen, daß die großen Löcher in Abb. 6.4a bereits in der Schicht vorhanden waren, ehe sie in Kontakt mit Luft kam. Im oberen rechten Bildbereich sind an den Terrassenkanten kettenförmige Ansammlungen von kleinen Löchern zu sehen, wie sie auch von Klust [Klu00a] nur bei ex situ Messungen beobachtet wurden. Daher liegt es nahe, daß die kettenförmig angeordneten Löcher in Abb. 6.4a erst durch den Kontakt mit Luft entstanden sind. (Genauere Ausführungen zur Veränderung der Schichtoberfläche infolge des Kontakts mit Luft sind in Kap. 9.4 zu finden.)

Bei einer Rate von  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$  wachsen die dünnen CaF<sub>2</sub>-Schichten bei Temperaturen kleiner als  $450^\circ\text{C}$  kleinkörnige Inseln auf. Um  $450^\circ\text{C}$  verschmelzen die Inseln zu größeren 2D-Inseln. Damit wurde zum ersten mal mit Hilfe einer mikroskopischen Meßmethode die Übergangstemperatur vom polykristallinen zum 2D-Wachstum bestimmt. Liegt die Substrattemperatur oberhalb von  $450^\circ\text{C}$ , so bilden sich großflächige Terrassen, auf denen neue CaF<sub>2</sub>-Inseln aufwachsen. Zwischen den Terrassen verbleiben allerdings noch Vertiefungen im Bereich der Schichtdicke, deren Flächenanteil mit  $T_S$  steigt. Die Bedeckung mit CaF<sub>2</sub> ist bei  $T_S \approx 500^\circ\text{C}$  (Rate  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$ ,  $d \approx 1.5 \text{ nm}$ ,  $w \approx 230 \text{ nm}$ ) am homogensten. Die Übergangstemperatur vom Insel- zum 2D-Wachstum von  $450^\circ\text{C}$  liegt etwas unterhalb der kritischen Temperatur von  $500^\circ\text{C}$ , die von Lucas et al. [Luc94] gefunden wurde.

## Abhängigkeit des Schichtwachstums von der Schichtdicke

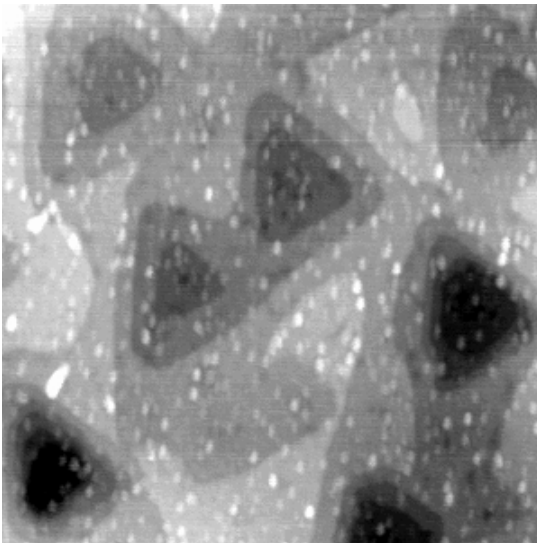
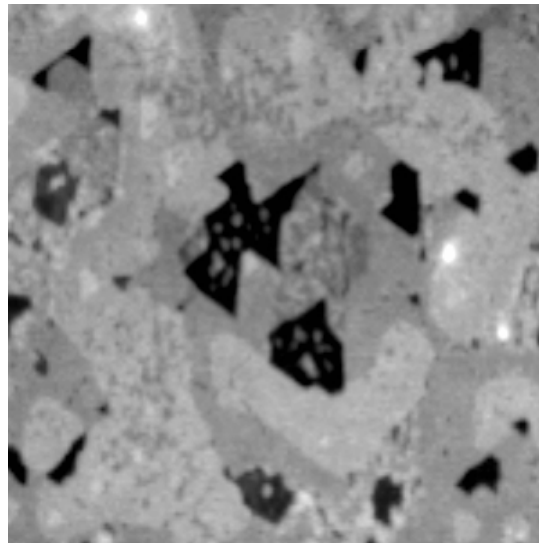
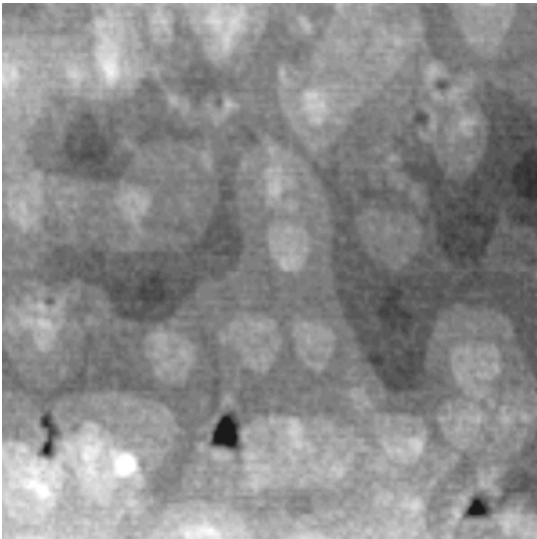
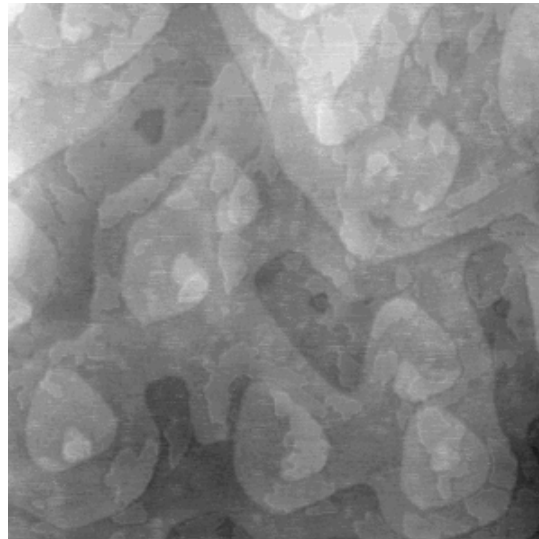
a)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.23 \text{ nm}$ b)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 3.84 \text{ nm}$ c)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.86 \text{ nm}$ d)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.81 \text{ nm}$ 

Abb. 6.5: AFM-Topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) von  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf Si(111) ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ , Rate  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$ ) auf wohl orientiertem Substrat ( $\alpha < 0.02^\circ$ , Abb. 6.1b) bei einer Schichtdicke von a)  $0 \text{ \AA}$ , b)  $12 \text{ \AA}$ , c)  $40 \text{ \AA}$ , d)  $160 \text{ \AA}$

Um festzustellen, bei welcher Schichtdicke die  $\text{CaF}_2$ -Filme geschlossen aufwachsen, wurde bei konstant gehaltener Substrattemperatur  $T_S = 650^\circ\text{C}$  und Rate  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$  die Schichtdicke variiert (Abb. 6.5). Beim H-terminierten Substrat (Abb. 6.5a) mit sehr geringer Fehlorientierung ( $\alpha < 0.02^\circ$ ) sind die einzelnen Si-Doppelstufen in Form von dreieckförmigen Strukturen zu erkennen. Nach der Abscheidung einer  $\text{CaF}_2$ -Schicht mit einer nominellen Dicke von  $1.2 \text{ nm}$  (Abb. 6.5b), bzw. einer tatsächlichen Dicke von  $\approx 2.3 \text{ nm}$  (siehe Abb. 6.4) ist das Substrat noch nicht vollständig bedeckt. Geht man davon aus, daß in den Löchern das Si-Substrat zu sehen ist, so beträgt die Bedeckung  $91 \pm 1\%$ . Die dreieckförmigen Strukturen des Substrates sind in den Löchern noch teilweise zu erkennen. Bei weiterer Erhöhung der Dicke nimmt die Anzahl und Größe der Löcher deutlich ab (Abb. 6.5c). Die Bedeckung liegt jetzt bei  $99.5 \pm 0.25\%$ . Bei einer Schichtdicke von ca.  $160 \text{ \AA}$  (Abb. 6.5d) erscheinen die Schichten

im AFM-Bild geschlossen. Die Inseln, die auf bereits geschlossenen CaF<sub>2</sub>-Flächen wachsen, besitzen eine abgerundete dreieckförmige Struktur. Bei sehr gut orientiertem Substrat, einer Rate von  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$  und  $T_S = 650^\circ\text{C}$  ist das Substrat erst bei einer Schichtdicke größer als  $40 \text{ \AA}$  (13TL) vollkommen bedeckt. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem von Denlinger et al. [Den95] gefundenen Wert von 10TL bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  und einer etwas größeren Rate von  $\approx 0.8 \text{ \AA/s}$ .

### Abhängigkeit des Schichtwachstums von der Aufdampftrate

Um den Einfluß der Abscheiderate auf das Schichtwachstum zu untersuchen, wurde bei konstant gehaltener Substrattemperatur  $T_S$  und Dicke ( $d \approx 1.5 \text{ nm}$ ) die Rate variiert, mit der CaF<sub>2</sub> aufgedampft wird. Bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  beobachtet man auf gut orientiertem Substrat ( $\alpha < 0.02^\circ$ , Abb. 6.1b) beim Erniedrigen der Rate von  $0.16$  auf  $0.016 \text{ \AA/s}$ , daß die Größe der Löcher zunimmt, ihre Anzahl pro Flächeneinheit dagegen abnimmt (Abb. 6.6). Die Dichte der obersten CaF<sub>2</sub>-Inseln ist bei der höheren Rate größer, ihr Durchmesser kleiner. Bei  $0.16 \text{ \AA/s}$  (Abb. 6.6a) beträgt der Durchmesser der obersten Inseln etwa  $130 \pm 40 \text{ nm}$ , bei  $0.016 \text{ \AA/s}$  (Abb. 6.6b) dagegen  $180 \pm 90 \text{ nm}$ . Auffällig ist, daß fast alle Löcher mit Clustern (Durchmesser  $\approx 10\text{-}30 \text{ nm}$ ) bedeckt sind. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Bereiche die nur mit der CaF-Schicht bedeckt waren. Die CaF-Schicht ist bei Kontakt mit Luft instabil und bricht auf, wodurch die Cluster entstehen [Wol98a]. Der Linescan (Abb. 6.7) entlang der Linie aus Abb. 6.6b zeigt, daß die Tiefe der Bereiche mit den Clustern mindestens  $1.05 \text{ nm}$  beträgt. Geht man davon aus, daß die Spitzen der Cluster die Oberfläche der CaF-Schicht darstellen, so erhält man für die Vertiefungen eine minimale Dicke von  $0.7 \text{ nm}$ , was dem Wert von 2TL CaF<sub>2</sub> entspricht. Die CaF-Schicht ist also mit einer mindestens 2TL dicken CaF<sub>2</sub>-Schicht bedeckt. Dies ist ein Hinweis auf die „bilayer-formation“, die auch von anderen Autoren beobachtet wurde [Den95, Klu98, Sum98]. Auf der CaF-Schicht bilden sich keine 1TL hohen CaF<sub>2</sub>-Inseln, sondern stets Inseln mit einer Dicke von 2TL [Den95], die dann zusammenwachsen. Die auf der 2TL-Schicht aufwachsenden Inseln sind dagegen nur 1TL dick (Abb. 6.7). Die Cluster-bedeckten Bereiche sind also keine Löcher, sondern Bereiche, die nur mit einer CaF-Schicht bedeckt sind, die bei Kontakt mit Luft aufbricht.

Bei leichter Fehlorientierung des Substrats von  $\alpha = 0.16^\circ$  (Abb. 6.1d) spiegeln sich die Substratstufen ( $w \approx 110 \text{ nm}$ ) in der aufwachsenden CaF<sub>2</sub>-Schicht wider (Abb. 6.8). Die abfallende Richtung der Stufen ist in Abb. 6.8a von rechts unten nach links oben, in Abb. 6.8b von links unten nach rechts oben. Es werden drei verschiedene Oberflächenstrukturen auf den Terrassen beobachtet: (i) Bereiche, die mit Clustern (C), also nur mit der CaF-Schicht bedeckt sind, (ii) glatte Bereiche, mit kleinen dreieckförmigen Vertiefungen (V) und (iii) glatte Bereiche, auf denen schon neue kleine CaF<sub>2</sub> Inseln (I) aufgewachsen sind und die breiter sind als die Substratterassen. Mit Abnahme der Rate (Abb. 6.8b) verringert sich die Dichte der Vertiefungen, deren Größe nimmt zu; die I-Bereiche vergrößern sich. Die Spitzen der aufwachsenden CaF<sub>2</sub>-Dreiecke (deutlich zu sehen zwischen den Buchstaben V und C und oberhalb von I in Abb. 6.8a) zeigen in aufsteigender Richtung der Terrassen, während die dreieckigen Spitzen der Substratstufen (Abb. 6.1d) in abfallender Richtung Terrassen zeigen. Dies ist ein Hinweis, daß die CaF<sub>2</sub>-Schicht in Typ-B Orientierung aufwächst. Der Linescan entlang der abfallenden Stufen bei der mit niedriger Rate ( $0.016 \text{ \AA/s}$ ) abgeschiedenen Schicht (Abb. 6.9) zeigt, daß die Terrassenstufen überwiegend 3TL, vereinzelt auch 2 oder 1TL hoch sind. Die Breite der I-Bereiche beträgt  $300\text{-}600 \text{ nm}$ , die der Substratterassen dagegen nur Substratstufen  $w \approx 110 \text{ nm}$  (Abb. 6.1d). Die Substratstufen werden also von CaF<sub>2</sub> überwachsen, so daß die CaF<sub>2</sub>-Terrassenbreite die Breite der Substratterassen übersteigt. Bei Wollschläger et al. [Wol98b] tritt das Überwachsen von Substratstufen mit einer Breite von  $w \approx 90 \text{ nm}$  nur vereinzelt auf. Allerdings betrug dort die Höhe der Substratstufen 3-4 Si-Doppellagen. Durch die hier gewählte Substratvorbehandlung (H-Terminierung mit NH<sub>4</sub>F)

kann die Stufenüberhöhung weitgehend vermieden werden, und die Stufenhöhe beträgt in der Regel nur eine Si-Doppellage (siehe Abb. 6.2). Das legt den Schluß nahe, daß einfache Substratstufen besser überwachsen werden. Die Stufenüberhöhung bei den auf  $1000^\circ\text{C}$  geheizten Substraten stellt sich damit auf jeden Fall als nachteilig heraus für das Überwachsen von Stufen, weil die Belegung auf einer Stufe erst 2-3TL betragen muß, bevor sie von der benachbarten Stufe her überwachsen werden kann.

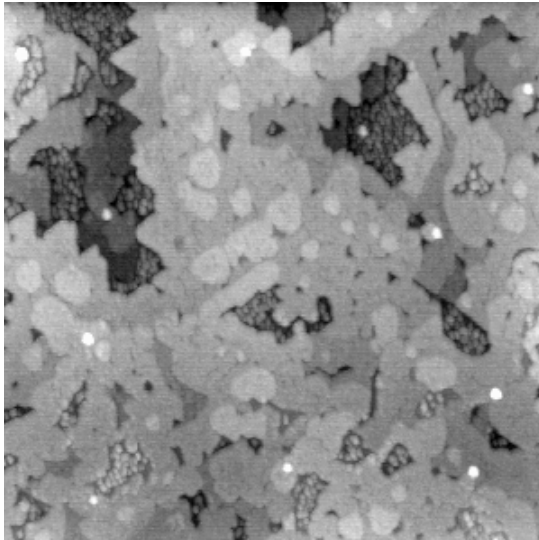
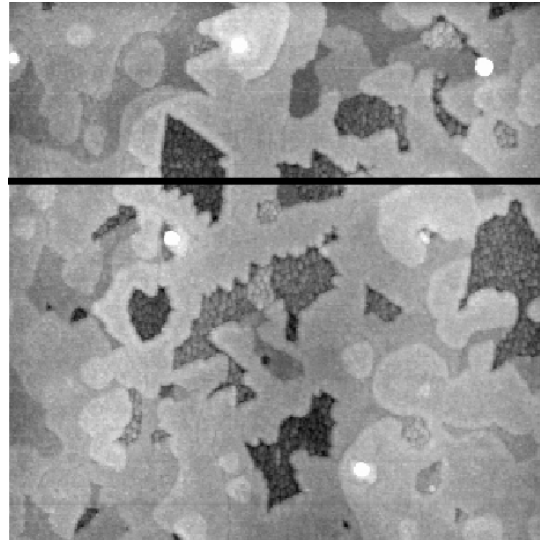
a)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.83 \text{ nm}$ b)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.45 \text{ nm}$ 

Abb. 6.6: Variation der Rate bei  $T_s = 650^\circ\text{C}$ ; AFM-Topographie ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) von  $\text{CaF}_2$ -Schichten ( $d \approx 1.5 \text{ nm}$ ) auf gut orientiertem p-Si-Substrat ( $\alpha < 0.02^\circ$ , Abb. 6.1b) abgeschieden mit einer Rate von a)  $0.16 \text{ \AA/s}$  und b)  $0.016 \text{ \AA/s}$

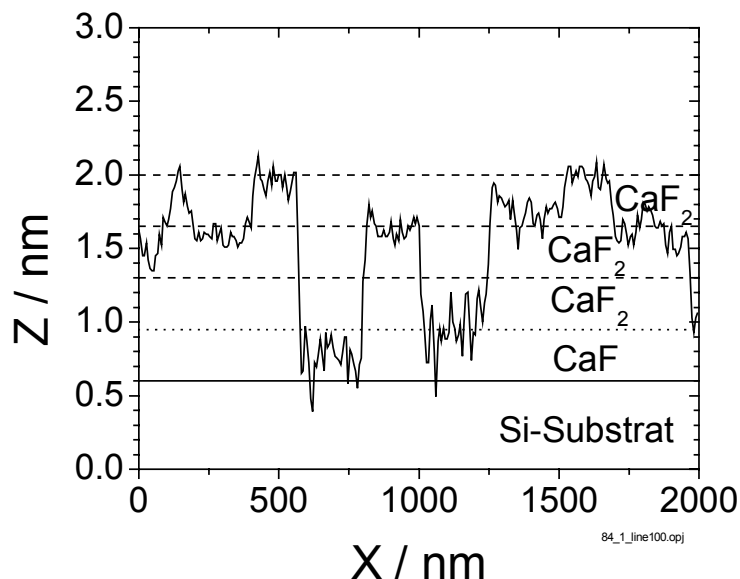


Abb. 6.7: Linescan entlang der Linie aus Abb. 6.6b; die minimale Tiefe der Löcher von  $0.7 \text{ nm}$  ist ein Hinweis auf die „bilayer-formation“



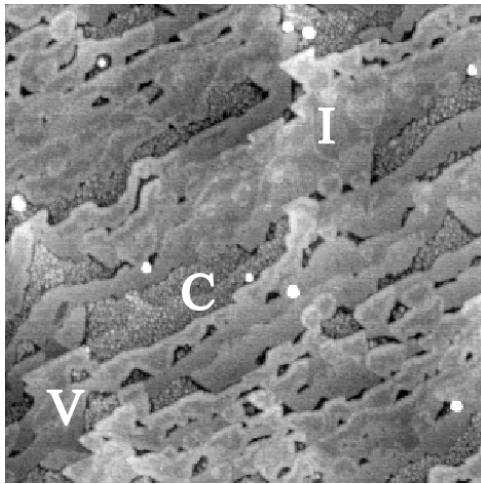
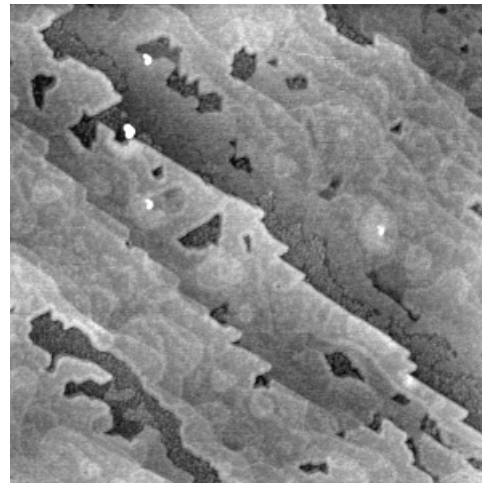
a)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.13 \text{ nm}$ b)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.46 \text{ nm}$ 

Abb. 6.8: Variation der Rate bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$ ; AFM-Topographie ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) von CaF<sub>2</sub>-Schichten ( $d \approx 1.5 \text{ nm}$ ) auf leicht verkipptem Substrat ( $\alpha = 0.16^\circ$ , Abb. 6.1d) abgeschieden mit einer Rate von a)  $0.16 \text{ \AA/s}$  und b)  $0.016 \text{ \AA/s}$

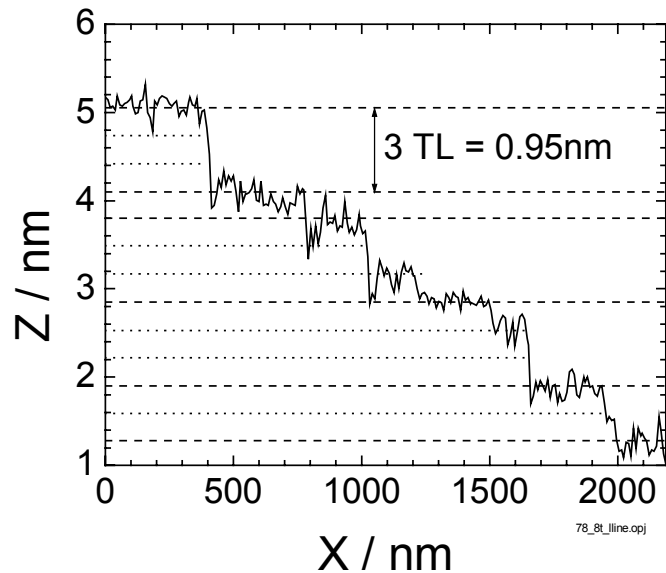
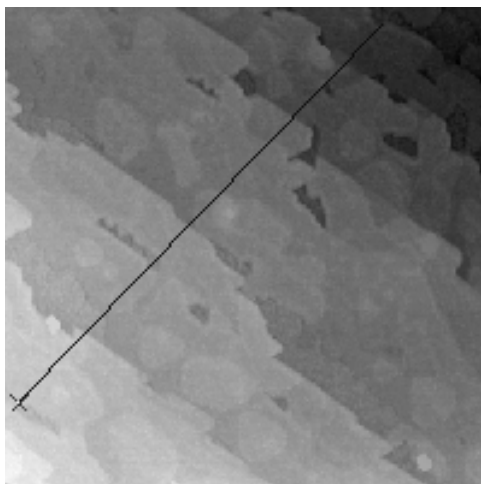


Abb. 6.9: AFM-Topographie ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) einer CaF<sub>2</sub>-Schicht ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ ,  $d \approx 1.5 \text{ nm}$ , Rate  $\approx 0.016 \text{ \AA/s}$ ) auf leicht verkipptem Substrat ( $\alpha = 0.16^\circ$ , Abb. 6.1d) und zugehöriger Linescan; Stufenüberhöhung und Stufenverbreiterung durch Überwachsen von Si-Substratstufen mit CaF<sub>2</sub>

Bei kleinerer Rate ist die Keimbildungsrate geringer. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein CaF<sub>2</sub>-Molekül mit einem anderen Molekül zusammenstößt und einen neuen Keim bildet, ist kleiner. Es hat also mehr Zeit, sich auf der Oberfläche zu bewegen und einen energetisch günstigen Platz (z. B. Stufenkante) zu suchen und sich dort zu binden, ehe es mit einem anderen ungebundenen Molekül zusammenstößt, mit diesem eine Bindung eingeht und so einen neuen Keim bildet. Daher entstehen bei kleinerer Rate größere Inseln (Abb. 6.6b) und breitere Terrassen (Abb. 6.8b).

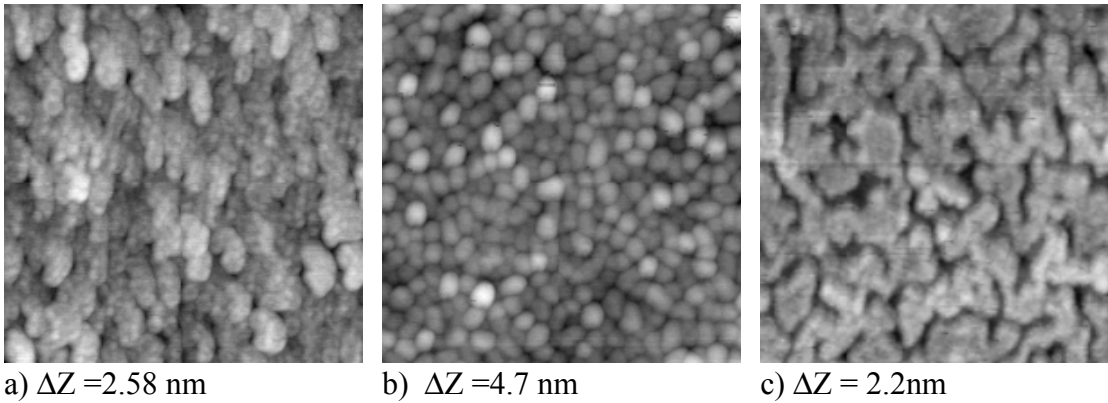


Abb. 6.10: Variation der Rate bei  $T_S = 400^\circ\text{C}$ ; AFM-Topographie ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ) von  $\text{CaF}_2$ -Schichten ( $d \approx 1.5 \text{ nm}$ ) auf n-Si(111) abgeschlossen mit einer Rate von a)  $0.42 \text{ \AA/s}$ , b)  $0.16 \text{ \AA/s}$ , c)  $0.016 \text{ \AA/s}$

Das Wachstum in Abhängigkeit von der Rate bei festem  $T_S = 400^\circ\text{C}$  und konstanter Dicke ( $d \approx 1.5 \text{ nm}$ ) zeigt Abb. 6.10. Kleinkörnige Inseln mit einem Durchmesser von 20-30 nm bedecken das Substrat bei höheren Raten (Abb. 6.10a und b). Beim Übergang zur kleinsten Rate (Abb. 6.10c) ist ein Übergang zum zweidimensionalen Wachstum zu erkennen. Die  $\text{CaF}_2$ -Körner wachsen zu großflächigen Inseln zusammen, die durch Gräben voneinander getrennt sind. Auch hier führt die kleinere Rate zu einem geordneteren Wachstum.

Die Erniedrigung der Rate führt zum gleichen Effekt wie eine Erhöhung der Temperatur: Bei hohen Temperaturen ( $T_S > 450^\circ\text{C}$ ) werden die  $\text{CaF}_2$ -Terrassen größer und überwachsen Substratterassen, der Flächenanteil der Vertiefungen bzw. Cluster-bedeckten Bereiche nimmt zu. Das Zusammenwachsen der kleinkörnigen Inseln findet bei Temperaturerhöhung von  $400^\circ$  nach  $450^\circ\text{C}$  statt oder bei Erniedrigung der Rate bei fester Temperatur von  $T_S = 400^\circ\text{C}$ .

#### Abhängigkeit des Schichtwachstums von der Substratorientierung

Zunehmende Fehlorientierung des Substrats führt zu einer unterschiedlichen Terrassenstruktur der Substratoberfläche (siehe Abb. 6.1) und somit zu veränderten Startbedingungen für das Wachstum. Der Einfluß der Fehlorientierung auf das Wachstum der Schichten (Abb. 6.11) wurde bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  und einer Rate  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$  untersucht. Auf sehr gut orientiertem Substrat mit  $\alpha < 0.05^\circ$  (Abb. 6.11a) bilden sich ausgedehnte  $\text{CaF}_2$ -Terrassen mit einer Breite bis zu  $1 \mu\text{m}$ , auf denen wieder neue  $\text{CaF}_2$ -Inseln aufwachsen. Die Vertiefungen sind zum Teil mit Clustern, also mit einer  $\text{CaF}$ -Schicht bedeckt. Bei einer Fehlorientierung von  $\alpha = 0.16^\circ$  (Abb. 6.11b) ist der Flächenanteil der Cluster-bedeckten Bereiche wesentlich größer. In den  $\text{CaF}_2$ -Terrassen spiegeln sich die Substratterassen wider. Die Breite der größten  $\text{CaF}_2$ -Terrassen ( $w \approx 300 \text{ nm}$ ) ist aber größer als die der breitesten Substratterassen ( $w \approx 110 \text{ nm}$ , Abb. 6.1d). Dies weist darauf hin, daß die Substratterassen von den  $\text{CaF}_2$ -Terrassen überwachsen werden. Beträgt die Fehlorientierung mehr als  $1^\circ$ , so führt dies zu einer stark inhomogenen Bedeckung des Substrates (Abb. 6.11c). Es kommt zur Ausbildung dreieckförmiger Vorsprünge (Abb. 6.11c), die mehrere Substratterassen überwachsen. Sie wachsen zum Teil zusammen und/oder übereinander und erreichen eine Länge bis zu  $300 \text{ nm}$ . Ihre Höhe beträgt bis zu  $7 \text{ nm}$ , also ein Vielfaches der eigentlichen Schichtdicke. Der überwiegende Teil des Substrats ist mit streifenförmig angeordneten Clustern (Abb. 6.11d), d. h. nur mit der  $\text{CaF}$ -Schicht bedeckt. Der Abstand der Streifen beträgt etwa  $17 \text{ nm}$ .

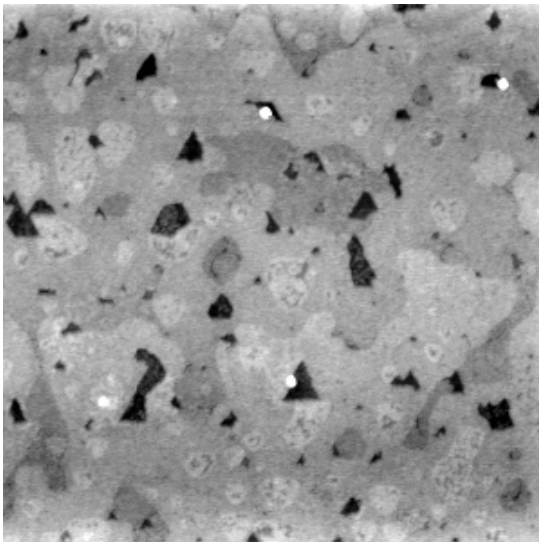
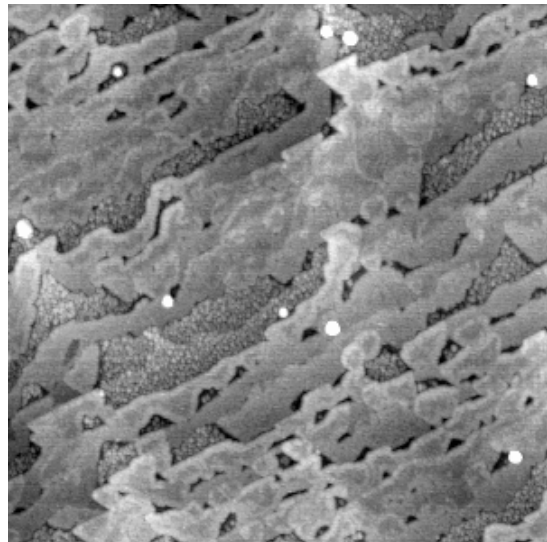
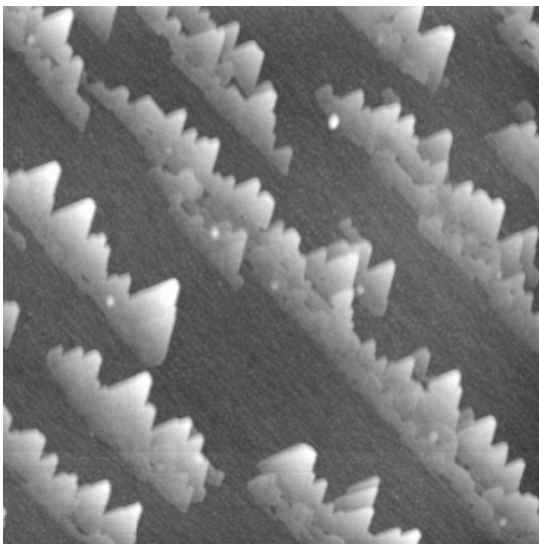
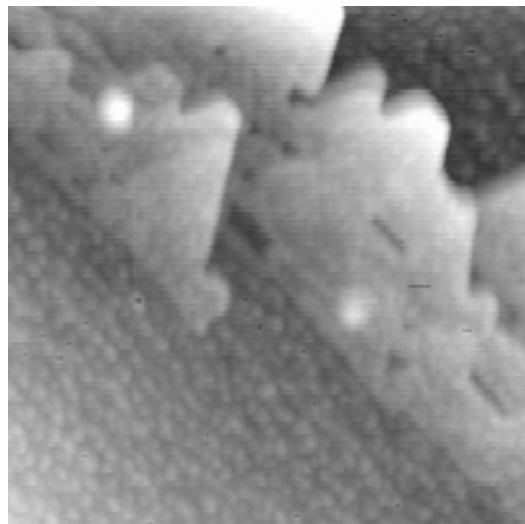
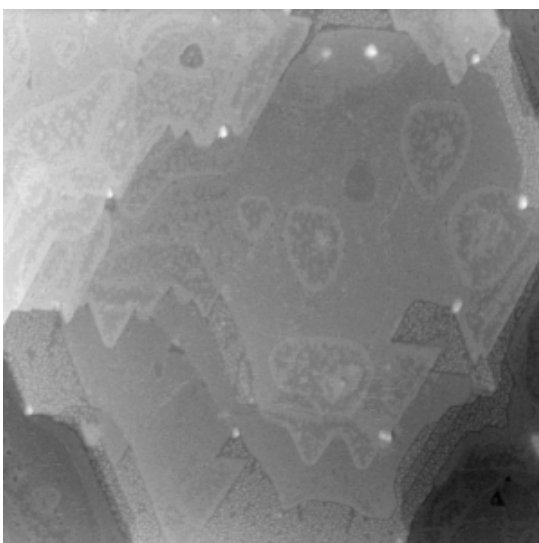
a)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 3.67 \text{ nm}$ b)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.13 \text{ nm}$ c)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 8.68 \text{ nm}$ d)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 6.39 \text{ nm}$ e)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 8.03 \text{ nm}$ 

Abb. 6.11:  
 AFM-Topographie von CaF<sub>2</sub>-Schichten ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ ,  $d \approx 1.5 \text{ nm}$ ,  $R \approx 0.16 \text{ \AA/s}$ ) auf Si(111)-Substrat mit einer Fehlerorientierung von  
 a)  $\alpha < 0.05^\circ$  ( $w > 360 \text{ nm}$ ),  
 b)  $\alpha = 0.16^\circ$  ( $w \approx 110 \text{ nm}$ ),  
 c)  $\alpha \approx 1.6^\circ$  ( $w \approx 11 \text{ nm}$ ),  
 d) Ausschnitt aus Bild c) mit streifenförmig angeordneten Clustern,  
 e) auf Substrat, das vor der CaF<sub>2</sub>-Abscheidung 3 min auf  $1050^\circ\text{C}$  hochgeheizt worden war (siehe Abb. 6.1e) mit Terrassenbreiten bis zu  $w \approx 1 \mu\text{m}$

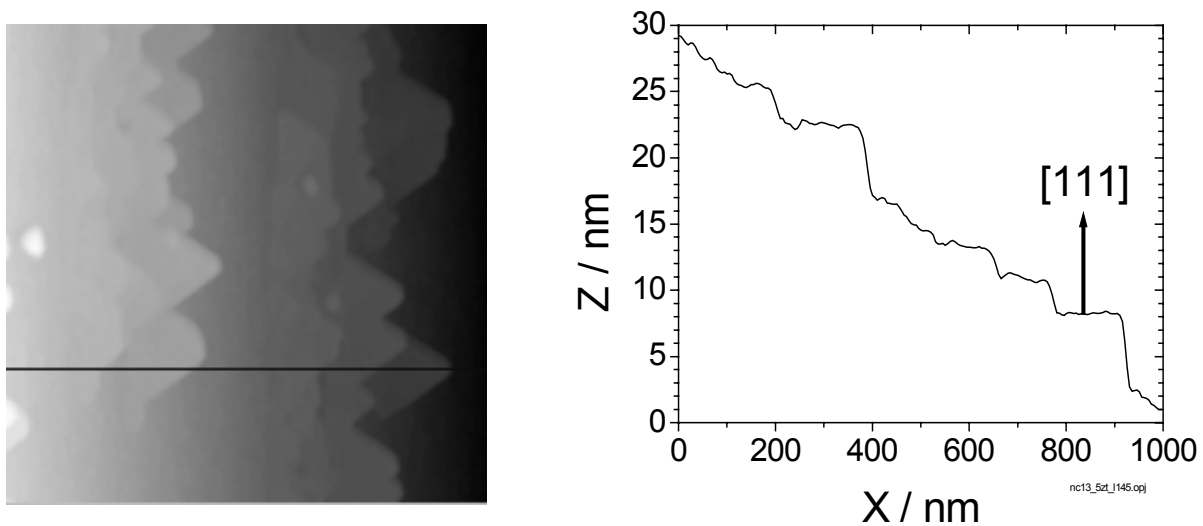


Abb. 6.12: AFM-Topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) einer  $\text{CaF}_2$ -Schicht ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ ,  $d \approx 1.5 \text{ nm}$ ,  $R \approx 0.16 \text{ \AA/s}$ ) auf stark fehlorientiertem Substrat und zugehöriger Linescan, aus dem die Fehlorientierung zu  $\alpha \approx 1.6^\circ$  bestimmt wurde

Geht man davon aus, daß die dreieckförmigen Vorsprünge die (111)-Oberflächen darstellen und wählt sie als Bezugsebene (Abb. 6.12), so läßt sich aus dem Linescan (Abb. 6.12) die Substratverkipfung zu  $\alpha \approx 1.6^\circ$  ermitteln. Die Terrassenbreite beträgt dann  $w = 11 \text{ nm}$ , was recht gut mit dem Abstand der Streifen von  $17 \text{ nm}$  übereinstimmt. Die streifenförmig angeordneten Cluster widerspiegeln somit die Substratterassen. Das Wachstum auf stark fehlorientierten Substraten zeigt bei Wollschläger, Mathet und Kim [Wol98a, Wol98b, Mat95, Kim96] ähnliche Strukturen. Bringt man eine dünne  $\text{CaF}_2$ -Schicht auf ein Substrat auf, das zuvor für  $5 \text{ min}$  auf  $1000^\circ\text{C}$  hochgeheizt worden war (Abb. 6.1e) und Substratterassen bis zu einer Breite von  $1 \mu\text{m}$  besitzt, so bilden sich großflächige  $\text{CaF}_2$ -Terrassen bis zu  $1.5 \mu\text{m}$  Breite aus, auf denen wieder neue  $\text{CaF}_2$ -Inseln aufwachsen (Abb. 6.11e). Die Terrassenstufen sind teilweise bis zu 8 Tripellagen hoch. Hier spiegelt sich also ebenfalls die Struktur des Substrats (Abb. 6.1e) mit den überhöhten Stufen wider. Auch hier sind Bereiche mit Clustern, d. h. mit der reinen CaF-Schicht zu erkennen.

Der Anteil der Cluster-bedeckten Fläche nimmt mit der Fehlorientierung zu. Die Bedeckung der CaF-Schicht mit  $\text{CaF}_2$  wird bei den hier gewählten Parametern ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ ,  $\text{Rate} \approx 0.16 \text{ \AA/s}$ ) umso homogener, je größer die anfänglichen Substratterassen sind bzw. je geringer die Fehlorientierung ist. Die Bedeckung mit  $\text{CaF}_2$  erfolgt am homogensten bei dem wohl orientierten Substrat (Abb. 6.11a). Allerdings verbleiben bei einer Schichtdicke von  $d \approx 1.5 \text{ nm}$  noch einige Löcher in der Tiefe der Schichtdicke und Vertiefungen, die nur mit der CaF-Schicht (Cluster) bedeckt sind.

#### Wachstum von $\text{CaF}_2$ -Schichten im Zwei-Stufen Prozeß (2T-Wachstum)

Bei Temperaturen um  $500^\circ\text{C}$  wird das Substrat zwar am homogensten bedeckt (Abb. 6.3d), aber es ist noch nicht sichergestellt, daß sich die CaF-Grenzflächenschicht vollständig ausgebildet hat. Aus der Literatur ist bekannt, daß ein epitaktisches Wachstum von  $\text{CaF}_2$ -Schichten auch bei  $T_S < 450^\circ\text{C}$  [Klu00], ja sogar bei Raumtemperatur [Den95] möglich ist, wenn das Substrat zuvor bei höheren Temperaturen ( $T_S = 650^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$ ) vollständig mit einer CaF-Schicht bedeckt wurde. Um zu vergleichen, wie gut die CaF-Schicht bei unterschiedlichen Temperaturen bedeckt wird, wurden Schichten in zwei Temperaturschritten (2T-Wachstum) hergestellt: Zunächst wurden  $1.5 \text{ TL}$   $\text{CaF}_2$  bei  $T_1 = 650^\circ\text{C}$  aufgedampft, um eine vollständige Bedeckung des Substrats mit der CaF-Schicht zu gewährleisten [Den95]. Danach wurden bei einer niedrigeren Temperatur  $T_2$  weiterhin  $12 \text{ \AA}$   $\text{CaF}_2$  abgeschieden. Beim

Aufbringen von 12Å bei 650°C (Abb. 6.13a) bleiben etwa 10% der CaF-Schicht (vertiefte Bereiche mit den Clustern in Abb. 6.13a) unbedeckt. Die Tiefe der „Löcher“ in der CaF<sub>2</sub>-Schicht beträgt 1.6nm. Dagegen sind beim 2T-Wachstum bei 500°C (Abb. 6.13b) nur noch kleine Löcher mit einer Tiefe bis zu 1.4nm, einem Durchmesser von 20-50nm und einem Flächenanteil von  $3 \pm 1\%$  zu beobachten. Aufgrund des endlichen Spitzenradius der Meßspitze, können der tatsächliche Durchmesser und die Tiefe der Löcher größer sein als hier angegeben. Zum Teil ist noch zu erkennen, daß die CaF<sub>2</sub>-Schicht die Substratstufen abbildet. Bei 400°C werden beim 2T-Prozeß nur noch sehr kleine Löcher mit einer Tiefe von 1nm und einem Durchmesser von 20-30nm beobachtet. Zusätzlich sind Vertiefungen in Linienform sichtbar. Der Anteil der unbedeckten Fläche beträgt etwa 10%. Der Abstand der Linien von  $w \approx 180\text{nm}$  entspricht dem Abstand der Substratstufen ( $w \approx 230\text{nm}$  in Abb. 6.1c). Daher spiegeln die Linien die Struktur des Substrats wider. Linienartige Defekte und zahlreiche kleine Löcher bei 4TL dicken Schichten wurden auch von Wollschläger et al. [Wol00] und Klust [Klu00a] beobachtet, allerdings erst nach dem Ausschleusen aus dem Vakuum, bei AFM-Messungen in situ dagegen nicht. Daher ist zu vermuten, daß beim Abdecken der CaF<sub>2</sub>-Schicht mit einer Au-Schutzschicht im Vakuum die Linien-Vertiefungen und die kleinen Löcher nicht vorhanden sind, und somit eine geschlossene CaF<sub>2</sub>-Schicht unter der Au-Abdeckung vorliegt.

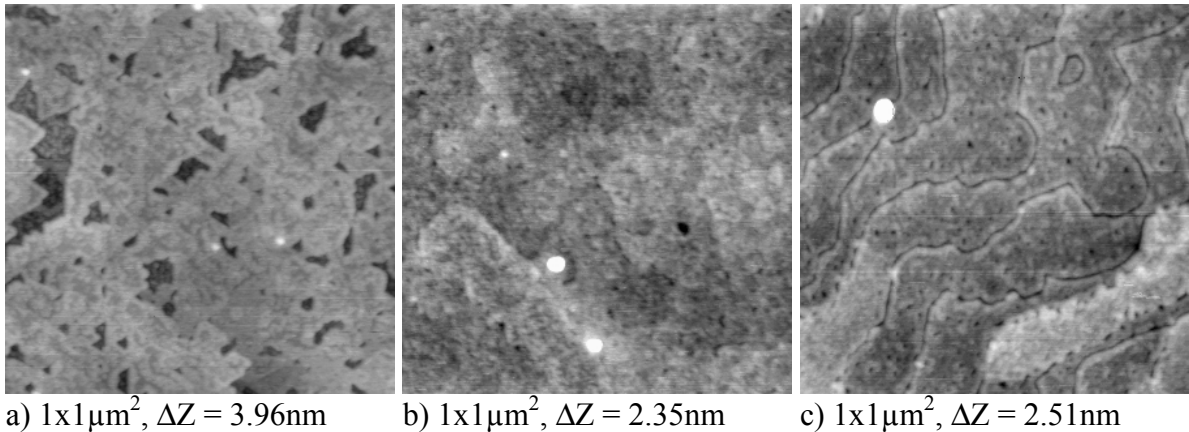


Abb. 6.13: AFM-Topografie von CaF<sub>2</sub>-Schichten beim 2T-Wachstum; zunächst wurden 1.5TL CaF<sub>2</sub> bei  $T_1 = 650^\circ\text{C}$  abgeschieden; anschließend wurden 12Å bei a)  $T_2 = 650^\circ\text{C}$ , b)  $T_2 = 500^\circ\text{C}$  und c)  $T_2 = 400^\circ\text{C}$  abgeschieden (Rate  $\approx 0.16\text{Å/s}$ , Fehlorientierung  $\alpha \approx 0.08^\circ$ , Substrat Abb. 6.1c)

Es wurde bestätigt, daß beim 2T-Wachstum bei 400°C ein zweidimensionales Wachstum vorliegt, während bei einer einfachen Abscheidung bei 400°C (Abb. 6.3b) kleinkörnige, polykristalline Inseln aufwachsen. Die CaF-Schicht begünstigt also das zweidimensionale Wachstum. Die Bedeckung mit CaF<sub>2</sub> ist beim 2T-Wachstum bei Temperaturen kleiner als 500°C am homogensten, wobei stets noch kleine Löcher mit einem Durchmesser von 20-30nm vorhanden sind, die sehr wahrscheinlich erst durch Luftkontakt entstanden sind.

