



Faculteit Wetenschappen

Vakgroep Vaste-Stofwetenschappen  
Laboratorium voor Kristallografie en Studie van de Vaste Stof

**Een fundamentele studie van  
inhomogeniteiten en dipool-effecten bij  
metaal/halfgeleidercontacten**

door

Stefaan Forment

Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van  
Doctor in de Wetenschappen: Natuurkunde

Promotor: Prof. Dr. R.L. Van Meirhaeghe

Academiejaar 2004-2005



# *Dankwoord*

*Bij het tot stand komen van dit werk kon ik rekenen op de steun van diverse mensen. Aan hen wil ik graag mijn dank betuigen.*

*In de eerste plaats wens ik mijn promotor Prof. Roland Van Meirhaeghe te bedanken voor de mij geboden kans om in zijn onderzoeksgroep te werken. Daarnaast werden de goede begeleiding gedurende de voorbije zes jaar, alsook het nauwgezet nalezen van deze thesis ten zeerste gewaardeerd.*

*Prof. Felix Cardon en Prof. Paul Clauws wens ik te bedanken voor het ter beschikking stellen van de infrastructuur van het laboratorium van de vakgroep Vaste-Stofwetenschappen.*

*Mijn erkentelijkheid gaat niet in het minst ook uit naar Ing. Lucien Van Meirhaeghe omwille van de uitstekende technische bijstand en voor de AFM-metingen, naar Ing. Ulric Demeter voor de XPS-metingen en naar mijn bureaugenoten Dr. Christophe Detavernier, Lic. Wouter Leroy en Lic. Davy Deduytsche omwille van de interessante wetenschappelijke babbels en de aangename werksfeer.*

*Prof. Dr. Walter Gomes en Prof. Dr. Katrien Strubbe en de medewerkers van de vakgroep Anorganische en Fysische Chemie wens ik te bedanken voor de goede samenwerking en voor het maken van diverse elektrochemisch afgezette Au/GaAs-specimens.*

*Prof. Guo-Ping Ru, Prof. Shiyang Zhu en Dr. Xin-Ping Qu van het Department of Microelectronics, Fudan University, China, wens ik te bedanken voor de goede samenwerking en de verrichte metingen tijdens het onderzoek op silicidespecimens.*

*Dr. Mehmet Biber van het Department of Physics, Atatürk Universitesi, Turkije, bedank ik voor de samenwerking tijdens het onderzoek op behandelde GaAs-specimens.*

*Natuurlijk gaat ook een oprecht woord van dank uit naar mijn ouders die mij de kans boden om mijn studies Natuurkunde aan te vangen en op wie ik steeds kon rekenen. Tenslotte bedank ik ook mijn vriendin Mieke voor de liefdevolle steun.*

*Gent, september 2005,*

*Stefaan Forment.*





# Inhoud

|   |          |
|---|----------|
| <b>Inleiding.....</b>   | <b>1</b> |
| <br>  |          |
| <b>Hoofdstuk I: Vorming van Schottkybarrières: Bond Polarization Theorie.....</b>       | <b>5</b> |
| 1 INLEIDING .....   | 5        |
| 2 SPECIFIEKE GRENSVLAKZONE (ISR) VERSUS RUIMTELADINGSGEBIED .....                       | 9        |
| 2.1 Ruimteladingsgebied.....  | 9        |
| 2.2 Specifieke grensvlakzone (ISR).....   | 10       |
| 3 NIET-INTERAGERENDE MODELLEN .....   | 15       |
| 3.1 Mott-Schottkymodel.....   | 15       |
| 3.2 Modellen met vaste scheiding .....  | 16       |
| 3.2.1 <i>Pinning van het Fermi-niveau aan halfgeleideroppervlakken</i> .....            | 16       |
| 3.2.2 <i>Oppervlaktoestanden aan MH-grensvlakken: Bardeenmodel</i> .....                | 16       |
| 3.2.3 <i>Andere vaste-scheidingsmodellen</i> .....                                      | 18       |
| 4 INTERAGERENDE MODELLEN: INVLOED VAN BINDINGEN EN DIPOLEN<br>AAN MH-GRENSVLAKKEN ..... | 20       |
| 4.1 Empirische modellen.....  | 20       |
| 4.2 Grensvlaktoestanden geïnduceerd door het metaal: MIGS-model .....                   | 20       |
| 4.3 Theoretische berekeningen van de SBH .....  | 22       |
| 5 BOND POLARIZATION THEORIE .....   | 23       |
| 5.1 Inleiding: nood aan een nieuwe theorie over de vorming van Schottkybarrières .....  | 23       |
| 5.2 ECPE-benadering bij moleculen .....   | 24       |
| 5.3 Bindingen en dipolen aan MH-grensvlakken en de Bond Polarization Theorie.....       | 25       |
| 5.3.1 <i>Ladingstransfer aan MH-grensvlakken</i> .....                                  | 25       |
| 5.3.2 <i>ECPE-benadering aan MH-grensvlakken en de Bond Polarization Theorie</i> .....  | 26       |
| 5.3.3 <i>Experimentele verificatie van de BPT</i> .....                                 | 29       |
| 5.3.4 <i>Beperkingen van de BPT</i> .....   | 30       |
| 5.4 Bond Polarization Theorie en inhomogeniteiten van de Schottkybarrière .....         | 32       |

|   |           |
|---|-----------|
| 6 VERGELIJKING TUSSEN DE BPT EN HET MIGS-MODEL.....                                   | 33        |
| 6.1 Overeenkomsten tussen MIGS-model en BP-theorie .....                              | 33        |
| 6.2 Verschillen tussen MIGS-model en BP-theorie .....                                 | 33        |
| 7 SLOTOPMERKINGEN.....  | 35        |
| REFERENTIES.....  | 36        |
| <br>  |           |
| <b>Hoofdstuk II: Onderzoekstechnieken.....</b>  | <b>39</b> |
| 1 INLEIDING: ELEKTRISCH GEDRAG VAN EEN SCHOTTKYBARRIÈRE.....                          | 39        |
| 1.1 Invloed van een uitwendig aangelegde spanning op de Schottkybarrière .....        | 39        |
| 1.2 Beeldladingseffect.....   | 40        |
| 1.3 Ladingstransportmechanismen.....  | 40        |
| 1.3 Capaciteit van een Schottkybarrière.....  | 42        |
| 2 BEPALING VAN DE BARRIÈREHOOGTE UIT KLASSIEKE ELEKTRISCHE                            |           |
| METINGEN .....  | 44        |
| 2.1 I/V(T)-metingen .....   | 44        |
| 2.2 C/V-metingen .....  | 45        |
| 2.3 Invloed van inhomogeniteiten van de barrièrehoogte bij I/V- en C/V-metingen ..... | 46        |
| 3 BALLISTIC ELECTRON EMISSION MICROSCOPY (BEEM).....                                  | 48        |
| 3.1 Principe.....   | 48        |
| 3.2 Bepaling van de lokale barrièrehoogte uit een BEEM-spectrum.....                  | 50        |
| 3.3 Experimentele beperkingen van BEEM.....   | 50        |
| 4 ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM).....  | 52        |
| 4.1 Principe.....   | 52        |
| 4.2 Interactie tussen tip en specimen.....  | 52        |
| 4.3 Krachtdetectie.....   | 53        |
| 4.4 Vorming van een topografisch beeld .....  | 53        |
| 4.5 Bepaling van de oppervlakruwheid.....   | 54        |
| 5 X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS).....   | 56        |
| 5.1 Inleiding .....   | 56        |
| 5.2 Principe.....   | 56        |
| REFERENTIES.....  | 57        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Hoofdstuk III: Een vergelijkende studie tussen elektrochemisch gevormde en thermisch opgedampde Au/n-GaAs Schottkybarrières.....</b>                   | <b>61</b> |
| 1 INLEIDING .....   | 61        |
| 2 EXPERIMENTEEL .....   | 64        |
| 2.1 Specificaties van de gebruikte wafers .....   | 64        |
| 2.2 Vervaardiging van de Schottkycontacten.....   | 64        |
| 2.2.1 <i>Vacuüm opgedampte Au/n-GaAs diodes</i> .....   | 64        |
| 2.2.2 <i>Elektrochemisch afgezette Au/n-GaAs diodes</i> .....   | 65        |
| 2.3 Nabehandelingen.....  | 67        |
| 3 RESULTATEN - DEEL 1: VERGELIJKING TUSSEN THERMISCH<br>OPGEDAMPTE EN ELEKTROCHEMISCH GEVORMDE Au/n-GaAs DIODES .....                                     | 68        |
| 3.1 Elektrochemische experimenten .....   | 68        |
| 3.2 Elektrische karakterisatie van de Au/n-GaAs Schottkybarrières .....   | 69        |
| 3.2.1 <i>Resultaten direct na metaalafzetting</i> .....   | 70        |
| 3.2.2 <i>Resultaten na thermische uitgloeibehandeling in N<sub>2</sub>-atmosfeer</i> .....  | 79        |
| 3.3 Oppervlakonderzoek van de Au/n-GaAs Schottkybarrières .....   | 81        |
| 3.3.1 <i>AFM-metingen</i> .....   | 81        |
| 3.3.2 <i>STM-metingen</i> .....   | 85        |
| 4 RESULTATEN - DEEL 2: INVLOED VAN DE GRENSVLAK-<br>SAMENSTELLING OP DE BARRIÈREHOOGTE BIJ ELEKTROCHEMISCH<br>GEVORMDE Au/n-GaAs EN Ag/n-GaAs DIODES..... | 88        |
| 4.1 Elektrochemische experimenten .....   | 88        |
| 4.2 Eigenschappen van elektrochemische gevormde Au/n-GaAs diodes .....  | 88        |
| 4.2.1 <i>Au-lagen: 150 nm</i> .....   | 88        |
| 4.2.2 <i>Au-lagen: 75 nm</i> .....  | 89        |
| 4.2.3 <i>Au-lagen: 25 nm en 12 nm</i> .....   | 90        |
| 4.3 Eigenschappen van elektrochemische gevormde Ag/n-GaAs diodes .....  | 91        |
| 5 BESPREKING .....  | 92        |
| 5.1 Afhankelijkheid van de Schottkybarrièrehogte van de meettechniek.....   | 92        |
| 5.2 Schottkybarrièrehogte bij verschillende metallisatiemethodes .....  | 95        |
| 5.3 Invloed van de depositiepotentiaal $V_D$ op de barrièrehogte van Au/n-GaAs<br>diodes.....   | 100       |
| 5.4 Aanvullende XPS-metingen op Au/n-GaAs diodes.....   | 102       |
| 5.5 Invloed van de elektrolytoplossing bij Ag/n-GaAs diodes .....   | 108       |