#### Zusammenfassung:

Es wurde gezeigt, daß das Wachstum von CaF<sub>2</sub>-Schichten auf Si(111) neben der Temperatur auch von der Rate und der Fehlorientierung bzw. Terrassenbreite des Substrats abhängt. Die homogenste Bedeckung bei einer Schichtdicke von  $d \approx 1.5\text{nm}$  (Rate  $\approx 0.16\text{Å/s}$ ,  $w \approx 230\text{nm}$ ) wurde bei  $T_s = 500^\circ\text{C}$  beobachtet. Der Übergang vom polykristallinen zum 2D-Wachstum findet bei einer Rate von  $\approx 0.16\text{Å/s}$  bei  $T_s = 450^\circ\text{C}$  statt, während er bei kleinerer Rate von  $\approx 0.016\text{Å/s}$  schon bei 400°C einsetzt. Ist die CaF-Schicht dagegen schon vollständig ausgebildet (2T-Wachstum), so ist ein 2D-Wachstum mit Terrassennukleation und annähernd

homogener Bedeckung des Substrats schon bei 400°C möglich. Diese Ergebnisse bestätigen die Aussage von Denlinger et al. [Den95], daß die Ausbildung der CaF-Schicht Voraussetzung für ein epitaktisches 2D-Wachstum ist. Die kritische Temperatur für den Übergang zum 2D-Wachstum ( $T_{\text{krit}} = 400\text{-}450^\circ\text{C}$ ) liegt in dem Bereich, in dem sich CaSi<sub>2</sub> bildet (siehe Kap. 5.4). Daher ist nicht auszuschließen, daß bei erhöhter Fluordesorption unterhalb der CaF-Schicht eine CaSi<sub>2</sub>-Schicht entsteht. Dies konnte aber mit den AFM-Messungen nicht untersucht werden.

Fazit: Um homogene CaF<sub>2</sub>-Schichten ohne Löcher herzustellen, die sich als Pufferschichten eignen, sind folgende Parameter bei der Abscheidung empfehlenswert: Zunächst werden bei  $T = 650\text{-}700^\circ\text{C}$  mit geringer Rate ( $\approx 0.01\text{Å/s}$ ) 1.5TL CaF<sub>2</sub> auf ein wohlorientiertes Substrat ( $\alpha < 0.05^\circ$ ) aufgebracht. Dabei entsteht eine vollständig geschlossene CaF-Schicht. Darauf werden 6-7TL CaF<sub>2</sub> bei  $T_S = 500^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $\approx 0.1\text{Å/s}$  aufgedampft.

## 6.2 Diskussion des Schichtwachstums

Aus den obigen Ergebnissen zum Schichtwachstum ergeben sich folgende Fragen:

- Weshalb wird die CaF-Schicht bei hohen Temperaturen ( $T_S > 500^\circ\text{C}$ ) so schlecht mit CaF<sub>2</sub> benetzt, so daß bei den hier gewählten Parametern ( $d \approx 1.5\text{nm}$ ,  $w \approx 200\text{nm}$ , Rate  $\approx 0.2\text{Å/s}$ ) stets Löcher in der Tiefe der Schichtdicke oder Bereiche, die nur mit der CaF-Schicht (Cluster) bedeckt sind, zurückbleiben?
- Weshalb nimmt der Flächenanteil der Löcher und Clusterbereiche (unbedeckte CaF-Schicht) bei Erhöhung von  $T_S$  bzw. Erniedrigung der Rate zu? Bei Erhöhung von  $T_S$  nimmt die Diffusionslänge der Moleküle zu, so daß man eigentlich erwartet, daß die Moleküle genügend Zeit haben, sich energetisch günstige Orte zur Bindung (Stufenkanten, Ränder der Vertiefungen) zu suchen und die CaF-Schicht und die Löcher zu bedecken.
- Welche Faktoren führen dazu, daß die CaF-Schicht umso schlechter benetzt wird, je größer die Fehlorientierung (je kleiner die Terrassenbreite) des Substrats ist?
- Wie kann das polykristalline Wachstum bei Temperaturen kleiner als 450°C erklärt werden, während beim 2T-Prozeß ein 2D-Wachstum bei 400°C beobachtet wurde?

Zur Klärung dieser Fragen wird zunächst ein Modell zur Stufen- und Terrassennukleation vorgestellt. Anhand dieses Modells wird der Einfluß von Substrattemperatur  $T_S$ , Rate  $R$  und Terrassenbreite  $w$  auf das Wachstum erläutert. Im Falle der Grenzflächenreaktion stehen den CaF<sub>2</sub>-Molekülen bis zu drei unterschiedliche Substratoberflächen zur Verfügung: Das Si-Substrat, die CaF-Schicht und beim weiteren Wachstum die CaF<sub>2</sub>-Inseln bzw. Terrassen. Zunächst werden die Schichten betrachtet, die bei  $T_S \geq 650^\circ\text{C}$  oder im 2T-Prozeß hergestellt wurden; bei diesen ist die CaF-Schicht geschlossen, bevor darauf die zweite Monolage aufwächst [Den95, Klu98]. Hier stellt die CaF-Schicht das eigentliche Substrat dar. Dann werden die Ergebnisse der Proben diskutiert, bei denen die Grenzflächenreaktion unvollständig abläuft ( $T_S < 650^\circ\text{C}$ ), so daß die Keimbildung von CaF<sub>2</sub> sowohl auf dem Si-Substrat als auch auf der CaF-Schicht stattfindet.

### Einfluß der Stufen- und Terrassennukleation auf das Wachstum

Auf sauberen, glatten Oberflächen gibt es im wesentlichen zwei Prozesse, die zur Keimbildung führen [Hes95]:

- 1) **Terrassennukleation** (TN); auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle (graue Kreise in Abb. 6.14) stoßen zusammen, bevor sie eine Stufenkante erreichen, bilden einen stabilen Keim (Abb. 6.14b), der dann zu einer Terrasseninsel anwächst (Abb. 6.14c).

2) **Stufennukleation** (SN); adsorbierte Moleküle diffundieren ungehindert zu einer Substratstufe, bilden dort einen Keim (Abb. 6.14a), der dann entlang der Stufe zu einer Stufeninsel anwächst (Abb. 6.14c).

Beim weiteren Wachstum vergrößern die neu adsorbierten Moleküle die schon bestehenden Keime zu stabilen Inseln oder bilden neue Keime (Abb. 6.14c). Das Wachstum der zweiten Lage setzt ein, wenn beim Zusammenstoß von Molekülen auf der ersten Schicht neue Keime entstehen. Hierbei wird zwischen dem Wachstum auf Stufen-Inseln und auf Terrassen-Inseln unterschieden. Da die großflächigeren Stufen-Inseln (Abb. 6.14d) weniger Rand pro Fläche als die kleineren Terrassen-Inseln (Abb. 6.14e) besitzen, gelangen adsorbierte Moleküle auf den Stufen-Inseln schlechter zum Rand, um dort hinabzusteigen und zu entweichen oder die Insel zu vergrößern. Daher setzt die Bildung von zweite-Lagen-Inseln auf Stufen-Inseln früher ein, d. h. bei geringerer Bedeckung mit der ersten Lage. Stufen-Inseln wachsen also eher in die Höhe als Terrassen-Inseln. Das führt zu dicken Stufen-Inseln und flachen Terrassen-Inseln. Bei der Heteroepitaxie erhält man für den Fall der gemischten Terrassen- und Stufennukleation (SN+TN) eine inhomogene Schicht-Morphologie. Dieser Effekt tritt bei der Homoepitaxie dagegen nicht auf. Hier ist eine Stufeninsel vom eigentlichen Substrat nicht mehr zu unterscheiden. Die Inseln wachsen auf der neu gewachsenen Stufen-Insel genauso schnell in die Höhe wie auf den Terrassen-Inseln. Dies führt zu einer homogenen Morphologie im Falle von SN+TN bei der Homoepitaxie.

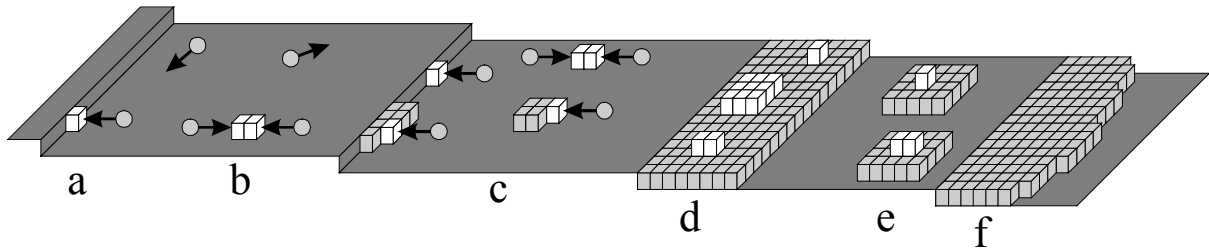


Abb. 6.14: a) Stufennukleation, b) Terrassennukleation, c) Vergrößerung bestehender Keime zu Inseln und Bildung neuer Keime beim weiteren Wachstum; Bildung der zweiten Lage auf d) Stufen-Inseln und e) Terrassen-Inseln, f) step-flow-Wachstum

Um den Bereich der reinen Terrassennukleation (TN) mit homogener Schichtmorphologie vom Bereich der gemischten Stufen- und Terrassennukleation (SN+TN) bzw. der reinen Stufennukleation (SN) abzugrenzen, führten Myers-Beaghton und Vvedensky [Mye90] zwei dimensionslose Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  ein. Es sei  $\tau_m$  die Zeit, die benötigt wird, um eine Monolage bzw. Tripellage abzuschneiden, und  $\tau_s$  die Zeit, die ein Admolekül benötigt, um zu einer Stufe zu diffundieren mit

$$\tau_m = \frac{d_m}{R} = \frac{3.15 \text{ \AA}}{R} \quad \text{und} \quad \tau_s = \frac{w^2}{D}, \quad (6.1)$$

wobei  $d_m = 3.15 \text{ \AA}$  die Dicke einer Tripellage CaF<sub>2</sub> in (111)-Richtung,  $R$  die Rate in  $\text{\AA}/\text{s}$  und  $D$  die Diffusionskonstante der CaF<sub>2</sub>-Moleküle auf dem Substrat ist. Die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  sind definiert als

$$\alpha = \frac{\tau_s}{\tau_m} = \frac{w^2 R}{D \cdot d_m} = \frac{w^2 R}{d_m \cdot a^2 \nu \exp(-E_d / kT_s)} \quad \text{und} \quad \beta \approx \frac{w^2}{a^2}, \quad (6.2)$$

wobei  $a^2$  die Fläche der Oberflächen-Einheitszelle,  $\nu$  die Hopping-Frequenz des Moleküls und  $E_d$  die Diffusionsbarriere des Substrats ist. Der Parameter  $\beta$  entspricht der Zahl der Plätze, die ein Admolekül besucht, während es zur Stufenkante diffundiert. Für kleine  $\alpha$  und  $\beta$  gelangen

die Admoleküle ungestört zur Stufenkante und bilden dort Keime, so daß Inseln entlang der Stufe wachsen. Für große  $\alpha$  und  $\beta$  stoßen die Admoleküle zusammen, bevor sie die Stufe erreichen und bilden stabile Keime auf den Terrassen, die zu Terrasseninseln anwachsen. Es werden drei unterschiedliche Wachstumsarten unterschieden [Mye90]:

- (i) Reine Terrassennukleation (TN) für  $\alpha > 1$ ,
- (ii) reine Stufennukleation (SN) mit step-flow-Wachstum für  $\alpha\beta < 1$  bzw.  $\alpha \ll 1$  (Abb. 6.14f) und
- (iii) gemischte Stufen- und Terrassennukleation (SN+TN)  $\alpha < 1$  und  $\alpha\beta > 1$ .

Der Übergang von Terrassen- zu Stufennukleation findet bei  $\alpha = 1$  statt [Hes95, Mye90]. Für  $\alpha = 1$  erhält man aus Gl. 6.2 die Übergangstemperatur  $T_{\text{Step}}$  zwischen den beiden Bereichen TN und SN+TN

$$T_{\text{Step}} = \frac{E_d}{k_B \ln \left( \frac{w^2 R}{d_m a^2 \nu} \right)}. \quad (6.3)$$

Sie hängt von der Diffusionsbarriere  $E_d$ , der Rate  $R$  als auch von der Terrassenbreite  $w$  des Substrats ab. Für Substrattemperaturen  $T_S < T_{\text{Step}}$  erhält man dann TN; für  $T_S > T_{\text{Step}}$  liegt SN+TN vor.

Bei den Schichten, die bei  $T_S \geq 650^\circ\text{C}$  und im 2T-Prozeß hergestellt wurden, ist die CaF-Schicht geschlossen, bevor darauf das weitere Wachstum beginnt. Die CaF-Schicht stellt somit das eigentliche Substrat mit einer Diffusionsbarriere von  $E_d(\text{CaF}) = 1.4\text{eV}$  [Hes95] dar. Die Übergangstemperatur  $T_{\text{Step}}$  wurde mit Gl. 6.3 mit  $E_d(\text{CaF}) = 1.4\text{eV}$ ,  $\nu = 10^{13}\text{Hz}$  [Hes95, Den95] und  $a = a_0/\sqrt{2}$  ( $a_0 = 5.463\text{\AA} = \text{Gitterkonstante von CaF}_2$ ) in Abhängigkeit von der Rate für verschiedene Terrassenbreiten berechnet und in Abb. 6.15 dargestellt. Der Bereich oberhalb der Kurven entspricht dem Bereich der gemischten Stufen- und Terrassennukleation (SN+TN) mit  $\alpha < 1$ . Im Bereich unterhalb der Kurven liegt reine Terrassennukleation (TN) mit  $\alpha > 1$  vor. Will man also inhomogene Schichtmorphologie aufgrund von SN+TN vermeiden, so muß man Schichten im Bereich TN (unterhalb der Kurven) herstellen. Die Proben, die im 2T-Prozeß hergestellt wurden ( $w \approx 230\text{nm}$ , Rate  $\approx 0.16\text{\AA/s}$ ) sind als Dreiecke dargestellt. Der Punkt  $T_S = 650^\circ\text{C}$  liegt oberhalb der Übergangskurve für  $w = 230\text{nm}$  (schwarze durchgezogene Kurve in Abb. 6.15), also im Bereich SN+TN, die Punkte für  $500^\circ$  und  $400^\circ\text{C}$  liegen unterhalb im Bereich TN. Dies deckt sich mit der experimentellen Beobachtung (Abb. 6.13), wo bei  $650^\circ\text{C}$  eine inhomogene Bedeckung vorliegt (etwa 10% der CaF-Schicht sind unbedeckt), während bei  $500^\circ$  und  $400^\circ\text{C}$  die Terrassen fast vollständig bedeckt sind. Bei den Schichten, die bei fester Substrattemperatur  $T_S$  abgeschieden wurden, sind die Schichten bei  $500^\circ\text{C}$  am homogensten bedeckt, während bei  $550^\circ\text{C}$  der Flächenanteil der Löcher schon ansteigt. Die experimentell beobachtete Übergangstemperatur liegt also zwischen  $500^\circ$  und  $550^\circ\text{C}$ , stimmt also mit dem berechneten Wert von  $T_{\text{STEP}} = 533^\circ\text{C}$  überein. Diese gute Übereinstimmung ist ein Hinweis, daß die CaF-Schicht bei  $500^\circ\text{C}$  schon fast vollständig das Substrat bedeckt, denn dies ist die Voraussetzung bei der Berechnung der Übergangstemperatur. Dies steht auch mit dem Ergebnis aus Kap. 5 in Einklang, daß die Grenzflächenreaktion bei  $500^\circ\text{C}$  schon fast vollständig abläuft (in Abb. 5.3 hat das Fluordefizit bei  $500^\circ\text{C}$  schon fast den minimalen Wert erreicht, der bei  $650\text{-}750^\circ\text{C}$  vorliegt).



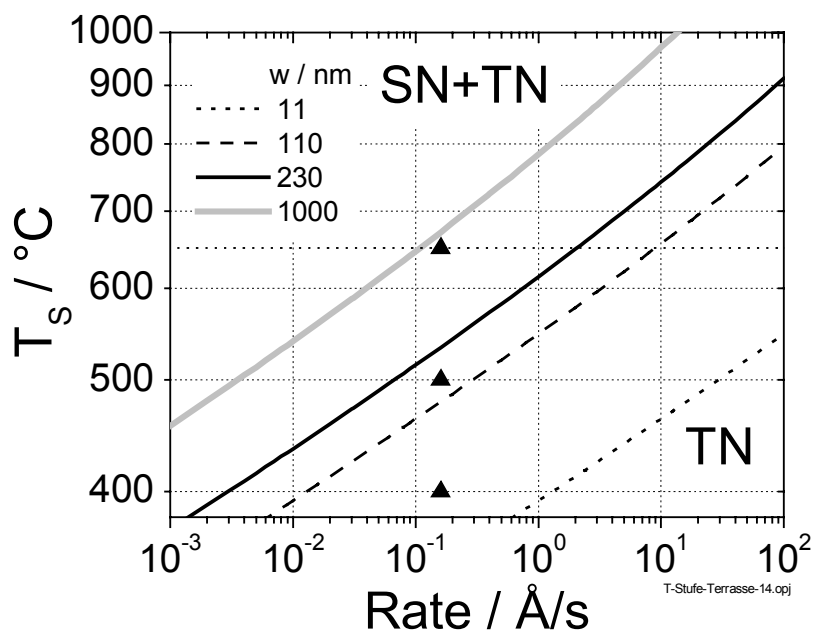


Abb. 6.15: Übergang zwischen reiner Terrassennukleation (TN) und gemischter Stufen- und Terrassennukleation (SN+TN) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$  und der Rate  $R$ . Die Linien zeigen die Übergänge ( $\alpha = 1$ ) für verschiedene Terrassenbreiten  $w$ . Die Dreiecke symbolisieren die Schichten, die im 2T-Prozess abgeschieden wurden (Abb. 6.13)

Erniedrigt man die Rate bei fester Substrattemperatur von  $T_S = 650^\circ\text{C}$ , so gelangt man weiter in den Bereich SN+TN, der Abstand zur Übergangskurve mit  $\alpha = 1$  wird größer. Die Stufen-nukleation überwiegt gegenüber Terrassennukleation. Folglich bedecken die Stufeninseln verstärkt die Substraterrassen und überwachsen stellenweise die Substratstufen, so daß die Breite der CaF<sub>2</sub>-Terrassen zunimmt (Abb. 6.8). Da die Stufeninseln eher in die Höhe als in die Breite wachsen, nimmt der Flächenanteil der unbedeckten CaF-Schicht (Cluster-Bereiche) zu. Die experimentellen Beobachtungen zeigten, daß eine Temperaturerhöhung von  $650^\circ\text{C}$  auf  $750^\circ\text{C}$  zum gleichen Ergebnis führt wie die Ratenerniedrigung. Dies wird auch in Abb. 6.15 deutlich, denn bei Temperaturerhöhung gelangt man wie bei der Ratenerniedrigung stärker in den Bereich SN+TN. Bei Erniedrigung der Terrassenbreite  $w$  (bzw. Zunahme der Fehlorientierung) verschiebt sich die Kurve der Übergangstemperatur nach unten. Der Abstand des festen  $T_S$ -Raten-Punktes ( $650^\circ\text{C}$ ,  $0.16\text{Å/s}$ ) zur Übergangskurve in Abb. 6.15 vergrößert sich, je kleiner  $w$  wird. Die Stufen-nukleation gewinnt gegenüber der Terrassen-nukleation an Gewicht. Der Flächenanteil der unbedeckten Bereiche nimmt zu bei Abnahme von  $w$ , wie in Abb. 6.11 zu sehen. Die starke Inhomogenität der Morphologie bei verstärkter SN wird bei starker Fehlorientierung ( $w \approx 11\text{nm}$ , Abb. 6.11c und d) am deutlichsten sichtbar. Die Bedeckung der CaF-Schicht ist hier am geringsten. Dort, wo die mit CaF<sub>2</sub>-bedeckten Stufen überwachsen werden, bilden sich dreieckförmige Vorsprünge, die sich in Richtung der abfallenden Terrassen vergrößern (Abb. 6.16). Sie wachsen sehr schnell in die Höhe, wodurch große Volumeninseln entstehen. Dies ist ein Hinweis, daß die CaF<sub>2</sub>-Moleküle bevorzugt auf bereits bestehenden CaF<sub>2</sub>-Inseln wachsen, anstatt die CaF-Schicht zu benetzen. Aus geometrischen Gründen ist das Überwachsen von Stufen nur dort möglich, wo die benachbarte Terrasse zuvor schon mit CaF<sub>2</sub> bedeckt sind (Pfeil in Abb. 6.16). Aufgrund der Typ B-Epitaxie von CaF<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen bildet sich beim Überwachsen einer Stufe stets eine Versetzung an der Stufe aus. Daher ist das Überwachsen von Stufen gehemmt.

Dies ist ein Grund, weshalb bei Substraten mit geringer Terrassenbreite die Stufen nur schlecht überwachsen werden, da hier die Dichte der Versetzungen sehr groß wird. Bei dem Substrat mit der starken Fehlorientierung (Abb. 6.11d) erhält für  $T_S = 650^\circ\text{C}$ ,  $R = 0.16\text{Å/s}$ ,  $w = 11\text{nm}$  nach Gl. 6.2 einen Wert von  $\alpha = 1.8 \cdot 10^{-4} \ll 1$  und  $\alpha\beta = 0.146 < 1$ . Man liegt also schon im Bereich der reinen Stufennukleation mit step-flow-Wachstum. Obwohl dann eine homogene Bedeckung zu erwarten ist, wurde eine stark inhomogene Bedeckung des Substrats beobachtet. Dies bestätigen auch die AFM-Messungen anderer Autoren an stark fehlorientierten Substraten [Wol98a, Wol98b, Mat95, Kim96]. Bei einer Terrassenbreite von  $1\mu\text{m}$  liegt der Punkt ( $650^\circ\text{C}$ ,  $0.16\text{Å/s}$ ) dicht unterhalb der Übergangskurve (dicke graue Linie). Hier überwiegt die Terrassennukleation. Das erklärt das homogene Wachstum auf den bis zu  $1\mu\text{m}$  großen Terrassen der Substrate mit  $1000^\circ\text{C}$ -Vorbehandlung (Abb. 6.11e). Bei sehr gut orientiertem Substrat mit  $\text{NH}_4\text{F}$ -Behandlung (Abb. 6.1b) beträgt die Terrassenbreite der ineinander verschachtelten Dreieckstrukturen  $w = 0\text{-}100\text{nm}$ , hier findet SN+TN statt. In den Bereichen dazwischen werden die Terrassen bis zu  $400\text{nm}$  groß, hier liegt reine TN vor. Dies führt zu einer homogenen Bedeckung der großflächigen Substratterrassen mit großen  $\text{CaF}_2$ -Terrassen und dem schlechten Zuwachsen der vertieften, ineinander verschachtelten Dreieckstrukturen des Substrats, wie es in Abb. 6.11a zu sehen ist.

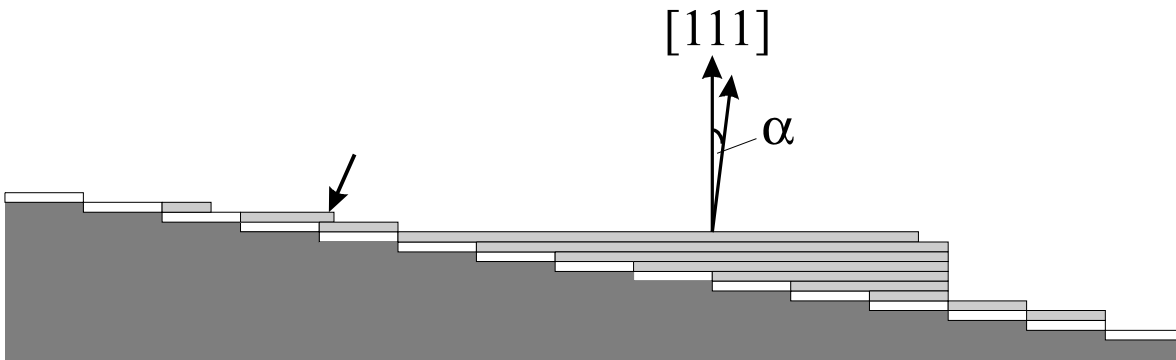


Abb. 6.16: Prinzipskizze zum Wachstum auf stark verkipptem Substrat (dunkelgrau), das bei  $T_S \geq 650^\circ\text{C}$  zunächst vollständig von der  $\text{CaF}$ -Schicht (weiß) bedeckt wird. Das Überwachsen von Stufen mit  $\text{CaF}_2$  (hellgrau) ist nur dort möglich, wo auf der benachbarten Terrasse bereits eine  $\text{CaF}_2$ -Schicht aufgewachsen ist (Pfeil).

Die Erhöhung der Substrattemperatur  $T_S$ , die Erniedrigung der Rate  $R$  oder der Terrassenbreite  $w$  (Erhöhung der Fehlorientierung) führt zu einer Erniedrigung des Parameters  $\alpha$ , d. h. zu einer Begünstigung der Stufen- gegenüber der Terrassennukleation. Wird der Wert  $\alpha = 1$  unterschritten, so setzt die Stufennukleation ein und man erhält aufgrund der gemischten Stufen- und Terrassennukleation eine inhomogene Bedeckung der  $\text{CaF}$ -Schicht. Die reine Stufennukleation, bei der man step-flow-Wachstum mit homogener Bedeckung erwarten würde, führt sogar zur inhomogensten Morphologie. Das Modell von Myers-Beaghton und Vvedensky kann also nur die Schichtmorphologien für den Bereich TN und SN+TN erklären. Hierbei wird der in der Literatur gefundenen Wert von  $E_{\text{CaF}} = 1.4\text{eV}$  für die Diffusionsbarriere auf der  $\text{CaF}$ -Schicht bestätigt. Die Abscheidung im 2T-Prozeß, wobei die zweite Abscheidung im Bereich der reinen Terrassennukleation liegt, führt zu der homogensten Bedeckung des Substrats und ist daher für die Herstellung von Pufferschichten am geeignetsten. Möchte man die Schichten bei einer festen Substrattemperatur herstellen, so empfiehlt sich ein Substrat mit sehr großen Terrassenbreiten ( $w \approx 1\mu\text{m}$ ) und  $T_S = 550^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$ , um eine vollständig geschlossene  $\text{CaF}$ -Schicht zu erhalten. Die Rate sollte so gewählt werden, daß man im Bereich TN liegt.

### Einfluß unterschiedlicher Diffusionskonstanten bei der Heteroepitaxie

Neben der gemischten Stufen- und Terrassennukleation gibt es noch weitere Faktoren, die zur inhomogenen Bedeckung der CaF-Schicht beitragen. Bei den Proben mit der vollständig ausgebildeten CaF-Schicht ( $T_S \geq 650^\circ\text{C}$  und 2T-Prozeß) bilden sich  $\text{CaF}_2$ -Inseln auf der CaF-Schicht. Die CaF-Schicht und die darauf aufwachsenden  $\text{CaF}_2$ -Inseln stellen beim weiteren Wachstum zwei unterschiedliche Substrate mit den Diffusionskonstanten  $D_{\text{CaF}}$  und  $D_{\text{CaF}_2}$  dar (Abb. 6.17). Die Diffusionsbarriere auf  $\text{CaF}_2$  mit  $E_{\text{CaF}_2} = 1.6\text{eV}$  [Den95, Hes95, Klu00] ist größer als auf CaF ( $E_{\text{CaF}} = 1.4\text{eV}$ ), d. h. die Diffusionskonstante auf  $\text{CaF}_2$  ist kleiner als auf CaF,  $D_{\text{CaF}_2} < D_{\text{CaF}}$ . Wegen der kleineren Diffusionslänge setzt auf den  $\text{CaF}_2$ -Inseln die Bildung der zweiten Monolage ein bevor die Inseln der ersten  $\text{CaF}_2$ -Monolage zusammenwachsen. Das führt zu einer schlechten Benetzung der CaF-Schicht und der Ausbildung von dicken  $\text{CaF}_2$ -Inseln auf der CaF-Schicht mit Löchern dazwischen, wie sie auch von Denlinger et al. bei hohen Temperaturen ( $T_S > 600^\circ\text{C}$ ) und niedrigem Fluß beobachtet wurde [Den95].

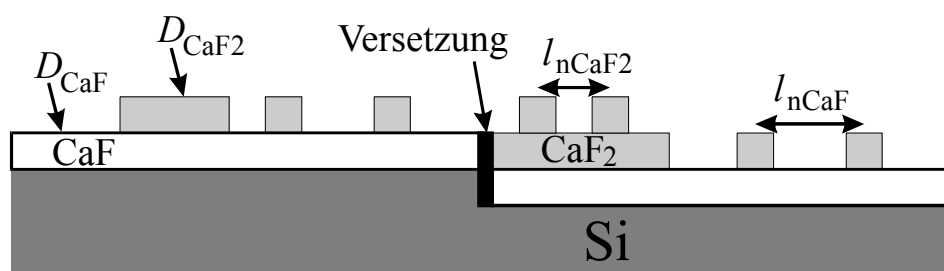


Abb. 6.17: Einfluß unterschiedlicher Diffusionskonstanten von  $\text{CaF}_2$  und CaF auf das Wachstum. Da  $D_{\text{CaF}_2} < D_{\text{CaF}}$ , ist die Nukleationslänge  $l_n$  auf den  $\text{CaF}_2$ -Inseln kleiner als auf der CaF-Schicht,  $l_{n\text{CaF}_2} < l_{n\text{CaF}}$ . An der Stufe bildet sich aufgrund der Typ B-Epitaxie eine Versetzung (siehe auch Abb. 5.2b).

Der Abstand neu aufwachsender  $\text{CaF}_2$ -Inseln, die Nukleationslänge  $l_n$ , ist auf der CaF-Schicht wegen der höheren Diffusionskonstante größer als auf den  $\text{CaF}_2$ -Inseln (Abb. 6.17). Auf den noch freien Bereichen der CaF-Schicht keimen weniger Inseln als auf den  $\text{CaF}_2$ -Inseln. Bei höherer Temperatur, wo die Diffusionslänge  $l_d$  zunimmt, erreichen mehr Moleküle auf der CaF-Schicht den Rand der  $\text{CaF}_2$ -Inseln und verkleinern so die Fläche der unbedeckten CaF-Schicht (Clusterbereiche). Außerdem gelangen mehr Moleküle auf den  $\text{CaF}_2$ -Inseln an den Rand der Insel, können dort hinabsteigen und die unbedeckten Bereiche auffüllen. Man erwartet demnach, daß die CaF-Schicht bei Temperaturerhöhung besser bedeckt wird und die Löchergröße abnimmt. Dies steht aber im Widerspruch zur experimentellen Beobachtung.

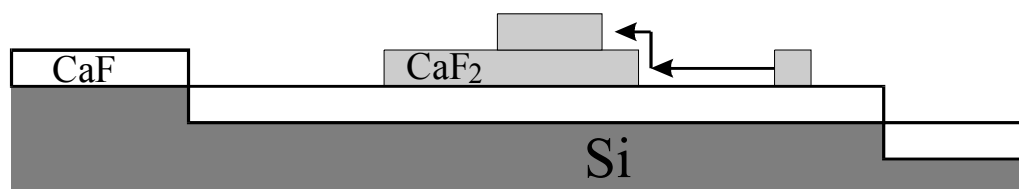


Abb. 6.18: Bilayer formation: Moleküle am Rand einer  $\text{CaF}_2$ -Insel können nur aus ihrem Energieminimum heraus auf die  $\text{CaF}_2$  Insel hüpfen, wenn eine weitere Insel als zweite Schicht in der Nähe des Randes ist [Olm99]

Diesen Effekt kann man sich nur mit der bilayer formation [Den95], der Stabilisierung von 2TL dicken Inseln auf Kosten der 1TL-Inseln erklären, die in Abb. 6.7 gezeigt wurde. Hierbei diffundieren die Moleküle auf der CaF-Schicht zum Rand einer  $\text{CaF}_2$ -Insel (Abb. 6.18) und

steigen auf die  $\text{CaF}_2$ -Insel hoch (bilayer formation genannt). Auf der  $\text{CaF}_2$ -Insel sind die  $\text{CaF}_2$ -Moleküle fester gebunden als auf der CaF-Schicht. Der reduzierte Ladungszustand des Ca-Atoms in der CaF-Grenzflächenschicht von +1 (statt +2 wie im Volumen) [Rie86] verringert die elektrostatische Bindungsenergie eines  $\text{CaF}_2$ -Moleküls auf der CaF-Schicht relativ der auf der  $\text{CaF}_2$ -Insel. Die Bindungsenergie an der Stufe der Insel ist größer (eine Bindung zum Substrat und mindestens eine zu den nächsten Nachbarn der  $\text{CaF}_2$ -Insel), als wenn es auf der Insel sitzt (nur eine Bindung zur  $\text{CaF}_2$ -Insel). Es stellt sich die Frage, wie ein  $\text{CaF}_2$ -Molekül mit Hilfe seiner thermischen Energie die Potentialbarriere überwindet, die es im Energieminimum an der Stufenkante einschließt. Die Potentialbarriere für das Hochsteigen wird erniedrigt, wenn eine zweite Lage in der Nähe der Stufe vorhanden ist. Wenn eine zweite Schicht auf der Insel in der Nähe des Inselrandes vorliegt, kann das Molekül an der Stufe der ersten Lage hochsteigen und befindet sich wieder an einer Stufe. Hierbei ist die Bindungsenergie an der Stufe der zweiten Lage (zwei starke  $\text{CaF}_2$ -Bindungen, d. h. eine Bindung zur ersten Lage und eine zum Rand der zweiten Lage) größer als an der Stufe der ersten Lage (eine schwache Bindung zum CaF-Substrat und eine starke zum Rand der ersten  $\text{CaF}_2$ -Lage). Das Hochsteigen aufgrund der thermischen Energie wird also erst möglich, wenn eine zweite Schicht in der Nähe des Inselrandes auf der Insel aufwächst. Weitergehendes Hochsteigen auf die zweite und weitere Lagen kann in diesem Modell ebenfalls auftreten, auch wenn der Energiegewinn bei den höheren Lagen kleiner wird [Olm99]. Das Hochsteigen auf höherliegende Lagen könnte auch erklären, weshalb die Löcher bei den 1.5nm dicken Schichten mehrere Tripellagen (bis zu 6TL laut AFM, siehe Abb. 6.4b) und nicht nur 2TL tief sind, wie man es bei der reinen Bilayer erwarten würde.

Die verringerte elektrostatische Bindungsenergie auf der CaF-Schicht führt auch dazu, daß adsorbierte Moleküle bei hohen Temperaturen von der CaF-Schicht leichter wieder abdampfen als von den  $\text{CaF}_2$ -Inseln. Dies hemmt zusätzlich die Bedeckung der CaF-Schicht und fördert das Wachstum auf den  $\text{CaF}_2$ -Inseln bei hohen Temperaturen. Eine weitere treibende Kraft zur  $\text{CaF}_2$ -Inselbildung ist der Abbau von Verspannungen, die durch erhöhte Gitterfehlpassung bei erhöhten Temperaturen (2.5% bei 700°C) verursacht werden, durch die Bildung von  $\text{CaF}_2$ -Volumeninseln. Dies führt zu einer Stabilisierung von Volumen-Inseln, die mehrere Tripellagen dick sind [Den95].

Unterschiedliche Diffusionskonstanten auf der CaF-Grenzflächenschicht und der darauf aufwachsenden  $\text{CaF}_2$ -Schicht führen bei der Heteroepitaxie von  $\text{CaF}_2$  auf Si zu einer inhomogenen Bedeckung der CaF-Schicht. Die schwache Bindung der  $\text{CaF}_2$ -Moleküle zum CaF-Si-Substrat - verglichen mit der starken  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaF}_2$ -Bindung - ist verantwortlich für ein bevorzugtes Wachstum von 3D-Strukturen gegenüber einem 2D-Film und führt zur Stabilisierung von Volumeninseln (bilayer formation) und einem gehemmten Zuwachsen von Löchern zwischen den Inseln. Daher sind die Schichten bei den hier verwendeten Abscheidebedingungen ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ , Rate  $\approx 0.16\text{\AA}/\text{s}$ ) erst bei Schichtdicken größer als 40Å bzw. 13TL geschlossen (Abb. 6.5).

### Einfluß der Grenzflächenreaktion auf das Wachstum

Bei einer Rate von  $R \approx 0.16\text{\AA}/\text{s}$  wurde bei 450°C ein Übergang vom kleinkörnigen Insel- zum 2D-Wachstum beobachtet (Abb. 6.3). Parallel dazu fällt das F/Ca-Verhältnis bei dieser Temperatur auf einen Wert unter 2 (Abb. 5.3). Das 2D-Wachstum ist also mit dem Fluordefizit und somit mit der Ausbildung der CaF-Schicht gekoppelt. Bei LEED-Messungen während des Temperns von  $\text{CaF}_2$ -Schichten im Submonolagen-Bereich wurde ab 450°C ein Übergang vom diffusen zum scharfen (1x1)-Muster gefunden [Sum00]. Dies entspricht dem Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Struktur ab 450°C in Übereinstimmung den mit dem obigen Ergebnis.

Bei den bei 400°C hergestellten Proben wurden unterschiedliche Morphologien beobachtet. Während bei einer Rate von  $R \approx 0.16 \text{ \AA/s}$  kleinkörnige Inseln das Substrat bedecken (Abb. 6.10b), sind bei  $0.016 \text{ \AA/s}$  großflächige zweidimensionale Inseln zu erkennen (Abb. 6.10c). Wird die Schicht dagegen im 2T-Prozeß bei 400°C mit einer Rate von  $R \approx 0.16 \text{ \AA/s}$  auf ein Substrat abgeschieden, das zuvor bei 650°C vollständig mit einer CaF-Schicht bedeckt wurde, so ist das Substrat am homogensten bedeckt (Abb. 6.13c). Hier widerspiegelt sich sogar die Struktur der Substratterassen in der CaF<sub>2</sub>-Schicht. Diese Ergebnisse zeigen, daß die CaF-Schicht Voraussetzung für das zweidimensionale, epitaktische Wachstum von CaF<sub>2</sub> ist. Die Grenzflächenreaktion wird somit unmittelbar sichtbar am Übergang zum 2D-Wachstum und setzt bei kleinerer Rate ( $R \approx 0.016 \text{ \AA/s}$ ) schon bei 400°C ein. Die Grenzflächenreaktion hängt neben der Temperatur auch von der Rate ab! Bei geringerer Rate verbleibt demnach mehr Zeit für die Fluordesorption, so daß die Bildung von CaF-Bindungen und somit das epitaktische Wachstum schon bei geringerer Temperatur stattfindet. Diese Tatsache wurde bisher in der Literatur nicht erwähnt. Bei Röntgenbeugungsmessungen lag bei einer Rate von  $R \approx 0.5 \text{ \AA/s}$  die kritische Temperatur für die Bildung der CaF-Schicht bei 500°C [Hes95]. Die CaF-Schicht wurde anhand der Bildung von (3x1)-Domänen identifiziert, die auf Kosten der (7x7)-Domänen des Si-Substrats entstehen. Dagegen zeigten AFM-Untersuchungen, daß bei einer wesentlich geringeren Rate von  $R \approx 0.021 \text{ \AA/s}$  Inseln mit dreieckförmiger Gestalt schon bei 400°C entstehen [Wol98b]. Die dreieckförmige Gestalt der Inseln ist ein Zeichen dafür, daß hier eine CaF-Schicht vorhanden ist, auf der die Inseln epitaktisch aufwachsen. STM-Messungen an CaF<sub>2</sub>-Schichten, die bei 400°C und sehr geringer Rate  $R = 5.25 \cdot 10^{-4} \text{ \AA/s}$  abgeschieden wurden, zeigen die Tendenz, daß die Ränder der Inseln entlang  $[1\bar{1}0]$  ausgerichtet sind [Sum96a]. Bei anschließendem Tempern bei 480°C sind Dreieckstrukturen mit Kanten parallel zu  $[1\bar{1}0]$  klar erkennbar. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß die Bildung der CaF-Schicht bei sehr niedriger Rate schon bei 400°C einsetzt. Die Literaturergebnisse bestätigen also den experimentellen Befund, daß die Grenzflächenreaktion neben der Temperatur auch von der Rate abhängig ist. Bei Erniedrigung der Rate unter  $0.02 \text{ \AA/s}$  nimmt die kritische Temperatur für das Einsetzen der Reaktion auf  $T_{\text{krit}} = 400^\circ\text{C}$  ab.

Bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur für die Grenzflächenreaktion von  $T_{\text{krit}} = 450^\circ\text{C}$  für eine Rate von  $R = 0.16 \text{ \AA/s}$  wurden nur kleinkörnige Inseln beobachtet (Abb. 6.3a und b). Die Abscheidung bei Raumtemperatur führt zur gleichen Morphologie [Den95, Sum96, Sum96a]. Andere Autoren dagegen berichten von Typ-A-Epitaxie bei 200-400°C [Cho92] bzw. 200°C [Sok96]. Diese starke Abweichung in den Ergebnissen konnte bisher nicht erklärt werden. Bei der Abscheidung ohne Grenzflächenreaktion auf der reinen (7x7)-Oberfläche des Si-Substrats wurde hier kein 2D-Wachstum beobachtet. Die effektive molekulare Diffusionsbarriere ist auf der Si(111)7x7-Oberfläche ziemlich hoch [Olm99]. Dies führt zu ausgeprägter Terrassennukleation ( $\alpha \gg 1$ ), einer kleinen Nukleationslänge  $l_n$  und somit zu einer großen Anzahl kleiner Inseln. Die obere Lage wächst auf den Inseln auf, bevor die erste Lage zusammenwächst [Olm99]. Bei den Pufferschichten ohne Grenzflächenreaktion wurde hier kein homogenes epitaktisches Wachstum beobachtet.

### Zusammenfassung:

Das epitaktische Wachstum von CaF<sub>2</sub>-Schichten ist unmittelbar an die Ausbildung der CaF-Schicht gekoppelt, die bei der Grenzflächenreaktion entsteht. Bei  $T_s = 400^\circ\text{C}$  (keine Grenzflächenreaktion und stöchiometrische Grenzfläche) wachsen die Schichten in Form von polykristallinen Inseln auf. Im mittleren Temperaturbereich von  $T_s = 400^\circ\text{C}$ - $450^\circ\text{C}$  wird das Einsetzen der Grenzflächenreaktion an der Bildung von 2D-Inseln sichtbar. Hier gibt es sowohl kleinkörnige Inseln (20-40nm) mit stöchiometrischer Grenzfläche als auch großflächige Inseln (100-170nm) mit CaF-Grenzfläche. Bei vollständiger Grenzflächenreaktion ( $T_s > 450^\circ\text{C}$ ) wurde ein epitaktisches Wachstum auf der CaF-Schicht unter Ausbildung von

großflächigen Terrassen beobachtet. Die Bedeckung des Substrats mit CaF<sub>2</sub> ist in diesem Hoch-Temperaturbereich um so homogener, je größer der Anteil der Terrassen- gegenüber der Stufennukleation ist, d. h. je niedriger die Temperatur, je größer die Rate und je größer die Substratterassen sind. Eine vollständige Bedeckung der CaF-Schicht konnte bei Schichtdicken von  $d \approx 15 \text{ \AA}$  nicht realisiert werden. Ursache dafür sind die unterschiedlichen Diffusionskonstanten auf der CaF- und der CaF<sub>2</sub>-Schicht und die Stabilisierung von Volumeninseln.

Zur Herstellung einer homogenen *Pufferschicht mit CaF-Grenzfläche* empfiehlt sich die Abscheidung im 2T-Prozeß auf sehr gut orientiertem Substrat. Zunächst werden auf ein wohlorientiertes Substrat (Fehlorientierung  $\alpha < 0.05^\circ$ , Terrassenbreite  $w > 360 \text{ nm}$ ) 1.5TL CaF<sub>2</sub> bei  $T_S = 650^\circ\text{-}700^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $R \approx 0.01 \text{ \AA/s}$  abgeschieden. Auf die dabei entstehende CaF-Schicht werden anschließend 6-7TL CaF<sub>2</sub> bei  $T_S = 500^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $R > 0.1 \text{ \AA/s}$  aufgedampft.

Bei den *Pufferschichten ohne Grenzflächenreaktion mit stöchiometrischer Grenzfläche* wurde hier kein homogenes epitaktisches Wachstum beobachtet. Sie scheiden daher für die Herstellung von Bauelementen mit epitaktischen Multilayer-Strukturen aus. Um eine möglichst homogene Bedeckung des Substrats mit einer polykristallinen Pufferschicht mit CaF<sub>2</sub>-Grenzfläche (ohne freie Zwischenräume zwischen den feinkörnigen Inseln) zu erreichen, ist eine Abscheidung bei einer Temperatur von  $T \approx 25\text{-}100^\circ\text{C}$  mit einer Rate  $> 1 \text{ \AA/s}$  und mit einer Dicke von 3nm zu empfehlen.

## 7 Elektrische Eigenschaften von M/CaF<sub>2</sub>/Si(111)- und CaSi<sub>2</sub>/Si(111)-Strukturen

Bisher gibt es nur vereinzelt elektrische Messungen an M/CaF<sub>2</sub>/Si-Strukturen mit dünnen CaF<sub>2</sub>-Schichten [Alv96, Cub94, Sum99, LaB98], die bei Temperaturen  $T_S \geq 550^\circ\text{C}$  hergestellt wurden und daher eine reagierte Grenzfläche besitzen. Somit mangelt es bisher an systematischen Untersuchungen, wie sich die Grenzflächenreaktion und das Wachstum der Schichten auf die elektrischen Eigenschaften der damit hergestellten M/CaF<sub>2</sub>/Si-Strukturen auswirkt. Es gibt lediglich High-resolution XPS-Messungen an Au/CaF<sub>2</sub>/Si-Strukturen [Xu89], bei denen beim Übergang von der stöchiometrischen ( $T_S = 20^\circ\text{C}$ ) zur reagierten Grenzfläche ( $T_S = 700\text{-}800^\circ\text{C}$ ) eine Erhöhung des Valenzbandoffsets um 0.8eV beobachtet wurde.

Der aus den Literaturergebnissen [Avo89, Him87, Rie86] ermittelte Bandverlauf für die reagierte Grenzfläche CaF<sub>2</sub>/CaF/Si ( $T_S = 700\text{-}750^\circ\text{C}$ ) ist in Abb. 7.1a dargestellt. Die Struktur CaF/Si Schicht besitzt verkleinerte Bandoffset-Werte im Vergleich zur CaF<sub>2</sub>/CaF/Si-Struktur. Somit sind bei einer Au/CaF<sub>2</sub>/CaF/Si-Struktur andere elektrische Eigenschaften zu erwarten als für eine Au/CaF/Si-Struktur. Diese Vermutung wurde mit BEEM-Messungen bestätigt [Sum98]. Auf Proben-Bereichen mit Au/(CaF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/CaF/Si wurde eine Schwellspannung von 3.6V beobachtet, während auf Bereichen mit Au/CaF/Si ein Schwellwert von 0.75V gefunden wurde [Sum98]. Der von Cuberes et al. [Cub94] ermittelte Bandverlauf für die Heterostruktur Au/CaF<sub>2</sub>/Si mit reagierter Grenzfläche ( $T_S = 750^\circ\text{C}$ ) ist in Abb. 7.1b zu sehen.

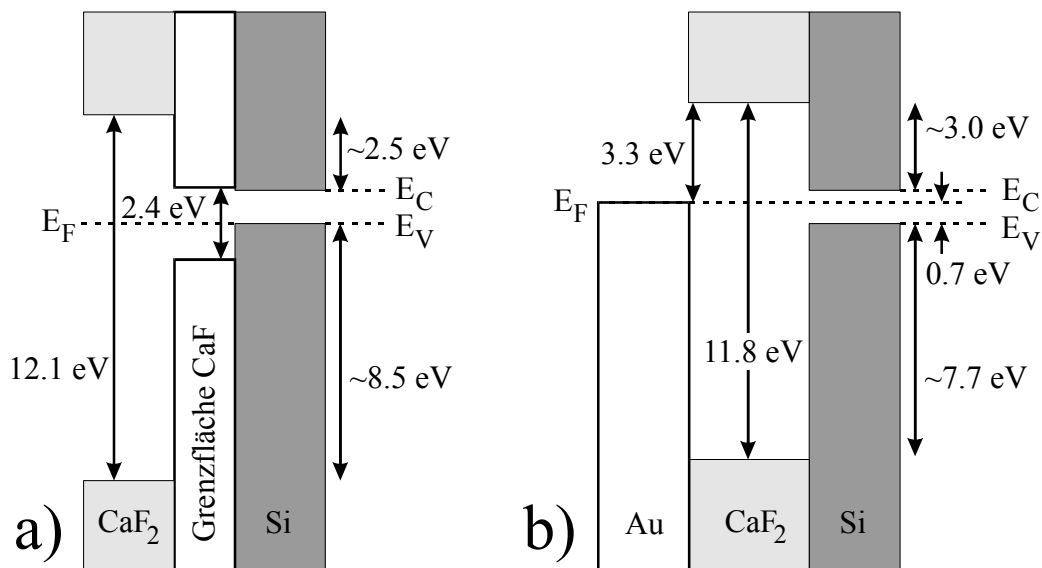


Abb. 7.1: a) Bandverlauf an der Grenzfläche CaF<sub>2</sub>/Si für den Fall der reagierten Grenzfläche ( $T_S = 700\text{-}750^\circ\text{C}$ ) [Him89, Avo89] b) Bandverlauf der Heterostruktur Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si ( $T_S = 750^\circ\text{C}$ ) [Cub94]

In der vorliegenden Arbeit wurde das MS-System Au/Si(111) als Referenzsystem gewählt, um die Auswirkung von CaF<sub>2</sub>-Pufferschichten auf die elektrischen Eigenschaften eines Heterokontaktes mit Si zu untersuchen. Die hier hergestellten Proben mit einer CaF<sub>2</sub>-Schichtdicke von  $d \approx 1.5\text{nm}$  lassen sich aufgrund der Grenzflächenreaktion und der Art des Schichtwachstums (siehe Kap. 5 und 6) anhand der Substrattemperatur  $T_S$  während der Abscheidung grob in drei Klassen einteilen:

- (1) **NT-Probe:**  $T_S \leq 400^\circ\text{C}$  (**NT** = Nieder-Temperatur), polykristallines Wachstum und keine Grenzflächenreaktion.
- (2) **MT-Probe:**  $T_S \approx 400^\circ\text{--}450^\circ\text{C}$  (**MT** = Mittlere Temperatur), Einsetzen des 2D-Wachstums und der Grenzflächenreaktion. Der Parameter-Bereich der MT-Proben hängt hierbei neben  $T_S$  auch von der Rate ab (siehe Kap. 6); bei einer Rate  $< 0.02\text{\AA}/\text{s}$  erhält man schon bei  $400^\circ\text{C}$  MT-Proben.
- (3) **HT-Probe:**  $T_S > 450^\circ\text{C}$  (**HT** = Hoch-Temperatur), 2D-Wachstum und vollständige Grenzflächenreaktion.

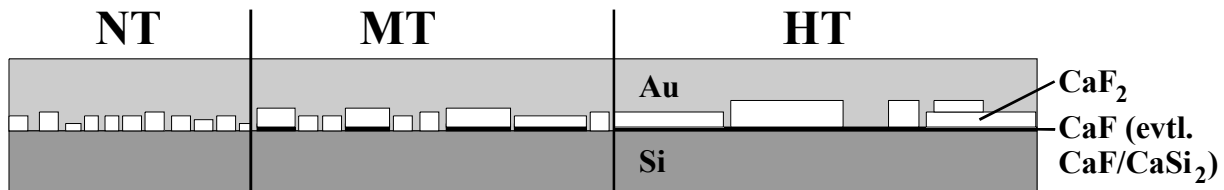


Abb. 7.2: Mikroskopisches Bild einer Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/Si-Struktur für den Fall einer NT-, MT- und HT-Probe; die reagierte Grenzfläche ist hier schwarz dargestellt

Aus den Ergebnissen von Kap. 6 ist ersichtlich, daß die Au/CaF<sub>2</sub>/Si(111)-Kontakte wegen der inhomogenen Morphologie der hier hergestellten CaF<sub>2</sub>-Schichten keine idealen MIS-Kontakte darstellen. Die lokale Variation der I-Schichtdicke und ihrer Grenzfläche zum Silizium führt dazu, daß mehrere Typen von Kontaktsystemen (MIS und MS) parallel geschaltet sind (Abb. 7.2). Die möglichen lokalen Kontaktsysteme sind:

- (i) **Au/Si**; in den Löchern der I-Schicht liegt ein reiner MS-Kontakt vor.
- (ii) **Au/(CaF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>/Si**; die Dicke der I-Schicht ( $n = \text{Anzahl der CaF}_2\text{-Trippellagen, } n \geq 1$ ) variiert lokal, was zu einer Verteilung von Tunnelströmen führt.
- (iii) **Au/(CaF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>/CaF/Si**; für den Fall der reagierten Grenzfläche ändert sich die Bandstruktur an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche.
- (iv) **Au/CaF/Si**; die CaF-Schicht, die nicht mit CaF<sub>2</sub> bedeckt ist (Cluster-bedeckte Bereiche in den AFM-Bildern aus Kap. 6), führt zu kleineren Bandoffsetwerten im Vergleich zu CaF<sub>2</sub> (siehe Abb. 7.1a) und erleichtert so das Tunneln von Ladungsträgern [Sum98].
- (v) **Au/CaF<sub>2</sub>/CaF/CaSi<sub>2</sub>/Si**; wird bei der Grenzflächenreaktion zusätzlich eine Silizidschicht gebildet, so liegt ein MIMS-System vor.
- (vi) **Au/CaSi<sub>2</sub>/Si**; wo die Silizidschicht nicht mit CaF<sub>2</sub> bedeckt ist, entsteht ein Silizid-MS-Kontakt.
- (vii) **Au/(CaF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>/Defekte/Si**; bei großen Defektdichten an der Grenzfläche wird ein zusätzlicher Transportweg durch Tunneln über die Grenzflächenzustände geöffnet.

Sind bei der Au/CaF<sub>2</sub>/Si-Struktur mehrere dieser mikroskopischen Kontaktsysteme parallel geschaltet, so sind bei elektrischen Messungen räumliche Barrieren- und Stromfluktuationen zu erwarten. Um den Einfluß der verschiedenen Grenzflächen auf den Stromtransport voneinander trennen zu können, ist es nötig, die einzelnen Kontaktsysteme in möglichst reiner Form zu untersuchen. Zunächst werden die Eigenschaften der MS-Kontakte Au/Si (i) und CaSi<sub>2</sub>/Si (vi) vorgestellt. Daran schließen sich die Messungen an den NT-Proben an. Hier sind nur die Kontaktsysteme (i), (ii) und evtl. (vii) parallel geschaltet. Bei den HT-Proben mit Grenzflächenreaktion bedeckt die CaF-Schicht das Substrat, bevor darauf das weitere



Wachstum stattfindet [Den95]; hier können die Systeme (iii)-(vii) parallel vorhanden sein. Bei den MT-Proben können alle Kontaktsysteme (i)-(vii) parallel geschaltet sein. Die Parallelschaltung lokal unterschiedlicher Kontaktsysteme (Barrierenfuktuationen) wirkt sich bei verschiedenen makroskopischen Methoden zur Messung der Barrierenhöhe unterschiedlich stark aus. Folglich wird mit jeder Methode eine methodentypische effektive Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$  gemessen. Daher ist ein Vergleich der mit verschiedenen Meßmethoden ermittelten Barrieren hilfreich, um festzustellen, ob Fluktuationen vorliegen oder nicht.

### 7.1 Der MS-Kontakt Au/Si(111) als Referenzstruktur

Die elektrischen Eigenschaften des Referenzsystems Au/Si(111) sind sehr gut bekannt und wurden auch im eigenen Haus intensiv untersucht [Hof98, Bla00]. Im folgenden werden die mit verschiedenen Meßmethoden ermittelten MS-Barrierenhöhen miteinander verglichen.

Die temperaturabhängigen IV-Kennlinien (im folgenden mit IVT abgekürzt) des Au/n-Si-Kontakts (Abb. 7.3) wurden mit dem Modell der thermionischen Emission (Gl. 4.8) mit der Barrierenhöhe  $q\Phi_B$ , der Idealität  $n$  und dem Bahnwiderstand  $R_b$  als Parameter angepaßt. Hierbei wurde für die Richardsonkonstante der Wert  $A^* = 120 \text{ Acm}^{-2} \text{ K}^{-2}$  verwendet. Die Anpassung (durchgezogene Linien in Abb. 7.3) mit Gl. 4.8 unter Berücksichtigung des Bahnwiderstandes  $R_b$  stimmt im oberen Strombereich nahezu ideal mit den experimentellen Kurven überein, d. h. das Modell der thermionischen Emission ist hier anwendbar. Trägt man die Barrierenhöhen  $q\Phi_B$  über die zugehörigen Idealitäten  $n$  auf (Abb. 7.4), so ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Durch Extrapolation auf den durch die Bildkraft korrigierten Idealitätswert von  $n = 1.01$  [Mön95] erhält man eine ideale Barrierenhöhe von  $q\Phi_B(1.01) = 0.854 \text{ eV}$ . Die Idealitäten liegen alle unterhalb von 1.1, wie man es für gute MS-Kontakte erwartet. Bei Abnahme der Temperatur nimmt die Barrierenhöhe um 25meV zu, während die Idealität abnimmt. Die Zunahme der Barrierenhöhe mit Abnahme der Temperatur wurde auch von anderen Autoren aus temperaturabhängigen Messungen der Inneren Photoemission gefunden [Hof98, Che94, Che95]. Gleichzeitig nahm dabei auch die Si-Bandlücke um den gleichen Betrag zu wie die Barrierenhöhe. Daraus wurde geschlossen, daß das Fermi-niveau bezüglich des Valenzbandes fixiert ist [Che94, Che95].

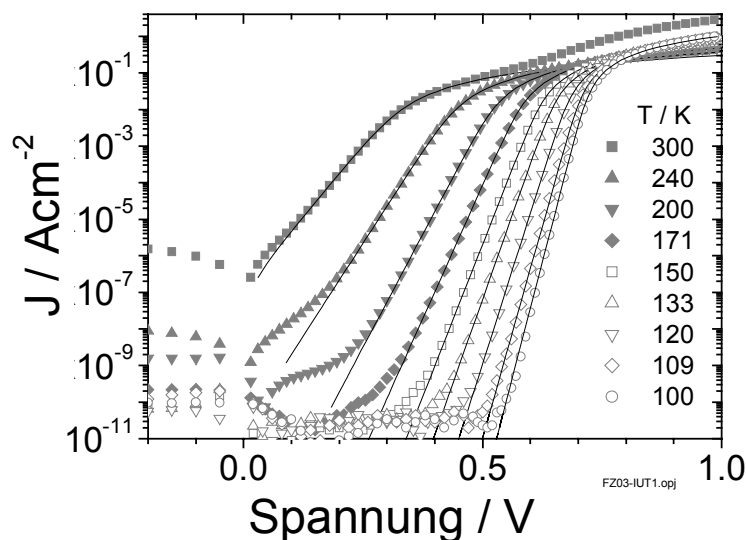


Abb. 7.3: IVT-Messung an Au/n-Si(111) ( $75\text{-}125\Omega\text{cm}$ ), Kontaktfläche =  $2,25\text{mm}^2$ ; Symbole sind Meßwerte, durchgezogene Linien sind mit Gl. 4.8 angepasste Kurven unter Berücksichtigung des Bahnwiderstandes des Si-Substrats

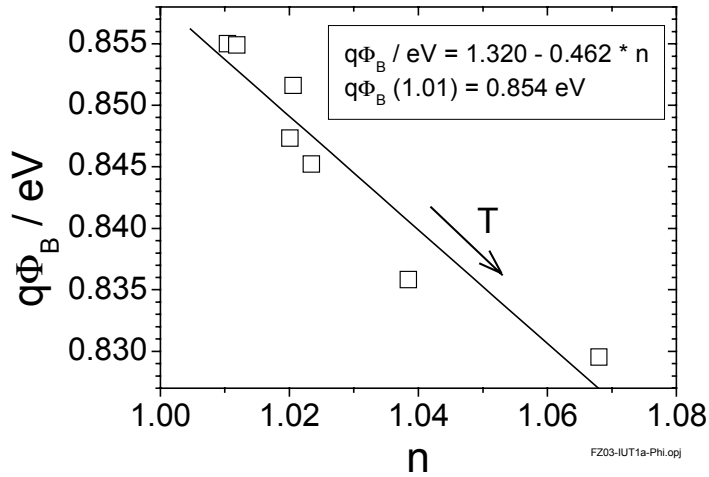


Abb. 7.4: Abhängigkeit der Barrierenhöhe  $q\Phi_B$  von der Idealität  $n$  für die in Abb. 7.3 angepaßten Kennlinien

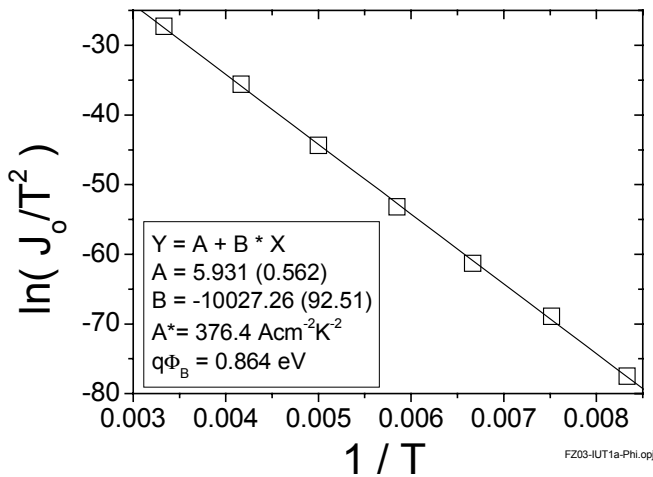


Abb. 7.5: Richardson-Auftragung für die aus Abb. 7.3 angepaßten Kennlinien

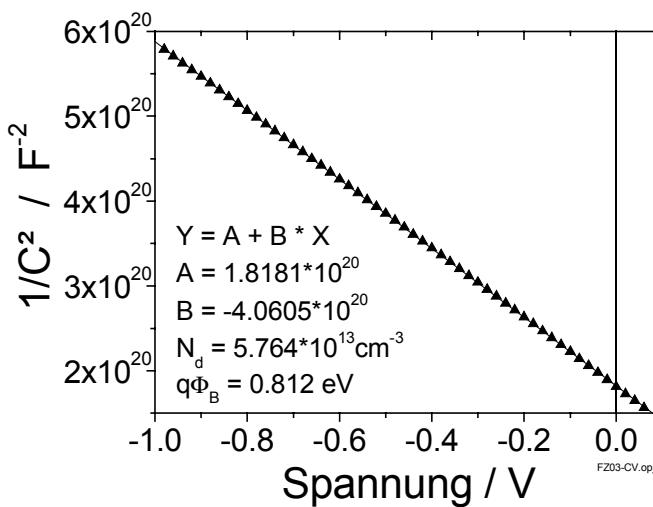


Abb. 7.6: C(V)-Messung an Au/n-Si(111) (75-125Ωcm) bei T = 300K, Kontaktfläche = 2.25mm<sup>2</sup>



## 7.2 MS-Barriere von CaSi<sub>2</sub>/Si(111)

Beim Wachstum von CaF<sub>2</sub> kann bei der Grenzflächenreaktion im Falle erhöhter Fluordesorption Ca auf der Si-Oberfläche zurückbleiben, das bei erhöhten Temperaturen zu CaSi<sub>2</sub> reagiert (siehe Kap. 5.4). Bei den Au/CaF<sub>2</sub>/Si-Strukturen können dann als mikroskopische Kontaktsysteme Au/Ca(getempert)/Si oder Au/CaSi<sub>2</sub>/Si vorliegen, deren elektrische Eigenschaften unbekannt sind. Daher wurden mit IVT-, IPE- und SPV-Messungen an den auf den getemperten Ca-Schichten (Kap. 5.4) aufgetragenen Au-Kontakten beobachtet, wie sich die Barrierenhöhe eines Ca/Si-Systems nach einem Temperprozeß und der damit verbundenen Silizidbildung verändert.

Die Auswertung der IVT-Messung an Au/Ca/n-Si mit ungetemperter Ca-Schicht (Probe Ca03) mit Hilfe einer Richardson-Auftragung ergab eine Barrierenhöhe von  $q\Phi_{\text{Bn}}(\text{IVT}) = 0.346 \pm 0.050 \text{ eV}$ . Bei elektrischen Messungen an dieser Schicht ist zu berücksichtigen, daß an der Grenzfläche wegen der Durchmischung von Au und Ca (siehe Kap. 5.4) Bereiche mit kleiner (Ca/n-Si) und großer Barriere (Au/n-Si) vorliegen. Die silberne Farbe der Au-Kontakte ist ein Hinweis darauf, daß der Ca-Gehalt der Au-Ca-Legierung bei etwa 35at-% liegt [Gme54], d. h. der Flächenanteil der kleineren Ca-Barriere kann bis zu 35% betragen. Der Stromtransport findet aufgrund der exponentiellen Wichtung bei IV-Messungen im Wesentlichen über Flächenbereiche mit kleiner Barriere statt, d. h. man mißt bei IVT-Messungen die kleinere Ca-Barriere. Crowell et al. [Cro65] verwendeten zur Messung der Ca-Barrierenhöhe auch Au-Schutzkontakte, ohne näher auf das Problem der Durchmischung von Au und Ca einzugehen. Sie erhielten einen Wert von  $q\Phi_{\text{Bn}} = 0.40 \pm 0.03 \text{ eV}$  [Cro65], was etwas über dem hier gemessenen Wert liegt. Als Oxidschutz und Kontaktmaterial würde sich Platin besser eignen, weil es keine Legierungen mit Ca bildet. Leider war die Herstellung einer solchen Probe nicht möglich. Tempert man die Ca/n-Si Struktur für 15min bei 400°C (Probe Ca06), so beträgt die aus der Richardson-Auftragung ermittelte Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Bn}}(\text{IVT}) = 0.334 \pm 0.080 \text{ eV}$ . Die Barrierenhöhe erniedrigt sich also leicht durch das Tempern der reinen Ca-Schicht. Wird die Ca-Schicht für 5min bei 650°C getempert (Probe Ca04) so entsteht eine CaSi<sub>2</sub>-Schicht, d. h. man erhält einen Au/CaSi<sub>2</sub>/Si-Kontakt. Durch die hohe Leitfähigkeit der CaSi<sub>2</sub>-Schicht kann die ganze Probenfläche oder zumindest der Randbereich des Kontaktes beim Stromtransport mit ankoppeln, d. h. die Kontaktfläche ist nicht eindeutig definiert. Eine Mesa-Ätzung der CaSi<sub>2</sub>-Schicht wird notwendig. Mit einem HF-Dip wurde das oberflächliche Oxid entfernt. Die CaSi<sub>2</sub>-Schicht wurde dann durch 10 minütiges Lagern in einem Bad aus 80°C heißem Wasser abgelöst [Lan99]. Hierbei diente der Au-Kontakt automatisch als Ätzmaske. Durch die Mesa-Ätzung sank der Strom um ein Größenordnung. Die Barrierenhöhe von CaSi<sub>2</sub>/n-Si (Ca04) beträgt laut Auswertung mit einer Richardson-Auftragung  $q\Phi_{\text{Bn}}(\text{IVT}) = 0.253 \pm 0.050 \text{ eV}$ .

Das Absinken von  $q\Phi_{\text{Bn}}$  bei Erhöhung der Temper-Temperatur, d. h. mit zunehmender Silizierung, bestätigt sich auch in der Abnahme der Oberflächenphotospannung  $V_{\text{ph}}$ , die mit SPV am Au-Kontakt gemessen wurde (Tab. 7.2). Geht man vom Großsignalfall bei der Messung aus und schätzt die Barrierenhöhe gemäß  $q\Phi_{\text{B}} = q|V_{\text{ph}}| + E_{\text{n}}$  ab (mit  $E_{\text{n}} = 0.337 \text{ eV}$  für  $N_{\text{D}} = 6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ), so liegen die SPV-Werte im Mittel 78meV über den Werten, die aus IVT ermittelt wurden (Tab. 7.2). Diese Differenz ließe sich mit dem Beitrag der Demberspannung erklären, die sich aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern zusätzlich einstellt. Die Demberspannung vergrößert die Oberflächenphotospannung auf n-dotiertem Material (bzw. verkleinert sie bei p-dotiertem Material). Nimmt man an, daß der Laserpuls eine Überschubladungsträgerkonzentration von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  erzeugt, so erhält man bei einer Dotierung von  $N_{\text{D}} = 6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  eine Demberspannung von  $V_{\text{D}} = 75 \text{ mV}$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit der experimentell gefundenen Differenz überein. Die um diese Demberspannung korrigierten SPV-Werte für die Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{BD}}$  (Tab. 7.2) gleichen nun den Werten aus den IVT-Messungen  $q\Phi_{\text{B}}(\text{IVT})$ .

Tab. 7.2: Liste der getemperten Ca-Schichten Si(111) (75-125Ωcm) aus Kap. 5.4 mit den aus IVT-, IPE- und SPV-Messungen an Au/Ca/Si-Strukturen bestimmten Barrierenhöhen; bei  $q\Phi_{BD}$ (SPV) wurde die Demberspannung  $V_D$  berücksichtigt

Probenname	T <sub>A</sub> / °C	Δt/ min	XRD	$q\Phi_B$ (IVT)/eV	V <sub>ph</sub> (SPV) /mV	$q\Phi_B$ (SPV) /meV	$q\Phi_{BD}$ (SPV) /meV
Ca03 (n-Si)	-	-	-	0.346 ± 0.050 0.40 [Cro65]	145	482	407
Ca06 (n-Si)	400	15	-	0.334 ± 0.033	64	401	326
Ca04 (n-Si)	650	5	CaSi <sub>2</sub>	0.253 ± 0.050	1	338	263
Ca08 (p-Si)	650	5	CaSi <sub>2</sub>	0.853 ± 0.094 0.815 ± 0.015 (IPE)	-333	606	677
Ca08(p-Si) ohne Au	650	5	CaSi <sub>2</sub>	0.815 ± 0.015 (IPE)	-352	625	696

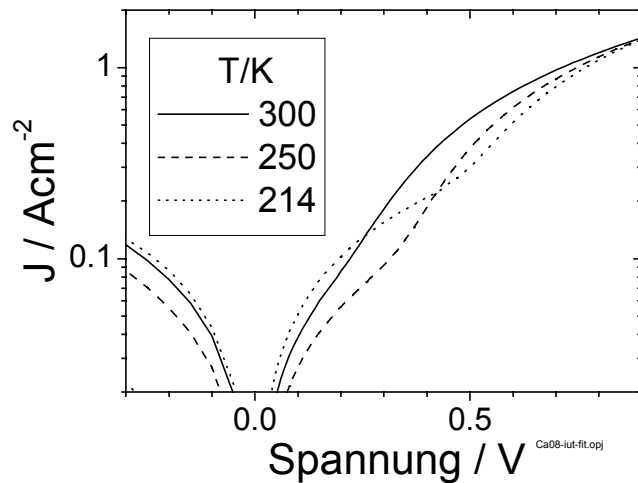


Abb. 7.8: IVT-Kennlinien gemessen an Au/CaSi<sub>2</sub>/p-Si(111) (Probe Ca08)

Um die gemessene Barrierenhöhe für CaSi<sub>2</sub>/n-Si weiter abzusichern, wurde eine CaSi<sub>2</sub>-Schicht auf p-Si präpariert (Ca08). Nach Gl. 2.2 erwartet man auf p-Si einen Wert von  $q\Phi_{Bp} = 0.867 \pm 0.050 \text{ eV}$ . Die IPE-Messung ergab sowohl bei der Messung an Au/CaF<sub>2</sub>/Si als auch bei der Messung direkt auf dem Silizid einen Wert von  $q\Phi_{Bp}(\text{IPE}) = 0.815 \pm 0.015 \text{ eV}$ , was dem zu erwartenden Wert sehr nahe kommt. Die IVT-Kennlinien von Au/CaSi<sub>2</sub>/p-Si (Abb. 7.8) zeigen, daß der Sperrsättigungsstrom in diesem T-Bereich nicht von der Temperatur abhängt. Außerdem ist bei den Kennlinien ein zweiter Anstieg in Flußrichtung zu erkennen. Es liegt nahe anzunehmen, daß die CaSi<sub>2</sub>-Schicht aufgrund ihrer geringen Dicke Löcher enthält, in denen ein direkter Au/p-Si-Kontakt vorliegt, der nun mit seiner geringen Barrierenhöhe von  $q\Phi_{Bp}(\text{Au}) = 0.3 \text{ eV}$  die CaSi<sub>2</sub>-Schicht kurzschließt. Bei einer Anpassung der Kennlinien auf dieser Basis erhält man aus der Richardson-Auftragung  $q\Phi_{Bp}(\text{IVT}) = 0.853 \pm 0.094 \text{ eV}$ . Die SPV-Messung liefert eine Oberflächenphotospannung von  $V_{ph} = -333 \text{ mV}$  (bzw.  $-352 \text{ mV}$ ) gemessen an Au/CaSi<sub>2</sub>/Si (bzw. direkt auf dem Silizid). Mit  $q\Phi_{Bp} = q|V_{ph}| + E_n$  (mit  $E_n = 0.273 \text{ eV}$  für  $N_A = 2.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) erhält man als untere Abschätzung eine Barrierenhöhe von  $q\Phi_{Bp}(\text{SPV}) = 0.606 \text{ eV}$  (bzw.  $0.625 \text{ eV}$ ) gemessen auf dem Au-Kontakt (bzw. direkt auf dem Silizid). Bei Berücksichtigung der Demberspannung  $V_D = 71 \text{ mV}$  (berechnet mit einer Überschlußladungsträgerkonzentration von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) erhöht

sich dieser Wert auf  $q\Phi_{\text{Bp}}(\text{SPV}) = 0.677\text{eV}$  (bzw.  $0.696\text{eV}$ ). Die untere Abschätzung der Barrierenhöhe aus den SPV-Messungen bestätigt somit tendenziell die mit IPE-gemessenen Barrieren. Die mit verschiedenen Methoden bestimmten Werte für  $q\Phi_{\text{Bp}}$  stimmen somit weitgehend überein (siehe Tab. 7.2). Die Barrierenhöhen für CaSi<sub>2</sub> auf n- und p-Si ergänzen sich also zur Si-Bandlücke ( $1.12\text{eV}$ ), wie man es nach dem Schottky-Modell (Gl. 2.2) erwartet.

Van de Walle [Wal91] hat für verschiedene Strukturen an der Grenzflächen CaSi<sub>2</sub>/Si die Barrierenhöhen auf p-Si berechnet. Er erhält für eine 6-fach Koordination des Ca an der Grenzfläche  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.67\text{eV}$ , für eine 7-fach Koordination mit Ca in der T<sub>4</sub>-Lage  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.53\text{eV}$ , für eine 7-fach Koordination mit Ca in der H<sub>3</sub>-Lage  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.91\text{eV}$  und für 8-fach-Koordination  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.86\text{eV}$ . Der experimentell gefundene Wert von  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.815\text{eV}$  liegt letzterem Wert am nächsten. Das legt den Schluß nahe, daß in den vorliegenden Proben das Ca in einer 8-fach Koordination an das Si gebunden ist, wobei das Ca an der Grenzfläche auf einem T<sub>4</sub>-Platz sitzt (siehe Abb. 5.1d). Durch Bestimmung der genauen Struktur an der Grenzfläche (z. B. aus TEM) könnte man einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Struktur an der Grenzfläche und der MS-Barrierenhöhe herstellen. Dies war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

### 7.3 Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/n-Si(111)-Strukturen

An Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/Si-Strukturen soll überprüft werden, ob eine dünne CaF<sub>2</sub>-Pufferschicht die Barriere in einem Heteroübergang mit Si verändern kann. Als Testsystem wurde der in Kap. 7.1 bereits charakterisierte MS-Kontakt Au/Si gewählt, der in der gleichen MBE-Apparatur hergestellt wurde. Da bei den Au/CaF<sub>2</sub>/Si-Strukturen unterschiedliche mikroskopische MIS- und MS-Kontaktsysteme parallel geschaltet sind, liefern die makroskopischen Meßmethoden SPV, IPE und CV nur effektive Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}$ . Aufgrund der Parallelschaltung verschiedenster Kontaktsysteme ist das Modell der thermionischen Emission (Gl. 4.8) zur Auswertung der IVT-Kurven eigentlich nicht mehr anwendbar. Um aber die Kennlinien der Proben auch quantitativ miteinander vergleichen zu können, werden die IVT-Kennlinien im folgenden trotzdem mit diesem Modell mit Hilfe von effektiven Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  angepaßt. Dies führt dazu, daß zum Teil sehr kleine Werte für  $q\Phi_{\text{Beff}}$  und die Richardson-Konstante und sehr große Werte für die Idealität erhalten werden. Die Erläuterungen in Kapitel 8 zeigen aber, daß dieses Vorgehen gerechtfertigt ist.

Die Kennlinien der **NT-Proben** (Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si) gleichen im Sperrverhalten dem eines MS-Systems (Abb. 8.7), dessen Barriere sich gut mit dem Modell der thermionischen Emission (Gl. 4.8) bestimmen läßt. Der Sperrstrom einer 400°C-Probe liegt bei 300K etwa eine Größenordnung über dem des reinen MS-Kontakts Au/n-Si (Abb. 7.9). Die aus den temperaturabhängigen Kennlinien ermittelten Idealitäten  $n$  betragen maximal 1.5, sind also größer als beim reinen Au/n-Si-Kontakt. Bei der Auftragung  $q\Phi_{\text{Beff}}(n)$  erhält man bei den meisten NT-Proben eine lineare Abhängigkeit (Abb. 7.11). Im Gegensatz zum reinen MS-Kontakt Au/n-Si sinkt die Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$  mit abnehmender Meßtemperatur, die Idealität  $n$  steigt an. Die Richardson-Auftragung ist bei einigen Proben nicht linear, sondern zeigt eine leichte Krümmung mit geringerem Abfall bei niedrigen Temperaturen. Folglich erhält man bei der Auswertung des Hochtemperatur-Teils, wo der Abfall der Richardson-Kurve größer ist, eine etwas größere Barriere, als wenn man den Niedertemperatur-Teil auswertet. Der Wert der Richardsonkonstante beträgt  $A^* = (1-120)\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ , ist also etwas kleiner als der auf n-Si(111) theoretisch zu erwartende Wert von  $258\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  [Rho88]. Aus IPE- und CV-Messungen kann die Barrierenhöhe ebenfalls gut bestimmt werden. Die aus IPE bei  $T = 150\text{K}$  ermittelten Barrierenhöhen der NT-Proben (schwarze Dreiecke in Abb. 7.10) sind  $0.05-0.2\text{eV}$  kleiner als die der reinen MS-Barriere Au/n-Si. Die aus der IV-Kennlinie bei  $T = 150\text{K}$  ermittelten Barrierenhöhen (graue Kreise in Abb. 7.10) liegen  $50-100\text{meV}$

unterhalb der IPE-Werte. Für die aus der Richardson-Auftragung bestimmten Barrierenhöhen (leere Dreiecke in Abb. 7.10) gilt das gleiche.

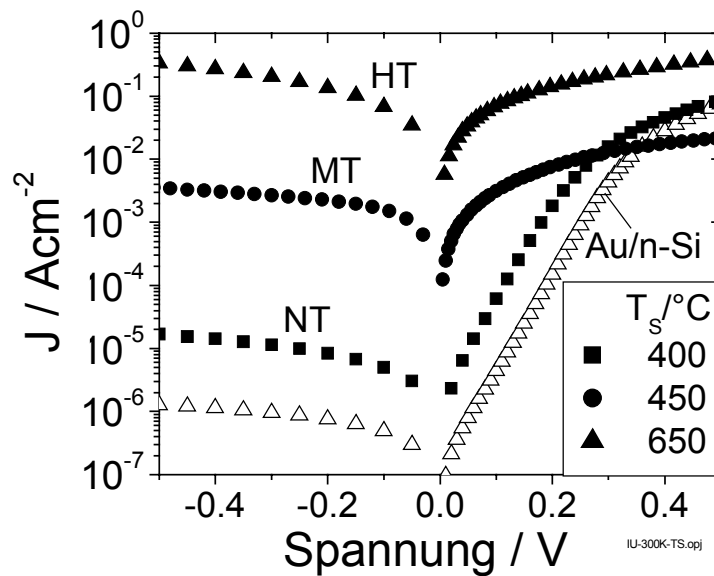


Abb. 7.9: IV-Kennlinien bei  $T = 300\text{K}$  an  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{n-Si}(111)$ -Strukturen ( $d \approx 1.5\text{nm}$ , Rate  $\approx 0.16\text{\AA}/\text{s}$ ) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_s$  während der Abscheidung; die leeren Dreiecke zeigen die Kennlinie einer reinen MS-Diode  $\text{Au}/\text{n-Si}$ .

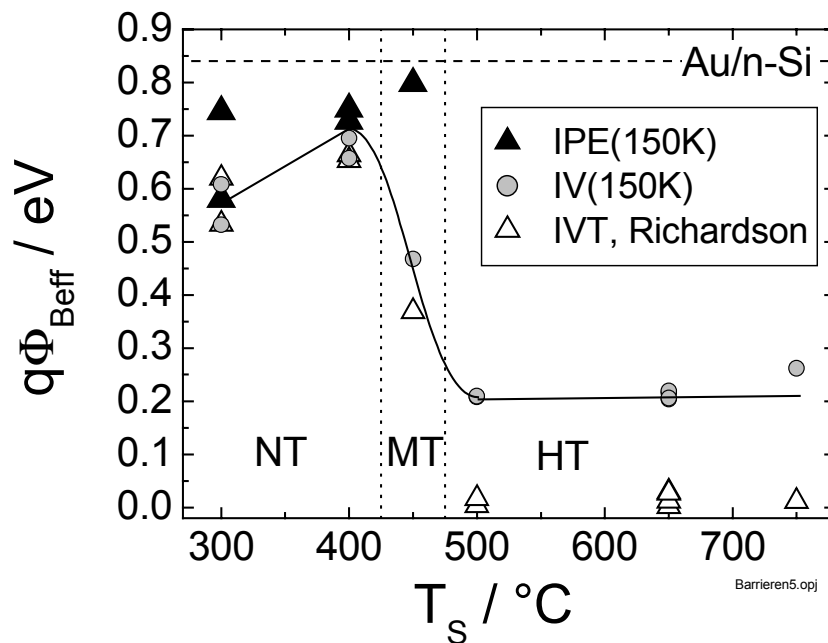


Abb. 7.10: Effektive Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$  von  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{n-Si}(4-8\Omega\text{cm})$  ( $d \approx 1.5\text{nm}$ , Rate  $\approx 0.16\text{\AA}/\text{s}$ ) in Abhängigkeit von  $T_s$  ermittelt aus IPE- und IV-Messungen bei  $T = 150\text{K}$  und aus Richardson-Auftragungen. Die durchgezogene Linie dient zur Veranschaulichung.

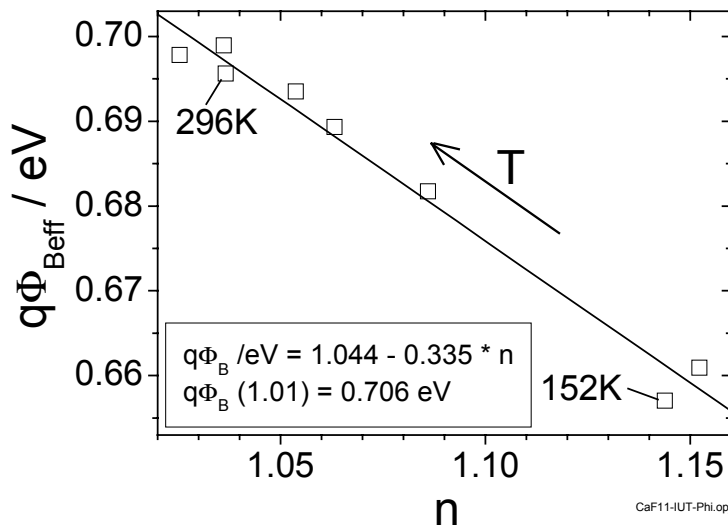


Abb. 7.11: Abhängigkeit der effektiven Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$  von der Idealität  $n$  für eine NT-Probe (Probe 11,  $T_s = 400^\circ\text{C}$ ,  $d \approx 1.5\text{nm}$ , Rate  $\approx 0.16\text{\AA/s}$ ,  $N_D \approx 10^{15}\text{cm}^{-3}$ )

In den Kennlinien der **MT-Proben** (Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si) ist bei  $T = 300\text{K}$  kaum noch ein Sperrverhalten zu erkennen (Abb. 7.9); der Sperrstrom ist im Vergleich zum Au-Kontakt um mehrere Größenordnungen erhöht. Das Sperrverhalten wird erst bei tieferen Temperaturen in den Kennlinien sichtbar. Die bei  $T = 150\text{K}$  mit IPE ermittelte Barrierenhöhe liegt nur  $40\text{meV}$  unterhalb der Au/n-Si Barriere (Abb. 7.10). Die bei gleicher Temperatur aus der IV-Kennlinie ermittelte Barrierenhöhe ist allerdings  $330\text{meV}$  kleiner als der IPE-Wert. Die aus der Richardson-Auftragung ermittelte Barrierenhöhe weicht noch stärker vom IPE-Wert ab. Die Anpassung der IVT-Kurven mit dem Modell der thermionischen Emission mit  $A^* = 120\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  ergibt eine lineare Abhängigkeit zwischen der Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$  und der Temperatur  $T$  (Abb. 7.12a). Die Extrapolation auf  $T = 0\text{K}$  liefert  $q\Phi_{\text{Beff}}(0\text{K}) = 0.370\text{eV}$ . Dies stimmt gut mit dem aus der Richardson-Auftragung ermittelten Wert von  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT}) = 0.369\text{eV}$  überein. Im Gegensatz zu den NT-Proben liegt hier keine lineare Abhängigkeit für  $q\Phi_{\text{B}}(n)$  vor (Abb. 7.12b). Die ermittelten Idealitäten nehmen maximal einen Wert von 2 an und sinken mit Abnehmen der Meßtemperatur auf bis zu 1.07 ab. Die aus der Richardson-Auftragung (Abb. 7.12b) ermittelte effektive Richardsonkonstante beträgt nur  $A^* = 3.9 \cdot 10^{-2}\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  und liegt somit drei Größenordnungen unter dem für n-Si(111) zu erwartenden Wert von  $258\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  [Rho88].

Die Kennlinien der **HT-Proben** (Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si) zeigen bei Zimmertemperatur ein nur schwach ausgeprägtes Sperrverhalten, das besser bei linearer statt in logarithmischer Auftragung zu erkennen ist. Manche Proben zeigen sogar fast ohm'sches Verhalten (Abb. 7.9). Alvarez et al. [Alv96] fanden an Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si-Strukturen vergleichbare Kennlinien mit geringem Sperrverhalten und starker Krümmung in Flußrichtung. Allerdings waren dort die Stromdichten bei vergleichbarer Schichtdicke kleiner. Das könnte an der anderen Art der Herstellung der CaF<sub>2</sub>-Zwischenschichten liegen, die in einem 3T-Prozeß präpariert wurden (3TL bei  $200^\circ\text{C}$ , Hochheizen auf  $700^\circ\text{C}$  innerhalb von 15min, weitere Abscheidung bei  $200^\circ\text{C}$ ). Die temperaturabhängigen Kennlinien der HT-Proben (Abb. 7.13) haben keinerlei Ähnlichkeit mehr mit einem MS-System. Der Sperrstrom nimmt bei Absenkung der Meßtemperatur nur schwach ab. Bei IPE-Messungen ist für  $h\nu < 1.12\text{eV}$  kein Photoemissionsstrom mehr detektierbar (Abb. 7.15). Daher ist die Bestimmung der Barrierenhöhe mit dieser Meßmethode nicht möglich. CV-Messungen sind aufgrund des hohen Leitwertes



meßtechnisch bedingt ebenfalls nicht durchführbar. Daher bleiben zur elektrischen Charakterisierung der HT-Proben nur die IVT- und SPV-Messungen.

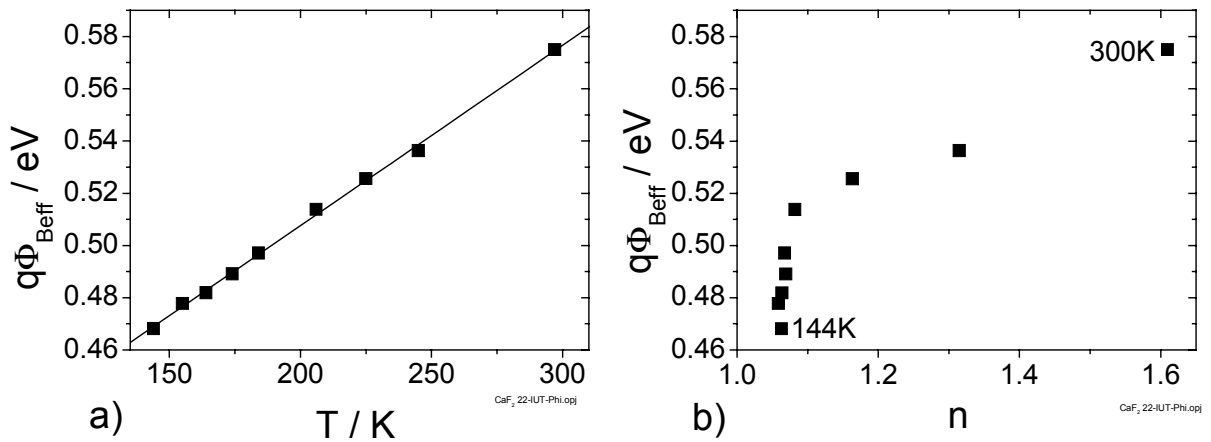


Abb. 7.12: Abhängigkeit der aus IVT-Kennlinien ermittelten effektiven Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$  von der Temperatur  $T$  für eine MT-Probe (Probe 22;  $T_S = 450^\circ\text{C}$ ,  $d \approx 1.5\text{nm}$ , Rate  $\approx 0.16\text{\AA/s}$ , Substrat  $4\text{-}8\Omega\text{cm}$ ), b) effektive Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$  über der Idealität  $n$

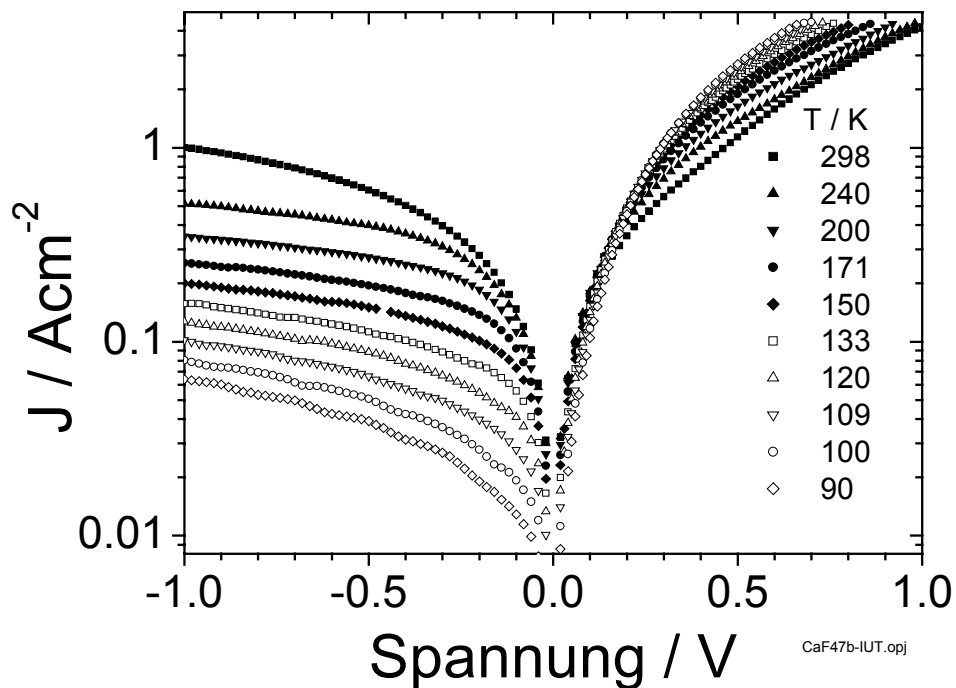


Abb. 7.13: IVT-Messung an einer HT-Probe (Probe 47,  $T_S = 650^\circ\text{C}$ ,  $d \approx 1.5\text{nm}$ , Rate  $\approx 0.16\text{\AA/s}$ , Substrat  $4\text{-}8\Omega\text{cm}$ , Kontaktfläche =  $2.25\text{mm}^2$ )

Versucht man, die IVT-Kurven der HT-Proben mit dem Modell der thermionischen Emission mit Bahnwiderstand (Gl. 4.8) und  $A^* = 120\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  anzupassen, so ergeben sich sehr große effektive Idealitäten  $n_{\text{eff}} = 2\text{-}10$  und sehr kleine effektive Barrierenhöhen von

$q\Phi_{\text{Beff}} = 0.1\text{-}0.3\text{eV}$ . Bei den meisten Proben gelang die Anpassung mit dem Modell der thermionischen Emission erst bei Temperaturen unterhalb von 200K. Die Richardson-Auftragung liefert verschwindend kleine effektive Barrieren von  $q\Phi_{\text{Beff}} \approx 10\text{-}30\text{meV}$  und sehr kleine Richardsonkonstanten  $A^* \approx 10^{-5}\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ . Bei einigen Proben ergibt die Richardson-Auftragung keine Gerade, sondern die Punkte streuen sehr stark ohne irgend eine erkennbare Abhängigkeit. Trägt man die aus der Anpassung ermittelten effektiven Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  über der Temperatur T auf, so erhält man eine lineare Abhängigkeit für  $q\Phi_{\text{Beff}}(T)$  wie bei den MT-Proben (vgl. Abb. 7.12a). Diese lineare Abhängigkeit für  $q\Phi_{\text{Beff}}(T)$  wurde bei nahezu allen HT-Proben gefunden. Für die Kennlinien aus Abb. 7.13 liefert die Extrapolation von  $q\Phi_{\text{Beff}}(T)$  auf  $T = 0\text{K}$  eine effektive Barriere von  $q\Phi_{\text{Beff}} = 12.6\text{meV}$ , was mit dem aus der Richardson-Auftragung ermittelten Wert von  $q\Phi_{\text{Beff}} \approx 12\text{meV}$  übereinstimmt. Die Extrapolation auf  $T = 300\text{K}$  ergibt  $q\Phi_{\text{Beff}}(300\text{K}) = 0.424\text{eV}$ . Bei HT-Proben, bei denen die Richardson-Auftragung eine Gerade lieferte, stimmte die daraus ermittelte Barrierenhöhe stets mit dem Wert  $q\Phi_{\text{Beff}}(0\text{K})$  überein, den man aus der Extrapolation von  $q\Phi_{\text{Beff}}(T)$  erhält. Die hohen Idealitäten deuten auf eine sehr starke Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe hin. Das Modell der thermionischen Emission kann den Stromtransport an den HT-Proben nicht erklären.