|                  |     |
|------------------|-----|
| 6 BESLUIT .....  | 109 |
| REFERENTIES..... | 110 |

**Hoofdstuk IV: Een studie over de invloed van waterstofbehandelingen en uitgloeistappen op de barrièrehoogte van Au/n-GaAs en Ti/n-GaAs diodes..... 113**

|   |     |
|---|-----|
| 1 INLEIDING .....   | 113 |
| 2 EXPERIMENTEEL .....                                       | 115 |
| 2.1 Vervaardiging van de Au/n-GaAs specimens .....          | 115 |
| 2.1.1 Voorbehandeling: reinigen en etsen .....              | 115 |
| 2.1.2 Voorbehandeling: uitgloeien in $H_2$ -atmosfeer ..... | 115 |
| 2.1.3 Vacuüm opdampen van de Au-laag .....                  | 116 |
| 2.1.4 Nabehandeling: uitgloeien in $N_2$ -atmosfeer .....   | 116 |
| 2.2 Vervaardiging van de Ti/n-GaAs specimens .....          | 117 |
| 2.2.1 Voorbehandelingen .....                               | 117 |
| 2.2.2 Vacuüm opdampen van de Ti-laag .....                  | 117 |
| 2.2.3 Nabehandeling: uitgloeien in $N_2$ -atmosfeer .....   | 117 |
| 3 RESULTATEN .....  | 118 |
| 3.1 Elektrische karakterisatie van de diodes .....          | 118 |
| 3.1.1 I/V-metingen .....                                    | 118 |
| 3.1.2 C/V-metingen.....                                     | 125 |
| 3.1.3 BEEM-metingen .....                                   | 126 |
| 3.2 Oppervlakonderzoek van de diodes: AFM-metingen .....    | 133 |
| 4 BESPREKING .....  | 136 |
| 5 BESLUIT .....   | 143 |
| REFERENTIES.....  | 144 |

**Hoofdstuk V: Een studie van de inhomogeniteiten van Ni-silicide/n-Si en  $Co_{1-x}Ni_xSi_2/n-Si$  contacten ..... 147**

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 1 INLEIDING .....         | 147 |
| 2 EXPERIMENTEEL .....     | 149 |
| 2.1 Ni silicide/n-Si..... | 149 |

|  |            |
|--|------------|
| 2.2 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}$ .....  | 149        |
| 3 RESULTATEN EN BESPREKING Ni silicide/n-Si.....   | 150        |
| 3.1 Resultaten.....  | 150        |
| 3.2 Bespreking.....  | 157        |
| 4 RESULTATEN EN BESPREKING $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}$ .....   | 163        |
| 4.1 Ternaire reactie van de Ni/Co films op het silicium .....  | 163        |
| 4.2 Analyse van de I/V-karakteristieken .....  | 165        |
| 4.3 De Schottkybarrièrehoogte van de verschillende $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}(100)$<br>contacten.....            | 168        |
| 4.4 De inhomogeniteit van de barrièrehoogte van verschillende $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}(100)$<br>contacten..... | 170        |
| 5 BESLUIT .....  | 172        |
| REFERENTIES.....   | 173        |
| <br>   |            |
| <b>Samenvatting en nabeshouwingen .....</b>  | <b>177</b> |
| SAMENVATTING .....   | 177        |
| NABESCHOUWINGEN - SUGGESTIES VOOR TOEKOMSTIG ONDERZOEK .....   | 180        |
| <br>   |            |
| <b>Appendix .....</b>  | <b>185</b> |



# Inleiding

In dit werk wordt een fundamentele studie verricht van inhomogeniteiten en dipoleffecten bij metaal/halfgeleider Schottkycontacten. Hierbij wordt hoofdzakelijk onderzocht in welke mate een typische productieprocesstap – zoals de metallisatie, een thermische voorbehandeling of een uitgloeiproces – deze inhomogeniteiten en dipoleffecten induceert of beïnvloedt ter hoogte van het grensvlak van een Schottkybarrière. Het effect van deze processtappen kan het best onderzocht worden door de invloed ervan op de elektrische eigenschappen van de gevormde diodes na te gaan.