Die effektive Barriere  $q\Phi_{\text{Beff}}$  der Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si Strukturen ist also eng mit der Struktur der CaF<sub>2</sub>-Schichten verknüpft. Bei den NT-Proben ohne Grenzflächenreaktion stimmen die mit den verschiedenen Methoden ermittelten effektiven Barrieren gut überein (Abb. 7.10). Im Bereich der MT-Proben wird das Einsetzen der Grenzflächenreaktion und der Übergang zum 2D-Wachstum daran sichtbar, daß die mit verschiedenen Methoden ermittelten effektiven Barrieren bei  $T_s = 450^\circ\text{C}$  deutlich voneinander abweichen (Abb. 7.10). Die vollständige Ausbildung der CaF-Schicht bei den HT-Proben führt dazu, daß kein IPE-Signal mehr meßbar ist, und die Abweichung der ermittelten effektiven Barrieren noch größer wird.

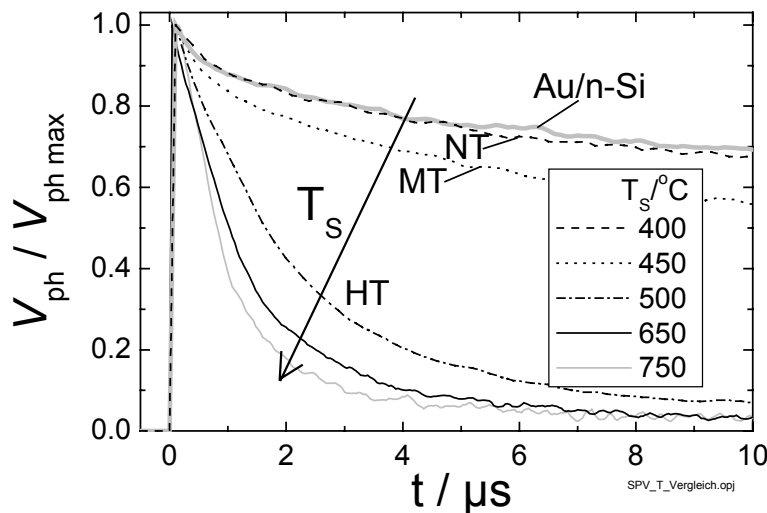


Abb. 7.14: Normierte SPV-Transienten an Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111) ( $d \approx 1.5\text{nm}$ , Rate  $\approx 0.16\text{Å/s}$ ), gemessen bei  $T = 300\text{K}$

Führt man zeitaufgelöste SPV-Messungen an den Au/CaF<sub>2</sub>( $d \approx 1.5\text{nm}$ )/n-Si(111)-Strukturen bei  $T = 300\text{K}$  durch, so liegt die maximale Photospannung  $V_{\text{ph max}}$  zum Zeitpunkt  $t = 0\mu\text{s}$  zwischen 0.26 und 0.40V, d.h. es liegt eine Bandverbiegung von mindestens  $V_{\text{bb}} = -0.26$  bis  $-0.40\text{V}$  in den Proben vor. Daher würde man eine Barrierenhöhe von

$q\Phi_B(\text{SPV}) = 0.525\text{--}0.665\text{eV}$  erwarten ( $E_n = 0.265\text{eV}$  für  $N_D = 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ). Dies ist nur ein unterer Grenzwert für  $q\Phi_B(\text{SPV})$  (siehe Gl. 4.13). Die SPV-Barrierrhöhen sind also wesentlich größer als die aus den IV-Messungen ermittelten. Um die Transienten der verschiedenen Proben besser miteinander vergleichen zu können, wurden sie auf die maximal gemessene Photospannung  $V_{\text{ph max}}$  normiert. Die normierten SPV-Transienten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$  sind in Abb. 7.14 dargestellt. Für eine NT-Probe ohne Grenzflächenreaktion ( $T_S = 400^\circ\text{C}$ ) fällt die Transiente so langsam ab wie bei einem reinen MS-Kontakt Au/n-Si. Das Einsetzen der Grenzflächenreaktion und der Übergang zum 2D-Wachstum bei einer MT-Probe ( $T_S = 450^\circ\text{C}$ ) äußert sich im schnelleren Abfall der Transiente. Bei den HT-Proben ( $T_S > 450^\circ\text{C}$ ) fallen die Transienten sehr schnell ab, und zwar um so stärker, je höher  $T_S$  ist, je größer also der Flächenanteil der unbedeckten CaF-Schicht wird (Cluster-bedeckte Bereiche in den AFM-Bildern in Kap. 6). Der rasche Abfall der Transienten weist auf einen rasanten Abbau der durch den Lichtpuls erzeugten Überschubladungsträger hin.

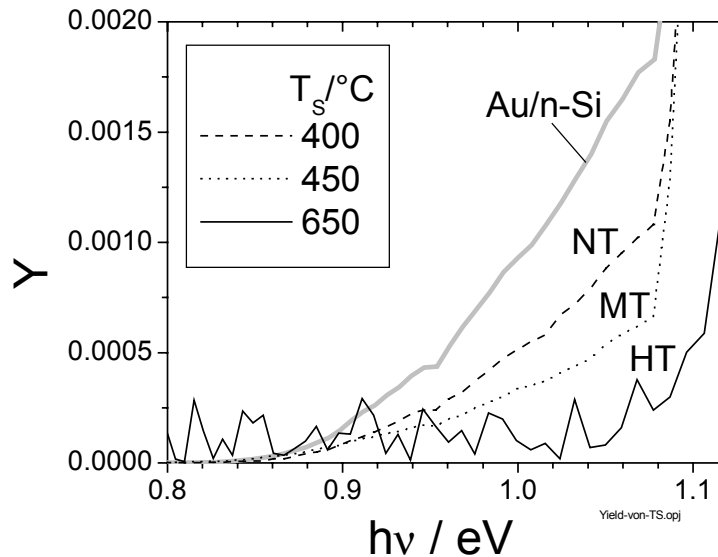


Abb. 7.15: Innere Quantenausbeute (absolut) gemessen an Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111) ( $d \approx 1.5\text{nm}$ ,  $R \approx 0.16\text{\AA/s}$ ) bei  $T \approx 150\text{K}$  in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$

Die innere Quantenausbeute der Proben Au/CaF<sub>2</sub>( $d \approx 1.5\text{nm}$ )/n-Si(111) im Bereich  $h\nu > 1.12\text{eV}$  gleicht der des reinen MS-Kontakts Au/n-Si. Im Bereich des Photoemissionsstroms bei  $h\nu < 1.12\text{eV}$  wird die Quantenausbeute  $Y$  um so kleiner, je höher die Substrattemperatur  $T_S$  während der Abscheidung ist (Abb. 7.15). Die Quantenausbeute der NT-Probe in Abb. 7.15 beträgt 57% der Quantenausbeute des reinen Au/n-Si-Kontakts, die der MT-Probe 36%. Bei den HT-Proben ist das Signal des IPE-Stroms nicht mehr detektierbar. Eine Barrierauswertung ist deshalb für die HT-Proben mit IPE nicht möglich.

Der Einfluß der Abscheiderate der CaF<sub>2</sub>-Schicht auf die elektrischen Eigenschaften tritt am deutlichsten bei  $T_S = 400^\circ\text{C}$  hervor (Abb. 7.16). Die mit IPE bzw. CV gemessenen effektiven Barrierrhöhen (schwarze Symbole) liegen für alle Raten um  $0.75\text{eV}$ . Die aus der IV-Kennlinie bei gleicher Temperatur erhaltenen (graue Symbole) und aus der Richardson-Auftragung ermittelten Barrierrhöhen (leere Symbole) sind für eine Rate von  $0.16$  bzw.  $0.42\text{\AA/s}$  etwa  $50\text{--}100\text{meV}$  kleiner; bei der kleinsten Rate von  $0.016\text{\AA/s}$  dagegen weichen sie deutlich ab von den IPE und CV-Werten (bis zu  $0.48\text{eV}$ ) und zeigen bei Messung an verschie-

denen Kontakten derselben Probe eine große Streuung. Die Probe, die mit der geringen Rate von 0.016Å/s bei 400°C hergestellt wurde (Probe 79), ist vom Wachstum her eine MT-Probe. Sie besitzt nicht nur die gleichen morphologischen Eigenschaften (Abb. 6.10c, zusammenwachsende 2D-Inseln), sondern auch die gleichen elektrischen Eigenschaften wie eine MT-Probe, die bei 450°C mit höherer Rate von 0.16Å/s hergestellt wurde (vgl. Probe 22 in Tab. 7.3). Die starke Abnahme der Richardson-Barriere  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT})$  bei Verringerung der Rate von 0.42Å/s auf 0.016Å/s (Abb. 7.16) für  $T_S = 400^\circ\text{C}$  wird also durch den Übergang zum zweidimensionalen Wachstum der CaF<sub>2</sub>-Schicht verursacht (Abb. 6.10).

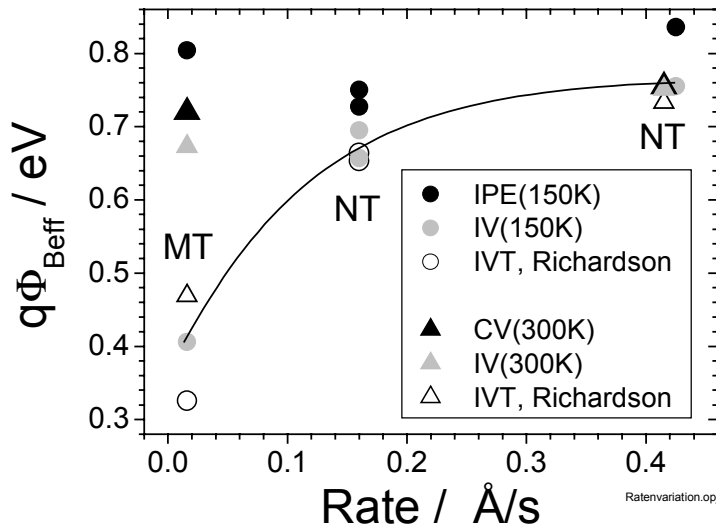


Abb. 7.16: Aus IPE, CV, IV und IVT (Richardson-Auftragung) ermittelte effektive Barrieren  $q\Phi_{\text{Beff}}$  von Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/n-Si (100Ωcm) in Abhängigkeit von der Abscheiderate bei  $T_S = 400^\circ\text{C}$ . Die Linie dient zur Veranschaulichung.

Tab. 7.3: Probeneigenschaften in Abhängigkeit von der Rate bei  $T_S = 400^\circ\text{C}$  im Vergleich zur MT-Probe (Nr. 22)

Nr.	$T_S/^\circ\text{C}$	Rate/Å/s	Probenart	Inselgröße/nm	$q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IPE})$ /eV	$q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT})$ /eV	$n_{\text{max}}(\text{T})$
71	400	0.42	NT	20-40 Abb. 6.10a	0.836	0.733	1.14
79	400	0.016	MT	40-170 Abb. 6.10c	0.804	0.326- 0.469	1.60
22	450	0.16	MT	40-160 Abb. 6.3c	0.798	0.369	1.61-2.03

Bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  wurde bei Erhöhung der Rate nur ein leichter Anstieg der Richardson-Barrierrhöhe  $\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT})$  beobachtet (Abb. 7.17). Die Streuung der Werte für  $q\Phi_{\text{Beff}}$  nimmt mit ansteigender Rate zu. Die leichte Erhöhung von  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT})$  geht einher mit der Abnahme des Flächenanteils der unbedeckten CaF-Schicht (Cluster-bedeckte Bereiche) bei Erhöhung der Rate (Abb. 7.8). Dies wäre ein Hinweis darauf, daß der erhöhte Flächenanteil der CaF-Schicht bei der geringeren Rate verantwortlich ist für die geringeren Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT})$ .

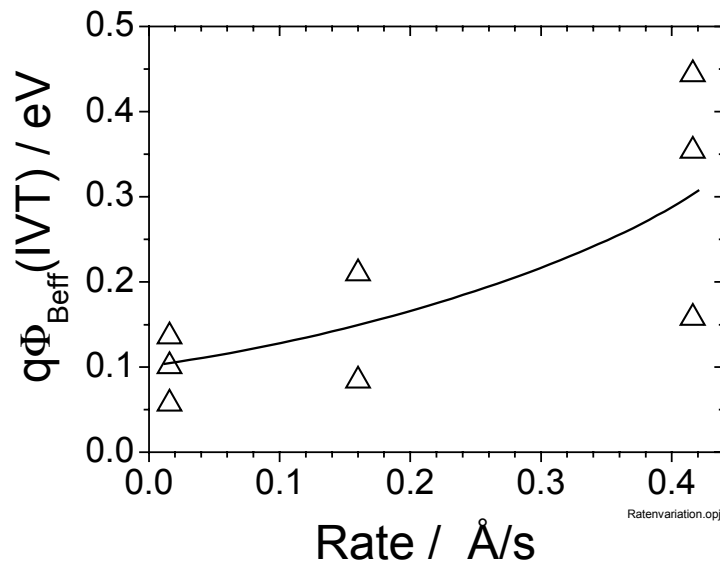


Abb. 7.17: Aus der Richardson-Auftragung ermittelte effektive Barrieren  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT})$  von HT-Proben Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/n-Si(100Ωcm) in Abhängigkeit von der Abscheiderate für  $T_S = 650^\circ\text{C}$ . Die Meßpunkte bei  $R = 0.16\text{Å/s}$  und  $0.42\text{Å/s}$  stammen jeweils nur von einer Probe und zeigen die Streuung bei Messung an verschiedenen Kontakten. Die Linie dient zur Veranschaulichung.

Die elektrischen Eigenschaften des Systems Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/n-Si(111) hängen extrem empfindlich von der Substrattemperatur  $T_S$  ab, bei der die CaF<sub>2</sub>-Schichten hergestellt wurden. Bei den NT-Proben liegt die mit IPE gemessene Barrierenhöhe etwas unterhalb der des reinen Au/n-Si-Kontakts, die Temperaturabhängigkeit der IV-Barrierenhöhe ist gering. Die Abweichung zwischen den aus IPE erhaltenen Werten und denen der Richardson-Auftragungen ist gering. Bei den MT-Proben dagegen ist diese Abweichung groß. Die Barrierenhöhe hängt hier stärker von der Temperatur ab, die Richardsonkonstante ist drastisch verringert. Bei den HT-Proben fällt die Temperaturabhängigkeit der IV-Barrierenhöhe noch stärker aus. Die HT-Proben sind nicht mehr mit dem Modell der thermionischen Emission beschreibbar, wurden aber trotzdem damit ausgewertet, um sie mit den anderen Proben vergleichen zu können. Die SPV-Transienten zeigen ebenfalls eine deutliche Änderung der elektrischen Eigenschaften mit  $T_S$ , die bei  $450^\circ\text{C}$  (MT-Proben) einsetzt. Verringert man die Rate von  $0.16\text{Å/s}$  auf  $0.016\text{Å/s}$ , so verschiebt sich der Bereich der MT-Proben von  $T_S = 450^\circ\text{C}$  auf  $400^\circ\text{C}$ . Aus diesen Ergebnissen ergibt sich folgende Schlußfolgerung: Die Änderung der elektrischen Eigenschaften setzt genau da ein, wo in der Morphologie der Schichten ein Übergang vom Inselwachstum zum zweidimensionalen Filmwachstum beobachtet wurde (Kap. 6); sie ist also mit dem Einsetzen der Grenzflächenreaktion gekoppelt.

#### 7.4 M/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/p-Si(111)-Strukturen (M = Au oder Mg)

Nimmt beim Kontaktsystem Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/n-Si(111) die effektive Barriere für  $T_S \geq 450^\circ\text{C}$  auf  $q\Phi_{\text{Bn}} < 0.4\text{eV}$  ab, so erwartet man nach  $q\Phi_{\text{Bn}} + q\Phi_{\text{Bp}} = E_g$  (Gl. 2.2) auf p-Silizium eine entsprechende Erhöhung auf den Wert  $q\Phi_{\text{Bp}} > 0.7\text{eV}$ .

Die an den Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/p-Si(111)-Strukturen gemessenen effektiven Barrierenhöhen sind in Abb. 7.18 in Abhängigkeit von  $T_S$  dargestellt. Für die **HT-Proben** ( $T_S \geq 450^\circ\text{C}$ ) streuen die gemessenen effektiven Barrieren sehr stark. Die mit IPE bei  $T = 150\text{K}$  gemessenen Werte für

$q\Phi_{\text{Beff}}$  liegen zwischen 0.40-0.63eV (gefüllte Dreiecke in Abb. 7.18). Gegenüber der reinen Au/p-Si-Barrierenhöhe von  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.28\text{eV}$  wurde die Barriere also um 0.12-0.36eV erhöht. Die aus den IV-Kennlinien bei  $T = 150\text{K}$  (graue Dreiecke) bestimmten Barrierenhöhen liegen tendenziell unterhalb der IPE-Werte, ebenso die Richardson-Barrieren (leere Dreiecke), die bis auf wenige Ausnahmen nur Werte zwischen 0.3-0.43eV annehmen. Die aus den IVT-Kennlinien ermittelten Barrieren nehmen nur leicht mit der Meßtemperatur ab. Die Idealitäten betragen maximal 2.6, liegen aber bei den meisten Proben unter 2 und nehmen tendenziell mit der Temperatur ab. Für die Richardsonkonstante  $A^*$  erhält man bis auf eine Ausnahme Werte von  $2\text{-}50\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ , was in der Größenordnung des zu erwartenden Wertes von  $A^* = 80\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  für p-Si(111) [Sze81] liegt. (Bei der Probe mit der größten IPE-Barriere beträgt  $A^* = 0.1\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ .) Die Kennlinien der HT-Proben auf p-Si lassen sich also noch gut mit dem Modell der thermionischen Emission beschreiben.

Bei den **NT-Proben** ( $T_S = 400^\circ\text{C}$ ) liegen die IPE-Werte für  $q\Phi_{\text{Bp}}$  0.07-0.13eV über der Barrierenhöhe für Au/p-Si. Die aus den IVT-Kennlinien ermittelte Barrierenhöhe zeigt keine Temperaturabhängigkeit. Die Idealitäten betragen maximal 1.7 und nehmen leicht mit der Temperatur ab. Die ermittelte Richardsonkonstante von  $A^* = 78\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  stimmt mit dem zu erwartenden Wert für p-Si überein. Die Kennlinien der NT-Proben auf p-Si lassen sich also gut mit dem Modell der thermionischen Emission beschreiben.

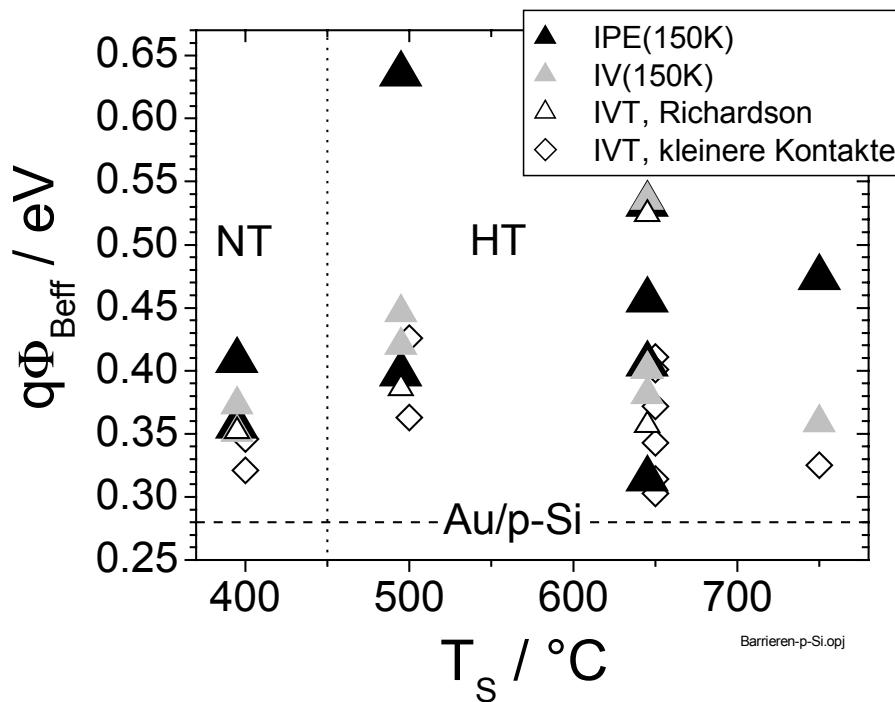


Abb. 7.18: Aus IPE-, IV- und IVT-Messungen ermittelte effektive Barrieren  $q\Phi_{\text{Beff}}$  von Au/CaF<sub>2</sub>/p-Si(100Ωcm) ( $d \approx 1.5\text{nm}$ ) in Abhängigkeit von  $T_S$ ; die rautenförmigen Symbole stammen von Messungen an kleineren Kontakten, an denen IPE-Messungen nicht möglich waren

Die SPV-Transienten der HT-Proben zeigen ebenfalls eine starke Streuung. Auffällig ist, daß bei den Proben mit den größeren SPV-Photospannungen  $V_{\text{ph}}$  die Au-Schicht transparenter war als bei den Proben mit kleinerem bzw. sehr kleinem  $V_{\text{ph}}$ . Bei diesen Proben war die Au-Schichtdicke mit ca.  $190\text{\AA}$  (aus RBS und ERDA bestimmt) wahrscheinlich zu dick, so daß ein Großteil des Laserlichtes reflektiert und nur wenige Überschlußladungsträger erzeugt wurden.

Folglich fiel  $V_{\text{ph}}$  auch geringer aus. Bei den Proben mit der transparenteren Au-Schicht lag  $V_{\text{ph}}$  zwischen  $-0.21\text{V}$  und  $-0.36\text{V}$  (Tab. 7.4). Mit  $q\Phi_{\text{B}}(\text{SPV}) = q|V_{\text{ph}}| + E_{\text{n}}$  (mit  $E_{\text{n}} = 0.273\text{eV}$  für  $N_{\text{A}} = 2.7 \cdot 10^{14}\text{cm}^{-3}$ ), erhält man als untere Abschätzung SPV-Barrierenhöhen von  $q\Phi_{\text{Bp}}(\text{SPV}) = 0.49\text{--}0.64\text{eV}$  (Tab. 7.4). Die Werte von SPV liegen also bis zu  $0.18\text{eV}$  über den IPE-Werten und bis zu  $0.23\text{eV}$  über den IVT-Werten. Bei Berücksichtigung der Demberspannung erhöhen sich die SPV-Werte noch zusätzlich um ca.  $0.07\text{eV}$  (siehe Tab. 7.2).

Tab. 7.4: Aus IVT- (Richardson-Auftragung), IPE- und SPV-Messungen bestimmte Barrierenhöhen von  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{p-Si}(100\Omega\text{cm})$ -Strukturen

Probenname	$T_{\text{S}}/\text{°C}$	Rate / Å/s	$q\Phi_{\text{Bp}}(\text{IVT})/\text{meV}$	$q\Phi_{\text{Bp}}(\text{IPE})/\text{meV}$	$q\Phi_{\text{Bp}}(\text{SPV})/\text{meV}$	$V_{\text{ph}}(\text{SPV})/\text{mV}$
$\text{CaF}_2$ 84	650	0.016	411	456	637	-364
$\text{CaF}_2$ 86	650	0.16	357	314	485	-212
$\text{CaF}_2$ 102	500	0.16	386	635	595	-322

Die Werte für  $q\Phi_{\text{Beff}}$  bei den HT-Proben (Abb. 7.18) streuen insgesamt sehr stark, nicht nur zwischen verschiedenen Proben, sondern auch innerhalb einer Probe bei der Messung an verschiedenen Kontakten. Tendenziell ist aber eine Erhöhung der Barriere bei den HT-Proben gegenüber dem reinen MS-Kontakt  $\text{Au}/\text{p-Si}$  zu erkennen. Die Erhöhung fällt umso größer aus, je geringer  $T_{\text{S}}$  wird, d. h. je besser die Bedeckung mit  $\text{CaF}_2$  wird. Die größte IPE-Barrierenhöhe wurde an einer  $500\text{°C}$ -Probe gefunden, bei der die Löcher in der  $\text{CaF}_2$ -Schicht sehr klein waren. Dies ist ein Hinweis, daß  $q\Phi_{\text{Beff}}$  von der Größe der Löcher abhängen könnte. Daher wurde für jede einzelne HT-Probe aus den AFM-Messungen die Ausmaße der größten Löcher bestimmt. Die maximale laterale Ausdehnung eines Lochs diente dabei als Maß für dessen Durchmesser, um dem Loch einen „Radius“  $R_0$  zuordnen zu können. In Abb. 7.19 sind die aus IPE ermittelten effektiven Barrierenhöhen über den so ermittelten Löcherradien  $R_0$  dargestellt. Wie vermutet, wird  $q\Phi_{\text{Beff}}$  umso größer, je kleiner die Größe der Löcher.

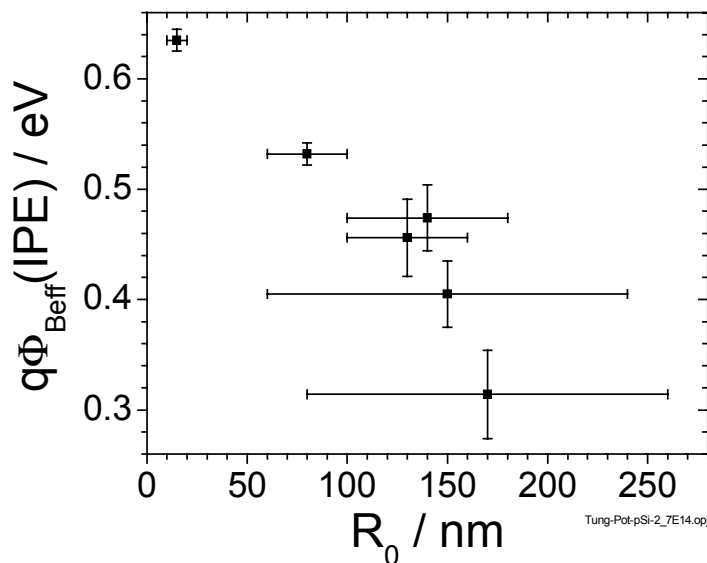


Abb. 7.19: Effektive Barrieren  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IPE})$  von HT-Proben  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{p-Si}$  gemessen mit IPE bei  $T = 150\text{K}$  über den Löcherradien  $R_0$  bestimmt aus AFM

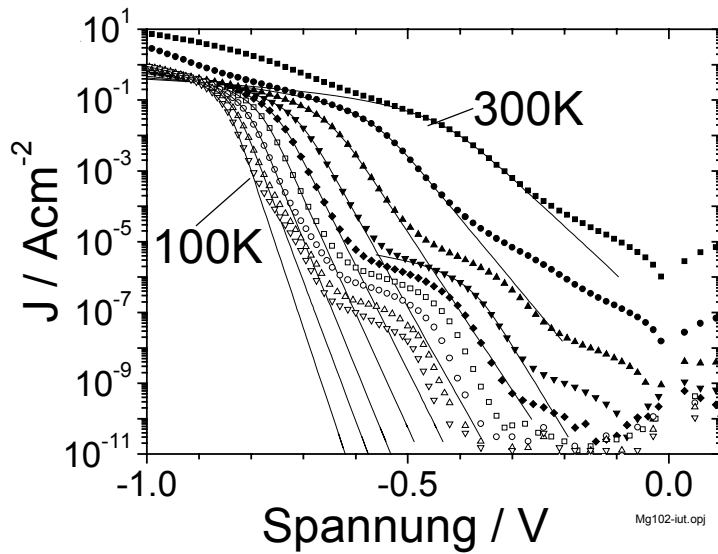


Abb. 7.20: IVT-Kurven von Mg/CaF<sub>2</sub>/p-Si ( $d \approx 1.5\text{nm}$ ,  $T_S = 500^\circ\text{C}$ , Rate =  $0.16\text{\AA/s}$ ); der Mg-Kontakt wurde nach einem HF-Dip ex situ aufgebracht.

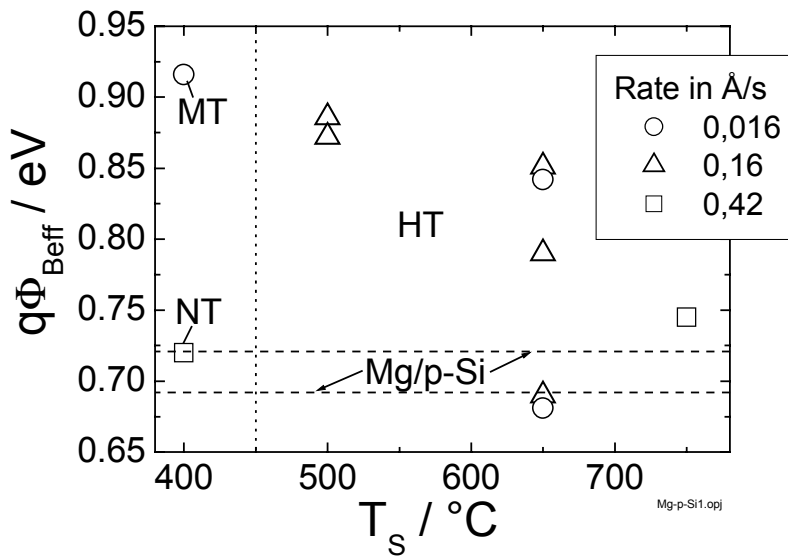


Abb. 7.21: Aus IVT-Kurven ermittelte effektive Barrieren  $q\Phi_{\text{Beff}}$  von Mg/CaF<sub>2</sub>/p-Si( $100\Omega\text{cm}$ ) ( $d \approx 1.5\text{nm}$ ) in Abhängigkeit von  $T_S$  und der Rate; die gestrichelten Linien zeigen die Barrierenhöhe des reinen MS-Kontakts Mg/p-Si an

Bei der Probe mit den größten Löchern erreicht  $q\Phi_{\text{Beff}}$  fast den Wert der Au/p-Si-Barriere  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.3\text{eV}$ . Daher ist anzunehmen, daß in den Löchern ein reiner Au/p-Si-Kontakt vorliegt und die CaF<sub>2</sub>-bedeckten Flächen Bereichen mit erhöhter Barriere von mindestens  $0.64\text{eV}$  entsprechen. Die Löcher stellen also Bereiche mit abgesenkter Barriere dar, über die die Bereiche mit erhöhter Barriere kurzgeschlossen werden. Sie sind demnach verantwortlich dafür, daß die gemessenen Werte für  $q\Phi_{\text{Bp}}$  kleiner ausfallen als erwartet. Dieser Erklärungsansatz kann überprüft werden, indem man ein anderes Kontaktmetall wählt, das auf p-Si eine höhere MS-Barriere als Gold besitzt, so daß das Problem des Kurzschließens der Schicht über die Löcher wie im Fall von Au sich nicht mehr so stark auswirkt. Dazu eignet sich am besten Mg mit  $q\Phi_{\text{Bn}} = 0.52\text{eV}$  [Cro65], das auf p-Si nach Gl. 2.2 eine Barriere von  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.6\text{eV}$  hat.



Einige CaF<sub>2</sub>/p-Si(111)-Proben wurden nach einem HF-Dip ex situ mit Mg-Kontakten bedampft. (Die Notwendigkeit einer HF-Behandlung und deren Auswirkungen auf die CaF<sub>2</sub>-Schicht sind in Kap. 9.4 näher dargestellt.) Als Referenz, um die reine MS-Barrierenhöhe Mg/p-Si zu messen, wurde zusätzlich ein p-Si(111)-Waferstück ebenfalls nach einem HF-Dip mit Mg-Kontakten versehen. Die aus der Richardson-Auftragung ermittelte Barrierenhöhe für Mg/p-Si beträgt  $q\Phi_{\text{Bp}}(\text{IVT}) = 0.707 \pm 0.015\text{eV}$ , liegt also 0.1eV über dem von Crowell et al. [Cro65] ermittelten Wert. Die IVT-Kennlinien der Mg/CaF<sub>2</sub>/p-Si(111)-Proben zeigten in den meisten Fällen zwei Anstiege (Abb. 7.20), weil sich auch hier das Problem des Kurzschließens durch die Löcher ergibt. Die Auswertung des ersten Anstiegs bei kleineren Spannungen aus Abb. 7.20 ergibt  $q\Phi_{\text{Bp}}(\text{IVT}) = 0.612\text{eV}$  (aus Richardson-Auftragung) bzw.  $q\Phi_{\text{Bp}}(1.01) = 0.72\text{eV}$  (aus Extrapolation der  $q\Phi_{\text{Bp}}(n)$ -Auftragung). Diese Werte liegen im Bereich der reinen Mg/p-Si-Barrierenhöhe. Der erste Anstieg ist somit dem Stromtransport über die Lochbereiche zuzuordnen. Die Richardson-Auftragung für den zweiten Anstieg in Abb. 7.20 liefert  $q\Phi_{\text{Beff}} = 0.872\text{eV}$ , d. h. der zweite Anstieg ist dem eigentlichen Mg/CaF<sub>2</sub>/p-Si-Kontakt zuzuweisen. In Abb. 7.21 sind die aus dem zweiten Anstieg ermittelten effektiven Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  über der Substrattemperatur  $T_{\text{S}}$  aufgetragen. Die Werte liegen bis auf wenige Ausnahmen über der reinen Mg/p-Si-Barriere von 0.707eV, d. h. die CaF<sub>2</sub>-Zwischenschicht erhöht die Barrierenhöhe von Mg/p-Si um bis zu 0.2eV! Bei fast allen Proben wurde eine lineare Abhängigkeit für  $q\Phi_{\text{Beff}}(n)$  gefunden. Die Extrapolation auf  $n = 1.01$  liefert hierbei als Mittelwert  $q\Phi_{\text{Beff}}(1.01) = 0.913\text{eV}$ . Für die Proben, die mit einer Rate von 0.16Å/s und 0.016Å/s hergestellt wurden, ist eindeutig ein Trend erkennbar: Bei Erniedrigung der Temperatur, d. h. Verkleinerung der Löchergröße in den CaF<sub>2</sub>-Schichten, steigt die Barrierenhöhe für Mg/CaF<sub>2</sub>/p-Si an. Die Probe mit der größten Barriere (400°C, 0.016Å/s) entspricht einer MT-Probe, bei der die Bildung zweidimensionaler CaF<sub>2</sub>-Inseln einsetzt und die Löcher zwischen den Inseln sehr klein sind.

### Zusammenfassung

Das inhomogene Wachstum der CaF<sub>2</sub>-Schichten führt bei den M/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/Si-Strukturen zu Barrierenfluktuationen. Diese führen dazu, daß die mit unterschiedlichen Meßmethoden ermittelten effektiven Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  voneinander abweichen. Die Streuung von  $q\Phi_{\text{Beff}}$  nimmt beim Übergang vom NT- in den HT-Bereich stark zu. Trotz der Fluktuationen konnte gezeigt werden, daß die elektrischen Eigenschaften von M/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/Si-Strukturen empfindlich von der Morphologie der Schichten und der Struktur der Grenzfläche abhängen.

Bei den Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/n-Si-Strukturen ist der Übergang vom polykristallinen zum 2D-Schichtwachstum bei  $T_{\text{S}} = 400\text{-}450^\circ\text{C}$  infolge der Grenzflächenreaktion deutlich an der Änderung der elektrischen Eigenschaften zu erkennen. Die aus den IV-Kennlinien ermittelte effektive Barriere nimmt beim Übergang zum 2D-Wachstum, d. h. beim Übergang von der stöchiometrischen zur reagierten CaF-Grenzfläche drastisch ab. Gleichzeitig nimmt die Abweichung der mit SPV, IPE und IV gemessenen Barrierenhöhen stark zu.

Bei den Meßstrukturen auf p-Substrat vergrößert sich  $q\Phi_{\text{Beff}}$  beim Übergang zum 2D-Wachstum, d. h. beim Übergang zur reagierten Grenzfläche. Gleichzeitig nimmt die Streuung der mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  zu. An den HT-Proben auf p-Substrat Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/p-Si und Mg/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/p-Si konnte eine deutliche Erhöhung von  $q\Phi_{\text{Beff}}$  um bis zu 0.35eV und 0.20eV gegenüber dem reinen Au/p-Si- und Mg/p-Si-Kontakt nachgewiesen werden. Mit Hilfe der AFM-Messungen an den CaF<sub>2</sub>-Schichten konnte gezeigt werden, daß die größte Erhöhung von  $q\Phi_{\text{Beff}}$  an Schichten gefunden wurde, bei denen die Löchergröße am kleinsten ist. Die große Streuung von  $q\Phi_{\text{Beff}}$  innerhalb einer Meßmethode ist somit eine Folge der unterschiedlichen Löchergröße und -dichte der CaF<sub>2</sub>-Schichten.

## 8 Diskussion der elektrischen Eigenschaften von M/CaF<sub>2</sub>/Si(111)-Strukturen

Die Ergebnisse der elektrischen Messungen am System Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/Si(111) bzw. Mg/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/Si(111) werfen folgende Fragen auf:

- Wie ist der Zusammenhang zwischen morphologischen und elektrischen Eigenschaften zu erklären? Weshalb fällt beim Übergang zum 2D-Wachstum die SPV-Transiente schneller ab, nimmt die effektive Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$  auf n-Si ab und auf p-Si zu (Tab. 8.1)?
- Weshalb weichen die mit verschiedenen Meßmethoden ermittelten Barrieren so stark voneinander ab? Bei den MT- und HT-Proben auf n-dotiertem Substrat sind die mit SPV und IPE ermittelten Barrieren deutlich größer als die Barrierenhöhen, die man aus der Auswertung von IV-Kennlinien erhält (Abb. 7.10).
- Wie ist es zu erklären, daß  $q\Phi_{\text{Beff}}$  bei den HT-Proben auf p-Substrat umso größer wird, je kleiner die Größe der Löcher in der CaF<sub>2</sub>-Schicht ist (Abb. 7.19)?
- Weshalb zeigen die HT-Proben auf p-Si annähernd das Verhalten einer MS-Diode ( $n < 2.6$ ,  $A^* \approx 0.1\text{-}50\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ ), während HT-Proben auf n-Substrat überhaupt nicht mehr mit Modell der thermionischen Emission zu erklären sind (sehr große Idealitäten, sehr geringe Temperaturabhängigkeit des Sperrstroms, sehr kleine Richardson-Barrieren, sehr kleine Richardsonkonstanten  $A^* \approx 10^{-5}\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ )?

In diesem Kapitel soll nun versucht werden, eine Reihe dieser Fragen zu beantworten. Bei den Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/Si-Strukturen sind aufgrund der Inhomogenität der dünnen CaF<sub>2</sub>-Pufferschichten eine Vielzahl von im mikroskopischen Bereich unterschiedlichen Kontaktsystemen parallel geschaltet (siehe Abb. 7.2).

Diese Kontaktsysteme lassen sich grob in zwei Klassen einteilen:

- (i) Die CaF<sub>2</sub>-bedeckten Bereiche stellen **MIS**-Tunneldioden dar, bei denen die I-Schichtdicke und die Grenzfläche Isolator/Silizium variiert [ $I = (\text{CaF}_2)_n$ ,  $(\text{CaF}_2)_n/\text{CaF}$ , evtl. auch  $(\text{CaF}_2)_n/\text{CaF}/\text{CaSi}_2$ ]
- (ii) Die CaF<sub>2</sub>-freien Bereiche stellen **MS**-Dioden dar, bei denen die laterale Ausdehnung schwankt und kleiner wird als die Breite der Raumladungszone. [ $M = \text{Au}$ ,  $\text{Au}/\text{CaF}$ , evtl. auch  $\text{Au}/\text{CaF}/\text{CaSi}_2$ ]

Eine zentrale Rolle spielt deshalb ein Modellansatz, der auf der Annahme lateraler Fluktuationen der Barriereneigenschaften beruht. Zunächst wird vorgestellt, wie sich solche Barrierenverteilungen bei ihrer makroskopischen Untersuchung mit unterschiedlichen Meßmethoden auswirken (Kap. 8.1). In Kap. 8.2 wird gezeigt, welche Proben-Eigenschaften sich mit dem Modell der Barrierenfluktuationen erklären lassen. In den Probenbereichen, die mit mehreren Tripellagen CaF<sub>2</sub>-bedeckt sind, liegt ein MIS-System vor. Hier findet der Transport von Ladungsträgern im wesentlichen über Tunnelprozesse durch die CaF<sub>2</sub>-Schicht statt. Anhand des Modells der MIS-Tunneldiode wird daher erläutert (Kap. 8.3), wie die Bandoffsets an den Grenzflächen die Form der IV-Kennlinie bestimmen und darüber entscheiden, ob es sich bei der Au/CaF<sub>2</sub>/Si-Struktur um ein Majoritäten- oder ein Minoritäten-Bauelement handelt. Mit dem Modell können die wesentlichen Eigenschaften der Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/Si-Strukturen erklärt werden. Die wichtigsten Ergebnisse der elektrischen Messungen an den M/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/Si-Strukturen mit den wesentlichen Abhängigkeiten und Zusammenhängen zur Struktur sind in Tab. 8.1 und Tab. 8.2 für die Diskussion zusammengestellt.

Tab. 8.1: Elektrische Eigenschaften der Proben Au/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/Si aus den verschiedenen Temperaturbereichen, Barrierenhöhen  $q\Phi_B$  in eV; alle Werte und T-Abhängigkeiten (bis auf die der letzten beiden Spalten) wurden aus der formalen Auswertung der IVT-Kurven mit Gl. 4.8 erhalten

Probe	$q\Phi_B$	$q\Phi_B(T)$ bei T↓	$n(T)$ bei T↓	$n_{\max}$	$q\Phi_B(IV)$ T = 150K	$q\Phi_B(IVT)$ Richardson	A* in A/cm <sup>2</sup> /K <sup>2</sup>	$q\Phi_B(\text{SPV})$ T = 300K	CaF <sub>2</sub> - Insel- größe/nm
Au/n-Si	~ -n	↑	↓	1.1	0.85	0.85	376	0.72	-
NT <sup>1)</sup>	~ -n	↓	↑	1.5	0.53-0.70	0.53-0.75	1-120	0.59-0.71	20-40
MT	~ T	↓	↓	2	0.41-0.47	0.33-0.47	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-3</sup>	0.63	40-170
HT	~ T	↓	↓	20	0.21-0.26	0.01-0.03	10 <sup>-5</sup>	0.53-0.67	>500,2D
NT/p-Si	-	-	↓	1.7	0.32	0.32	78	0.28	20-40
HT/p-Si	-	↓	↓	2.6	0.35-0.54	0.31-0.53	0.1-50	0.49-0.64	>500,2D

1) Bei der Richardson-Auftragung ist bei manchen Proben die Kurve gekrümmt.

Tab. 8.2: Elektrische Eigenschaften der Proben Mg/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/p-Si aus den verschiedenen Temperaturbereichen, Barrierenhöhen  $q\Phi_B$  in eV (siehe auch Abb. 7.21), die Mg-Kontakte wurden ex situ nach einem HF-Dip aufgebracht; alle Werte und Abhängigkeiten (bis auf die letzte Spalte) wurden aus der formalen Auswertung der IVT-Kurven mit Gl. 4.8 erhalten

Probe	$q\Phi_B$	$n_{\max}$	$q\Phi_B(1.0)$ aus $q\Phi_B(n)$	$q\Phi_B(IVT)$ Richardson	A* in Acm <sup>-2</sup> K <sup>-2</sup>	CaF <sub>2</sub> -Insel- größe/nm
Mg/p-Si	-	1.1-1.3	-	0.69-0.72	70-86	-
NT	-	1.3	-	0.72	3	20-40
MT <sup>1)</sup>	~ (-n)	1.3	0.94	0.92	1213	20-90
HT <sup>1)</sup>	~ (-n)	1.2-2.1	0.76-0.98 gemittelt: 0.91	0.75-0.89	11-3450	>500,2D

### 8.1 Lokale Fluktuationen der Barrierenhöhe

Da die dünnen ( $d = 1.5\text{nm}$ ) CaF<sub>2</sub>-Schichten nicht geschlossen sind (Kap. 6), ist das Kontaktmetall Au in den Löchern sehr wahrscheinlich direkt in Kontakt mit dem Si-Substrat. Daher sind auf der Gesamt-Kontaktfläche Bereiche mit unterschiedlichen Grenzflächen und somit unterschiedlichen Barrierentypen parallel geschaltet (Abb. 7.2); bei den NT-Proben liegt z. B. eine Parallelschaltung von Au/Si- und Au/(CaF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>/Si-Kontakten vor. Im einfachsten Fall werden diese durch eine Verteilung von Barrieren beschrieben. Da im Experiment bei der integralen Messung über die gesamte Kontaktfläche über sämtliche Barrierenhöhen gemittelt wird, mißt man eine effektive Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$ . Der Beitrag von Flächen mit unterschiedlicher Barrierenhöhe zum Meßsignal wird je nach Meßmethode unterschiedlich gewichtet, folglich erhält man voneinander abweichende  $q\Phi_{\text{Beff}}$ . Anhand einer Verteilung von zwei unterschiedlichen Barrierenhöhen über dem Meßkontakt soll im folgenden der Einfluß der Flächenverhältnisse auf  $q\Phi_{\text{Beff}}$  untersucht werden. Hierbei werden zwei Fälle unterschieden:

- (1) Die Flächen mit unterschiedlicher Barriere sind so groß, daß sie sich gegenseitig nicht beeinflussen (Parallelschaltungsmodell).
- (2) Die Flächen kleiner Barrierenhöhe sind so klein, daß sie von den angrenzenden Bereichen großer Barrierenhöhe beeinflusst werden (Tung-Modell).

### 8.1.1 Parallelschaltungsmodell

Innerhalb eines Metallkontaktes gebe es Flächenbereiche mit großer Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{BH}} = 0.8\text{eV}$  und Bereiche mit kleiner Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{BL}} = 0.3\text{eV}$ . Der Flächenanteil der kleinen Barriere an der Gesamt-Kontaktfläche  $A$  betrage  $V_L$ . Die Ausdehnung der Einzelflächen sei deutlich größer als die Breite  $W$  der Raumladungszone, so daß sich die Bereiche mit unterschiedlicher Barrierenhöhe gegenseitig nicht beeinflussen. Daher tragen die einzelnen Flächenanteile gemäß einer einfachen, durch die geometrischen Verhältnisse bestimmten Parallelschaltung zum Meßsignal bei (Parallelschaltungsmodell), d. h. die Meßsignale der einzelnen Flächenbereiche können einfach addiert werden. Das Gesamt-Meßsignal wird dann als das einer über die Fläche homogenen effektiven Barriere  $q\Phi_{\text{Beff}}$  interpretiert.

Bei SPV- und C(V)-Messungen sind die Raumladungskapazitäten der Bereiche großer und kleiner Barrierenhöhe parallel geschaltet. Sie addieren sich daher zur Gesamtkapazität

$$C_{\text{ges}} = C_{\text{H}} + C_{\text{L}} = A (q N_{\text{D}} \epsilon_{\text{s}} / 2)^{1/2} \{V_L [\Phi_{\text{BL}} - f(V_{\text{a}})]^{-1/2} + (1 - V_L) [\Phi_{\text{BH}} - f(V_{\text{a}})]^{-1/2}\}, \quad (8.1)$$

wobei  $V_{\text{a}}$  die angelegte Spannung ist und  $f(V_{\text{a}}) = E_{\text{n}}/q + V_{\text{a}} + kT/q$ . Die Gesamtkapazität kann man sich als die einer effektiven Barriere  $\Phi_{\text{Beff}}$  gedacht denken:

$$C_{\text{ges}} = A (q N_{\text{D}} \epsilon_{\text{s}} / 2)^{1/2} [\Phi_{\text{Beff}} - f(V_{\text{a}})]^{-1/2} \quad (8.2)$$

Durch Gleichsetzen von (8.1) und (8.2) erhält man  $\Phi_{\text{Beff}}$  in Abhängigkeit von  $V_{\text{a}}$ :

$$\Phi_{\text{Beff}}(V_{\text{a}}) = f(V_{\text{a}}) + \left( \frac{V_L}{\sqrt{\Phi_{\text{BL}} - f(V_{\text{a}})}} + \frac{1 - V_L}{\sqrt{\Phi_{\text{BH}} - f(V_{\text{a}})}} \right)^{-2} \quad (8.3)$$

Bei C(V)-Messungen wird also der Flächenanteil der einzelnen Barriere mit der *inversen Wurzel* der Barrierenhöhe gewichtet. Die Kurven  $\Phi_{\text{Beff}}(V_{\text{a}})$  sind für große Sperrspannungen ( $V_{\text{a}} < 0$ ) konstant und knicken für kleinere Spannungswerte zu kleineren Werten ab. Deswegen wurde zur Ermittlung von  $\Phi_{\text{Beff}}$  über den Spannungsbereich gemittelt, wo  $\Phi_{\text{Beff}}(V_{\text{a}})$  konstant ist.

Bei IPE-Messungen addieren sich die Quantenausbeuten der einzelnen Flächenbereiche:

$$(Y_{\text{ges}} h\nu)^{1/2} = \text{Const} [V_L (h\nu - q\Phi_{\text{BL}})^2 + (1 - V_L)(h\nu - q\Phi_{\text{BH}})^2]^{1/2} = \text{Const} (h\nu - q\Phi_{\text{Beff}}). \quad (8.4)$$

Aus der Kurve  $(Y_{\text{ges}} h\nu)^{1/2}$  über  $h\nu$  bestimmt man  $q\Phi_{\text{Beff}}$  durch lineare Extrapolation aus dem linearen Ast bei höheren Energien. Der Flächenanteil der unterschiedlichen Barrieren geht bei IPE *quadratisch* ein.

Zur Berechnung der IVT-Kurven wird für beide Barrieren eine Idealität von  $n_{\text{L}} = n_{\text{H}} = 1.05$  und ein flächennormierter Bahnwiderstand von  $R_{\text{B}} = \rho \cdot d = 0.1\Omega\text{cm}^2$  angenommen (das entspricht  $N_{\text{D}} = 10^{15}\text{cm}^{-3}$  mit  $\rho = 5\Omega\text{cm}$  und einer Waferdicke von  $d = 200\mu\text{m}$ ). Den Gesamtstrom erhält man durch numerische Lösung der impliziten Gleichung

$$J_{\text{ges}} = A^* T^2 V_L \exp(-\beta\Phi_{\text{BL}}) \{ \exp[\beta(V_{\text{a}} - R_{\text{B}}J_{\text{ges}})/n_{\text{L}}] - 1 \} + A^* T^2 (1 - V_L) \exp(-\beta\Phi_{\text{BH}}) \{ \exp[\beta(V_{\text{a}} - R_{\text{B}}J_{\text{ges}})/n_{\text{H}}] - 1 \} \quad (8.5)$$

mit  $\beta = q/(kT)$ . Der Flächenanteil der unterschiedlichen Barrieren wird bei IVT demnach *exponentiell* gewichtet. Um die effektiven Barrieren  $q\Phi_{\text{Beff}}$  zu ermitteln, wurden die mit (8.5) simulierten Kurven  $J_{\text{ges}}(V_{\text{a}})$  mit Hilfe von Gl. 4.8 mit  $q\Phi_{\text{Beff}}$ ,  $n_{\text{eff}}$  und  $R_{\text{B}}$  als Parameter bei  $T = 300\text{K}$  angepaßt. Zusätzlich wurden bei einigen  $V_L$ -Werten mit (8.5) IVT-Kurven für  $T = 100..300\text{K}$  simuliert, um  $q\Phi_{\text{Beff}}$  und die Richardsonkonstante  $A^*$  aus einer Richardson-Auftragung zu ermitteln.

Die so erhaltenen effektiven Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  sind in Abb. 8.1 über dem Flächenanteil  $V_L$  der kleinen Barriere aufgetragen. Bei einem Flächenanteil  $V_L$  kleiner als 1% überschreitet die aus SPV, CV und IPE bestimmte effektive Barriere  $q\Phi_{\text{Beff}}$  den Wert von 0.72eV (90%-Marke);  $q\Phi_{\text{Beff}}$  wird bei diesen Meßmethoden also für einen Flächenanteil von  $V_L < 1\%$  im wesentlichen durch die große Barriere  $q\Phi_{\text{BH}}$  bestimmt. Bei IV(300K)-Kennlinien dagegen wird  $q\Phi_{\text{Beff}}$  im Bereich  $V_L = 1\%$  immer noch vom Anteil der kleinen Barriere beherrscht. Erst bei einem Flächenanteil von  $V_L < 10^{-8}$  wird die 90%-Marke erreicht. Die aus der Richardson-Auftragung bestimmten Werte für  $q\Phi_{\text{Beff}}$  bleiben im betrachteten Bereich für  $V_L$  konstant bei 0.3eV unabhängig vom Flächenanteil  $V_L$ ; die Richardsonkonstante sinkt von 1.2 auf  $1.44 \cdot 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  ab bei Abnahme von  $V_L$  von  $10^{-2}$  auf  $10^{-8}$ . Die effektiven Barrieren zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 8.2). Der auf  $T = 0\text{K}$  extrapolierte Wert (0.3eV) für  $q\Phi_{\text{Beff}}$  stimmt hervorragend mit dem aus der Richardson-Auftragung bestimmten Wert überein. Bei  $V_L \leq 10^{-10}$  sind in der Richardson-Auftragung zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung feststellbar. Die Auswertung des Bereiches mit der größeren (bzw. kleineren) Steigung ergibt die große (bzw. kleine) Barrierenhöhe von 0.8eV (bzw. 0.3eV).

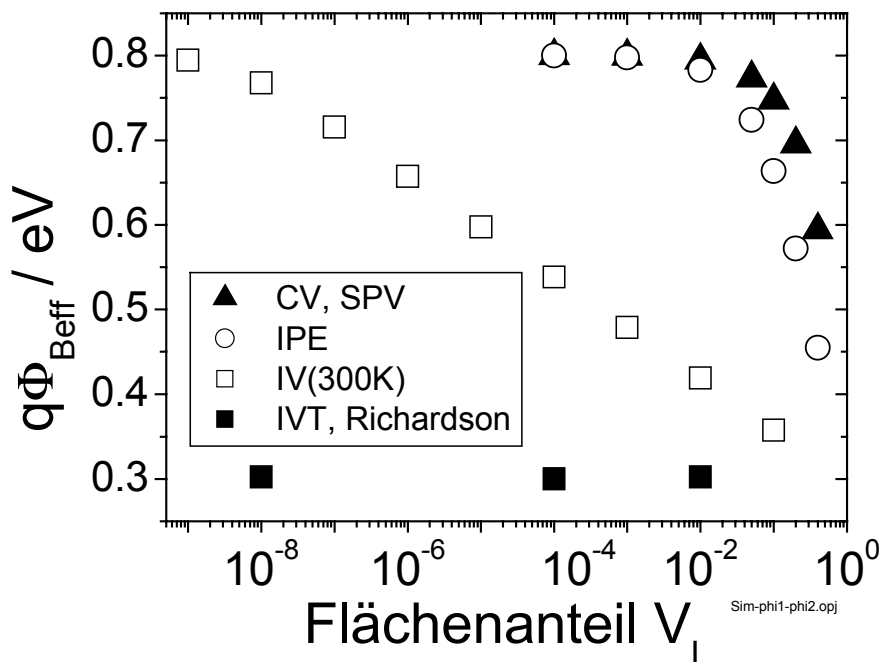


Abb. 8.1: Berechnete effektive Barriere in Abhängigkeit vom Flächenanteil  $V_L$  der kleinen ( $q\Phi_{\text{BL}} = 0.3\text{eV}$ ) zur großen Barriere ( $q\Phi_{\text{BH}} = 0.8\text{eV}$ ) für C(V), IPE, IV(300K) und I(V,T)-Messungen beim Parallelschaltungsmodell

Die Flächenanteile großer und kleiner Barrieren gehen bei den makroskopischen Meßmethoden sehr unterschiedlich ein. Während die Flächenanteile bei SPV und CV mit der inversen Wurzel und bei IPE mit dem Quadrat der Barrierenhöhe gewichtet werden, geschieht dies bei IV exponentiell (8.3-8.5). Daher sinkt der mit IV ermittelte Wert für die effektive Barriere  $q\Phi_{\text{Beff}}$  schon bei viel kleinerem Flächenanteil  $V_L$  der kleinen Barriere ab, als bei IPE und CV (Abb. 8.1). Die exponentielle Abhängigkeit des Stromes von der Temperatur führt dazu, daß kleinere Barrieren bei tieferen Temperaturen zusätzlich noch stärker gewichtet werden gegenüber den größeren. Daraus folgen die kleinere Barrierenhöhe aus der Richardson-Auftragung (IVT) im Vergleich zur IV-Messung, die kleine Richardsonkonstante und die lineare Abhängigkeit von  $q\Phi_{\text{Beff}}$  von der Temperatur.

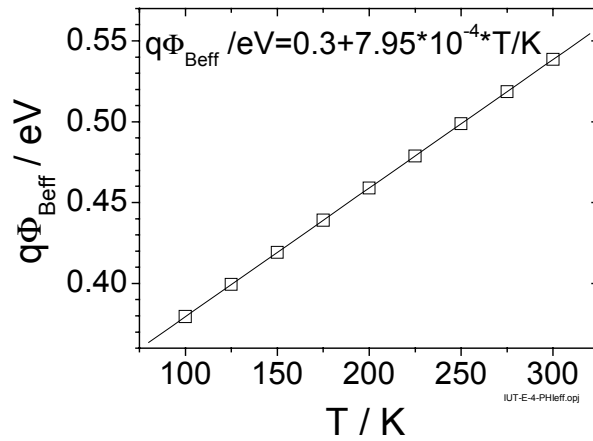


Abb. 8.2: Temperaturabhängigkeit von  $q\Phi_{\text{Beff}}$  ermittelt aus simulierten IVT-Kurven für einen Flächenanteil von  $V_L = 10^{-4}$  für die kleine Barriere  $q\Phi_{\text{BL}}$

Unterschiedliche Meßergebnisse zwischen SPV, CV bzw. IPE und IVT am gleichen Meßkontakt sind daher ein deutlicher Hinweis auf Verteilungen von Barrierenhöhen. Bei IV-Kennlinien werden Flächenbereiche mit kleiner Barrierenhöhe aufgrund der exponentiellen Wichtung am empfindlichsten detektiert. Für die mit verschiedenen Meßmethoden ermittelten effektiven Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  gilt die Rangfolge:

$$q\Phi_{\text{Beff}}(\text{SPV}) = q\Phi_{\text{Beff}}(\text{CV}) > q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IPE}) > q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IV}) > q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT})$$

Der Einfluß der Barrierenverteilungen nimmt hier von links nach rechts zu. Dies erklärt, daß bei den MT-Proben (Meßpunkte bei 450°C in Abb. 7.10 und bei 0.016Å/s in Abb. 7.16) die aus IPE ermittelten Barrierenhöhen größer sind als die von  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IV})$ , und diese wiederum größer sind als  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT})$ .

### 8.1.2 Tung-Modell

Im Unterschied zum Paralleleitungs-Modell wird im Tung-Modell eine Wechselwirkung zwischen den Bereichen großer und kleiner Barrierenhöhe berücksichtigt. Die Wechselwirkung tritt dann auf, wenn die Ausdehnung der Bereiche mit kleiner Barrierenhöhe vergleichbar mit oder kleiner ist als die Weite der Raumladungszone. Dann werden die Gebiete mit kleiner Barrierenhöhe von den angrenzenden Bereichen großer Barrierenhöhe „eingeschnürt“ [Tun92, Sul91]. Innerhalb eines Gebietes mit großer Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{BH}}$  liege ein Kreis mit Radius  $R_0$ , im folgenden „patch“ genannt, mit einer um  $q\Delta$  erniedrigten Barrierenhöhe (Abb. 8.3a). Die Raumladungszone der großen Barriere fällt dann nicht bloß in das Innere des Halbleiters in Z-Richtung ab, sondern auch lateral innerhalb des Kreises mit kleiner Barriere. Ist der Radius  $R_0$  kleiner als die Weite  $W$  der Raumladungszone, so fällt das Potential im Halbleiter nicht vollständig auf den Wert der kleinen Barriere ab, sondern es bildet sich ein Sattelpunkt aus. Den Verlauf des Potentials entlang der Z-Achse ( $\rho = 0$ ) für verschiedene angelegte Spannungen  $V_a$  zeigt Abb. 8.3b. Nur direkt an der Grenzfläche ( $Z = 0$ ) erreicht das Potential die niedrige Barrierenhöhe  $\Phi_{\text{BH}} - \Delta$ . Diesen Einschnür-Effekt im Bereich der kleinen Barriere bezeichnet man als „pinch-off“. Die Bedingung für pinch-off (positive Steigung des Potentials) lautet [Tun92]:

$$\Delta / V_{\text{bb}} > 2 R_0 / W, \quad (8.6)$$

wobei  $V_{\text{bb}} = \Phi_{\text{BH}} - E_n/q - V_a$  die Bandverbiegung bei angelegter Spannung  $V_a$  und  $E_n = E_C - E_F$  der Abstand zwischen Leitungsband und Fermineiveau ist. Die Höhe des

Sattelpunktes sei mit  $\Phi_{\text{Beff}}$  bezeichnet, weil sie der effektiven Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$  entspricht, die Ladungsträger am Metall/Halbleiter-Kontakt zu überwinden haben, und die im Experiment gemessen wird. Sie ist gegeben durch [Tun92]

$$q\Phi_{\text{Beff}} = q\Phi_{\text{BH}} - q \gamma (V_{\text{bb}}/\eta)^{1/3} \quad (8.7)$$

mit dem Parameter  $\gamma = 3(\Delta R_0^2/4)^{1/3}$ , der das patch charakterisiert, und  $\eta = \epsilon_s/(qN_D)$ . Die effektive Barriere hängt also von der angelegten Spannung  $V_a$ , der Barrierenerniedrigung  $q\Delta$ , der Dotierung  $N_D$  und dem patch-Radius  $R_0$  ab. Bei positiver angelegter Spannung (Flußrichtung) steigt, bei negativer (Sperrichtung) sinkt die Höhe des Sattelpunktes  $\Phi_{\text{Beff}}$  (Abb. 8.3b). Mit kleiner werdender Dotierung fällt das Potential innerhalb der Raumladungszone langsamer ab, der Einschnüreffekt wird größer, somit auch  $\Phi_{\text{Beff}}$  (Abb. 8.4a). Bei kleineren Dotierungen bedarf es viel größerer patch-Radien, um das gleiche  $\Phi_{\text{Beff}}$  zu erhalten, wie bei größeren Dotierungen (Abb. 8.4b). D. h. bei Substraten mit hoher Dotierung erniedrigen kleinste patches schon gravierend die gemessene Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$ , während bei geringer Dotierung die Erniedrigung minimal ausfällt und unter Umständen gar nicht beobachtet wird. Je kleiner der patch-Radius  $R_0$  wird, desto größer wird  $q\Phi_{\text{Beff}}$  bei fester Dotierung.

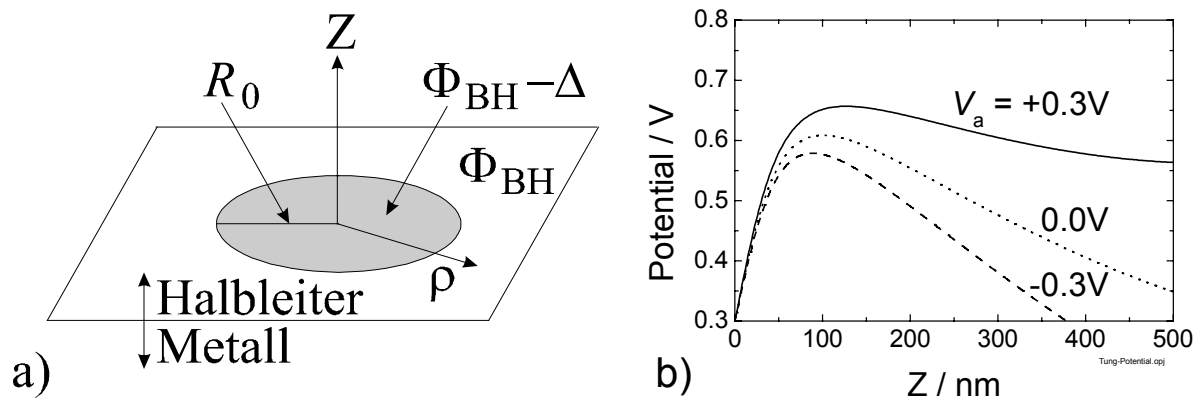


Abb. 8.3: a) Modell für den Bereich mit niedriger Barrierenhöhe („patch“), b) Potentialverlauf entlang der Z-Achse für verschiedene angelegte Spannungen  $V_a$  ( $q\Phi_{\text{BH}} = 0.8\text{eV}$ ,  $q\Delta = 0.5\text{eV}$ ,  $R_0 = 60\text{nm}$ ,  $N_D = 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ,  $T = 300\text{K}$ )

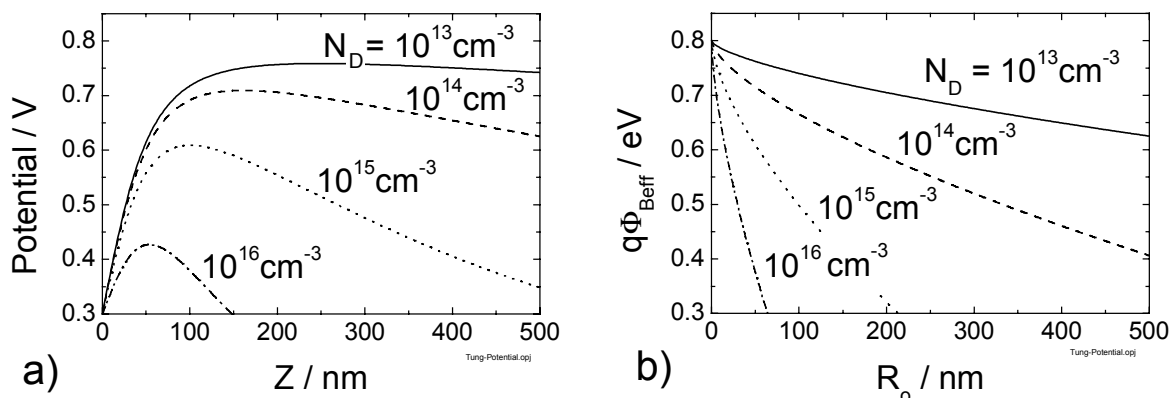


Abb. 8.4: a) Einfluß der Dotierung auf die Höhe des Sattelpunktes ( $R_0 = 60\text{nm}$ ), b) effektive Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$  in Abhängigkeit vom patch-Radius  $R_0$  für verschiedene Dotierungen ( $q\Phi_{\text{BH}} = 0.8\text{eV}$ ,  $q\Delta = 0.5\text{eV}$ ,  $T = 300\text{K}$ ,  $V_a = 0$ )

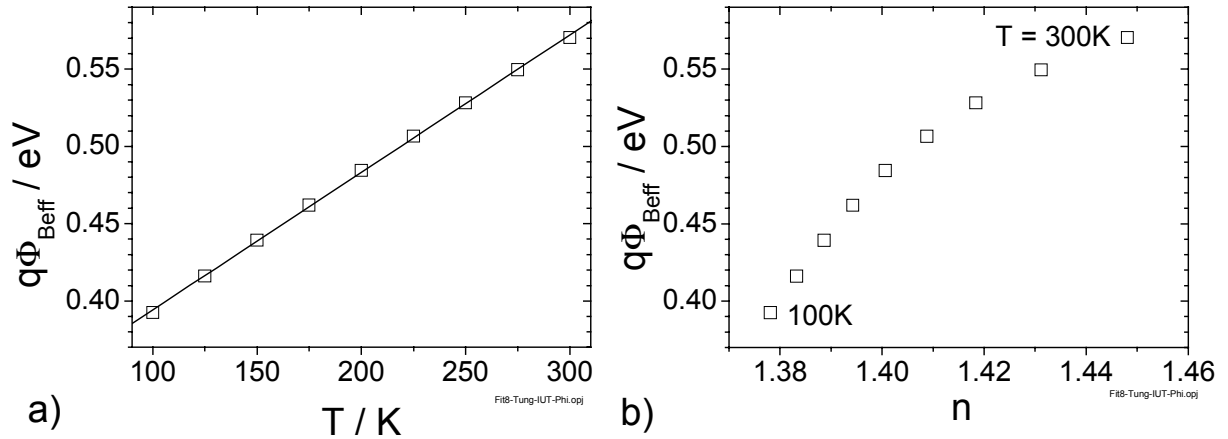


Abb. 8.5: Aus simulierten IVT-Kurven (Gl. 8.8) bestimmte effektive Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  für ein festes  $\gamma_0$  in Abhängigkeit von a) der Temperatur und b) der Idealität ( $q\Phi_{\text{BH}} = 0.8\text{eV}$ ,  $q\Delta = 0.5\text{eV}$ ,  $R_0 = 178\text{nm}$ ,  $\gamma_0 = 4.754 \cdot 10^{-5} \text{m}^{2/3} \text{V}^{1/3}$ ,  $N_D = 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ,  $c_1 = 10^{10} / \text{m}^2$ ,  $R_B = 0.1 \Omega \text{cm}^2$ , Flächenanteil der patches =  $10^{-3}$ )

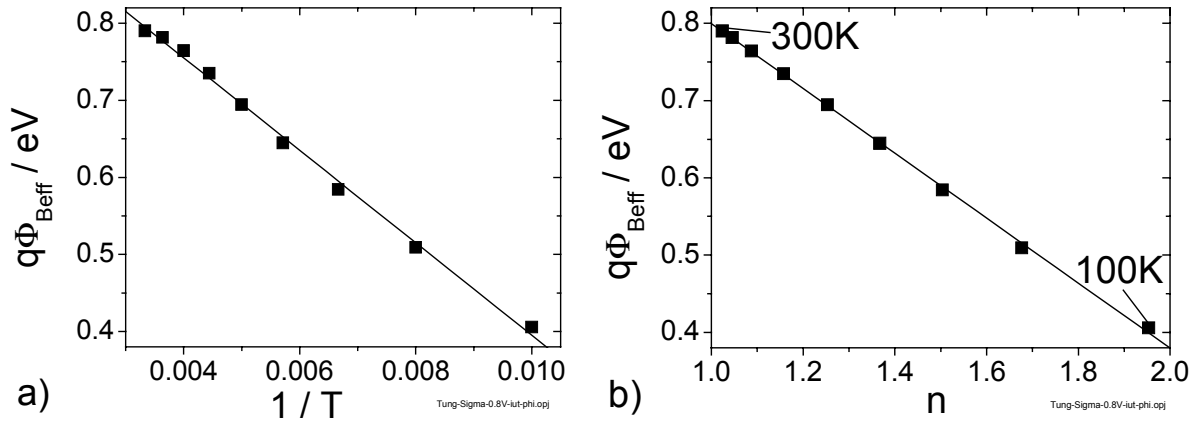


Abb. 8.6: Aus simulierten IVT-Kurven (Gl. 8.10) bestimmte effektive Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  für eine Gaußverteilung von  $\gamma$ 's in Abhängigkeit von a) der inversen Temperatur und b) der Idealität ( $q\Phi_{\text{BH}} = 0.8\text{eV}$ ,  $\sigma_1 = 8.355 \cdot 10^{-6} \text{m}^{2/3} \text{V}^{1/3}$ ,  $c_1 = 3 \cdot 10^{11} / \text{m}^2$ ,  $R_B = 0.1 \Omega \text{cm}^2$ ,  $N_D = 10^{15} \text{cm}^{-3}$ )

Liegen innerhalb eines Kontaktes patches mit gleichem  $\gamma_0$  mit einer Flächendichte  $c_1$  vor, so ist die Gesamtstromdichte durch den Kontakt gegeben durch [Tun92]:

$$J_{\text{ges}} = A^* T^2 \exp(-\beta\Phi_{\text{BH}}) \cdot [\exp(\beta V_a) - 1] \cdot \left[ 1 + \frac{4c_1 \pi \eta^{2/3} \gamma_0}{9\beta V_{\text{bb}}^{2/3}} \exp\left(\frac{\beta \gamma_0 V_{\text{bb}}^{1/3}}{\eta^{1/3}}\right) \right] \quad (8.8)$$

Der erste Term in der Klammer entspricht dem Strombeitrag der großen Barriere  $q\Phi_{\text{BH}}$ ; beim zweiten steht der Vorfaktor vor dem Exponentialterm für eine effektive Fläche der kleineren Barriere, die um  $\gamma_0(V_{\text{bb}}/\eta)^{1/3}$  gegenüber der großen erniedrigt ist.



Für eine Flächendichte von 1 patch/100 $\mu\text{m}^2$  mit einem patch-Radius  $R_0 = 178\text{nm}$  (d. h. der Flächenanteil der patches beträgt  $10^{-3}$ ),  $q\Phi_{\text{BH}} = 0.8\text{eV}$ ,  $q\Delta = 0.5\text{eV}$  und  $N_{\text{D}} = 10^{15}\text{cm}^{-3}$  wurden mit (8.8) IVT-Kurven unter Berücksichtigung des Bahnwiderstandes  $R_{\text{B}}$  berechnet ( $V_{\text{a}}$  wurde in (8.8) durch  $V_{\text{a}} - R_{\text{B}}J_{\text{ges}}$  ersetzt). Anschließend wurden die Kurven gemäß (4.8) mit  $q\Phi_{\text{Beff}}$ ,  $n$  und  $R_{\text{B}}$  als Parameter angepaßt. Die so erhaltenen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  fallen linear mit der Temperatur ab (Abb. 8.5a) und sind alle größer als 0.3eV. Der pinch-off-Effekt ist also deutlich sichtbar. Die Idealität  $n$  nimmt ebenfalls mit der Temperatur ab (Abb. 8.5b), zeigt aber keine lineare Abhängigkeit (sonst wäre die Kurve  $q\Phi_{\text{Beff}}(n)$  ebenfalls linear); sie erreicht sogar Werte bis zu 1.94. Dies wird durch die große Spannungsabhängigkeit des Sattelpunktes  $\Phi_{\text{Beff}}$  (Abb. 8.3b) verursacht. Aus der Richardson-Auftragung erhält man eine sehr kleine Richardsonkonstante von  $A^* = 3.51 \cdot 10^{-7}\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  und  $q\Phi_{\text{Beff}} = 0.303\text{eV}$ , was sehr schön mit dem aus Abb. 8.5a extrapolierten Wert von  $q\Phi_{\text{Beff}}(T=0\text{K}) = 0.305\text{eV}$  übereinstimmt.

Die bisherigen Betrachtungen galten nur für patches mit diskretem  $\gamma$ -Wert.. Bei einem realen Metall/Halbleiter-Kontakt ist allerdings eine Verteilung von patches mit unterschiedlichen Radien und Barrierenhöhen, d. h. eine Verteilung von  $\gamma$ 's, zu erwarten. Nimmt man im einfachsten Fall eine halbseitige Gaußverteilung für die patches an

$$N(\gamma) = \frac{\sqrt{2}c_1}{\sqrt{\pi}\sigma_1} \exp\left(-\frac{\gamma^2}{2\sigma_1^2}\right), \quad \gamma > 0; \quad N(\gamma) = 0, \quad \gamma < 0 \quad (8.9)$$

mit der Standardabweichung  $\sigma_1$  und der totalen Flächendichte der patches  $c_1$ , so ist die Stromdichte gegeben durch [Tun92]:

$$J_{\text{ges}} = A^* T^2 \exp(-\beta\Phi_{\text{BH}}) \cdot [\exp(\beta V_{\text{a}}) - 1] \cdot \left[ 1 + \frac{8c_1\sigma_1^2\pi\eta^{1/3}}{9V_{\text{bb}}^{1/3}} \exp\left(\frac{\beta^2\sigma_1^2 V_{\text{bb}}^{2/3}}{2\eta^{2/3}}\right) \right]. \quad (8.10)$$

Für eine Flächendichte der patches  $c_1 = 3 \cdot 10^{11}/\text{m}^2$ ,  $q\Phi_{\text{BH}} = 0.8\text{eV}$  und  $\sigma_1 = 8.355 \cdot 10^{-6}\text{m}^{2/3}\text{V}^{1/3}$  wurden mit (8.10) unter Berücksichtigung des Bahnwiderstandes  $R_{\text{B}}$  IVT-Kurven simuliert und anschließend mit den Parametern  $q\Phi_{\text{Beff}}$ ,  $n$  und  $R_{\text{B}}$  mit Gl. 4.8 angepaßt. Die so erhaltenen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  hängen hierbei linear von der *inversen* Temperatur ab (Abb. 8.6a), ebenso die Idealität. Mit abnehmender Temperatur fällt  $q\Phi_{\text{Beff}}$  ab, und die Idealität  $n$  steigt an (Abb. 8.6b). Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $q\Phi_{\text{Beff}}(T)$  und  $n(T)$ . Bei Extrapolation auf den Wert  $n = 1$  erhält man 0.8eV, also die eigentliche Barriere  $q\Phi_{\text{BH}} = 0.8\text{eV}$ , die man ohne Barrierenverteilungen messen würde. Der lineare Zusammenhang und die lineare Abhängigkeit von  $q\Phi_{\text{Beff}}$  und  $n$  von der inversen Temperatur ergibt sich auch direkt aus den Gleichungen von Tung [Tun92]

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Beff}} &= \Phi_{\text{BH}} - \beta \kappa V_{\text{bb}}^{2/3}, \quad n \approx 1 + 2/3 \beta \kappa V_{\text{bb}}^{-1/3} \\ \Rightarrow \Phi_{\text{Beff}} &= \Phi_{\text{BH}} + 3/2 V_{\text{bb}} - 3/2 n V_{\text{bb}} \end{aligned} \quad (8.11)$$

mit  $\kappa = \sigma_1^2/(2\eta^{2/3})$ . Die Temperaturabhängigkeit von  $V_{\text{bb}}$  kann gegenüber der von  $\beta = q/(kT)$  vernachlässigt werden. Nach Gl. 8.11 ergibt die Extrapolation auf  $n = 1$  die eigentliche Barriere  $q\Phi_{\text{BH}}$ . In der Richardson-Auftragung erhält man eine gekrümmte Kurve statt einer Geraden. Die Krümmung der Kurve wird größer mit abnehmender Temperatur. Folglich läßt sich die effektive Barriere nur näherungsweise aus dem Hochtemperaturbereich der Kurve bestimmen, wo die Krümmung sehr klein ist.

Der lineare Zusammenhang zwischen  $q\Phi_{\text{Beff}}(T)$  und  $n(T)$  wurde im Experiment bei IVT-Kurven an Au/Si-Kontakten gefunden [Mön99, Che93, Mae98]. Er zeigt sich auch bei der Auswertung von bei Raumtemperatur gemessenen IV-Kurven vieler Meßkontakte einer Probe [Schm97]. In Tab. 8.3 sind die Abhängigkeiten der Größen  $q\Phi_{\text{Beff}}$ ,  $n$  und  $T$  bei Barrierenverteilungen für die drei vorgestellten Fälle noch einmal zusammengefaßt.

Tab. 8.3: Zusammenhänge zwischen  $q\Phi_{\text{Beff}}$ ,  $n$  und  $T$  bei Barrierenverteilungen in verschiedenen Modellen

Modell	$q\Phi_{\text{Beff}}(T)$	$n(T)$	$q\Phi_{\text{Beff}}(n)$	Bemerkungen
Parallelleitung	$\sim T$ fällt bei $T \downarrow$	-	-	$q\Phi_{\text{Beff}}(T=0\text{K})$ = $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{Richardson})$
Tung, festes $\gamma_0$	$\sim T$ fällt bei $T \downarrow$	fällt bei $T \downarrow$	ansteigende Kurve	$q\Phi_{\text{Beff}}(T=0\text{K})$ = $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{Richardson})$
Tung, Gaußver- teilung von $\gamma$	$\sim 1/T$ fällt bei $T \downarrow$	$\sim 1/T$ steigt bei $T \downarrow$	$\sim (-n)$ linear	in der Richardson-Auftragung ist die Kurve gekrümmt

### 8.1.3 Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

Bei den NT-Proben auf n- als auch auf p-Substrat liegen die Barrierenhöhen aus SPV- und IPE-Messungen tendenziell über den Werten aus der Richardson-Auftragung (Tab. 8.1). Die Richardsonkonstanten sind kleiner als die nominell auf n- und p-Si(111) zu erwartenden Werte von  $A^*(\text{n-Si}) = 258\text{AK}^{-2}\text{cm}^{-2}$  und  $A^*(\text{p-Si}) = 80\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  [Rho88, Sze81]. Dies ist ein klarer Hinweis, daß hier Barrierenfluktuationen vorliegen. Die effektive Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$  der NT-Proben auf n-Si hängt linear von der Idealität  $n$  ab, wobei  $q\Phi_{\text{Beff}}$  mit der Temperatur ab- und die Idealität  $n$  zunimmt. Die Idealitätswerte sind größer als die des reinen MS-Kontakts. Die Richardson-Auftragung ist bei einigen NT-Proben gekrümmt (Tab. 8.1). Diese Eigenschaften werden hervorragend durch das Tung-Modell mit Gaußverteilung von  $\gamma$  wiedergegeben (Tab. 8.3). Z. B. konnten die IVT-Kurven von Probe 11 ( $T_S = 400^\circ\text{C}$ , Rate =  $0.16\text{\AA}/\text{s}$ ) mit Gl. 8.10 mit den Parametern  $q\Phi_{\text{BH}} = 0.82\text{eV}$ ,  $R_B = 2.2\Omega\text{cm}^2$ ,  $c_1 = 1500/\mu\text{m}^2$ ,  $\sigma_1 = 5.9 \cdot 10^{-6}$  und  $N_D = 10^{-15}\text{cm}^{-3}$  angepaßt werden (Abb. 8.7). Die angepaßten Kurven wurden dann mit dem Modell der thermionischen Emission (Gl. 4.8) ausgewertet. Die so ermittelten Werte für  $q\Phi_{\text{Beff}}$  und  $n$  sind in Abb. 8.8 neben den experimentellen Werten aus Abb. 7.11 dargestellt und zeigen im dargestellten Wertebereich eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Die Dichte der patches  $c_1 = 1500/\mu\text{m}^2$  entspricht einer durchschnittlichen patchfläche von  $667\text{nm}^2$  und im Falle von kreisförmigen patches einem Radius von  $R_0 = 14.6\text{nm}$ . Dieser Wert liegt im Bereich des Inselradius von 10-20nm, der mit AFM gemessen wurde. Daraus ergibt sich folgende Interpretation für die Ergebnisse an den NT-Proben: In den freien Bereichen zwischen den  $\text{CaF}_2$ -Inseln liegt ein reiner Au/n-Si-Kontakt vor mit einer Barrierenhöhe von  $q\Phi_B = 0.82\text{eV}$ . In den Inselbereichen führt die  $\text{CaF}_2$ -Zwischenschicht auf n-Si zu einer Erniedrigung der Barrierenhöhe. Wegen der Verteilung der Inselradien kommt es zu einer Verteilung der Barrierenhöhen bzw. des Parameters  $\gamma$ . Diese wiederum führen zu einer Erniedrigung der effektiven Barrierenhöhe auf Werte kleiner als 0.82eV. Auf p-Substrat führt die  $\text{CaF}_2$ -Zwischenschicht zu einer leichten Erhöhung der Barrierenhöhe. Die Erhöhung ist nur gering, denn der Stromfluß wird durch die  $\text{CaF}_2$ -freien Bereiche mit der niedrigen Au/p-Si-Barrierenhöhe von  $q\Phi_B = 0.3\text{eV}$  bestimmt. Die  $\text{CaF}_2$ -bedeckten Bereiche tragen für  $h\nu < 1.12\text{eV}$  nicht zum IPE-Strom bei. Vergrößert sich die Inselgröße bei Erhöhung von  $T_S$ , so verringert sich der Flächenanteil der Bereiche mit Au/Si-Kontakt und somit auch die innere Quantenausbeute des dazugehörigen IPE-Stroms. Folglich nimmt die innere Quantenausbeute auf n-Substrat mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  ab (Abb. 7.15).

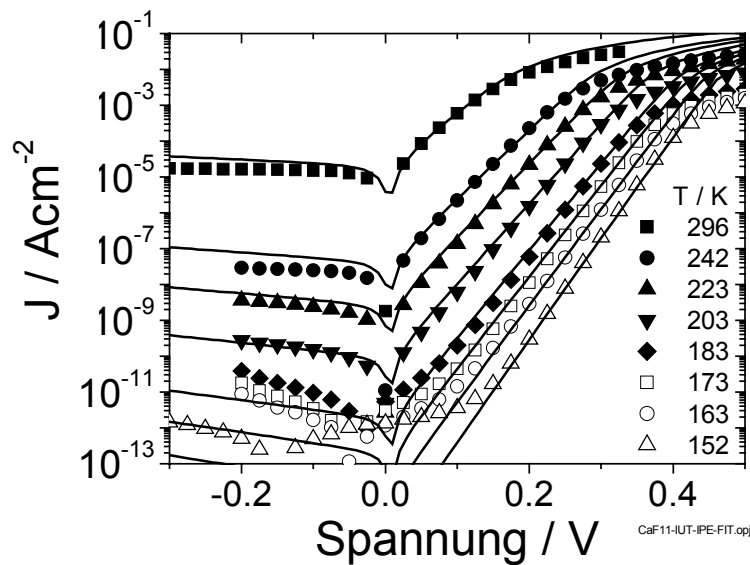


Abb. 8.7: Anpassung der IVT-Kurven einer NT-Probe (Probe 11,  $T_S = 400^\circ\text{C}$ , Rate =  $0.16 \text{ \AA/s}$ ) mit Gl. (8.10) mit den Parametern  $q\Phi_{\text{BH}} = 0.82 \text{ eV}$ ,  $R_B = 2.2 \Omega \text{ cm}^2$ ,  $c_1 = 1500/\mu\text{m}^2$ ,  $\sigma_1 = 5.9 \cdot 10^{-6}$  und  $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

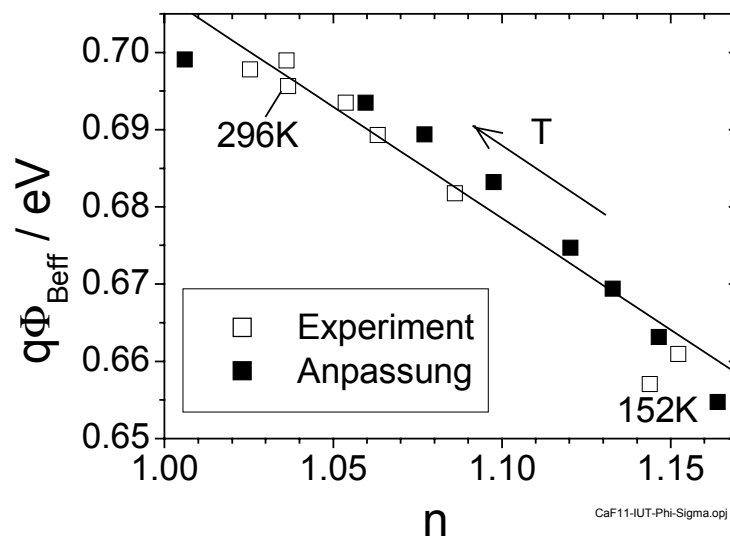


Abb. 8.8: Aus den experimentellen und angepassten IVT-Kurven (Abb. 8.7) ermittelte effektive Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}$  und Idealitäten  $n$  (siehe auch Abb. 7.11)

Bei den HT-Proben auf p-Substrat war besonders auffällig, daß die mit IPE bestimmte effektive Barriere  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IPE})$  umso größer ist, je kleiner der Radius  $R_0$  der Löcher in den Schichten ist (Abb. 7.19). Dies entspricht der in Gl. 8.7 enthaltenen Abhängigkeit. Außerdem fällt  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT})$  geringfügig mit abnehmender Temperatur ab, ebenso die Idealität  $n$  (Tab. 8.1). All dies entspricht den Eigenschaften des Tung-Modells mit festem  $\gamma$  (Tab. 8.3). Die Barrierenhöhen aus SPV- und IPE-Messungen liegen tendenziell über den Werten aus der Richardson-Auftragung. Hier liegen also ebenfalls Barrierenfluktuationen vor. In den Löchern der  $\text{CaF}_2$ -Schicht liegt wahrscheinlich ein  $\text{Au/p-Si}$ -Kontakt mit  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.3 \text{ eV}$  vor. Auf der

restlichen  $\text{CaF}_2$ -bedeckten Fläche muß dann eine wesentlich höhere Barriere  $q\Phi_{\text{BH}}$  vorhanden sein, damit man bei der integralen Messung auf effektive IV-Barrierenhöhen von  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IV}) = 0.35 - 0.54\text{eV}$  kommt. Im Folgenden wird eine Abschätzung für die große Barriere  $q\Phi_{\text{BH}}$  auf den  $\text{CaF}_2$ -bedeckten Bereichen vorgenommen. Gleichung (8.7) beschreibt den Zusammenhang zwischen  $q\Phi_{\text{Beff}}$ , der großen Barriere  $q\Phi_{\text{BH}}$ , der kleinen Barriere  $q\Phi_{\text{BL}} = q\Phi_{\text{BH}} - q\Delta$  in den Löchern und dem Löcherradius  $R_0$ :

$$q\Phi_{\text{Beff}} = q\Phi_{\text{BH}} - 3q [qV_{\text{bb}}N_{\text{A}} (\Phi_{\text{BH}} - \Phi_{\text{BL}}) / (4\epsilon_{\text{s}})]^{1/3} \cdot R_0^{2/3}. \quad (8.12)$$

Trägt man  $q\Phi_{\text{Beff}}$  über  $R_0^{2/3}$  auf, so liefert der Achsenabschnitt der Geraden die große Barriere  $q\Phi_{\text{BH}}$  und die Steigung die kleine Barriere  $q\Phi_{\text{BL}}$ . Die mit IPE bei  $T = 150\text{K}$  gemessenen Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IPE})$  wurden über  $R_0^{2/3}$  aufgetragen (Abb. 8.9). Die Meßwerte folgen der in (8.12) beschriebenen Abhängigkeit. Aus dem Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden (durchgezogene Linie in Abb. 8.9) erhält man  $q\Phi_{\text{BH}} = 0.698\text{eV}$  und aus der Steigung  $q\Phi_{\text{BL}} = 0.149\text{eV}$  (für  $T = 150\text{K}$  und  $N_{\text{A}} = 2.7 \cdot 10^{14}\text{cm}^{-3}$ ). Nimmt man an, daß in den Löchern die Au/p-Si-Barriere mit  $q\Phi_{\text{BL}} = 0.28\text{eV}$  (für  $T = 150\text{K}$ ) vorliegt, und wählt  $q\Phi_{\text{BH}} = 0.7\text{eV}$ , so erhält man mit Gl. (8.12) die gestrichelte Gerade in Abb. 8.9. Diese gibt den Verlauf der experimentellen Werte wieder. Dagegen weicht die gepunktete Kurve mit der  $\text{CaSi}_2/\text{p-Si}$ -Barriere als hoher Barriere ( $q\Phi_{\text{BH}} = 0.815\text{eV}$ ) deutlich von den Meßwerten ab. Die Bildung von  $\text{CaSi}_2/\text{p-Si}$  scheidet somit als Ursache für die erhöhten Barrierenwerte auf p-Si aus.