In de eerste plaats wil dit werk door middel van deze processtappen die de barrièrehoogte van een Schottkycontact kunnen wijzigen, bijdragen tot het fundamentele Schottkybarrièreonderzoek. Ondanks hun veelvuldig gebruik als essentieel onderdeel van nagenoeg alle halfgeleidercomponenten en optoëlektronische toepassingen, bleven tot op vandaag nog heel wat vragen betreffende het vormingsmechanisme van de barrières onbeantwoord. Rond de laatste eeuwwisseling werd echter een vernieuwde theorie over de vorming van Schottkybarrières en de invloed ervan op de barrièrehoogte ontwikkeld. Uitgaande van een aantal nieuwe standpunten, lijkt deze Bond Polarization Theory een verklaring aan te reiken voor een aantal experimenteel waargenomen fenomenen, die met de eerdere theorieën nog niet correct konden beschreven worden. Het nieuwe model is gebaseerd op de aanwezigheid van lokaal variërende dipolen ter hoogte van het grensvlak tussen het metaal en de halfgeleider. Het onderzoek in dit werk vormt een van de eerste experimentele verificaties van dit recent ontwikkelde model over de vorming van Schottkybarrières.

Daarnaast is het de bedoeling dat uit de resultaten van het Schottkybarrièreonderzoek in dit werk nuttige informatie bekomen wordt over mogelijke belangrijke neveneffecten die de technologisch belangrijke productieprocesstappen veroorzaken.

De invloed van een bepaalde productieprocesstap op de barrièrehoogte van een Schottkycontact komt het meest tot uiting in het eventueel gewijzigde elektrische gedrag van de metaal/halfgeleidercontacten. Om deze reden zullen alle gevormde diodes in eerste instantie elektrisch gekarakteriseerd worden door middel van klassieke metingen (I/V- en C/V-metingen). Indien mogelijk worden de Schottkybarrières ook grondig onderzocht met BEEM (Ballistic Electron Emission Microscopy): met deze meettechniek kunnen de inhomogeniteiten in de verdeling van de barrièrehoogtes van een contact rechtstreeks gedetecteerd worden op nanometerschaal. Waar BEEM-metingen niet mogelijk zijn, kan onrechtstreeks informatie over de inhomogeniteit van de diodes gehaald worden uit de I/V-karakteristieken bij diverse meettemperaturen.

Naast de elektrische karakterisatie van de Schottkybarrières wordt gebruik gemaakt van aanvullende karakterisatietechnieken om de diodes in detail te onderzoeken: AFM- en STM-onderzoek levert extra informatie over de morfologie van de onderzochte metaal- en halfgeleideroppervlakken, XPS-metingen leiden tot kennis van de chemische samenstelling van het grensvlak tussen het metaal en de halfgeleider. Uiteraard wordt nagegaan of er een correlatie bestaat tussen de resultaten bekomen met deze diverse meettechnieken en de gemeten barrièrehoogte.

In dit werk zal onderzocht worden of eventuele verschillen in de bekomen meetresultaten van de diverse diodes verklaard kunnen worden met de Bond Polarization Theory. In dit opzicht vormt dit werk een belangrijke test voor de geldigheid van deze recent ontwikkelde theorie.

De indeling van deze thesis is als volgt:

- In het eerste hoofdstuk wordt de Bond Polarization Theory uitgebreid besproken aangezien dit het eerste doctoraat is aan de Universiteit Gent waar deze theorie toegepast wordt. Dit hoofdstuk doet eveneens dienst als een overzicht van de theorieën over de vorming van Schottkybarrières: vertrekkende vanuit de eerder ontwikkelde modellen betreffende de Schottkybarrièrevorming worden een aantal nieuwe opvattingen geïntroduceerd. Vervolgens wordt aangetoond hoe de Bond Polarization Theory ontstaan is door deze recente opvattingen te incorporeren in de reeds bestaande modellen.
- In het tweede hoofdstuk volgt een overzicht van de onderzoekstechnieken die tijdens deze studie aangewend worden. Deze bespreking is summier aangezien de meeste onderzoeksmethodes (zoals BEEM, AFM, ...) reeds tijdens eerder onderzoek aan deze universiteit uitgebreid besproken werden. In deze eerste twee hoofdstukken werd aan de lezer de nodige bagage meegegeven om het eigenlijke experimentele werk te kunnen begrijpen.
- Hierna volgt een uitgebreide beschrijving van het experimentele onderzoek dat in het kader van dit doctoraat verricht werd. In de volgende drie hoofdstukken wordt telkens de invloed van een bepaalde productieprocesstap op de barrièrehoogte van diverse Schottkydiodes besproken. In hoofdstuk III volgt een vergelijkende studie tussen elektrochemisch gevormde en thermisch opgedampte Au/n-GaAs Schottkybarrières. Hoofdstuk IV behandelt de invloed van waterstofbehandelingen en uitgloeistappen op de barrièrehoogte van Au/n-GaAs en Ti/n-GaAs diodes. In hoofdstuk V tenslotte worden de eigenschappen van verschillende silicide/n-Si contacten besproken.
- Tenslotte worden de resultaten samengevat aan het einde van dit werk.