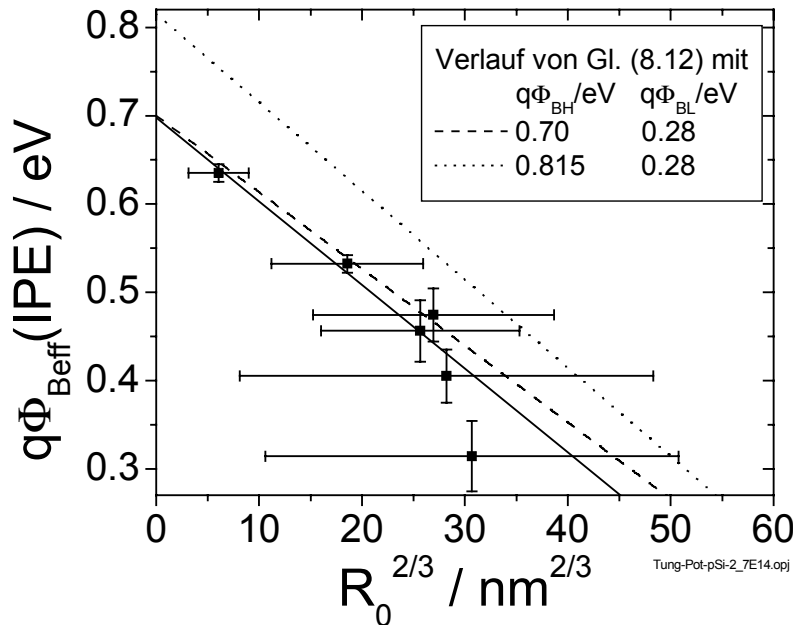


Abb. 8.9: Effektive Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IPE})$  von HT-Proben **Au**/ $\text{CaF}_2$ /p-Si gemessen mit IPE bei  $T = 150\text{K}$  über den Löcherradien  $R_0$  bestimmt aus AFM (siehe Abb. 7.19); (—) Ausgleichsgerade  $q\Phi_{\text{Beff}}/\text{eV} = 0.698 - 0.00949 \cdot (R_0/\text{nm})^{2/3}$ ; (- - -, ·····) mit Gl. 8.12 berechnete Kurven

Die an den HT- und MT-Proben  $\text{Mg}/\text{CaF}_2/\text{p-Si}$  gemessenen  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT})$  zeigen bei fast allen Proben eine lineare Abhängigkeit von der Idealität  $n$ , die Richardson-Auftragung ist bei einigen Proben gekrümmt. Diese Probeneigenschaften lassen sich mit dem Tung-Modell mit einer Verteilung von  $\gamma$ 's beschreiben. Durch Extrapolation der Geraden  $q\Phi_{\text{Beff}}(n)$  erhält man

den Wert für die große Barriere  $q\Phi_{\text{BH}}$  (siehe Abb. 8.6b und Gl. 8.11). Die Mittelung über alle HT-Proben ergibt hier für die  $\text{CaF}_2$ -bedeckten Bereiche  $q\Phi_{\text{BH}} = q\Phi_{\text{Beff}}(1.0) = 0.91\text{eV}$  (Tab. 8.2). Die aus IV-Kennlinien gemessen bei  $T = 150\text{K}$  ermittelten Barrierenhöhen  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IV})$  für die Proben mit Mg-Kontakt wurden ebenfalls über  $R_0^{2/3}$  aufgetragen (Abb. 8.10). Hierbei wurden nur die Meßwerte dargestellt, die größer sind als die Mg/p-Si-Barriere. Die Meßwerte streuen hier stärker als in Abb. 8.9. Die Ausgleichsgerade liefert mit Gl. (8.12) für die große Barriere  $q\Phi_{\text{BH}}(\text{Mg}) = 0.89 \pm 0.02\text{eV}$ . Dieser Wert für das Tung-Modell mit diskretem  $\gamma$ -Wert stimmt hervorragend mit obigen Wert  $q\Phi_{\text{BH}}(1.0) = 0.91\text{eV}$  überein, den man aus dem Tung-Modell für eine Verteilung von  $\gamma$ 's erhält. Auffällig ist, daß der Wert für die große Barriere  $q\Phi_{\text{BH}}(\text{Mg}) = 0.9\text{eV}$ , die den  $\text{CaF}_2$ -bedeckten Bereichen zugeordnet wird, bei Mg-Kontakten  $0.2\text{eV}$  größer ist als bei Au-Kontakten mit  $q\Phi_{\text{BH}}(\text{Au}) = 0.7\text{eV}$ .

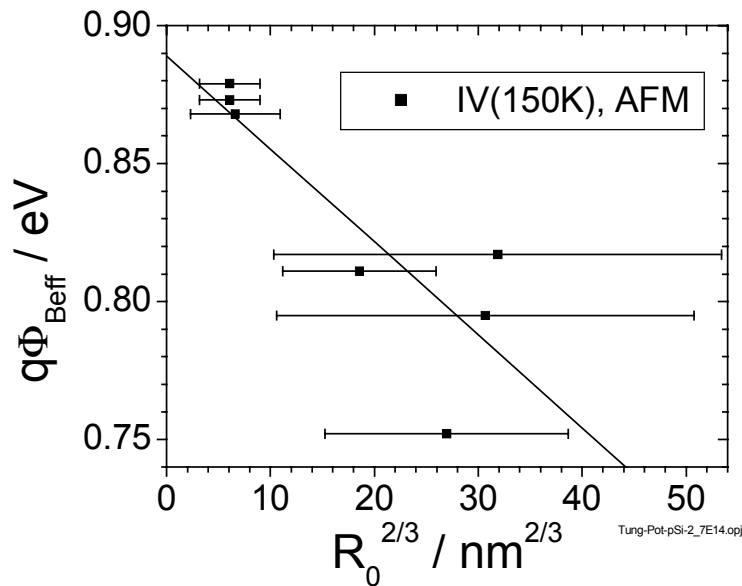


Abb. 8.10: Effektive Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IV})$  von MT- und HT-Proben **Mg/CaF<sub>2</sub>/p-Si** bestimmt aus IV-Kurven gemessen bei  $T = 150\text{K}$  über den Löcheradien  $R_0$  bestimmt aus AFM; (—) Ausgleichsgerade

Ein Vergleich von Tab. 8.1 mit Tab. 8.3 legt die Vermutung nahe, daß die HT-Proben auf n-Si durch das Tung-Modell mit diskretem  $\gamma$  beschrieben werden könnten. Überträgt man die Ergebnisse der HT-Proben auf p-Substrat auf n-dotiertes Substrat (Gl. 2.2), so ist den  $\text{CaF}_2$ -bedeckten Bereiche eine Barrierenhöhe von  $q\Phi_{\text{Bn}} \leq (0.2-0.42)\text{eV}$  zuzuordnen. In den Löchern läge dann die Au/n-Si Barriere von  $0.8\text{eV}$  vor. Der Stromtransport würde dann von den  $\text{CaF}_2$ -bedeckten Bereichen mit kleiner Barriere getragen werden. Die Idealitäten  $n > 2$  der HT-Proben können mit Hilfe des Tung-Modells allerdings nicht erklärt werden.

In Kap. 5.4 wurde gezeigt, daß bei  $T_s \geq 400^\circ\text{C}$  Silizidbildung möglich ist. Unter der Annahme, daß sich unter erhöhter Fluoresorption bei der Grenzflächenreaktion eine dünne  $\text{CaSi}_2$ -Schicht bildet, liegt an der Grenzfläche ein MS-Kontakt  $\text{CaSi}_2/\text{Si}$  vor. Dieser würde dann von einer dünnen  $\text{CaF}_2$  überwachsen. In den Löchern der  $\text{CaF}_2$ -Schicht würde die  $\text{CaSi}_2$ -Schicht dann direkt mit der Au-Schicht kontaktiert werden. Die  $\text{CaF}_2$ -Schicht wäre dann über den MS-Kontakt  $\text{CaSi}_2/\text{Si}$  in den Löchern kurzgeschlossen. Für die HT-Proben auf n-Silizium würde man dann eine Barrierenhöhe von  $q\Phi_{\text{Bn}} = 0.25\text{eV}$  (Kap. 7.2) mit geringer Temperatur-

abhängigkeit und Idealitäten  $n < 2$  erwarten. Gemessen wurden aber wesentlich kleinere Barrierenhöhen mit starker Temperaturabhängigkeit und Idealitäten  $n > 2$ . Die Vermutung, daß die Bildung von  $\text{CaSi}_2$  an der Grenzfläche für die Erniedrigung der Barrierenhöhe bei Erhöhung der Substrattemperatur  $T_S$  verantwortlich ist, bestätigt sich damit nicht.

Bisher wurde angenommen, daß in den Löchern der HT-Schichten ein Au/p-Si-Kontakt vorliegt. Aus PES-Messungen ist aber bekannt, daß im HT-Bereich eine CaF-Schicht das Substrat ganz benetzt, bevor darauf das weitere Wachstum stattfindet [Den95]. In den Löchern befände sich dann eine CaF-Schicht. Ein Indiz dafür waren die Cluster-bedeckten Bereiche in den Löchern bei den AFM-Bildern der HT-Proben. Die Cluster entstehen durch das Aufbrechen der CaF-Schicht bei Kontakt mit Luft (Kap. 6) [Wol98a]. Demnach besteht in den Löchern ein Au/CaF/Si-Kontakt statt des angenommenen einfachen MS-Kontakts. Der Widerspruch könnte wie folgt aufgelöst werden: (i) Der Einbau der CaF-Schicht in den Löchern verändert die Eigenschaften des MS-Kontakts nicht wesentlich, (ii) die CaF-Schicht bricht beim Aufdampfen des Au-Kontakts auf, so daß sich Bereiche mit dem reinen MS-Kontakt ausbilden können oder (iii) das Gold diffundiert durch die CaF-Schicht zum Silizium, so daß ein reiner Au/p-Si-Kontakt entsteht. Bei BEEM-Messungen an Au/CaF<sub>2</sub>/Si-Strukturen wurde an Probenbereichen mit Au/CaF/Si eine Schwellspannung von 0.75V gemessen [Sum98]. Die gleiche Schwellspannung wurde am MS-Kontakt Au/Si gefunden [Sum99]. Das wäre ein Hinweis, daß Erklärung (i) gültig ist und die Löcherbereiche trotz der vorliegenden CaF-Zwischenschicht durch die Eigenschaften des MS-Kontakts beschrieben werden können.

Zusammenfassend folgt:

Die wesentlichen elektrischen Eigenschaften der M/CaF<sub>2</sub>(1.5nm)/Si-Strukturen können mit Hilfe von lokalen Fluktuationen der Barrierenhöhe beschrieben werden. Die Fluktuationen führen dazu, daß die mit unterschiedlichen Meßmethoden ermittelten effektiven Barrierenhöhen stark voneinander abweichen. Hierbei ergibt sich im allgemeinen, daß  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IPE})$  und  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{SPV})$  größer als  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IV})$  ist, und diese wiederum größer ist als die Richardson-Barriere  $q\Phi_{\text{Beff}}(\text{IVT})$ . Die Eigenschaften der NT-Proben auf n-Si und der HT-Proben auf p-Si (lineare Abhängigkeit  $q\Phi_{\text{Beff}}(n)$ , erhöhte Idealitäts-Werte) lassen sich mit dem mit Tung-Modell sogar quantitativ beschreiben. Hierbei wurde bei den HT-Proben auf p-Substrat den CaF<sub>2</sub>-bedeckten Bereichen eine Barrierenhöhe von  $q\Phi_{\text{BH}} = 0.7\text{eV}$  (bzw.  $0.91\text{eV}$ ) zugeordnet, während in den Löchern der Schicht die Au/p-Si-Barriere  $q\Phi_{\text{BL}} = 0.3\text{eV}$  (bzw. Mg/p-Si-Barriere  $q\Phi_{\text{BL}} = 0.71\text{eV}$ ) vorliegt. Die Veränderung der Barrierenhöhe bei den HT-Proben läßt sich nicht mit der Bildung einer  $\text{CaSi}_2$ -Schicht an der Grenzfläche erklären.

## 8.2 Transport in einer MIS-Tunnelodiode M/CaF<sub>2</sub>/Si

Das Tunneln von Ladungsträgern durch die dünne CaF<sub>2</sub>-Schicht kann durch ein Dämpfungsglied  $\exp(-\chi^{1/2} \cdot d)$  in der IV-Abhängigkeit bei thermionischer Emission berücksichtigt werden (Gl. 4.7). Das Dämpfungsglied wurde hierbei mit in die Richardsonkonstante  $A^*$  gezogen, so daß sich im Experiment sehr geringe Werte für  $A^*$  ergaben. Aber selbst bei Berücksichtigung von Barrierenfluktuationen können die folgenden Proben-Eigenschaften mit diesem vereinfachten Modell nicht beschrieben werden:

- Die HT-Proben auf n-Substrat besitzen sehr hohe Idealitäten ( $n > 2$ ) und zeigen eine geringe Abhängigkeit des Sperrstroms von der Temperatur.
- Die effektive Barriere der HT-Proben auf p-Si (n-Si) ist größer (niedriger) als beim MS-Kontakt Au/Si.
- Die effektive Barriere verändert sich bei den NT-Proben um etwa 0.1eV gegenüber dem MS-Kontakt Au/Si.

- Bei den HT-Proben auf p-Si wurden im Modell der Barrierenfluktuationen den  $\text{CaF}_2$ -bedeckten Bereichen unterschiedliche Barrierenhöhen zugeordnet, nämlich  $q\Phi_{\text{BH}}(\text{Au}) = 0.7\text{eV}$  und  $q\Phi_{\text{BH}}(\text{Mg}) = 0.9\text{eV}$

Im folgenden wird versucht, diese Eigenschaften mit dem Modell der MIS-Tunnelodiode zu erklären.

Beim Einfügen einer dünnen isolierenden Zwischenschicht zwischen Metall und Halbleiter eines MS-Kontaktes erhält man eine MIS-Tunnel-Diode (**M**etal **I**nsulator **S**emiconductor) (Abb. 8.11), womit sich der Stromtransport im Vergleich zum reinen MS-Kontakt wesentlich verändert. Die isolierende Schicht sei so dünn ( $d < 60\text{\AA}$ ), daß Tunnelströme zwischen Metall und Halbleiter fließen können. Die Metall-Isolator-Barrierrhöhe betrage  $\Phi_{\text{mi}}$ , der Abstand zwischen dem Halbleiter- und Isolator-Leitungsband  $\Phi_{\text{si}}$ , der Abstand zwischen Halbleiter- und Isolatorvalenzband  $\Delta E_{\text{V}}$ , die Energielücke des Isolators  $E_{\text{gi}}$  und die des Halbleiters  $E_{\text{gs}}$ . Legt man eine negative Spannung  $V_{\text{a}}$  an das Metall an, so tunneln Elektronen aus dem Halbleiter in Zustände des Metalls und umgekehrt. Die Netto-Tunnelströme  $J_{\text{CT}}$  und  $J_{\text{VT}}$  fließen dann zwischen dem Leitungs- und Valenzband des Halbleiters und dem Metall. Sind Grenzflächenzustände an der Halbleiter-Isolator- Grenzfläche vorhanden, so fließt ein Nettostrom  $J_{\text{ST}}$  aus diesen Zuständen zum Metall.  $J_{\text{CI}}$  und  $J_{\text{VI}}$  seien die effektiven Ströme, die durch den Austausch von Ladung zwischen dem Leitungs- und Valenzband des Halbleiters und diesen Zuständen aufgrund von Rekombinations-Generations-Prozessen fließen.

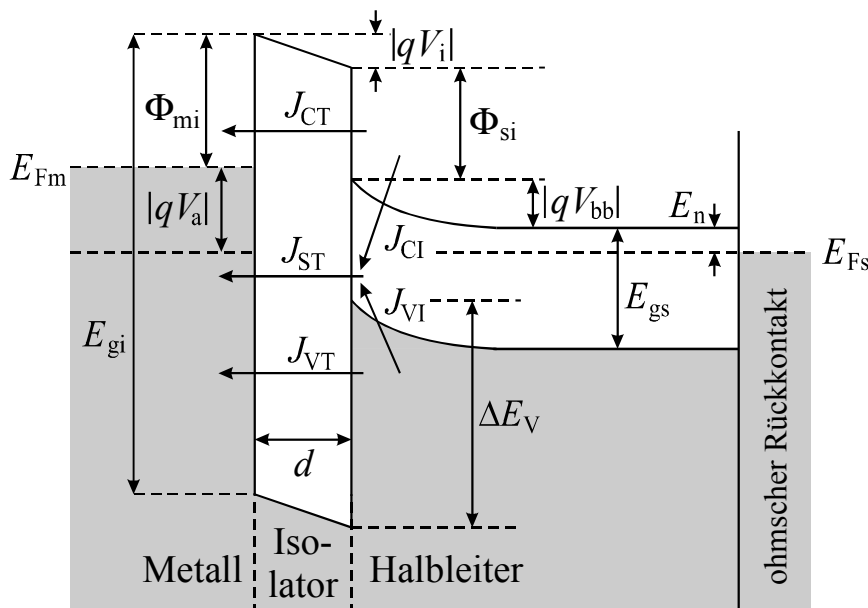


Abb. 8.11: Bänderschema einer MIS-Tunnel-Diode mit Isolator der Dicke  $d$  bei negativer angelegter Spannung  $V_{\text{a}}$  am Metall

Die von außen angelegte Spannung  $V_{\text{a}}$  teilt sich in einen Spannungsabfall im Isolator und im Halbleiter auf. Im Gegensatz zum reinen MS-Kontakt hängt die Bandverbiegung  $V_{\text{bb}}$  im Halbleiter nicht mehr direkt von der angelegten Spannung  $V_{\text{a}}$  ab, sondern zusätzlich vom Spannungsabfall im Isolator  $V_{\text{i}}$ . Das Verhältnis von  $\Phi_{\text{mi}}$  zu  $\Phi_{\text{si}}$  entscheidet über die Art der Bandverbiegung und somit darüber, ob  $J_{\text{CT}}$  oder  $J_{\text{VT}}$  überwiegt, ob also Minoritäten oder Majoritäten den Stromfluß bestimmen.

Der schematische Bandverlauf für eine Tunnelodiode  $\text{Au}/\text{CaF}_2(d = 30\text{\AA})/\text{n-Si}$  ist in Abb. 8.12a dargestellt. Hierbei wurden die von Cuberes et al. [Cub94] gefundenen Werte von  $\Phi_{\text{mi}} = 3.3\text{eV}$  und  $\Delta E_{\text{V}} = 7.7\text{eV}$  verwendet. Für diesen Fall befindet sich der n-Halbleiter an der

Grenzfläche zum Isolator in Akkumulation. Daher überwiegt für kleine Fluß- und Sperrspannungen der Majoritätenstrom  $J_{CT}$  gegenüber dem Minoritätenstrom  $J_{VT}$ . Im Falle der p-Dotierung dagegen (Abb. 8.12b) befindet sich der Halbleiter an der Grenzfläche in Inversion. Die Minoritäten (Elektronen) sammeln sich an der Grenzfläche an; hier überwiegt der Minoritätenstrom  $J_{CT}$ . Dies steht in deutlichem Gegensatz zum reinen MS-Kontakt, der sowohl auf n- als auch auf p-Si ein Majoritätsträger-Bauelement darstellt.

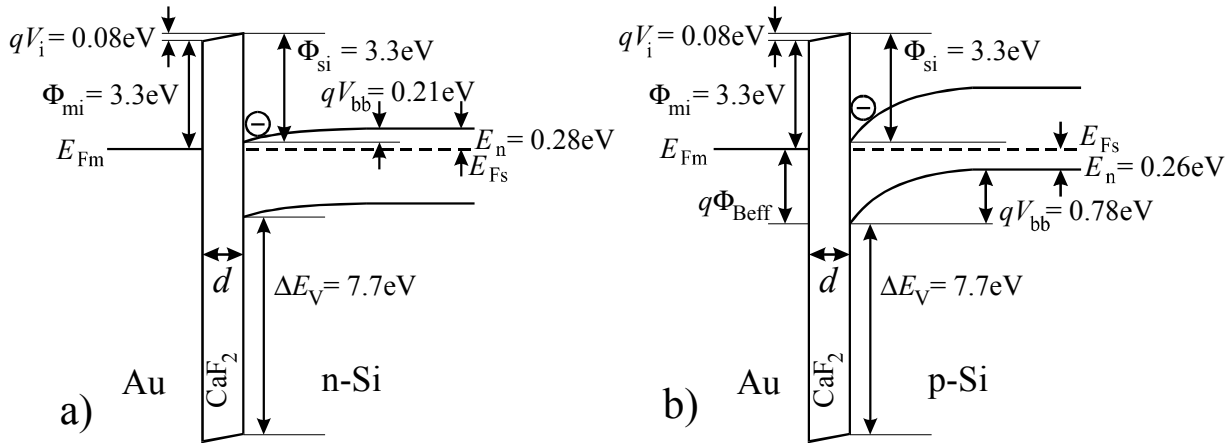


Abb. 8.12: Schematischer Energiebandverlauf für eine Au/CaF<sub>2</sub>( $d = 30\text{\AA}$ )/Si-Tunnel diode a) auf n-Si ( $N_D = 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ) und b) auf p-Si ( $N_A = 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ) (Bandoffset-Werte  $\Phi_{mi}$  und  $\Delta E_V$  nach [Cub94],  $V_a = 0V$ )

Liegt die Isolatorstärke oberhalb einer kritischen Dicke von etwa  $d_{kr} \approx 30\text{\AA}$ , so sind die Tunnelströme sehr klein und haben keinen Einfluß auf die Besetzung der elektronischen Zustände des Systems. Im folgenden wird dieser Fall mit „Gleichgewichts“-Diode bezeichnet. Hier kann die Bandverbiegung  $V_{bb}$  an jedem Spannungspunkt mit Hilfe der Theorie der dicken MIS-Dioden [Gre74] berechnet werden (siehe Gl. 8.19). Mit Hilfe eines numerischen Simulations-Programms MISTEQ lassen sich die Tunnelströme für diese „Gleichgewichts“-Dioden berechnen. (Nähere Angaben zu MISTEQ siehe Kap. 9.3.) Die IV-Kennlinie für eine „Gleichgewichts“-Diode vom Typ Au/CaF<sub>2</sub>( $d = 30\text{\AA}$ )/n-Si wurde mit Hilfe von MISTEQ simuliert (Abb. 8.13). Für  $\Phi_{mi}$  und  $\Phi_{si}$  wurden verschiedene Literaturwerte eingesetzt, um deren Auswirkungen auf die IV-Kennlinie herauszufinden. Bei der durchgezogenen Linie mit  $\Phi_{mi} = \Phi_{si} = 3.3\text{eV}$  [Cub94] ist ein flaches Plateau im negativen Spannungs-Bereich zu erkennen. Hält man den Wert von  $\Phi_{mi}$  fest und verringert  $\Phi_{si}$  auf einen Wert von  $3.1\text{eV}$ , so sinkt das Plateau im Stromwert nach unten, und der Anstieg der Kurve bei positiven Flußspannungen wird steiler (gestrichelte Kurve in Abb. 8.13). Erhöht man den Wert von  $\Phi_{mi}$  auf  $3.6\text{eV}$  [Sum99] so sinkt das Plateau ebenfalls ab (gepunktete Kurve in Abb. 8.13). Verringern sich  $\Phi_{mi}$  und  $\Phi_{si}$ , auf die von Alvarez et al. [Alv96] angegebenen Bandoffset-Werte (graue Kurve), so verschiebt sich die gesamte IV-Kurve. Sie gleicht in ihrem Verlauf der gestrichelten Kurve, bei der die Differenz zwischen  $\Phi_{mi}$  und  $\Phi_{si}$  von  $0.2\text{eV}$  vergleichbar groß ist. An der Kurvenschar wird somit sichtbar, wie empfindlich die Kurvenform von den jeweiligen Werten für die Bandoffsets abhängt. Der Verlauf der IV-Kurven läßt sich wie folgt erklären: Bei Erhöhung der positiven Spannungen am Metall-Kontakt nimmt die Akkumulation im n-Halbleiter zu (Abb. 8.12a), so daß  $J_{CT}$  ansteigt. Im negativen Spannungsbereich gelangt man von der Akkumulation über die Verarmung zur Inversion bei großen negativen Spannungen. Im Fall der Verarmung fällt die Spannung im wesentlichen über der Raumladungszone anstatt über dem Isolator ab, so daß  $J_{CT}$  sich nur schwach ändert. Dies führt zu dem ausgeprägten Plateau. Erhöht man bei Inversion weiter die negative Spannung, so steigt der Strom wieder stark an. Im Fall eines p-dotierten Substrats ist der Halbleiter für



$\Phi_{\text{mi}} = \Phi_{\text{si}} = 3.3\text{eV}$  im Leerlauf an der Oberfläche invertiert (Abb. 8.12b) mit einer Bandverbiegung von  $V_{\text{bb}} = 0.78\text{V}$ . Bei positiven Spannungen wird die Inversion immer stärker, worauf  $J_{\text{CT}}$  ansteigt. Für kleine negative Spannungen tritt der Verarmung ein, bei der sich der Strom wiederum nur schwach ändert. Bei großen negativen Spannungen liegt Akkumulation vor, der Strom steigt wieder stark an. Auch hier erhält man ein Plateau in der IV-Kurve, analog wie beim n-Substrat. Sind an der Grenzfläche Halbleiter-Isolator Grenzflächenzustände vorhanden, über die ein Tunneln von Ladungsträgern zum Metall möglich ist, so erhöht sich der Stromfluß, ganz besonders im Bereich des Plateaus (Abb. 8.14). Zur Berechnung wurden die in Abb. 8.15 gezeigten Zustandsdichte-Verteilungen  $D_{\text{it}}$  verwendet. Die Zustände unterhalb der Mitte der Energielücke besitzen hierbei donatorischen, die Zustände oberhalb akzeptorischen Charakter.

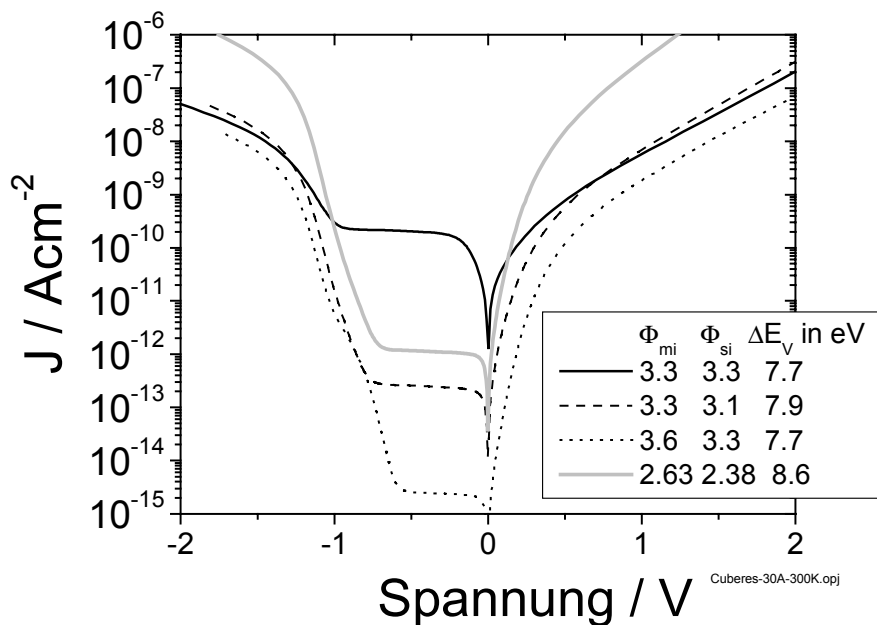


Abb. 8.13: Simulierte IV-Kennlinien für Au/CaF<sub>2</sub>( $d = 30\text{\AA}$ )/n-Si Tunnelndioden im Gleichgewichtsfall für verschiedene Bandoffset-Werte ( $T = 300\text{K}$ ,  $N_{\text{D}} = 10^{15}\text{cm}^{-3}$ )

Bei Schichtdicken des Isolators unterhalb von  $d_{\text{kr}} \approx 30\text{\AA}$  werden die Tunnelströme so groß, daß sich die Besetzung der Zustände des Systems ändert. In diesem Fall wird der Transport der Ladungsträger nicht nur vom Tunnelprozeß bestimmt, sondern auch von der Nachlieferung der Ladungsträger aus dem Halbleiter. Dieser „Nichtgleichgewichts-Effekt“ wirkt sich bei Majoritätsträger-Dioden anders aus als bei Minoritätsträger-Dioden.

Verringert man bei *Majoritätsträger*-Tunnelndioden schrittweise die Tunneldicke, so steigt der Strom über den gesamten Spannungsbereich an [Gre74]. In Abb. 8.16b sind exemplarisch simulierte Kennlinien für eine Au/SiO<sub>2</sub>/p-Si(100)-Diode dargestellt [Gre74]. Bei Schichtdicken kleiner als  $28\text{\AA}$  verschwindet das Plateau, und der Sperrstrom sättigt mit zunehmender Sperrspannung ( $V_{\text{HL}} < 0$ ). In Flußrichtung bleibt die Form der Kurve erhalten, sie verschiebt sich mit kleiner werdender Dicke nur weiter nach oben. Der Nicht-Gleichgewichts-Effekt zeigt sich also im wesentlichen im Sperrspannungsbereich bei Spannungen kleiner als  $-0.7\text{V}$ , die links des Plateaus liegen.

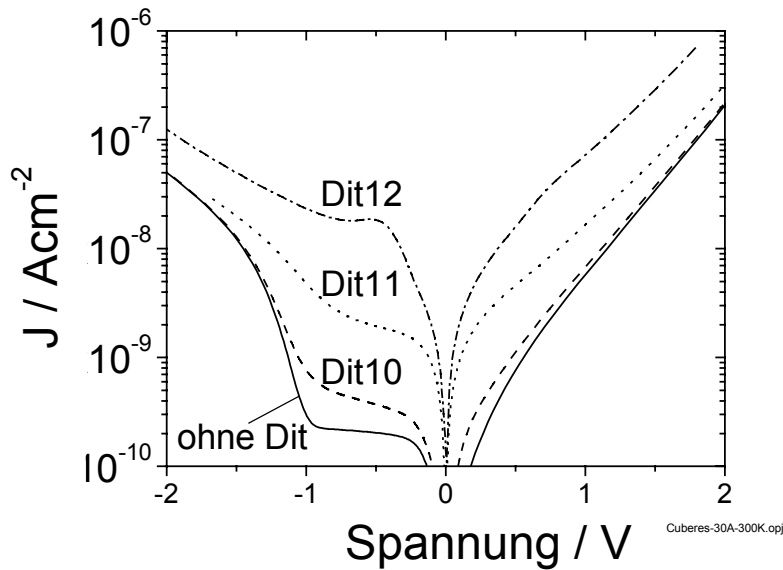


Abb. 8.14: Simulierte IV-Kennlinien für Au/CaF<sub>2</sub>( $d = 30\text{\AA}$ )/n-Si Tunneln in Gleichgewichtsfall mit Tunneln über Grenzflächenzustände mit den in Abb. 8.15 gezeigten Verteilungen ( $\Phi_{\text{mi}} = \Phi_{\text{si}} = 3.3\text{eV}$ ,  $T = 300\text{K}$ ,  $N_{\text{D}} = 10^{15}\text{cm}^{-3}$ )

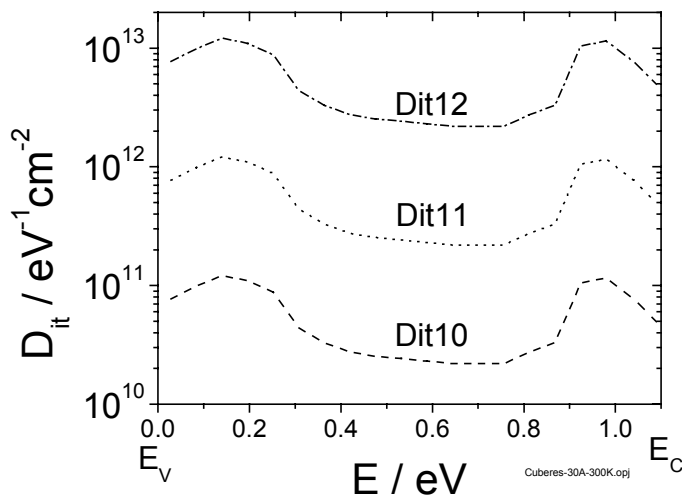


Abb. 8.15: Für die Kennlinien aus Abb. 8.14 angenommene Verteilungen von Grenzflächenzuständen innerhalb der Energielücke von Silizium

Wird bei *Minoritätsträger*-Tunneln die Tunnelnweite verringert, so werden die Nicht-Gleichgewichts-Effekte stärker sichtbar. In Abb. 8.16a sind exemplarisch simulierte Kennlinien für eine Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si(100)-Diode dargestellt [Gre74]. Bei Sperrspannungen und kleinen Flußspannungen ist der Diodenstrom nahezu unabhängig von der Isolatorstärke für  $d < 28\text{\AA}$ . Im Fall von Sperrspannungen und kleinen Vorwärtsspannungen wird der Strom vorwiegend durch den Transport durch den Halbleiter begrenzt und weniger durch den Tunnelprozeß durch den Isolator [Gre74]. Erst bei Flußspannungen größer als 0.3V nimmt der Stromfluß stark mit abnehmender Isolatorstärke zu. In diesem Bereich bestimmt der

Tunnelprozeß den Stromfluß von Ladungsträgern [Gre74]. Die IV-Kurve gleicht im vom Halbleiter begrenzten Spannungsbereich ( $V < 0.3\text{V}$ ) der einer pn-Diode. In diesem Bereich kann die MIS-Diode als  $N^+P$ -Diode aufgefaßt werden, bei der die Inversionsschicht an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche die  $N^+$ -Schicht darstellt. Wird die Isolatorschicht bei einer Minoritätsträger-Diode mit Inversionsschicht so dünn, daß der Stromfluß durch den Halbleiter begrenzt wird (unter Sperrspannung und kleinen Vorwärtsspannungen), so ist das Elektronen-Quasiferminiveau am Metall-Ferminiveau gepinnt [Gre74].

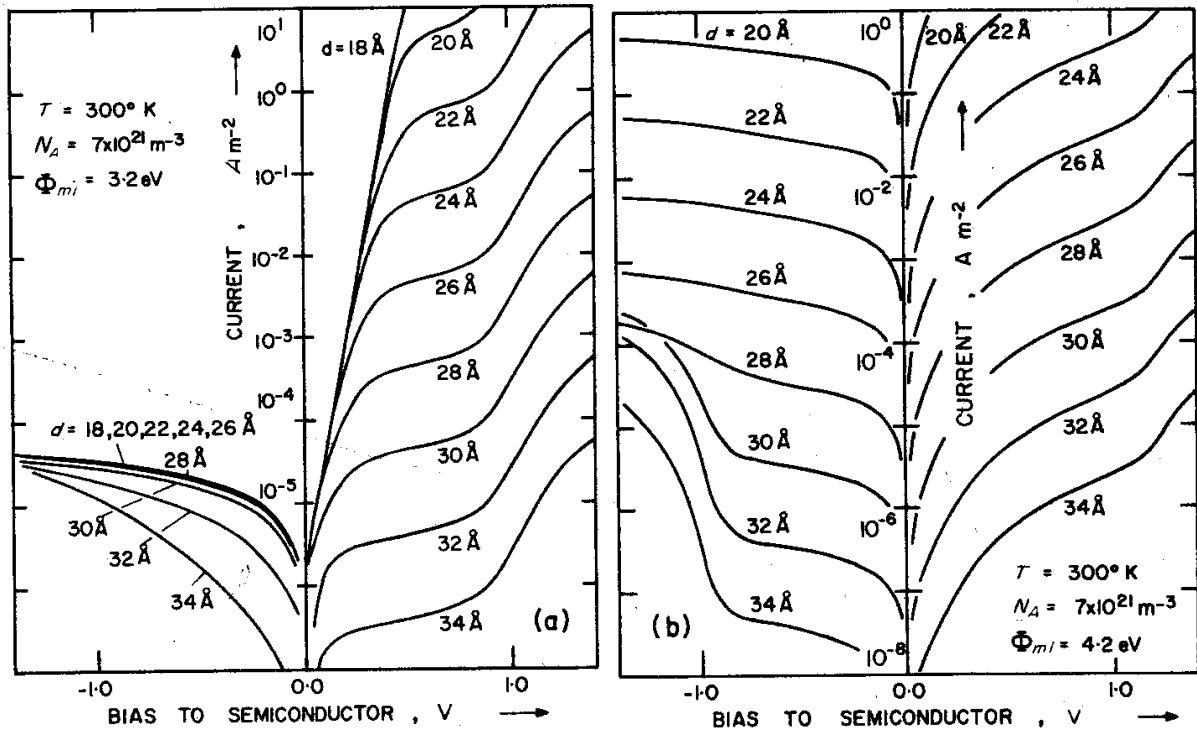


Abb. 8.16: Einfluß der Isolator-Schichtdicke auf die IV-Kennlinien von MIS-Tuneldioden bei Berücksichtigung von Nicht-Gleichgewichts-Effekten; a) *Minoritätsträger*-Diode Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si(100) mit  $\Phi_{mi} = 3.2\text{eV}$ , b) *Majoritätsträger*-Diode Au/SiO<sub>2</sub>/p-Si(100) mit  $\Phi_{mi} = 4.2\text{eV}$  ( $\Phi_{si} = 3.2\text{eV}$ ,  $E_{gi} = 8.0\text{eV}$ ,  $N_D = 7 \cdot 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ) [aus Gre74]

Bei Majoritätsträger-Dioden zeigt sich der Nicht-Gleichgewichts-Effekt im wesentlichen nur im Sperrspannungsbereich bei Spannungen, die links des Plateaus liegen (Abb. 8.16b). Daraus folgt, daß die Kennlinie für Majoritätsträger-Dioden mit kleiner Tunneldicke im Plateaubereich und für Flußspannungen in erster Näherung auch mit dem Programm MISTEQ berechnet werden kann, obwohl dieses nur den Gleichgewichtsfall berücksichtigt.

Durch Variation der Bandoffsetwerte und der Tunneldicke wurde nun versucht, mit Hilfe von MISTEQ die gemessenen IVT-Kurven einer **HT-Probe Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si** (Abb. 8.17) zu simulieren. Die Anpassung gelang am besten für eine Majoritätsträger-Diode mit einer Tunneldicke von  $d = 13\text{Å}$ ,  $\Phi_{mi} = 3.3\text{eV}$ ,  $\Phi_{si} = 3.25\text{eV}$  und  $\Delta E_V = 7.75\text{eV}$  (Abb. 8.18). Der Sperrstrom der simulierten HT-Kurven nimmt nur geringfügig mit der Temperatur ab. In Flußrichtung sind die Kurven stark gekrümmt. Bei einer Anpassung mit dem Modell der thermionischen Emission erhält man Idealitäten von  $n \approx 7$ ; die ermittelten effektiven Barrierenhöhen betragen  $q\Phi_{Beff} = 0.24\text{-}0.46\text{eV}$  für  $T = 150\text{-}300\text{K}$  und steigen linear mit der Temperatur an. Bei Berücksichtigung von Grenzflächenzuständen mit der Verteilung Dit10 aus Abb. 8.15 bei  $T = 300\text{K}$  vergrößert sich der Sperrstrom um eine Größenordnung (graue Kurve in Abb. 8.18). Ein Diodencharakter ist hier nur noch schwach erkennbar.

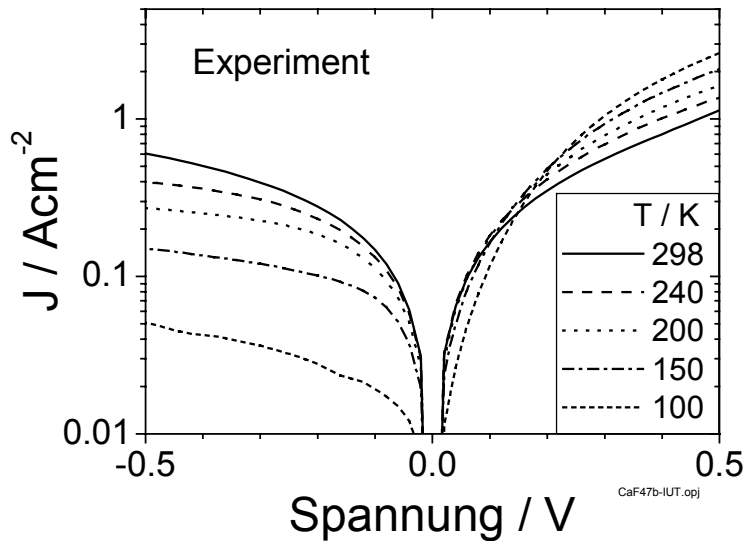


Abb. 8.17: Gemessene IVT-Kennlinien einer HT-Probe Au/CaF<sub>2</sub>/(1.5nm)/n-Si (siehe auch Abb. 7.13)

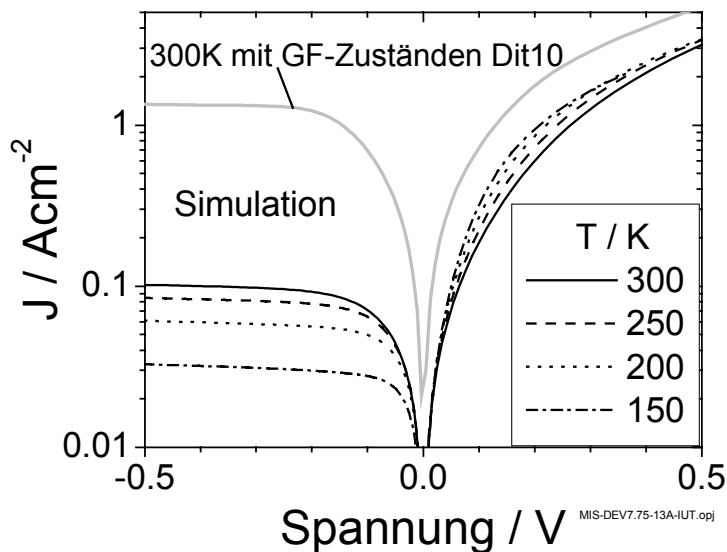


Abb. 8.18: Mit dem Simulationsprogramm MISTEQ berechnete IVT-Kennlinien einer Majoritätsträger-Diode Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si (Tunneldicke  $d = 13 \text{ \AA}$ ,  $\Phi_{\text{mi}} = 3.3 \text{ eV}$ ,  $\Phi_{\text{si}} = 3.25 \text{ eV}$ ,  $\Delta E_{\text{V}} = 7.75 \text{ eV}$ ,  $N_{\text{D}} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ); die graue Kurve zeigt den Einfluß von Grenzflächenzuständen mit der Verteilung Dit10 (Abb. 8.15) bei  $T = 300 \text{ K}$

Die berechneten IVT-Kurven gleichen somit in allen Eigenschaften denen der HT-Proben auf n-Substrat! Selbst die aus der Simulation erhaltene Schichtdicke von  $d = 13 \text{ \AA}$  stimmt mit den experimentellen Werten  $d(\text{RBS,ERDA}) \approx 15 \text{ \AA}$  und  $d(\text{AFM}) = 15\text{-}20 \text{ \AA}$  überein. Der Bandverlauf der HT-Probe auf n-Substrat entspricht somit dem in Abb. 8.12a gezeigten. Die Akkumulation an der Grenzfläche CaF<sub>2</sub>/Si (n<sup>+</sup>/n-Übergang) erklärt, daß wenig sperrende, fast ohm'sche IV-Kennlinien gemessen werden. Bei der Simulation wurde die Volumenbandlücke ( $E_{\text{gi}} = 12.1 \text{ eV}$ ) des CaF<sub>2</sub> verwendet, obwohl die angenommene Schichtdicke nur  $13 \text{ \AA}$  (4TL) beträgt. Dies ist gerechtfertigt, denn die PES- und STM-Messungen an dünnen

Schichten [Cub94, Avo89] zeigen, daß sich die Volumen-Bandlücke  $E_{gi}$  schon nach wenigen Tripellagen ausgebildet hat. Berechnungen von Arcangeli et al. [Arc92] bestätigen ebenfalls, daß sich  $E_{gi}$  schon nach 3TL ausgebildet hat.

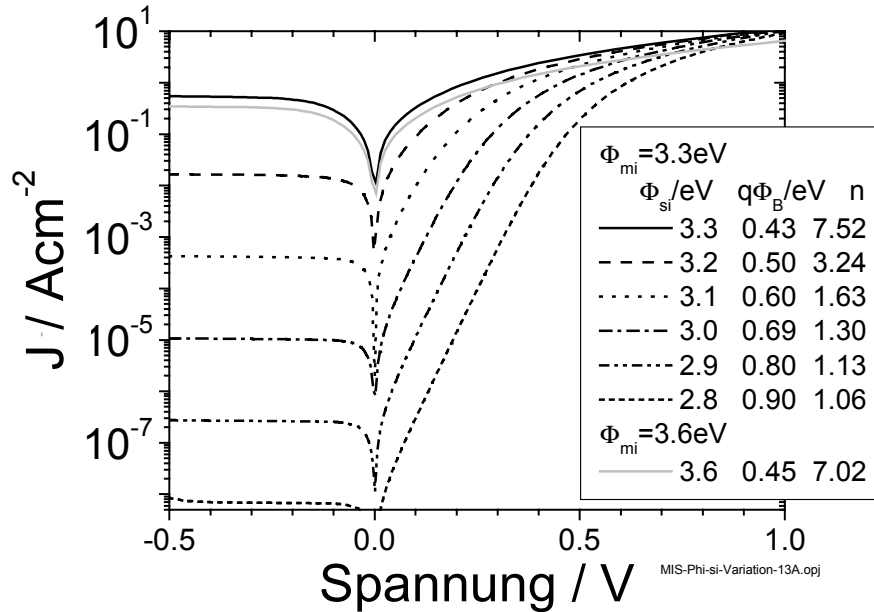


Abb. 8.19: Abhängigkeit der mit MISTEQ simulierten IV-Kennlinien für eine Majoritätsträger-Diode Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si bei Variation der Bandoffset-Werte  $\Phi_{si}$  und  $\Phi_{mi}$  (Tunneldicke  $d = 13\text{\AA}$ ,  $N_D = 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ,  $\Delta E_V = 11\text{eV} - \Phi_{si}$ )

Um den Einfluß der Bandoffsetwerte  $\Phi_{mi}$  und  $\Phi_{si}$  auf die Krümmung der IV-Kurven besser zu verstehen, wurden mit MISTEQ für verschiedene Werte  $\Phi_{mi}$  und  $\Phi_{si}$  bei fester Tunneldicke von  $d = 13\text{\AA}$  IV-Kennlinien berechnet (Abb. 8.19) und anschließend mit dem Modell der thermionischen Emission (Gl. 4.8) angepaßt. Die so ermittelten Barrierenhöhen  $q\Phi_{Beff}$  und Idealitäten  $n$  sind in Tab. 8.4 aufgelistet. Je kleiner die Differenz zwischen  $\Phi_{mi}$  und  $\Phi_{si}$  wird, desto kleiner wird  $q\Phi_{Beff}$  und desto größer wird der  $n$ -Wert, d. h. desto größer wird der Sperr-sättigungsstrom und die Krümmung der Kurve (Abb. 8.19). Der  $n$ -Wert steigt beim Übergang von leichter Verarmung ( $\Phi_{si} = 3.0\text{eV}$ ,  $V_{bb} = -0.015\text{V}$ ) zur Akkumulation ( $\Phi_{si} = 3.1\text{eV}$ ,  $V_{bb} = +0.082\text{V}$ ) drastisch an (Tab. 8.4). Die hohen Idealitäten sind also an die Bildung einer Akkumulationsrandschicht geknüpft. Erhöht man  $\Phi_{mi}$  und  $\Phi_{si}$  auf  $3.6\text{eV}$ , so erhält man die gleiche Barrierenhöhe, Idealität und Bandverbiegung wie bei  $\Phi_{mi} = \Phi_{si} = 3.3\text{eV}$ . Die Kurven für die HT-Proben Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si können also auch mit  $\Phi_{mi} = \Phi_{si} = 3.6\text{eV}$  simuliert werden. Entscheidend für die Form der simulierten Kurve ist also die Differenz  $\Phi_{mi} - \Phi_{si}$ . Je kleiner diese Differenz wird, desto stärker gelangt der Halbleiter in Richtung Akkumulation, desto geringer wird das Sperrverhalten der IV-Kennlinien. Die auf dem MIS-Modell basierende Simulation mit MISTEQ stellt sich als ein brauchbares Instrument zur Überprüfung von Bandoffset-Werten heraus.

Tab. 8.4: Zusammenhang zwischen den Bandoffset-Werten  $\Phi_{\text{mi}}$ ,  $\Phi_{\text{si}}$  und der effektiven Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Beff}}$ , Idealität  $n$  und Bandverbiegung  $V_{\text{bb}}$  ermittelt aus den simulierten IV-Kennlinien von Abb. 8.19 von Au/CaF<sub>2</sub>( $d = 13\text{\AA}$ )/n-Si bei  $T = 300\text{K}$ . [Für  $V_{\text{bb}} > 0$  ( $V_{\text{bb}} < 0$ ) sind die Bänder nach unten (oben) gebogen.]

$\Phi_{\text{mi}}/\text{eV}$	$\Phi_{\text{si}}/\text{eV}$	$q\Phi_{\text{Beff}}/\text{eV}$	$n$	Fehler für $n$	$V_{\text{bb}}/\text{V}$
3.3	3.3	0.43	7.52	0.31	+0.230
3.3	3.2	0.50	3.24	0.13	+0.168
3.3	3.1	0.60	1.63	0.03	+0.082
3.3	3.0	0.69	1.30	0.02	-0.015
3.3	2.95	0.75	1.17	0.01	-0.065
3.3	2.9	0.80	1.13	0.01	-0.115
3.3	2.85	0.85	1.11	0.01	-0.163
3.3	2.80	0.90	1.06	0.005	-0.213
3.6	3.6	0.45	7.02	0.29	+0.230

Für einen Au/CaF<sub>2</sub>( $d = 13\text{\AA}$ )/n-Si-Kontakt würde man nach diesem Modell bei SPV-Messungen an den **HT-Proben auf n-Substrat** eine Bandverbiegung von  $V_{\text{bb}} = 0.20\text{V}$  bzw. eine Photospannung von  $V_{\text{ph}} = -0.20\text{V}$  (Akkumulationsrandschicht) erwarten. Dies widerspricht dem experimentellen Wert von  $V_{\text{ph}} = 0.22\text{--}0.40\text{V}$  mit einer Verarmungsrandschicht. Im Experiment ist zu berücksichtigen, daß bei den dünnen Schichten in den Löchern der CaF<sub>2</sub>-Schicht ein reiner Au/n-Si-Kontakt mit einer Verarmungsrandschicht und  $V_{\text{bb}} \approx -0.535\text{V}$  vorliegt. Der Flächenanteil der Löcher beträgt laut AFM-Messungen maximal etwa 15%. Ordnet man den CaF<sub>2</sub>-bedeckten Bereichen einen Wert von  $V_{\text{ph}} = -0.20\text{V}$  zu, den Löchern den Wert von  $V_{\text{ph}} = 0.535\text{V}$  für Au/n-Si und berechnet die effektive Photospannung mit Hilfe von Gl. (8.3) durch Mittelung über beide Bereiche (wobei  $q\Phi_{\text{B}} = q|V_{\text{ph}}| + E_{\text{n}}$ ), so erhält man eine effektive Photospannung von  $V_{\text{ph eff}} = -0.097\text{V}$  für 15% Flächenanteil der Löcher. Diese Werte gelten allerdings für einen abrupten Übergang zwischen den Bereichen großer und kleiner Bandverbiegung. Berücksichtigt man den Übergangsbereich dadurch, daß man den Flächenanteil der Löcher mit großem  $V_{\text{ph}}$  auf 30% erhöht, so ergibt sich eine effektive Photospannung  $V_{\text{ph eff}} = +0.008\text{V}$ . Selbst bei großzügiger Berücksichtigung der Lächerflächen mit großen  $V_{\text{ph}}$  bleibt daher eine Diskrepanz zwischen den mit SPV gemessenen und den aus dem MIS-Modell erhaltenen Werten für die Bandverbiegung  $V_{\text{bb}}$  auf n-Substrat bestehen. Bei den SPV-Transienten auf n-Substrat wurde beim Übergang zum 2D-Wachstum ein rascherer Abfall beobachtet (Abb. 7.14). Durch die 2D-Inseln bilden sich MIS-Bereiche mit Akkumulationsrandschicht aus, die den Au/n-Si Bereichen mit Verarmungsrandschicht parallel geschaltet sind. Die Bereiche mit Akkumulation stellen für die durch den Laserpuls angeregten Ladungsträger Senken dar, die sie rasch zur Grenzfläche befördern, wo sie schneller rekombinieren als in der Raumladungszone der Verarmungsrandschicht. Das führt zum beobachteten schnelleren Abfall der Transienten (Abb. 7.14), je größer die 2D-Inselbereiche mit Akkumulationsrandschicht werden.

Bei IV-Messungen an HT-Proben auf n-Substrat wirkt sich das Parallelschalten der MIS-Bereiche durch die MS-Kontakte in den Löchern kaum aus. Die Sperrströme des MS-Kontakts liegen Größenordnungen unterhalb der MIS-Stöme von Abb. 8.17. In Flußrichtung wird der Stromanteil durch die Löcher mit MS-Bereichen durch einen zweiten Anstieg in der IV-Kurve bei höheren Spannungen erst sichtbar, wenn der Flächenanteil der Löcher 20% übersteigt. Daher ist der Stromtransport bei den HT-Proben auf n-Substrat im wesentlichen durch die CaF<sub>2</sub>-bedeckten Bereiche bestimmt.

Überträgt man die mit Hilfe von MISTEQ-Simulationen für HT-Proben auf n-Si erhaltenen Bandoffsetwerte  $\Phi_{\text{mi}} = 3.3\text{eV}$  und  $\Phi_{\text{si}} = 3.25\text{eV}$  auf die **HT-Proben auf p-Substrat Au/CaF<sub>2</sub>/p-Si**, so erhält man eine Minoritätsträger-Tunneldiode (Abb. 8.12b). Im Idealfall einer homogenen geschlossenen Isolatorschicht besitzt die Diode aufgrund der großen effektiven Barrierenhöhe und Bandverbiegung ( $q\Phi_{\text{Beff}} = 1.04\text{eV}$  und  $V_{\text{bb}} = 0.78\text{V}$  für  $d = 30\text{\AA}$ , siehe Abb. 8.12b) ein ausgeprägtes Sperrverhalten. Die zu erwartenden Kennlinien werden denen aus Abb. 8.16a gleichen, denn die Bandoffsetwerte  $\Phi_{\text{mi}} = \Phi_{\text{si}} = 3.3\text{eV}$  liegen beide nur  $0.1\text{eV}$  über den dort verwendeten. Experimentell beobachtet wurden allerdings kleinere SPV-Bandverbiegungen von  $V_{\text{bb}} = 0.21\text{-}0.36\text{V}$  und weniger sperrende Dioden bzw. kleinere Barrierenhöhen bei Auswertung mit Gl. (4.8). Ursache dafür sind die in den AFM-Messungen beobachteten Löcher bei den dünnen CaF<sub>2</sub>-Schichten. Hier werden der großflächigen Minoritätsträger-Diode viele kleine Majoritätsträger-Dioden Au/p-Si mit kleiner Barrierenhöhe  $q\Phi_{\text{Bp}} = 0.3\text{eV}$  parallel geschaltet. Der zuvor diskutierte Einschnür-Effekt (Kap. 8.1.2) führt dabei zu einer großen Streuung der experimentell gemessenen Barrierenwerte. Erst bei sehr kleinen Löchergrößen wird der Stromtransport über die Löcher eingeschnürt und der Einfluß der großen „Barriere“ bzw. Bandverbiegung sichtbar. Die aus dem Tung-Modell erhaltenen Werte für die große Barriere  $q\Phi_{\text{BH}}(\text{Au}) = 0.7\text{eV}$  bzw.  $q\Phi_{\text{BH}}(\text{Mg}) = 0.9\text{eV}$ , die den CaF<sub>2</sub>-bedeckten Bereichen zugeordnet wurden, lassen sich also qualitativ mit dem Modell der MIS-Tunneldiode erklären. Der größere Wert von  $q\Phi_{\text{BH}}(\text{Mg})$  für die Mg-Kontakte ist nur mit einem kleineren Wert von  $\Phi_{\text{mi}}$  für Mg im Vergleich zum Au zu begründen. Nur dann erhält man eine stärkere Inversion bzw. Bandverbiegung und somit eine höhere „Barriere“ im Vergleich zum Au (Abb. 8.12b). Der geringere Wert für  $\Phi_{\text{mi}}(\text{Mg})$  erscheint plausibel, denn aufgrund der geringeren Austrittsarbeit von Mg im Vergleich zum Au ist in erster Näherung ein kleineres  $\Phi_{\text{mi}}(\text{Mg})$  zu erwarten.

Für die **NT-Proben Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si** lagen die aus IV-Kurven bestimmten Barrierenhöhen für  $T = 300\text{K}$  im Bereich  $q\Phi_{\text{B exp}}(\text{IV}) = 0.70\text{-}0.75\text{eV}$  die Idealitäten bei  $n_{\text{exp}} = 1.03\text{-}1.14$ . Um diese Barrierenhöhen mit dem Modell der MIS-Tunneldiode zu erklären, müßte bei einem Bandoffset-Wert  $\Phi_{\text{mi}} = 3.3\text{eV}$  der Isolator-Halbleiter-Offset  $\Phi_{\text{si}} = 2.95\text{-}3.0\text{eV}$  betragen (siehe Tab. 8.4). Dann würde die Idealität einen Wert von  $n = 1.17\text{-}1.3$  annehmen; diese Werte liegen etwas oberhalb der experimentellen Werte. Die im Vergleich zu Au/n-Si um  $0.1\text{eV}$  kleinere Barriere  $q\Phi_{\text{B}}(\text{IV})$  der NT-Proben auf n-Substrat ließe sich also mit dem Modell der MIS-Tunneldiode erklären, ebenso die leichte Erhöhung bei den **NT-Proben auf p-Substrat**. Die bei den NT-Proben beobachteten Barrierenfluktuationen werden also dadurch verursacht, daß der MS-Diode Au/Si viele kleine MIS-Dioden Au/CaF<sub>2</sub>/Si parallel geschaltet sind. Die erhöhten experimentellen  $n$ -Werte sind dabei auf die Barrierenfluktuationen zurückzuführen (Kap. 8.1).

Bei den **MT-Proben** ( $T_{\text{S}} \approx 400\text{-}450^\circ\text{C}$ ) entsprechen die zweidimensionalen CaF<sub>2</sub>-Inseln (Ausdehnung ca.  $100\text{nm}$ ) Bereichen mit reagierter Grenzfläche, sie gleichen also HT-Proben. Die Bereiche mit sehr kleinen Inseln (ca.  $20\text{nm}$ ) gleichen den NT-Proben ohne Grenzflächenreaktion. Auf den CaF<sub>2</sub>-freien Bereichen liegt ein MS-Kontakt vor. Bei den MT-Proben sind also drei verschiedene Kontakt-Systeme parallel geschaltet. Da der Flächenanteil kleiner Barrierenhöhen bei IV-Messungen am deutlichsten ins Gewicht fällt (exponentielle Abhängigkeit), überwiegen hier die Eigenschaften der HT-Bereiche in den elektrischen Eigenschaften. Bei den SPV- und IPE-Messungen dagegen wird der Einfluß der reagierten Bereiche (2D-Inseln) der MT-Probe nur geringfügig sichtbar am schnelleren Abfall der SPV-Transienten und der geringeren Quantenausbeute. Hier überwiegen die Eigenschaften der NT-Bereiche bzw. der Au/Si-Bereiche. Die MT-Proben liegen in ihren elektrischen Eigenschaften somit zwischen denen der HT- und NT-Proben.

### Zusammenfassung

Das Einfügen einer dünnen  $\text{CaF}_2$ -Schicht in den MS-Kontakt Au/Si verwandelt diesen in eine MIS-Tunnelodiode mit deutlich veränderten elektrischen Eigenschaften. Die HT-Proben Au/ $\text{CaF}_2$ /n-Si können im MIS-Tunnelmodell als *Majoritätsträger*-Dioden beschrieben werden. Ihre IVT-Kennlinien mit geringem Sperrverhalten können mit den Bandoffset-Werten  $\Phi_{\text{mi}} - \Phi_{\text{si}} \approx 0.0\text{eV}$  simuliert werden. Ein Parallelschalten der Tunnelströme über Grenzflächenzustände kann als weitere Ursache für die Verschlechterung des Sperrverhaltens herangezogen werden. Die HT-Proben auf p-Substrat dagegen stellen im MIS-Tunnelmodell *Minoritätsträger*-Dioden dar. Das Einfügen einer dünnen  $\text{CaF}_2$ -Schicht mit reagierter Grenzfläche in das Majoritätenbauelement Au/p-Si ist hier verantwortlich für den Übergang zum Minoritätsträgerbauelement. Dieser Effekt führt zu den erhöhten IV- und IPE-Barrieren und SPV-Bandverbiegungen, die an den HT-Proben Au/ $\text{CaF}_2$ /p-Si bzw. Mg/ $\text{CaF}_2$ /p-Si im Vergleich zur reinen MS-Diode Au/p-Si bzw. Mg/p-Si gemessen wurden.

Die leicht erniedrigten (erhöhten) Barrieren der NT-Proben auf n-Si (p-Si) können im Modell der Tunnelodiode mit einer höheren Differenz der Bandoffset-Werte  $\Phi_{\text{mi}} - \Phi_{\text{si}} = 0.3\text{-}0.35\text{eV}$  beschrieben werden. Geht man davon aus, daß  $\Phi_{\text{mi}}$  für ein gegebenes Metall konstant ist, dann folgt, daß die Grenzflächenreaktion den Bandoffset  $\Phi_{\text{si}}$  um  $\approx 0.3\text{eV}$  erhöht. Das Modell der MIS-Tunnelodiode erklärt somit befriedigend nahezu alle gemessenen elektrischen Eigenschaften der M/ $\text{CaF}_2$ (1.5nm)/Si-Strukturen.

Durch die Inhomogenität der hier untersuchten  $\text{CaF}_2$ -Schichten werden der MIS-Tunnelodiode in den Löchern der Schicht mikroskopisch kleine MS-Dioden parallel geschaltet, was zu Barrierenfluktuationen führt. Der unterschiedliche Charakter der Dioden auf n- und p-Substrat wird hier besonders deutlich. Bei den HT-Proben auf n-Si stellen sowohl die  $\text{CaF}_2$ -bedeckten MIS-Bereiche als auch die MS-Bereiche in den Löchern Majoritätsträger-Bauelemente dar. Die MS-Bereiche mit erhöhter Barriere spielen gegenüber den MIS-Bereichen eine untergeordnete Rolle und wirken sich kaum auf die IV-Kennlinie aus. Dagegen wird bei den HT-Proben auf p-Si der Minoritätsträger-MIS-Tunnelodiode in den Löchern eine Majoritätsträger-MS-Diode Au/p-Si mit kleiner Barriere parallel geschaltet. Hier bestimmen die MS-Bereiche den Stromtransport. Daher können die Eigenschaften der Minoritätsträger-Tunnelodiode Au/ $\text{CaF}_2$ /p-Si nur unvollständig gemessen werden. Trotzdem kann die Abhängigkeit der gemessenen effektiven Barrierenhöhen von der Größe der Löcher in der Schicht und von der Idealität mit dem Tung-Modell erklärt werden. So ist es möglich, trotz der nicht idealen Bauelemente die Barrierenhöhe der  $\text{CaF}_2$ -bedeckten Bereiche von  $q\Phi_{\text{BH}}(\text{Au}) = 0.7\text{eV}$  und  $q\Phi_{\text{BH}}(\text{Mg}) = 0.91\text{eV}$  zu ermitteln.

Bei den NT-Proben führen die Barrierenverteilungen zu einer linearen Abhängigkeit  $q\Phi_{\text{B}}(n)$  und zu erhöhten Idealitäts-Werten, die ebenfalls durch das Tung-Modell wiedergegeben werden. Da bei den MT-Proben die mikroskopischen Kontaktsysteme der HT- und NT-Proben gleichzeitig auftreten, wird hier der Einfluß der Barrierenfluktuationen am deutlichsten sichtbar. Die mit unterschiedlichen makroskopischen Meßmethoden ermittelten Barrierenhöhen weichen hier sehr stark voneinander ab.



## 9 Anhang

### 9.1 Kristallgitter und Materialparameter von Si, CaF<sub>2</sub> und CaSi<sub>2</sub>

Im Calciumfluorid-Gitter ist jedes F-Atom tetraedrisch von 4 Ca-Atomen umgeben. Jedes Ca-Atom besitzt acht Fluoratome als nächste Nachbarn, ist also achtfach koordiniert (Abb. 9.1). Die Ca-Atome auf den Flächen des Einheitswürfels bilden einen Oktaeder. Der Mittelpunkt dieses Ca-Oktaeders (Mittelpunkt des Einheitswürfels) stellt einen F-Zwischengitterplatz dar.

Der Abstand der Zwischengitterplätze beträgt  $\sqrt{2} a/2$ . In jedem Unterwürfel der Einheitszelle mit der Kantenlänge  $a/2$  sitzt in der Mitte ein Fluor-Atom.

Beim Silizium-Gitter (Diamantstruktur) dagegen sitzt nur in jedem zweiten Unterwürfel ein Si-Atom in der Mitte. Die Würfel mit und ohne Si-Atom in der Mitte sind versetzt zueinander angeordnet. Die beiden Gitter ähneln also stark in ihrem Aufbau. Bei CaF<sub>2</sub> beträgt die Zahl der Atome pro Einheitszelle 12 (4 CaF<sub>2</sub>-Moleküle), daraus ergibt sich:

$$\text{Gesamt-Atomdichte } N_{\text{Bulk}}(\text{CaF}_2) = 12/a^3 = 7.360 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{Dichte der F-Atome } N_{\text{Bulk}}(\text{F}) = 8/a^3 = 4.907 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{Dichte der Ca-Atome } N_{\text{Bulk}}(\text{Ca}) = 4/a^3 = 2.453 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

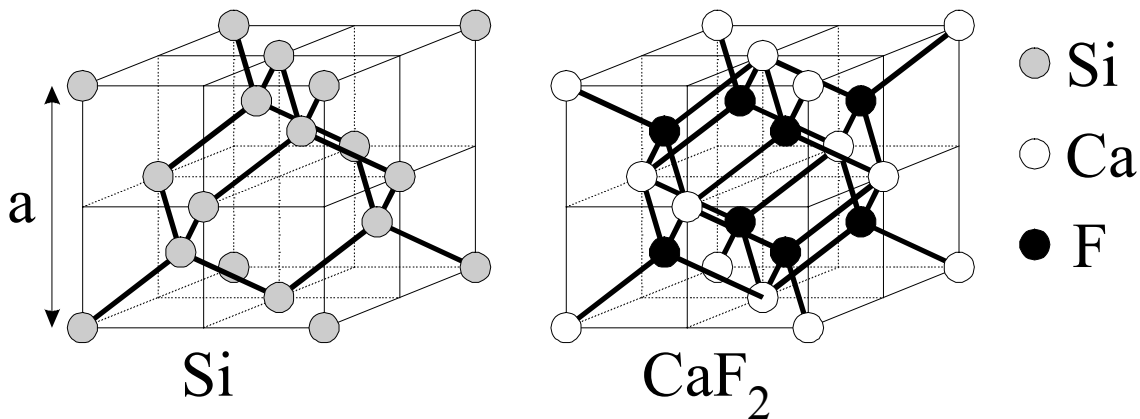


Abb. 9.1: Einheitszelle von Silizium und Calciumfluorid

Tab. 9.1: Materialparameter von Si, CaF<sub>2</sub> und CaSi<sub>2</sub>; Gitterkonstanten  $a$  bei Raumtemperatur aus [Wyc63, Fah90], restliche Daten aus [Olm99] und [Vog99]

	$a(298\text{K})$ /nm	Verhältnis zu Si	$c_T$ , thermischer Ausdehnungskoeffizient/ $\text{K}^{-1}$	$a(923\text{K})$ /nm	Verhältnis zu Si	$E_g$ / eV	(111)-Oberflächenenergie /erg $\text{cm}^{-2}$
Si	0.5431	1.000	$2.6 \cdot 10^{-6}$	0.5440	1.000	1.1	1240
CaF <sub>2</sub>	0.5463	1.006	$28.0 \cdot 10^{-6}$	0.5559	1.022	12.1	450
Si(111)	0.3840	1.000	$2.6 \cdot 10^{-6}$	0.3847	1.000	-	-
CaSi <sub>2</sub> (tr6)	0.3855	1.004	$\sim 8 \cdot 10^{-6}$	0.3874	1.007	-	-

Calciumfluorid besitzt eine sehr geringe Gitterfehlانpassung an Si (0.6% bei 298K). Man erwartet also ein gutes epitaktische Wachstum von CaF<sub>2</sub> auf Si. Aber die Materialeigenschaften sind völlig verschieden: CaF<sub>2</sub> ist ionisch gebunden, Si dagegen kovalent. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von CaF<sub>2</sub> beträgt das Zehnfache des Wertes für Si, d. h. die sehr geringe Gitterfehlانpassung von 0.6% bei 300°C erhöht sich auf 2.2% bei 650°C. Aufgrund seines Dipolmoments hängt das Wachstum von CaF<sub>2</sub> stark von der Orientierung des Si-Substrats ab. Auf Si(111)-Substraten erhält man laminare CaF<sub>2</sub>-Filme, auf Si(100)-Substraten dagegen facettierte Filme [Fat84]. Die Schichtfolge von geladenen F- und Ca-

Ebenen in (111)-Richtung ( $F^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $F^-$ ) führt netto zu keiner Veränderung des elektrischen Potentials über jeder Molekülschicht. In (100)-Richtung dagegen erhält man aufgrund der Schichtfolge ( $2F^-$ ,  $Ca^{2+}$ ) ein Dipolmoment, das mit jeder weiteren Molekülschicht das elektrische Potential erhöht. Um diese energetisch ungünstige Situation zu verhindern, muß der Kristall facettieren oder rekonstruieren. Die (110)-Ebene enthält vollständige  $CaF_2$ -Moleküle, ist also ungeladen und ergibt ein Dipolmoment von Null. Da aber die Oberflächenenergie von (111)-Oberflächen kleiner ist als die der (110)-Oberflächen, setzen sich die (111)-Oberflächen durch und führen zu einem facettierten Wachstum auf (110)-Substraten [Fat84]. Daher wurden in dieser Arbeit nur  $CaF_2$ -Filme auf Si(111)-Substraten untersucht. Aufgrund der geringeren Oberflächenenergie von  $CaF_2$  im Vergleich zu Silizium (Tab. 9.1) erwartet man eigentlich Lage-für-Lage Wachstum (Abb. 9.2a) von  $CaF_2$ -Schichten auf Si(111).

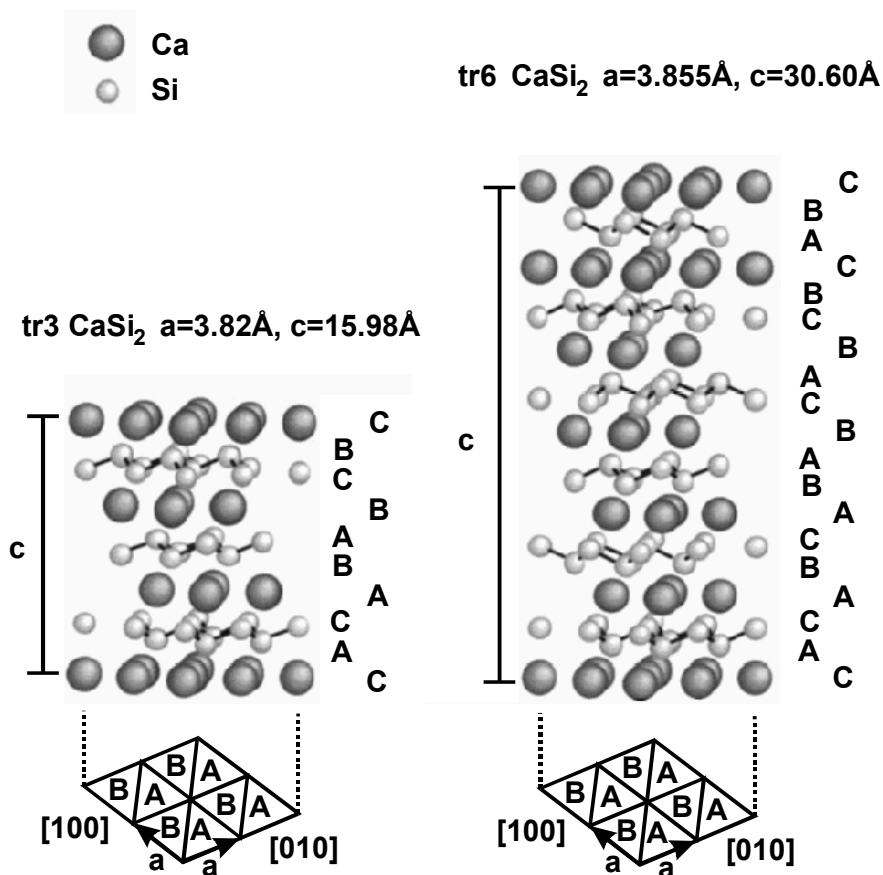


Abb. 6.1: Struktur von  $CaSi_2$ -tr6 und -tr3 mit hexagonalen Si-Doppelschichten (kleine Kugeln) gefolgt von Ca-Einfachschichten (große Kugeln) [aus Vog99]

Unter den 3 möglichen Siliziden ( $CaSi$ ,  $Ca_2Si$ ,  $CaSi_2$ ) ist  $CaSi_2$  das chemisch stabilste [Gme61]. Es besitzt ein trigonal rhomboedrisches Kristallgitter mit Raumgruppe  $D_{3d}^5$  [Fah90]. Hexagonale Netze ( $a = 3.855\text{\AA}$ ) von Ca- und Si-Atomen sind übereinandergestapelt (Abb. 6.1), jeweils eine Ca-Schicht gefolgt von einer Si-Doppelschicht. Es gibt drei verschiedene Schichttypen (gekennzeichnet mit A, B, C), die sich jeweils um eine Translation um  $a/\sqrt{2}$  in [110]-Richtung ineinander überführen lassen [Mor88]. In der **tr6**-Struktur ist die Stapelfolge der Ca-Atome AABBC, die Stapelfolge wiederholt sich also nach 6  $CaSi_2$ -Schichten nach einem Abstand von  $c = 30.6\text{\AA}$ . Jedes Ca-Atom ist siebenfach koordiniert [Fah90]. Die Gitterfehlانpassung zu Si(111) ( $a_{Si(111)} = a_{Si}/\sqrt{2} = 3.84\text{\AA}$ ) beträgt +0.4% [Fah90] und ist somit noch kleiner als bei  $CaF_2$ . Bei der **tr3**-Struktur (Abb. 6.1) mit der Stapelfolge ABC der Ca-Atome wiederholt sich die Struktur nach 3 Ca-Schichten. Die Gitter-

konstanten betragen  $a = 3.82\text{\AA}$  und  $c = 15.98\text{\AA}$ . Jedes Ca-Atom ist achtfach koordiniert. Die Gitterfehlانpassung zu Si(111) beträgt  $-0.6\%$  [Fah90], ist also größer als bei der tr6-Struktur. Daher ist ein epitaktisches Wachstum auf Si(111) bei der tr6-Struktur wahrscheinlicher. Der spezifische elektrische Widerstand von  $\text{CaSi}_2$  beträgt  $10^{-4}\Omega\text{cm}$  [Tho95]. Es handelt sich also um ein metallisches Silizid, dessen MS-Barrierenhöhe auf Si in dieser Arbeit erstmalig ermittelt wird (siehe Kap. 7.2).

## 9.2 Die drei Grundarten des Schichtwachstums

Im allgemeinen unterscheidet man beim Schichtwachstum zwischen drei verschiedenen Arten [Ven84]. Beim **Inselwachstum** (Volmer-Weber Modus) (Abb. 9.2c) keimen kleine Cluster auf dem Substrat, die dann zu Inseln anwachsen. Da die Bindung der aufwachsenden Moleküle untereinander stärker ist als deren Bindung zum Substrat, bilden sich Inseln. Das **Lage-für-Lage Wachstum** (Frank-van der Merwe Modus) stellt das Gegenteil dazu dar (Abb. 9.2a). Die Moleküle sind stärker an das Substrat gebunden als untereinander. Daher bildet sich nach der Adsorption der Moleküle eine vollständige Monolage auf der Substratoberfläche aus, die dann durch eine weniger stark gebundene zweite Lage bedeckt wird. Nimmt die Bindungsenergie beim weiteren Aufwachsen monoton auf den Volumenwert des aufwachsenden Stoffes ab, so erhält man lagenweises Wachstum. Ist die Bedingung der monotonen Abnahme der Bindungsenergie nicht erfüllt, so stellt sich **Lage-plus-Insel Wachstum** (Stranski-Krastanov) ein (Abb. 9.2b). Nach dem Entstehen der ersten Monolage (oder einiger Monolagen) ist das weitere Lage-für-Lage Wachstum ungünstig. Es entstehen Inseln auf dieser geschlossenen „Zwischenschicht“. Jeder Einfluß, der die monotone Abnahme der Bindungsenergie stört, die charakteristisch ist für das Lage-für-Lage Wachstum, kommt als Ursache für das Lage-plus-Insel Wachstum in Frage. Kann z. B. die Gitterkonstante oder Struktur der Zwischenschicht nicht im Volumen der aufwachsenden Schicht beibehalten werden, so erhöht sich die freie Energie der Zwischenschicht und begünstigt anschließendes Inselwachstum.

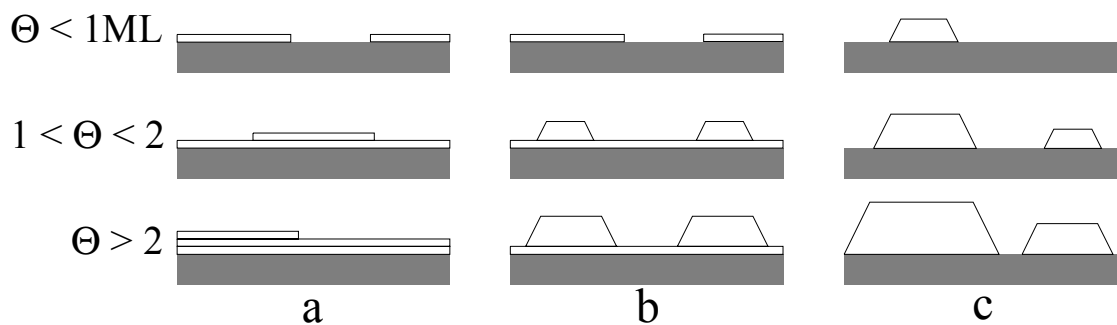


Abb. 9.2: Schematische Darstellung der drei Arten des Kristall-Wachstums: a) Lage-für-Lage (Frank-van der Merwe) b) Lage-plus-Insel (Stranski-Krastanov), c) Inselwachstum (Volmer-Weber),  $\Theta$  beschreibt die Bedeckung in Monolagen (ML) [Ven84]

## 9.3 Das Simulationsprogramm MISTEQ

Die Simulation der IV-Kennlinien von MIS-Tunneldioden wurde mit dem Programm MISTEQ (Metal Insulator Semiconductor Tunneling Equilibrium) durchgeführt, das von M. A. Green entwickelt wurde. Ein Ausdruck des FORTRAN-Programms und eine dazugehörige Dokumentation wurde freundlicherweise von M. A. Green zur Verfügung gestellt. Mit dem Programm können die IV-Kennlinien von MIS-Dioden für den „Gleichgewichts“-Fall simuliert werden. Die Isolatorstärke ist hierbei so groß ( $d > 30\text{\AA}$ ), daß

die Tunnelströme zwischen Halbleiter und Metall sehr klein sind und keinen Einfluß auf die Besetzung der elektronischen Zustände des Systems haben.

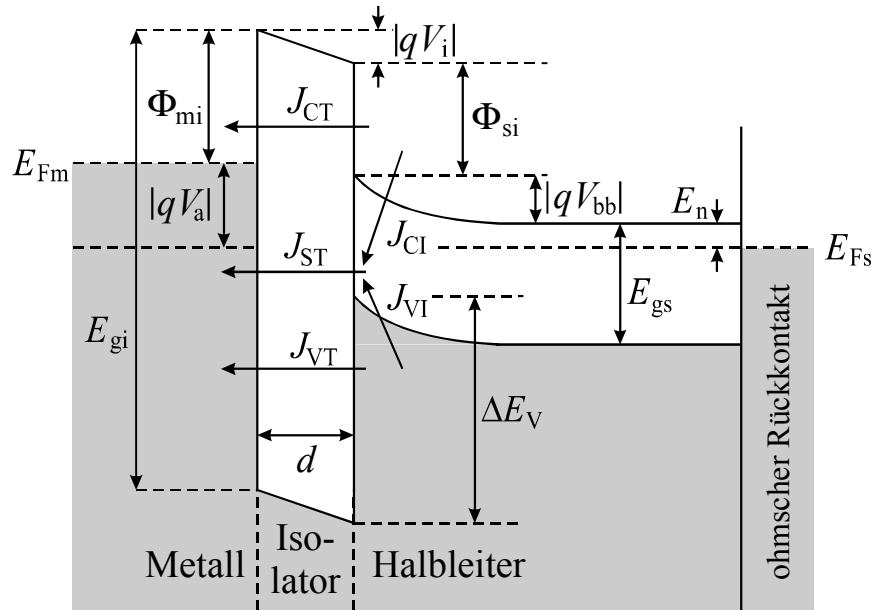


Abb. 9.3: Bänderschema einer MIS-Tunnel-Diode mit Isolator der Dicke  $d$  bei negativer angelegter Spannung  $V_a$  am Metall

Zur Berechnung wurden folgende Gleichungen verwandt [Gre74]:

(i) Der **Halbleiterbereich** wurde durch den folgenden Satz von Differential-Gleichungen beschrieben, wobei die Symbole die übliche Bedeutung haben [Sze81]:

a) Poissongleichung

$$\frac{dF}{dx} = \frac{q}{\varepsilon} (p - n + N_D^+ - N_A^-) \quad (9.1)$$

b) Elektronen- und Löcher-Kontinuitätsgleichungen

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = U \quad (9.2)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = -U \quad (9.3)$$

c) Stromdichte-Gleichungen

$$J_n = q\mu_n nF + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (9.4)$$

$$J_p = q\mu_p pF - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (9.5)$$

d) Shockley-Read-Hall (SRH) Rekombinations Formel

$$U = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \quad (9.6)$$

e) Beziehung zwischen elektrischem Feld  $F$  und elektrostatischem Potential  $\Psi$

$$\frac{dF}{dx} = -\frac{d\Psi}{dx} \quad (9.7)$$

(ii) Für den **Tunnelstrom** wurde die Näherung von Harrison [Har61] verwendet. Unter der Voraussetzung, daß Energie und Impuls während des Tunnelns erhalten bleiben und unter Anwendung der WKB-Näherung [Har61] erhält man für den Tunnelstrom:

$$J = \frac{q}{2\pi^2 \hbar} \int_{\text{erlaubte Bänder}} dE (f_m - f_s) \int dS \exp(-\eta), \quad (9.8)$$

wobei  $f_m$  bzw.  $f_s$  die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß ein Zustand der Energie  $E$  im Metall bzw. Halbleiter besetzt ist. Definiert man den „Schatten“ einer Fläche konstanter Energie als ihre Projektion im Wellenzahl-Raum auf eine Ebene parallel zur Barriere, so ist das Integral über  $S$  der Überlapp der Schatten der Flächen konstanter Energie des Metalls und des Halbleiters. Die Größe  $\eta$  ist gegeben durch [Har61]:

$$\eta = \frac{2}{\hbar} \int_{x_a}^{x_b} (P_{Ti}^2 - P_i^2)^{1/2} dx, \quad (9.9)$$

wobei  $x$  die Richtung senkrecht zur Barriere,  $x_a$  und  $x_b$  klassische Umkehrpunkte,  $P_{Ti}$  und  $P_i$  den transversalen und den gesamten Impuls des tunnelnden Teilchens im Bereich des Isolators darstellen. Für die Energie-Impuls Beziehung im Isolator wurde die empirische Zweibandnäherung [Fra56, Str62]

$$\frac{P_i^2}{2m_{Ti}} = [E - E_{Ci}(x)] \cdot \left[ 1 + \frac{E - E_{Ci}(x)}{E_{gi}} \right] \quad (9.10)$$

verwendet, wobei  $E_{Ci}(x)$  für die Energie des Isolator-Leitungsbandes steht. Unter der Annahme, daß eine parabolische Abhängigkeit zwischen transversalem Impuls  $P_T$  und transversaler Energie  $E_T$  eines Teilchens in allen drei Bereichen der MIS-Diode existiert, ist der Stromfluß der Elektronen zwischen Metall und Halbleiter-Leitungsband gegeben zu:

$$J_{CT} = 4\pi q \frac{m_{Ti}}{\hbar^3} \int_0^{E_{\max}} dE (f_m - f_s) \int_0^{m_{Ts}/m_{Ti}E} dE_T \exp(-\eta), \quad \text{wobei} \quad (9.11)$$

$$\eta = \frac{2}{\hbar} (2m_{Ti})^{1/2} \int_{x_a}^{x_b} [E_T - E_i(x)]^{1/2} dx \quad \text{und} \quad E_i(x) = [E - E_{Ci}(x)] \cdot \left[ 1 + \frac{E - E_{Ci}(x)}{E_{gi}} \right]$$

Hierbei wurde die Leitungsband-Kante des Halbleiters als Referenzpunkt für die Energie gewählt.

(iii) Die Besetzung der **Oberflächenzustände** wurde durch die Differentialgleichung

$$N_t \frac{df_t}{dt} = U_{cn} - U_{cp} + \frac{j}{q} \quad (9.12)$$

beschrieben. Hierbei ist  $N_t$  die Dichte der Zustände und  $j$  ist der Strom, der in die Zustände tunnelt.  $U_{cn}$  ( $U_{cp}$ ) ist die Netto-Einfangrate für den Einfang von Elektronen (Löchern) im Leitungsband (Valenzband). Das liefert den folgenden Ausdruck für die Besetzung des Niveaus unter Gleichgewichtsbedingungen [Fre70]:

$$f_{t0} = \frac{n_s S_n + p_1 S_p + j/q}{(n_s + n_1) S_n + (p_s + p_1) S_p}. \quad (9.13)$$

Hierbei sind  $n_s$  und  $p_s$  die Oberflächenkonzentrationen der Elektronen und Löcher,  $n_1$  und  $p_1$  die aus der SRH-Theorie bekannten Parameter ( $n_1$  = Elektronendichte im Leitungsband, wenn das Fermi-niveau mit dem Trap-Niveau zusammenfällt),  $S_n$  und  $S_p$  die Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeiten, gegeben durch:

$$S_{n,p} = N_t \langle \sigma_{n,p} v_{th} \rangle \quad (9.14)$$

Dabei ist  $v_{th}$  die thermische Geschwindigkeit der Elektronen und  $\sigma_{n,p}$  sind die Einfangquerschnitte. Die Netto-Einfangrate von Elektronen aus dem Leitungsband in diese Zustände ist dann gegeben durch

$$U_{cn} = \frac{S_n S_p (n_s p_s - n_i^2) - (n_s + n_i) S_n j / q}{(n_s + n_i) S_n + (p_s + p_i) S_p} \quad (9.15)$$

und  $U_{cp}$  durch einen analogen Ausdruck. Für die Tunnel-Stromdichte in die Oberflächenzustände erhält man [Fre70]

$$j_{ss} = \sigma_T N_t A (f_m - f_{i0}), \quad (9.16)$$

wobei  $\sigma_T$  ein effektiver Tunnel-Einfangquerschnitt ist, und  $A$  von der Trap-Energie und der Spannung abhängt.

(iv) Für die **Spannungs-Beziehung** erhält man aus Abb. 9.3:

$$-V_a + \Phi_{mi}/q = -V_i + \Phi_{si}/q - V_{bb} + E_n/q. \quad (9.17)$$

Die Spannungen  $V_a$ ,  $V_i$  und  $V_{bb}$  sind hier mit negativem Vorzeichen versehen, weil eine negative Spannung auf der Energieachse einer positiven Energie entspricht. Der Spannungsabfall im Isolator ist gegeben durch:

$$V_i = -\frac{\sigma_{sc} + \sigma_i + \sigma_{ss}}{\epsilon_i} d = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_i} F_s d - \frac{\sigma_i + \sigma_{ss}}{\epsilon_i} d \quad (9.18)$$

Hierbei ist  $F_s$  das Oberflächenfeld,  $\sigma_{sc}$  ist die dazugehörige effektive Flächenladungsdichte,  $\sigma_i$  ist die effektive Ladungsdichte an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche und  $\sigma_{ss}$  die Ladungsdichte in den Oberflächenzuständen. Für die angelegte Spannung erhält man dann:

$$V_a = V_{bb} + \frac{\epsilon_s}{\epsilon_i} F_s d - \frac{\sigma_i + \sigma_{ss}}{\epsilon_i} d + \frac{\Phi_{mi} - \Phi_{si} - E_n}{q}. \quad (9.19)$$

Zur **Berechnung der Tunnelströme** muß das Feld im Isolator bekannt sein. Ohne Oberflächenzustände wird das Feld berechnet, indem das Gauß'sche Gesetz an der IS-Grenzfläche angewandt wird. Die Barrierenform, die angelegte Spannung und die Energie des Metall-Ferminiveaus können dann ermittelt werden. Die Tunnelströme werden durch numerische Lösung des dreifachen Integrals (9.11) erhalten. Mit Oberflächenzuständen ist die Berechnung komplexer. Die Besetzung der Zustände hängt ab von dem Tunnelstrom der in sie hineintunnelt (9.13), während der Tunnelstrom in sie hinein wiederum von deren Besetzung abhängt (9.16). Ein Iterationsverfahren wird angewandt, um die Besetzung der Oberflächenzustände zu berechnen. Der Startwert ist die Besetzung für den Fall, daß der Strom in die Oberflächenzustände  $j_{ss}$  gleich Null ist. Die Ladung in den Oberflächenzuständen, das Isolatorfeld und die Energie des Metall-Ferminiveaus können dann berechnet werden. Daraus kann  $j_{ss}$  ermittelt werden (9.16). Dieser Wert wird benutzt, um den nächsten Wert für  $f_{ss}$  zu berechnen (9.13), und so weiter. Die Iteration konvergiert, wenn, aufeinanderfolgende Werte von  $j_{ss}$  übereinstimmen (innerhalb der gewünschten Genauigkeit).

Die bei der Simulation verwendeten Parameter, soweit nicht in Kapitel 8 angegeben, sind:

$E_{gi} = 12.1\text{eV}$	Isolator-Bandlücke
$E_{gs} = 1.12\text{eV}$	Halbleiter-Bandlücke
$n_i = 1.45 \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
$N_C/N_V = 2.69$	Verhältnis der effektiven Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband

$\epsilon_s = 11.9 \epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Halbleiters
$\epsilon_i = 6.8 \epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Isolators
$\mu_n = 0.13 \text{ m}^2/\text{Vs}$	Beweglichkeit der Elektronen
$\mu_p = 0.045 \text{ Vs/m}^2$	Beweglichkeit der Löcher
$\tau_{n0} = \tau_{p0} = 10^{-5} \text{ s}$	Lebensdauer der Elektronen und Löcher
$n_1 = n_i$	Elektronendichte im Leitungsband, wenn das Fermi-niveau mit dem Trap-Niveau zusammenfällt
$p_1 = n_i$	Löcherdichte im Valenzband, wenn das Fermi-niveau mit dem Trap-Niveau zusammenfällt
$m_i = m_{Ti} = 0.65 m_0$	effektive Massen im Isolator
$m_{Ts} = 0.65 m_0$	effektive Masse im Halbleiter
$\sigma_{c0} = 10^{-19} \text{ m}^2$	Einfangquerschnitt der Oberflächenzustände
$\sigma_{T0} = 4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$	Tunnel-Einfangquerschnitt
$v_{th} = 10^5 \text{ m/s}$	thermische Geschwindigkeit

#### 9.4 Oberflächenreaktion und HF-Behandlung von CaF<sub>2</sub>-Schichten

Leskovar [Les98] untersuchte die Reaktivität dünner CaF<sub>2</sub>-Schichten mit Luft. Um herauszufinden welche Reaktion dabei stattfindet beobachtete er die Veränderung der Ca2p<sub>3/2</sub>-Linie bei Zugabe verschiedener Gase. Bei Zugabe von reinem Stickstoff blieb die Linie unverändert, bei Zugabe von Sauerstoff verschob sie sich zu kleineren Bindungsenergien. Wurde dagegen Stickstoff zugegeben, der zuvor durch Wasser geleitet wurde, so veränderte sich die Linie in der gleichen Weise, wie wenn die Schicht mit Luft in Kontakt kam. Daher wird die Veränderung der Ca2p<sub>3/2</sub>-Linie bei Kontakt mit Luft mit großer Wahrscheinlichkeit durch eine Reaktion mit Wasser verursacht.

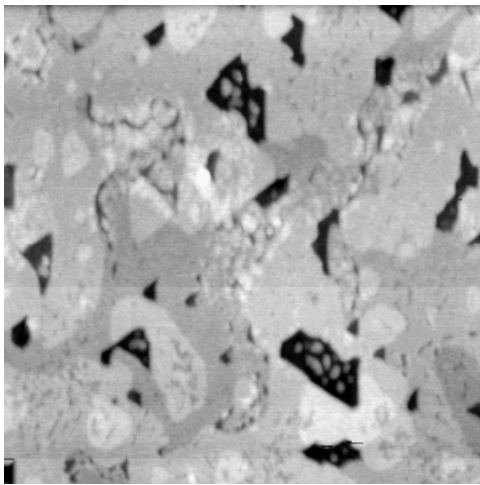
Für die Topographie-Untersuchungen von CaF<sub>2</sub>-Schichten mit AFM-Messungen (Kap. 6) ist es wichtig zu wissen, ob und wie eine Reaktion mit Luft die Morphologie der Schichten verändert. Dazu führten Klust et al. [Klu00a, Wol00] einen Vergleich von in situ- und ex situ-AFM-Messungen an den gleichen Schichten durch. Bei in situ Messungen wurden nur Bereiche mit glatter Oberflächenstruktur beobachtet. Bei ex situ Messungen dagegen hing die Oberflächenstruktur von der Schichtdicke ab:

- (i) Die unbedeckte CaF-Grenzflächenschicht bricht bei Kontakt mit Luft auf, dabei entstehen **Cluster-bedeckte Bereiche** [Wol98a].
- (ii) Bereiche, auf denen die CaF-Schicht nur mit einer Doppellage (bilayer) CaF<sub>2</sub> bedeckt ist, sind stabiler und reißen bei Luftkontakt nicht völlig auf. Hier bilden **glattere Bereiche, die viele kleine Löcher aufweisen** [Klu00a].
- (iii) Dort, wo die CaF-Schicht mit 3TL CaF<sub>2</sub> bedeckt ist, bilden sich glatte Bereiche, die nur vereinzelt Löcher aufweisen [Klu00a].