De voornaamste resultaten van dit doctoraat kunnen eveneens in de volgende publicaties teruggevonden worden:

- Forment S, Van Meirhaeghe RL, De Vrieze A, Strubbe K, Gomes WP, *A comparative study of electrochemically formed and vacuum-deposited n-GaAs/Au Schottky barriers using ballistic electron emission microscopy (BEEM)*, Semiconductor Science and Technology 2001, 16(12), 975-981
- De Vrieze A, Strubbe K, Gomes WP, Forment S, Van Meirhaeghe RL, *Electrochemical formation and properties of n-GaAs/Au and n-GaAs/Ag Schottky barriers: Influence of surface composition upon the barrier height*, Physical Chemistry Chemical Physics 2001, 3(23), 5297-5303
- Zhu SY, Van Meirhaeghe RL, Forment S, Ru GP, Li BZ, *Effects of the annealing temperature on Ni silicide/n-Si(100) Schottky contacts*, Solid-State Electronics 2004, 48(1), 29-35
- Zhu SY, Van Meirhaeghe RL, Forment S, Ru GP, Qu XP, Li BZ, *Schottky barrier characteristics of ternary silicide  $Co_{1-x}Ni_xSi_2$  on n-Si(100) contacts formed by solid phase reaction of multilayer*, Solid-State Electronics 2004, 48(7), 1205-1209
- Forment S, Biber M, Van Meirhaeghe RL, Leroy WP, Türüt A, *Influence of hydrogen treatment and annealing processes upon the Schottky barrier height of Au/n-GaAs and Ti/n-GaAs diodes*, Semiconductor Science and Technology 2004, 19(12), 1391-1396
- Ru GP, Van Meirhaeghe RL, Forment S, Jiang YL, Qu XP, Zhu SY, Li BZ, *Voltage dependence of effective barrier height reduction in inhomogeneous Schottky diodes*, Solid-State Electronics 2005, 49(4), 606-611



# Hoofdstuk I: Vorming van Schottkybarrières: Bond Polarization Theorie

## 1 Inleiding

*Opmerking vooraf:*

- In dit hoofdstuk worden telkens een zuiver metaal en een uniform gedopeerde *n*-type halfgeleider (de waarde voor de doperingsconcentratie  $N_d$  is constant) in acht genomen. De afwijkingen hiervan veranderen in wezen niets aan hetgeen hierna besproken wordt.
- Opdat een Schottkybarrière zou gevormd worden bij de contactering van een halfgeleider met een metaal, is vereist dat de uittrebearbeid van het metaal  $\phi_m$  groter is dan de elektronenaffiniteit van de halfgeleider  $\chi_s$ . In het omgekeerde geval zal een ohms contact gevormd worden in plaats van een barrière. Het ladingstransport langs een ohms contact wordt hoofdzakelijk bepaald door de resistiviteit van de halfgeleider en dit leidt tot een lineaire I/V-karakteristiek die symmetrisch is ten opzichte van de oorsprong.

Metaal/halfgeleider (MH) grensvlakken zijn een essentieel onderdeel van nagenoeg alle halfgeleidercomponenten en optoëlektronische toepassingen. Een van de belangrijkste eigenschappen van een MH-grensvlak is zijn Schottkybarrièrehoogte (SBH). Deze is een maat voor het verschil in energieniveaus voor de meerderheidsladingsdragers ter hoogte van het grensvlak. De Schottkybarrière (SB) controleert het elektronische transport langs MH-grensvlakken en is bijgevolg van groot belang voor de succesvolle werking van halfgeleidertoepassingen. Ondanks de enorme vooruitgang die de voorbije 40 jaar op het gebied van vastestof-fysica en halfgeleidertechnologie geboekt werd, is de kennis van het basismechanisme dat de vorming van de SB beschrijft, in deze periode niet evenredig toegenomen [1]. Het is pas gedurende de laatste 5 jaar dat recente onderzoeksresultaten geleid hebben tot een aantal nieuwe inzichten, waardoor een herziening van de bestaande modellen zich opdringt [2]-[4].