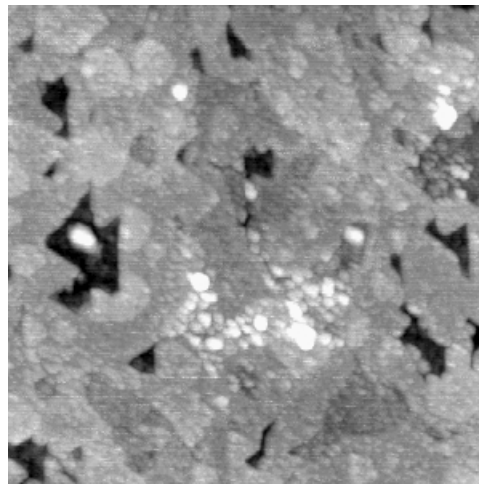
An den Übergängen zwischen den Bereichen (ii) mit vielen und (iii) mit vereinzelt Löchern häufen sich die Löcher und bilden kettenartige Strukturen. Wahrscheinlich entspricht die Position dieser Lochketten der Position von Substratstufen [Klu00a]. Insgesamt folgt aus den Untersuchungen, daß Schichten mit einer Dicke  $d \geq 4\text{TL}$  an Luft stabil sind und nur vereinzelt kleine Löcher bilden [Klu00a].

Bei den AFM-Messungen in dieser Arbeit war kein Vergleich zwischen in situ und ex situ Messungen möglich. Daher konnte nur untersucht werden, ob und wie sich die Schichtoberfläche ex situ in Abhängigkeit von der Zeit verändert. Bei der Reaktion von CaF<sub>2</sub>-Oberflächen mit Luft wird die Bildung von Ca-O- oder Ca-OH-Bindungen vermutet [Rei99]. Für eine ex situ Kontaktierung der Schichten mit Metallen erweist sich der Sauerstoff auf den Schichten als nachteilig, da er die Durchoxidation der aufgetragenen Metallschichten beschleunigen kann. Um die Oxidbindungen zu reduzieren, bietet sich eine Behandlung der Filme mit HF an, um so eventuell vorliegende Sauerstoffbindungen mit dem Fluor der

Flußsäure zu reduzieren. Die Auswirkungen der HF-Behandlung wurden ermittelt, indem an den Schichtoberflächen vor und nach einem HF-Dip AFM- und XPS- Messungen durchgeführt wurden.



a)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.58 \text{ nm}$

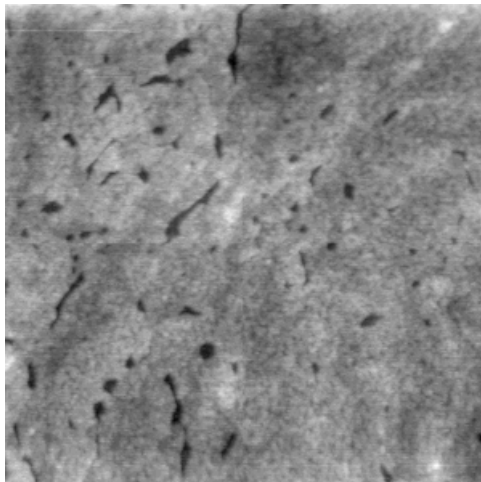
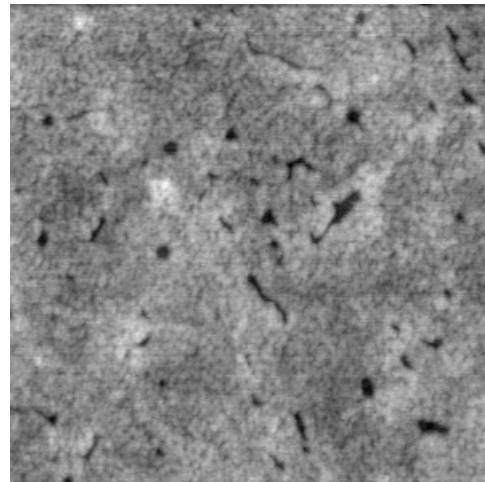
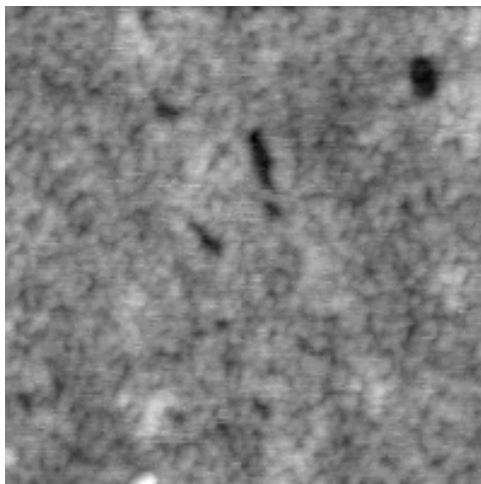
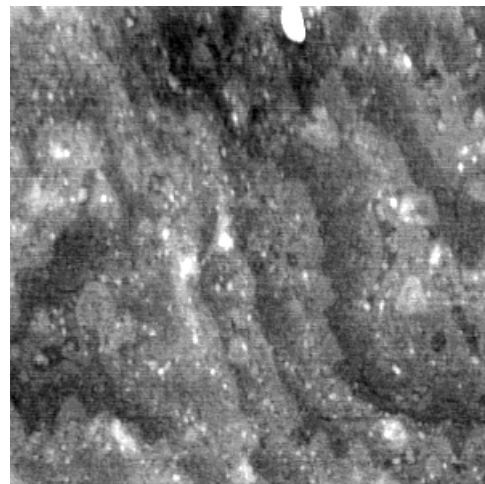
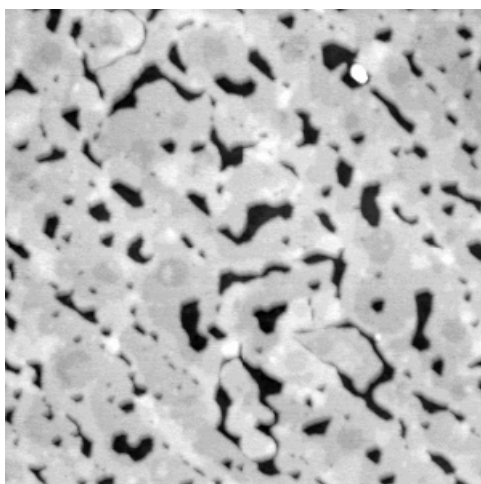
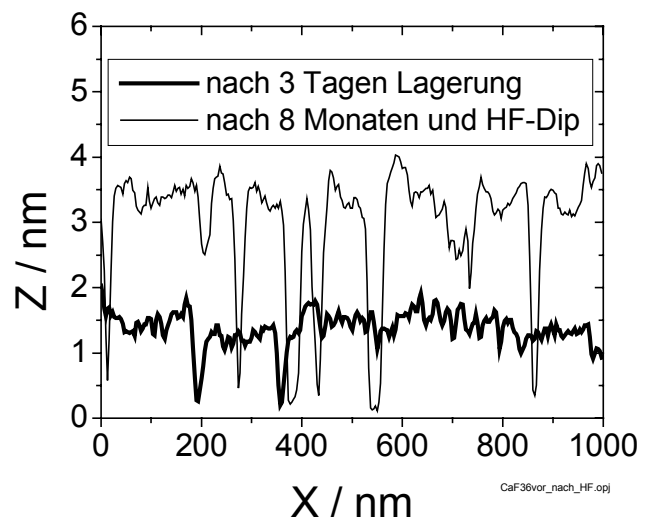


b)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.62 \text{ nm}$

Abb. 9.4: AFM-Topographie von Probe 33 ( $T_S = 650^\circ\text{C}$ , Rate  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$ ,  $d \approx 1.2 \text{ nm}$ ,  $\alpha < 0.02^\circ$ , p-Substrat), a) 9 Stunden nach dem Ausschleusen und b) nach 15 Monaten Lagerung in  $\text{N}_2$

Die AFM-Topographie einer  $\text{CaF}_2$ -Schicht, gewachsen bei  $T_S = 650^\circ\text{C}$  (Rate  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$ , nominelle Dicke  $\approx 1.2 \text{ nm}$ ,  $\alpha < 0.02^\circ$ ), gemessen 9h nach dem Ausschleusen, zeigt Abb. 9.4. Es sind deutlich Terrassenstufen zu erkennen, deren Höhe sehr gut mit der nominellen Höhe einer  $\text{CaF}_2$ -Tripellage in (111)-Richtung ( $1\text{TL} = 3.15 \text{ \AA}$ ) übereinstimmt. Die Löcher in der Schicht sind etwa 6-7 Monolagen tief und zeigen zum Teil kugelförmige Unterstrukturen (Cluster). Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um die  $\text{CaF}$ -Schicht, die an Luft aufbricht und Cluster bildet [Wol98a]. Geht man davon aus, daß in den Löchern das Si-Substrat zu sehen ist, so ergibt sich bei Mittelung der gemessenen Z-Höhenwerte über die Gesamtfläche eine mittlere Schichtdicke von  $2.3 \text{ nm}$  ( $7.3\text{TL}$ ). Das Verbleiben von Löchern, deren Tiefe der Schichtdicke entspricht, wurde auch von Wollschläger et al. [Wol00] bei in situ Messungen an  $1.6 \text{ nm}$  dicken  $\text{CaF}_2$ -Schichten beobachtet, die bei  $750^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $0.01 \text{ \AA/s}$  aufgewachsen wurden. Dort betrug der Flächenanteil der Löcher allerdings nur 2%. Daher ist anzunehmen, daß die großen Löcher in Abb. 9.4a bereits in der Schicht vorhanden waren, ehe sie in Kontakt mit Luft kam. Im oberen rechten Bildbereich sind an den Terrassenkanten kettenförmige Ansammlungen von kleinen Löchern zu sehen, wie sie auch von Klust [Klu00a] beobachtet wurden. Diese sind durch den Kontakt mit Luft entstanden. Da die Schichtdicke größer als  $4\text{TL}$  ist, wurde die Morphologie der Schicht (gemessen 9h nach dem Ausschleusen aus dem UHV) durch den Kontakt mit Luft bis auf die Cluster in den Löchern und die kleinen Löcher nicht wesentlich verändert. Nach 15 monatiger Lagerung in Stickstoffatmosphäre (die Proben waren nur während der Messungen der Luft ausgesetzt) ist die Schichtstruktur im Wesentlichen erhalten geblieben (Abb. 9.4b). Die Terrassen sind noch erkennbar; die Löchergröße hat sich nicht verändert. Aber die Oberfläche erscheint aufgeraut mit körniger Struktur, wobei die einzelnen Körner einige nm groß sind. Außerdem haben sich Krümel auf der Oberfläche abgelagert. Die Aufrauung der  $\text{CaF}_2$ -Oberfläche wurde auch an Spaltflächen von Volumenkristallen beobachtet [Rei99]. Während die Spaltflächen beim Spalten im UHV atomar glatt waren, zeigten sie beim Spalten an Luft eine körnige Struktur mit einer Rauigkeit, die unterhalb einer Monolage liegt. Die Aufrauung der  $\text{CaF}_2$ -Oberfläche wird einer Reaktion mit Luft (Wasser oder Sauerstoff) zugeschrieben.



a)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.8 \text{ nm}$ b)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 2.73 \text{ nm}$ c)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2.57 \text{ nm}$ d)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 1.59 \text{ nm}$ e)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\Delta Z = 4.22 \text{ nm}$ 

f) Linescan aus a) und e)

Abb. 9.5: AFM-Topographien von Probe 36 ( $T_S = 500^\circ\text{C}$ , Rate  $\approx 0.16 \text{ \AA/s}$ ,  $d \approx 1.2 \text{ nm}$ , n-Si) nach a) 3 Tagen, b) 6 Tagen, c) 6 Tagen (Zoom aus b), d) 8 Monaten Lagerung, e) nach 8 Monaten Lagerung und HF-Dip, f) Linescan aus Bild a) und e)

Die Änderung der Schichtoberfläche verläuft aber nicht bei allen Schichten so wie in Abb. 9.4 gezeigt. Eine Probe, die bei  $500^\circ\text{C}$  auf n-Substrat abgeschieden wurde (Probe 36), zeigte

bereits nach 3 Tagen Lagerung eine Mikrorauhigkeit (Abb. 9.5a). Schichtterrassen sind nicht zu erkennen. Nach drei weiteren Tagen hat sich die Rauigkeit der Schicht erhöht (Abb. 9.5b). Die Oberfläche besitzt eine körnige Struktur, wobei die einzelnen Körner einige nm groß sind (Abb. 9.5c, Zoom aus b). Nach 8 Monaten Lagerung (Abb. 7.5d) hat sich die Oberfläche stark verändert. Die Löcher in der Schicht nicht mehr zu sehen. Auch hier haben sich Krümel abgelagert. Nach einem HF-Dip in 2% HF-Lösung (Abb. 9.5e) erscheint die Oberfläche glatter, die Schichtterrassen und Löcher sind wieder klar zu sehen, die Krümel sind verschwunden. Die Struktur und Verteilung der Löcher ähnelt der des Ausgangszustandes (Abb. 9.5a). Die Größe der Löcher hat sich aber gegenüber dem Ausgangszustand erhöht, ebenso ihre Tiefe von ursprünglich  $\approx 1.1$  nm auf 3.1 nm (Abb. 9.5f). Die Schichten bleiben nach dem HF-Dip auf dem Substrat haften, sie sind also chemisch stabil. Bei Phillips et al. [Phi86] dagegen lösten sich die Schichten nach einem HF-Dip vom Substrat ab.

Um festzustellen, welche Sauerstoffbindungen sich an der Oberfläche von  $\text{CaF}_2$ -Schichten Kontakt mit Luft bilden und ob eine Behandlung mit HF(2%) diese Bindungen reduzieren kann, wurden zusätzlich XPS-Messungen vor und nach einem ein HF-Dip durchgeführt (Tab. 9.2). Sowohl bei dünnen Schichten als auch bei dicken Schichten ist das Intensitätsverhältnis der F1s- und Ca2p-Linien vor dem HF-Dip kleiner als zwei. Das Intensitätsverhältnis ist eine Maß für das F/Ca-Verhältnis. Bei dünnen Schichten ist das F/Ca-Verhältnis kleiner als bei dicken. Nach einem HF-Dip stieg das F/Ca-Verhältnis auf den stöchiometrischen Wert von 2 an. Gleichzeitig nahm die Intensität der C1s- und der O1s-Linien ab, d. h. die Belegung mit Adsorbatschichten (Wasser und Kohlenstoff) nahm ab. Die Krümel in den AFM-Bildern, die nach dem HF-verschwandern, sind daher wahrscheinlich Kohlenstoff-Cluster. Durch Belegung mit einer Adsorbatschicht erscheinen die Löcher bei der AFM-Messung vor dem HF-Dip (Abb. 9.5a) kleiner und weniger tief als nach dem HF-Dip, d. h. mit dünnerer bzw. ohne Adsorbatschicht (Abb. 9.5e). Die Ca2p-Linie verschiebt sich zu größeren Bindungsenergien, wobei die Verschiebung bei den dünnen Schichten stärker ausfällt. Bei der F1s-Linie wurde nur bei den dünnen Schichten eine Verschiebung zu größeren Bindungsenergien beobachtet. Die Verschiebung der Linien ist ein Hinweis, daß eine chemische Reaktion stattgefunden hat. Die Intensität der Si2p-Linie stieg bei den dünnen Schichten nach dem HF-Dip deutlich an. Ihre Bindungsenergie verschob zu kleineren Werten. Daher ist zu vermuten, daß in den Löchern der dünnen  $\text{CaF}_2$ -Schichten  $\text{SiO}_x$  vorliegt, das durch den HF-Dip zu Si-H umgewandelt wird.

Tab. 9.2: XPS-Linienverschiebung  $\Delta E_b = E_b(\text{nach HF}) - E_b(\text{vor HF})$  und Änderung des F/Ca-Intensitätsverhältnisses, der C1s- und der O1s-Linienintensität durch einen HF-Dip ( $E_b > 0$ )

Probe	$T_s/$ $^\circ\text{C}$	d/nm	Ca2p $\Delta E_b/\text{eV}$	F1s $\Delta E_b/\text{eV}$	Si2p $\Delta E_b/\text{eV}$	F/Ca vor HF	F/Ca nach HF	C1s $I_{\text{nach}}/$ $I_{\text{vor}}$	O1s $I_{\text{nach}}/$ $I_{\text{vor}}$	Si2p $I_{\text{nach}}/$ $I_{\text{vor}}$
33	650	$\approx 1.2$	0.30	0.25	-0.25	1.30	2.01	0.91	0.58	3.26
36	500	$\approx 1.2$	0.55	0.33	-0.29	1.40	2.11	0.56	0.37	2.00
93	650	79	0.17	0	-	1.73	2.12	0.72	0.47	-

Tab. 9.3: XPS-Bindungsenergien der C1s und O1s-Linien; zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Werte so korrigiert, daß die C1s-Linien alle bei dem Referenzniveau von 285.0eV liegen ( $E_b > 0$ )

Probe	d/nm	C1s $E_b/eV$	O1s $E_b/eV$	O1s, korrigiert $E_b/eV$
33 vor HF	≈1.2	285.3	532.1	531.8
36 vor HF	≈1.2	285.2	532.1	531.9
93 vor HF	79	286.4	533.2	531.8
93 nach HF	79	285.9	532.5	531.6
CaO	-	-	-	~528.8 [Wu94]
CaOH	-	-	-	~531.3 [Wu94]
Adsorbiertes H <sub>2</sub> O	-	-	-	~533.3 [Wu94]

Da die O1s-Linie auch bei der dicken geschlossenen Probe 93 vorliegt, ist der Sauerstoff eindeutig der Oberfläche der Schicht zuzuordnen (bei den dünnen Schichten kann er noch als SiO<sub>x</sub> in den Löchern mit der aufgebrochenen CaF-Schicht vorliegen). Der Sauerstoff kann auf der Oberfläche in Form von adsorbierten Wassermolekülen, als Hydroxid (Ca-OH) oder Oxid (CaO) vorliegen. Zur Unterscheidung der verschiedenen Bindungsformen kann die Bindungsenergie der O1s-Linie herangezogen werden. Wu et al. [Wu94] fanden bei Adsorption von Wasser auf Oberflächen von CaF<sub>2</sub>-Volumenkristallen, daß die Bindungsenergie beim Oxid (~528.8eV) kleiner als beim Hydroxid (~531.3eV) und diese wiederum kleiner als beim adsorbierten Wassermolekül (~533.3eV) ist (Tab. 9.3). Um die hier gefundenen Meßwerte mit denen von Wu vergleichen zu können, wurden die Linien so korrigiert, daß die C1s-Linie beim Referenzniveau von 285.0eV liegt. Der Vergleich zeigt (siehe Tab. 9.3), daß der Sauerstoff bei allen Proben in Form eines Hydroxids gebunden ist. Die Reaktion der CaF<sub>2</sub>-Oberfläche mit Wasser verläuft wahrscheinlich gemäß



wobei unstöchiometrisches FCa-OH an der Oberfläche entsteht. Hierbei wird die oberste F-Lage durch eine Lage OH-Ionen ersetzt werden. Bei der Behandlung der an Luft reagierten Oberfläche mit 2% HF-Lösung verläuft die Reaktion von rechts nach links unter Bildung von stöchiometrischem CaF<sub>2</sub>. Hierbei wird die schwächere Hydroxidbindung durch eine stärkere Fluorid-Bindung ersetzt. Dies erklärt die beobachtete Verschiebung der Ca2p-Linie zu größeren Bindungsenergien und das Ansteigen des F/Ca-Verhältnis auf einen Wert von zwei (Tab. 9.2). Allerdings ist die O1s-Hydroxidlinie nach dem HF-Dip immer noch vorhanden (Tab. 9.3). Diese Hydroxidbindungen haben sich wahrscheinlich sofort nach der HF-Behandlung gebildet, weil die Oberfläche nach dem HF-Dip sofort mit dem Wasser aus der Luft reagiert, ehe die Proben im Vakuum der XPS-Kammer waren. Wenn noch Hydroxidbindungen auf der Oberfläche sind, müßte das F/Ca-Verhältnis nach dem HF-Dip aber kleiner als zwei sein. Daß es trotzdem bei 2, bzw. zum Teil etwas darüber liegt, könnte daran liegen, daß noch HF-Reste auf der Oberfläche adsorbiert sind. Die Oberflächenreaktion an Luft verläuft demnach recht schnell, obwohl die Volumenreaktion von CaF<sub>2</sub> mit Wasser gemäß



thermodynamisch gehemmt ist. Ein Grund dafür ist, daß die Wasser/Fluorid-Grenzflächen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind, wie es durch (9.21) beschrieben wird. Ein weiterer Grund ist, daß jedem Fluorid-Ion an der Oberfläche ein viertes Ca-Atom als Bindungspartner fehlt und es somit ein Dangling-Bond besitzt, das sehr reaktiv ist bei Kontakt mit Wasser, ähnlich wie die Dangling-Bonds einer Si(111)-Oberfläche.

Die Ergebnisse zur Veränderung der  $\text{CaF}_2$ -Oberfläche an Luft und bei Reaktion mit HF lassen sich wie folgt zusammenfassen:

An der Oberfläche der  $\text{CaF}_2$ -Schichten findet bei Luftkontakt eine Reaktion mit Wasser statt, die zu einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit führt. Bei der Reaktion wird die oberste Fluorlage durch Hydroxidbindungen ersetzt. Dies führt zu einem Fluordefizit an der Oberfläche. Durch einen HF-Dip wird das Fluordefizit beseitigt, die Belegung mit Adsorbaten verringert und die Oberfläche geglättet. Die hier bei  $T_S \geq 500^\circ\text{C}$  hergestellten Schichten bleiben bei HF-Behandlung auf dem Substrat haften. Die Größe der Löcher in dünnen Schichten nimmt allerdings durch die HF-Behandlung leicht zu.

Bei Messung der Topographie innerhalb einer Woche nach dem Ausschleusen aus dem Vakuum bleibt die wesentliche Struktur (Terrassen, Inseln, Löcher) erhalten. Es kommt lediglich zu einer Aufrauung der Oberfläche durch Bildung einer körnigen Struktur. Daher spiegeln AFM-Messungen die anfängliche Topographie der  $\text{CaF}_2$ -Schichten direkt nach dem Ausschleusen aus dem UHV wider, selbst wenn sie erst einige Tage nach dem Ausschleusen durchgeführt werden. Allerdings ist nach einigen Tagen Lagerung die Stufenhöhe der Terrassen durch die Aufrauung nicht mehr so exakt meßbar.

#### Auswirkung der Oberflächenreaktion und HF-Behandlung auf die elektrischen Eigenschaften von $\text{Au}/\text{CaF}_2(1.5\text{nm})/\text{n-Si}(111)$ -Strukturen

Im folgenden wird gezeigt, wie sich die Oberflächenreaktion und HF-Behandlung von  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf die elektrischen Eigenschaften von  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{Si}$ -Strukturen auswirkt. In Abb. 9.6a sind die IVT-Kennlinien einer HT-Probe dargestellt, die an einem in situ im UHV aufgebrachtten Au-Kontakt gemessen wurden. Werden die Au-Kontakte ex situ aufgedampft, nachdem die Oberfläche mit Luft reagiert hat, so zeigen diese Kontakte ohmsche Kennlinien (Abb. 9.7). Die Gesamtstromdichte ist im Vergleich zum in situ Kontakt (Abb. 9.6a) um bis zu eine Größenordnung angestiegen. Wenn man annimmt, daß die  $\text{CaF}_2$ -Schicht einen ohmschen Kontakt zum Si-Substrat herstellt, würde man den spezifischen Widerstand des Substrats messen, der mit Abnehmen der Temperatur ansteigt. Der Widerstand, der sich aus diesen Kurven ergibt, sinkt aber mit abnehmender Temperatur, was eher „metallischem“ Verhalten entspricht. Wird der Au-Kontakt dagegen ex situ nach einer HF-Behandlung der Schicht (HF-Dip) aufgebracht, so erhält man die in Abb. 9.6b dargestellten IVT-Kennlinien. Das Sperrverhalten hat sich im Vergleich zu den einfachen ex situ Kontakten (Abb. 9.7) erhöht. Die Kennlinien gleichen in ihrer Form wieder den Kennlinien, die an dem in situ Au-Kontakt gemessen wurden (Abb. 9.6a). Das Sperrverhalten ist im Vergleich zu den in situ Au-Kontakten ausgeprägter. Dies läßt sich auf einen „geometrischen“ Effekt zurückführen. Durch die HF-Behandlung nimmt die Größe der Löcher in der  $\text{CaF}_2$ -Schicht zu (Abb. 9.5) und somit auch der Flächenanteil der MS-Barriere  $\text{Au}/\text{n-Si}$ . Dadurch erhöht sich insgesamt das Sperrverhalten. Die ursprüngliche Form der Kennlinien (starke Krümmung in Flußrichtung und geringes Sperrverhalten) kann aber durch die HF-Behandlung wieder hergestellt werden.

Bei NT-Proben wurde auch ein Unterschied zwischen in situ und ex situ aufgebrachtten Au-Kontakten beobachtet. Zum Beispiel erhöht sich bei Probe 71 ( $T_S = 400^\circ\text{C}$ ,  $\text{Rate} \approx 0.42\text{\AA}/\text{s}$ ) der Sperrstrom um drei Größenordnungen, wenn der Au-Kontakt ex situ aufgebracht wird. Die aus der Richardson-Auftragung ermittelte Barrierenhöhe für einen in situ Kontakt beträgt  $q\Phi_B(\text{in situ}) = 0.75\text{eV}$ , während sie bei einem ex situ Kontakt mit  $q\Phi_B(\text{ex situ}) = 0.40\text{eV}$  wesentlich kleiner ausfällt.

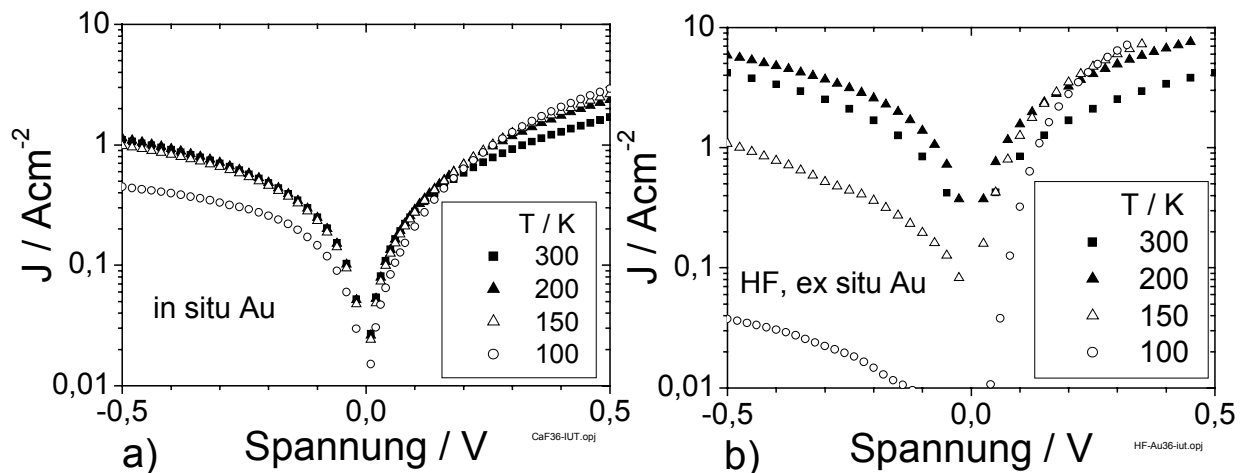


Abb. 9.6: IVT-Kennlinien von Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111) ( $T_S = 500^\circ\text{C}$ ,  $d \approx 1.5\text{nm}$ , Probe 36) gemessen an a) in situ Au-Kontakten, b) Au-Kontakten, die nach einem HF-Dip ex situ aufgebracht wurden

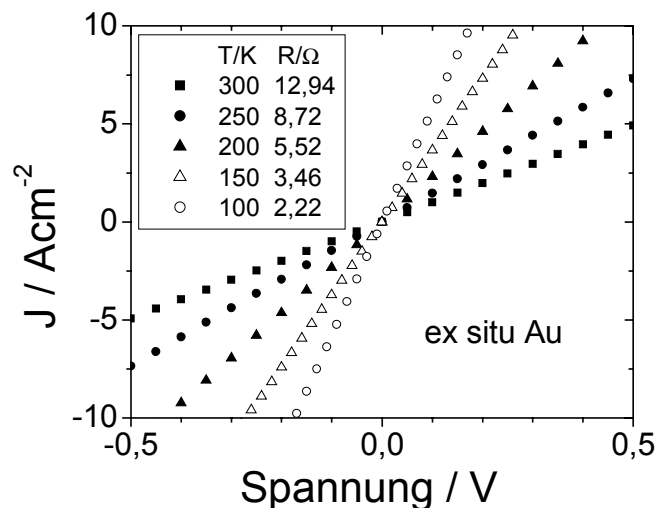


Abb. 9.7: IVT-Kennlinien von Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111) ( $T_S = 500^\circ\text{C}$ ,  $d \approx 1.5\text{nm}$ ) gemessen an ex situ aufgetragenen Au-Kontakten

Insgesamt folgt:

Die Oberflächenreaktion von dünnen CaF<sub>2</sub>-Schichten verringert das Sperrverhalten von ex situ- im Vergleich zu in situ-Au-Kontakten. Dieser unerwünschte Effekt bei ex situ Metall-Kontakten kann umgangen werden, indem vor der ex situ Bedampfung eine HF-Behandlung an den Schichten durchgeführt wird. **Die ex situ Kontakte, die nach einem HF-Dip auf die Schicht aufgebracht werden, sind in ihren elektrischen Eigenschaften vergleichbar mit in situ Kontakten (siehe Abb. 9.6).** Dieses Ergebnis ist die Voraussetzung für die Untersuchungen an den Mg/CaF<sub>2</sub>/p-Si Strukturen in Kap. 7, bei denen die Mg-Kontakte ex situ nach einem HF-Dip aufgebracht wurden.

Bei dicken ( $d = 100\text{nm}$ ) CaF<sub>2</sub>-Schichten sind die gemessenen elektrischen Eigenschaften unabhängig davon, ob die Metall-Kontakte in situ oder ex situ aufgebracht wurden.

## Literaturverzeichnis

- Alv96 J. C. Alvarez, M. I. Veksler, I. V. Grekhov, N. S. Sokolov, *Semiconductors* 30 (1996) 698
- Ang99 H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler, M. Rebien, *Solid State Phenomena* 67-68 (1999) 515
- Arc92 C. Arcangeli, S. Ossicini, *Surf. Sci.* 269 (1992) 743
- Avo89 Ph. Avouris, R. Wolkow, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1074
- Bar47 J. Bardeen, *Phys. Rev.* 71 (1947) 717
- Bla00 A. Blauärmel, M. Brauer, V. Hoffmann, M. Schmidt, *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 108
- Blun92 S. Blunier, H. Zogg, C. Maissen, A. N. Tiwari, R. M. Overney, H. Haefke, P. A. Buffat, G. Kostorz, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3599
- Cal90 L. Calliari, F. Marchetti, M. Sancrotti, O. Bisi, A. Iandelli, G. Olcese, A. Palenzona, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7569
- Car71 H. C. Card, E. H. Rhoderick, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 4 (1971) 1589
- Cha89 Y. A. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, V. A. Burrows, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 2104
- Che93 T. P. Chen, T. C. Lee, C. C. Ling, C. D. Beling, S. Fung *Solid-State Electron.* 36 (1993) 949
- Che94 T. P. Chen, T. C. Lee, S. Fung, C. D. Beling, *Phys. Stat. Sol. (a)* 141 (1994) K29
- Che95 T. P. Chen, Y. C. Liu, S. Fung, C. D. Beling, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 6724
- Cho85 M. Y. Chou, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 7979
- Cho92 C. C. Cho, H. Y. Liu, B. E. Gnade, T. S. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 769
- Cho92a C. C. Cho, T. S. Kim, B. E. Gnade, H. Y. Liu, *J. Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 338
- Cro65 C. R. Crowell, H. B. Shore and E. E. La Bate, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3843
- Cub94 M. T. Cuberes, A. Bauer, H. J. Wen, M. Prietsch, G. Kaindl, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12 (1994) 2646
- Däh97 M. Dähne-Prietsch, I. Manke, T. Kalka, H. J. Wen, G. Kaindl, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 30 (1997) L48
- Den93 J. D. Denlinger, E. Rotenberg, U. Hessinger, M. Leskovar, M. A. Olmstead, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2057
- Den95 J. D. Denlinger, E. Rotenberg, U. Hessinger, M. Leskovar, M. A. Olmstead, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 5352
- Fah90 S. Fahy, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7587
- Fat84 R. W. Fathauer, L. J. Schowalter, *Appl. Phys. Lett.* 45 (1984) 519
- Fra56 W. Franz, *Handbuch der Physik* (edited by S. Flugge), Vol. XVII, p.155, Springer, Berlin (1956)
- Fra85 A. Franciosi, J. H. Weaver and D. T. Peterson, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 3606
- Fre70 L. B. Freeman, W. E. Dahlke, *Solid-St. Electron.* 13 (1970) 1483
- Gme54 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Gold Teil B, Band 62, 8. Auflage, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße 1954*
- Gme61 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Calcium Teil B, Band 28, 8. Auflage, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße 1961*
- Gme74 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Calcium Teil B, Band 28, Lieferung 2, 8<sup>th</sup> ed., Springer Verlag 1974*
- Gor56 W. Gordy, W. J. O. Thomas, *Phys. Rev.* 24 (1956) 439
- Gre74 M. A. Green, F. D. King, J. Shewchun, *Solid-St. Electron.* 17 (1974) 551
- Gri99 M. A. Gribelyuk, G. D. Wilk, *Thin Solid Films* 339 (1999) 51
- Har61 W. A. Harrison, *Phys. Rev.* 123 (1961) 85

- Hei65 V. Heine, Phys. Rev. 138 (1965) A1689
- Hes95 U. Hessinger, M. Leskovar, M. A. Olmstead, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 2380
- Him87 F. J. Himpsel, U. O. Karlsson, J. F. Morar, D. Rieger and J. A. Yarmoff, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 94 (1987) 181
- Hof98 V. Hoffmann, Dissertation, Freie Universität Berlin (1998)  
<http://darwin.inf.fu-berlin.de/1998/2/index.html>
- Hua96 K. G. Huang, J. Zegenhagen, J. M. Phillips, J. R. Patel; Physica B 221 (1996) 192
- Hui98 M. Huisinga, V. E. Puchin, M. Reichling, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 141 (1998) 528
- Ish82 H. Ishiwarar, T. Asano, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 66
- Iwa97 M. Iwami, M. Kusaka, M. Hirai, R. Tagami, H. Nakamura, H. Watabe; Appl. Surf. Sci. 117 (1997) 434
- Kam95 T. U. Kampen, W. Mönch, Surf. Sci. 331 (1995) 490
- Kim96 B. M. Kim, C. A. Ventrice, T. Mercer, R. Overney, L. J. Schowalter; Appl. Surf. Sci. 104 (1996) 409
- Kin90 B. V. King, M. Katayama, M. Aono, R. S. Daley, R. S. Williams; Vacuum 41 (1990) 938
- Klu98 A. Klust, H. Pietsch, J. Wollschläger, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1967
- Klu00 A. Klust, R. Kayser, J. Wollschläger, Phys. Rev. B 62 (2000) 2158
- Klu00a A. Klust, Dissertation, Universität Hannover (2000)
- LaB98 V. P. LaBella, Y. Shusterman, L. J. Schowalter, C. A. Ventrice, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 1692
- Lan99 private Mitteilung von Horst Lange
- Les98 M. A. Leskovar, Ph. D. Dissertation, Department of Physics, University of Washington, 1998
- Lou77 S. G. Louie, J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 15 (1977) 2154
- Luc94 C. A. Lucas, D. Loretto, G. C. L. Wong, Phys. Rev. B 50 (1994) 14340
- Mae98 K. Maeda, E. Kitahara, Appl. Surf. Sci. 130 (1998) 925
- Mal87 E. R. Malinowski, Factor Analysis in Chemistry, Wiley, Chichester (1987)
- Mat95 V. Mathet, F. Nguyen-Van-Dau, J. Olivier and P. Galtier; J. Cryst. Growth 148 (1995) 133
- Mie73 A. R. Miedema, F. R. de Boer, P. F. de Châtel, J. Phys. F3 (1973) 1558
- Mie80 A. R. Miedema, P. F. de Châtel, F. R. de Boer, Physica 100B (1980) 1
- Mön95 Semiconductor Surfaces and Interfaces, 2<sup>nd</sup> ed., Springer Verlag (1995)
- Mön96 W. Mönch, Appl. Surf. Sci. 92 (1996) 367
- Mön99 W. Mönch, J. Vac. Sci. Technol. B 17 (1999) 1867
- Moo85 J. M. Mooney, J. Silverman, IEEE Trans. Electron. Devices, ED-32 (1985) 33
- Mor88 J. F. Morar, M. Wittmer, Phys. Rev. B 37 (1988) 2618
- Mot38 N. F. Mott, Proc. Camb. Philos. Soc. 34 (1938) 568
- Mur92 S. Muratake, M. Watanabe, T. Suemasu and M. Asada, Electron. Lett. 28 (1992) 1002
- Mye90 A. K. Myers-Beaghton and D. D. Vvedensky, Phys. Rev. B 42 (1990) 5544
- Nic94 R. Nicolini, L. Vanzetti, Guido Mula, G. Bratina, L. Sorba, A. Franciosi, M. Peressi, S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi, J. A. Angelo, W. W. Gerberich Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 294
- Olm86 M. A. Olmstead, R. I. G. Uhrberg, R. D. Bringans, R. Z. Bachrach, J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986) 1123
- Olm87 M. A. Olmstead, R. I. G. Uhrberg, R. D. Bringans, R. Z. Bachrach, Phys. Rev. B 35 (1987) 7526

- Olm99 Heteroepitaxy of Strongly Disparate Materials: From Chemisorption to Epitaxy in  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , M.A. Olmstead, Chapter 5 of „Thin Films: Heteroepitaxial Systems“, Amy W. K. Liu and Michael Santos, eds. (World Scientific, 1999)
- Ort93 T. dell'Orto, G. De Stasio, M. Capozzi, C. Ottaviani, C. Quaresima, P. Perfetti, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 8823
- Ort94 T. dell'Orto, J. Almeida, A. Terrasi, M. Marsi, C. Coluzza, G. Margaritondo, *Phys Rev. B* 50 (1994) 18189
- Per86 P. Perfetti, C. Quaresima, C. Coluzza, C. Fortunato, G. Margaritondo, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2065
- Phi86 J. M. Phillips, M. L. Manger, L. Pfeiffer, D. C. Joy, T. P. Smith, III, W. M. Augustyniak and K. W. West, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 53 (1986) 155
- Pie93 G. J. Pietsch, U. Köhler, M. Henzler, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 4797
- Rei99 M. Reichling, M. Huisinga, S. Gogoll, C. Barth, *Surf. Sci.* 439 (1999) 181
- Rho88 E. H. Rhoderick, R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, 2<sup>nd</sup> ed. (Clarendon, Oxford, 1988)
- Rie86 D. Rieger, F. J. Himpsel, U. O. Karlsson, F. R. McFeely, J. F. Morar and J. A. Yarmoff, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7295
- San67 R. T. Sanderson, *Inorganic Chemistry*, (Reinhold, New York, 1967)
- San76 R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, 2<sup>nd</sup> ed. (Academic, New York, 1976)
- Schm97 R. F. Schmitsdorf, T. U. Kampen, W. Mönch, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (1997) 1221
- Scho40 W. Schottky, *Physik. Z.* 41 (1940) 570
- Scho85 L. J. Schowalter and R. W. Fathauer, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1985, pp. 311-315
- Scho89 L. J. Schowalter and R. W. Fathauer, *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science* 15 (1989) 367
- Schö97 A. Schöpke, S. Kelling, *Surf. Interface Anal.* 25 (1997) 5
- She91 T.-H. Shen, M. Elliott, R. H. Williams, D. Westwood, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 842; T.-H. Shen, M. Elliott, A. E. Fowell, A. Cafolla, B. E. Richardson, D. Westwood, R. H. Williams, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (1991) 2219
- Sok96 N. S. Sokolov, J. C. Alvarez, Y. V. Shusterman, N. L. Yakovlev, R. M. Overney, Y. Itoh, I. Takahashi, J. Harada, *Appl. Surf. Sci.* 104 (1996) 402
- Str62 R. Stratton, *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 1177
- Str81 C. L. Strecker, W. E. Moddeman and J. T. Grant, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 6921
- Sue94 T. Suemasu, M. Watanabe, J. Suzuki, Y. Kohno, M. Asada, N. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 57
- Sul91 J. P. Sullivan, R. T. Tung, M. R. Pinto, W. R. Graham, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 7403
- Sum96 T. Sumiya, T. Miura, S. Tanaka, *Surf. Sci.* 357 (1996) 896
- Sum96a T. Sumiya, T. Miura, H. Fujinuma, S. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys. Part 2*, 35 (1996), L1077-L1080
- Sum98 T. Sumiya, H. Fujinuma, T. Miura, S. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* 132 (1998) 36
- Sum99 T Sumiya, K. Honda, T. Miura, S. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 941
- Sum00 T. Sumiya, *Appl. Surf. Sci.* 156 (2000) 85
- Sze81 S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 2<sup>nd</sup> edition, 1981
- Ter84 J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 465
- Ter87 J. Tersoff, „The Theory of Heterojunction Band Lineups“, Chapter 1 of „Heterojunction Band Discontinuities: Physics and Applications“ Edited by F. Capasso and G. Margaritondo, Elsevier Science Publishers B. V., 1987



- Tho95 A Thomas, A Ramirez, A Zehe, V Brückner, Cryst. Res. Technol. 30 (1995) 971  
Tro88 R. M. Tromp, M. C. Reuter, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 1756  
Tro89 R. M. Tromp, M. C. Reuter, F. K. LeGoues, W. Krakow,  
J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 1910  
Tro94 R. M. Tromp, M. C. Reuter, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 110  
Tun84 R. T. Tung, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 461  
Tun92 R. T. Tung, Phys. Rev. B 45 (1992) 13509  
Ven84 J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys. 47 (1984) 399  
Vog99 G. Vogg, M. S. Brandt, M. Stutzmann, M. Albrecht,  
J. Cryst. Growth 203 (1999) 570  
Wal91 C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 43 (1991) 11913  
Wer93 P. Werner, W. Jäger, A. Schüppen. J. Appl. Phys. 74 (1993) 3846  
Wol98a J. Wollschläger, A. Klust and H. Pietsch, Appl. Surf. Sci. 123/124 (1998) 496  
Wol98b J. Wollschläger, H. Pietsch and A. Klust, Appl. Surf. Sci. 132 (1998) 29  
Wol00 J. Wollschläger, T. Hildebrandt, R. Kayser, J. Viernow, A. Klust, J. Bätjer,  
A. Hille, T. Schmidt, J. Falta, Appl. Surf. Sci. 162/163 (2000) 309  
Won93 G. C. L. Wong, D. Loretto, E. Rotenberg, M. A. Olmstead, C.A. Lucas  
Phys. Rev. B48 (1993) 5716  
Wu94 Y. Wu, J. T. Mayer, E. Garfunkel, T. E. Madey, Langmuir 10 (1994) 1482  
Wyc63 R. W. G. Wyckoff, „Crystal Structures“, Volume I (Interscience Publishers, 1963)  
Xu89 F. Xu, M. Vos, J. H. Weaver, Phys. Rev. B 39 (1989) 8008

## Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit mit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. W. Fuhs für die Unterstützung während der gesamten Zeit am HMI

Dr. M. Schmidt für die Betreuung und Begleitung in den Höhen und Tiefen während der Entstehung dieser Arbeit

Herrn T. Lußky, Herrn Dr. G. U. Reinsperger für die Herstellung der verschiedenen Schichten in der MBE

Herrn Dr. A. Schöpke für die Auger- und XPS-Messungen

Herrn Dr. B. Selle für die RBS-Messungen

Herrn Dr. W. Bohne und J. Röhrich für die ERDA-Messungen

Herrn K. Diesner für die XRD-Messungen

Frau I. Sieber für die TEM-Messung

Herrn M. A. Green für die Zusendung des FORTRAN-Programm-Ausdrucks über den halben Erdball (aus Australien)

Alexander Blauärmel für gute Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen im Labor

Herrn K. Kliefoth, Frau B. Steudel, B. Rabe für die Unterstützung bei den elektrischen Messungen, Frau D. Patzek und B. Rabe für die Durchführung von Metall-Bedampfungen  
Frau G. Keiler und Frau M. Schmidt für die chemische Präparation der Substrate

Allen sonstigen Mitarbeitern der Abteilung Photovoltaik (jetzt SE1) am HMI, die mir mit Tips und Diskussionen weitergeholfen haben oder für ein angenehmes Arbeitsklima und eine gute Infrastruktur gesorgt haben.

Meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und mir all die Fähigkeiten mit auf den Weg gegeben haben, die nötig waren zur Erstellung der Arbeit.

Allen lieben Freunden, die mich immer wieder ermutigt haben, durchzuhalten und das Werk zu Ende zu bringen.

Meinem himmlischen Vater, der mich während der ganzen Zeit begleitet und ermutigt hat und letztlich diese Welt so wunderbar erschaffen hat, daß den Physikern nie der Stoff zum Forschen ausgeht.

## Lebenslauf

23. Januar 1969	Geburt in Weilburg, Eltern: Günter Würz und Gretel Würz (geb. Weber)
1975 - 1979	Grundschule Niedershausen
1979 - 1988	Gymnasium Philippinum Weilburg,
14. Juni 1988	Allgemeine Hochschulreife
Okt. 1988 – Mai 1994	Studium der Physik an der Justus-Liebig-Universität in Giessen
31. Mai 1994	Diplom-Hauptprüfung in Physik Thema der Diplomarbeit: „ESR- und ENDOR-Untersuchungen an Zinkwolframat“
Juni 1994	Service-Messungen und –Auswertungen am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen
Juli 1994 - Aug. 1994	Produktionshelfer bei der Karl-Heinz Keller GmbH Personaldienstleistungen für Industrie und Handwerk
Okt. 1994 - Okt. 1995	Freiwilliges soziales Jahr in der ökumenischen Kommunität "Christen in der Offensive e. V." (Mitglied im Dachverband Diakonisches Werk) in Reichelsheim; Arbeitsgebiet: Elektrotechnik
Nov. 1995 - Dez. 1999	Anstellung als Doktorand am Hahn-Meitner Institut Berlin, Institutsteil Adlershof
Nov. 1995 – Apr. 1998	Untersuchung von mikrokristallinen Silizium-Schichten
Seit Mai 1998	Untersuchung von CaF <sub>2</sub> -Schichten auf Si(111)
Seit Jan. 2000	Fertigstellung der Doktorarbeit