De eerste theorie omtrent de SB-vorming werd ontwikkeld door W. Schottky zelf [5] en N. Mott [6]. Volgens de Mott-Schottkytheorie wordt de barrièrehoogte  $\Phi_B$  tussen een metaal met een uittrebearbeid  $\phi_m$  en een *n*-type halfgeleider<sup>1</sup> met een elektronenaffiniteit  $\chi_s$  gegeven door

$$\Phi_B = \phi_m - \chi_s \quad (\text{I.1})$$

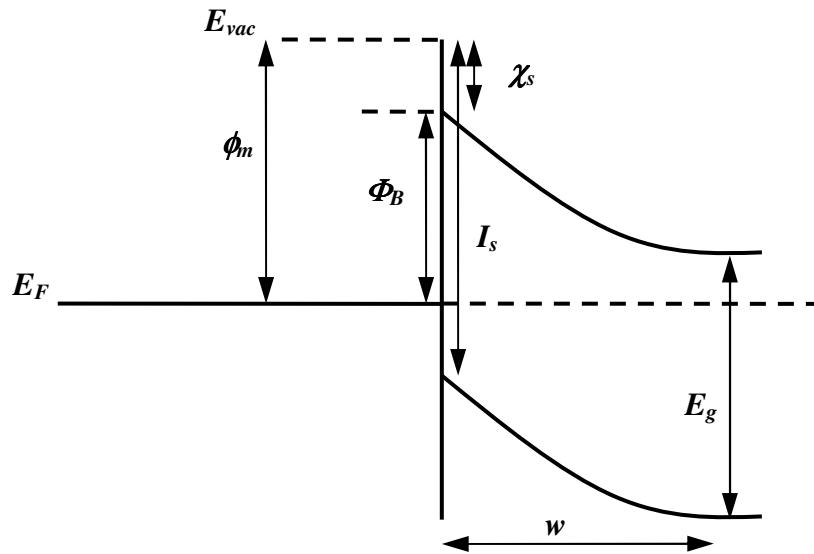
Het energiebandenschema dat met dit model overeenkomt wordt weergegeven in figuur I.1. Op deze figuur zijn eveneens de belangrijkste energieën aangeduid. Volgens de Mott-

---

<sup>1</sup> In dit hoofdstuk worden de formules gegeven voor een metaal/*n*-type halfgeleider contact. Deze formules gelden eveneens voor metaal/*p*-type halfgeleider contacten, mits het vervangen van een aantal grootheden. Zo wordt de equivalente vergelijking van (I.1) volgens de Mott-Schottkytheorie gegeven door:

$$\Phi_{B,p} = I_s - \phi_m$$

met  $I_s$  de ionisatiepotentialiaal van de halfgeleider.



Figuur I.1:

Energiebandenschema van een metaal/n-type halfgeleider volgens de Mott-Schottkytheorie. De halfgeleider heeft een depletiegebied met breedte  $w$ . In dit gebied is de bandafbuiging duidelijk merkbaar. De belangrijkste energieparameters werden eveneens aangeduid:

- $E_F$  : gemeenschappelijk Fermi-niveau bij evenwicht
- $E_{vac}$  : vacuüm energieniveau ter hoogte van het grensvlak
- $E_g$  : verboden zone van de halfgeleider
- $\Phi_B$  : barrièrehoogte
- $\phi_m$  : uittreearbeid van het metaal
- $\chi_s$  : elektronenaffiniteit van de halfgeleider
- $I_s$  : ionisatiepotentiaal van de halfgeleider

Schottkytheorie treedt er geen interactie op tussen de halfgeleider en het metaal. Uit de experimenten blijkt echter dat de sterke afhankelijkheid van de SBH van de uittreearbeid van het metaal – met andere woorden  $\partial\Phi_B/\partial\phi_m = 1$ , wat voorspeld wordt door vergelijking (I.1) – nagenoeg nooit volledig teruggevonden wordt. De waargenomen afhankelijkheid is veel zwakker dan deze die voorspeld wordt door de Mott-Schottkytheorie:

$$S_\phi \equiv \frac{\partial\Phi_B}{\partial\phi_m} \ll 1 \quad (I.2)$$

$S_\phi$  is de grensvlakparameter of  $S$ -parameter van de halfgeleider. In dit hoofdstuk zal de ongevoeligheid van de experimentele SBH voor de uittreearbeid van het metaal omschreven worden met de term “Fermi Level Pinning” (FLP).

Deze term werd ontleend aan een fenomeen dat zich voordoet aan het vrije oppervlak – dus zonder de aanwezigheid van een metaal – van een halfgeleider in aanwezigheid van oppervlaktoestanden. Volgens deze oudere betekenis van FLP treedt ladingsoverdracht op tussen deze oppervlaktoestanden en de halfgeleider. Deze overdracht heeft een afbuiging van

de energiebanden van de halfgeleider en een vastpinnen van het Fermi-niveau van de halfgeleider tot gevolg.

Omwille van het belang van het optreden van dit (dus experimenteel waargenomen) FLP-fenomeen, concentreerden de meeste studies over vormingsmechanismen van Schottkybarrières in de jaren '80 zich op het verklaren van dit effect. Het is dan ook geen verrassing dat de meeste modellen uit deze periode een aantal veronderstellingen bevatten die de SBH automatisch onafhankelijk maken van de structuur van het grensvlak tussen metaal en halfgeleider. Een van de meest gebruikte veronderstellingen is dat de verdeling van de grensvlaktoestanden een eigenschap is die enkel afhangt van de bulk van de halfgeleider en dus niet van het metaal. Aan de hand van deze veronderstelling kon inderdaad het oorspronkelijke FLP-effect aan het vrije halfgeleideroppervlak verklaard worden. Gezien vanuit het standpunt van algemene fysica en scheikunde kan deze gedachte echter moeilijk zomaar veralgemeend worden naar de vorming van metaal/halfgeleidercontacten toe: wanneer een metaal en een halfgeleider in contact gebracht worden en er vervolgens een MH-grensvlak ontstaat, verwacht men dat een belangrijke herverdeling van de elektrische lading zal optreden als gevolg van het overlappen van de kwantummechanische golf functies van beide zijden. Aan het grensvlak worden oude bindingen verbroken en nieuwe gevormd. De energietoestanden die het gevolg zijn van de bijhorende ladingsoverdrachten ter hoogte van het grensvlak moeten dus een weerspiegeling van de karakteristieken van het volledige grensvlak zijn en niet enkel van de halfgeleider. Dit zou in overeenstemming zijn met het experimenteel waargenomen FLP-fenomeen [1].

Sinds het midden van de jaren '80 konden eindelijk een aantal éénkristal MH-grensvlakken van hoge kwaliteit gefabriceerd worden, waarvan de gemeten SBH een sterke afhankelijkheid van de oriëntatie en structuur van het MH grensvlak vertoonden [7][8]. Deze sterke afhankelijkheid van de grensvlakstructuur komt sterk overeen met het kwantummechanische beeld waarin **grensvlakdipolen** en **grensvlakbindingen** geïncorporeerd worden. Ongeveer op hetzelfde moment was er de opkomst van verbeterde onderzoekstechnieken zoals BEEM zodat het mogelijk werd om barrièrehoogtes met een zeer goede ruimtelijke resolutie te gaan onderzoeken. Dergelijke lokale metingen leverden directe aanwijzingen om het bestaan van **inhomogeniteiten** in de SBH te veronderstellen [9]. Dit leek echter tegenstrijdig met het experimenteel waargenomen feit dat de barrièrehoogte aan polykristallijne MH-grensvlakken veelal een constante waarde aanneemt en waar FLP blijkt op te treden. Immers:

*Hoe kan een vormingsmechanisme voor de SBH dat zo sterk van de grensvlakstructuur afhangt, leiden tot SBH's aan polykristallijne grensvlakken die steeds naar een eerder constante gemiddelde waarde neigen?*

Deze vraag kan beantwoord worden door rekening te houden met het inhomogene karakter van de SBH. Zo kwamen onderzoekers tot het inzicht dat de macroscopische SBH's het resultaat zijn van het uitmiddelen van de lokale SBH's. Hierdoor vervaagt de afhankelijkheid van de gedetailleerde structuur van het MH-grensvlak.

De bovenstaande vraag kan ook meer algemeen geformuleerd worden: hoe kan het FLP-fenomeen verklaard worden binnen de modellen die uitgaan van het bestaan van grensvlakdipolen en -bindingen? Deze vraag werd beantwoord rond de laatste eeuwwisseling toen de grensvlakdipolen die geassocieerd zijn met de chemische bindingen aan het MH-grensvlak, gemodelleerd konden worden door middel van methodes die gebruikt worden in de molecuulchemie. Zo kon hiermee aangetoond worden dat het FLP-fenomeen een natuurlijk gevolg is dat voortvloeit uit het bestaan van de grensvlakbindingen [2]. Daarnaast konden een aantal experimenteel waargenomen fenomenen die eerder aan de grensvlaktoestanden

toegeschreven werden, direct afgeleid worden binnen deze zogenaamde **Bond Polarization Theorie** (BPT) [4] wanneer rekening gehouden wordt met de eis tot minimalisatie van de totale energie van het MH-grensvlak wanneer de gepolariseerde bindingen er gevormd worden.

Op dit ogenblik lijkt het er op dat het vormingsmechanisme van Schottkybarrières aan de hand van de BPT vrij accuraat kan beschreven worden, al zullen in de toekomst meer experimenten nodig zijn om deze recente theorie te verifiëren. In dit hoofdstuk zal de Bond Polarization Theorie uiteraard meer in detail uiteengezet worden. Hieraan voorafgaand worden een aantal eerder ontwikkelde modellen over de vorming van SBH's kort besproken, met als doel een aantal (mis)opvattingen over SBH binnen een juist perspectief te plaatsen.

## 2 Specifieke grensvlakzone (ISR) versus ruimteladingsgebied

Vooraleer een aantal modellen besproken worden is het belangrijk om onderscheid te maken tussen twee verschillende gebieden aan het halfgeleidergrensvlak:

- Het ruimteladingsgebied: dit is het gebied aan het oppervlak van de halfgeleider waar de vrije ladingsdragers verdwenen zijn en waar bandbuiging optreedt. De breedte van dit gebied varieert naargelang de condities (aard halfgeleider, doperingsconcentratie  $N_d$  ...) van  $\sim 30$  nm tot  $10 \mu\text{m}$ . De eigenschappen van dit gebied werden reeds vroeger voldoende onderzocht [1] en zijn genoegzaam bekend. Deze zullen tijdens dit werk bijgevolg niet in detail besproken worden.
- De specifieke grensvlakzone, afgekort ISR (uit het Engels: Interface Specific Region): dit gebied met de breedte van slechts enkele roosterafstanden heeft een veel kleinere breedte van  $1 \text{ à } 2$  nm. Dit smalle gebied omvat het MH-grensvlak en moet gezien worden als een soort overgangsgebied tussen het metaal en de halfgeleider. Over dit gebied is veel minder gekend. Toch blijkt de invloed ervan op de vorming van de Schottkybarrière tussen het metaal en de halfgeleider die de ISR omgeven uitermate belangrijk.

### 2.1 Ruimteladingsgebied

Het ruimteladingsgebied is de zone aan de rand van de halfgeleider die naast het grensvlak gelegen is. In dit gebied zijn geen vrije ladingsdragers meer aanwezig en blijft (in het geval van een n-type halfgeleider) een positieve lading achter omwille van de niet-gecompenseerde donorionen. De ladingsherverdeling vindt plaats bij het vormen van het contact tussen metaal en halfgeleider als natuurlijk gevolg van het opnieuw instellen van thermodynamisch evenwicht.

Een algemeen geldende voorwaarde bij de vorming van een MH-grensvlak is het feit dat steeds aan twee zeer belangrijke regels voldaan wordt:

1. De gevormde elektronische en atomaire structuren zijn het resultaat van een proces waarbij de **totale energie geminimaliseerd** wordt.
2. De **elektrische potentiaal** moet overal langs de gevormde structuur een **continu verloop** hebben.

Verschiedene benaderingen kunnen toegepast worden: wanneer uitgegaan wordt van een uniforme SB over het volledige contact kan de ruimtelijke variatie van de elektrische potentiaal  $\Psi$  binnen de halfgeleider teruggevonden worden als oplossing van de macroscopische Poissonvergelijking binnen een continu diëlektrisch medium met ladingsdichtheid  $\rho$ :

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_s} \quad (\text{I.3})$$

In het geval van een uniforme SB kan deze vergelijking nog numeriek opgelost worden, maar de oplossing ervan kan niet in een eenvoudige vergelijking uitgedrukt worden. Meer inzicht wordt verkregen wanneer de gekende depletiebenadering toegepast wordt<sup>2</sup>:

$$\rho(z) = \begin{cases} e.N_d & 0 \leq z \leq w \\ 0 & z \geq w \end{cases} \quad (\text{I.4})$$

De uitwerking van deze eenvoudige vergelijking kan in diverse referentiewerken teruggevonden worden [1]. Uiteindelijk leidt deze tot een variatie van de potentiaal  $\Psi$  binnen de depletiezone van ongeveer 1 V per 50 nm of nog minder. De belangrijkste resultaten die uit deze benadering kunnen afgeleid worden zijn:

- het semi-klassieke concept van de bandafbuiging wordt bevestigd
- het betreft hier een zeer langzaam variërende potentiaal  $\Psi$

In het geval van niet-homogene SB's waarbij de barrièrehoogte lokaal langs het MH-grensvlak varieert, moeten de oplossingen van vergelijking (I.3) aangepast worden. De meest interessante vorm van SBH-inhomogeniteit treedt op wanneer verschillende kleine gebiedjes met een lokale lagere SBH ingebed zijn in een grensvlak met een voor de rest uniforme hogere SBH. In [9] wordt de invloed van een lokale barrièreverlaging op het algemene potentiaalverloop langs het grensvlak door Tung besproken in het geval van de meest voor de hand liggende geometrieën, namelijk kleine cirkelvormige gebiedjes en lange smalle stroken. Indien voor een cirkelvormig gebiedje met straal  $R_0$  en een barrièreverlaging met een bedrag  $\Delta$  voldaan wordt aan de voorwaarde

$$\frac{\Delta}{V_d} \geq \frac{2R_0}{w} \quad (\text{I.5})$$

treedt het zogenaamde Pinch-Off effect op. In dit geval moeten meerderheidsladingsdragers die afkomstig zijn van buiten de ruimteladingszone over een hogere potentiaalbarrière passeren dan de potentiaal die heerst aan de rand van de afgebogen banden om het MH-grensvlak te bereiken. Voor meer gedetailleerde resultaten van dit Pinch-Off model wordt verwezen naar [9].

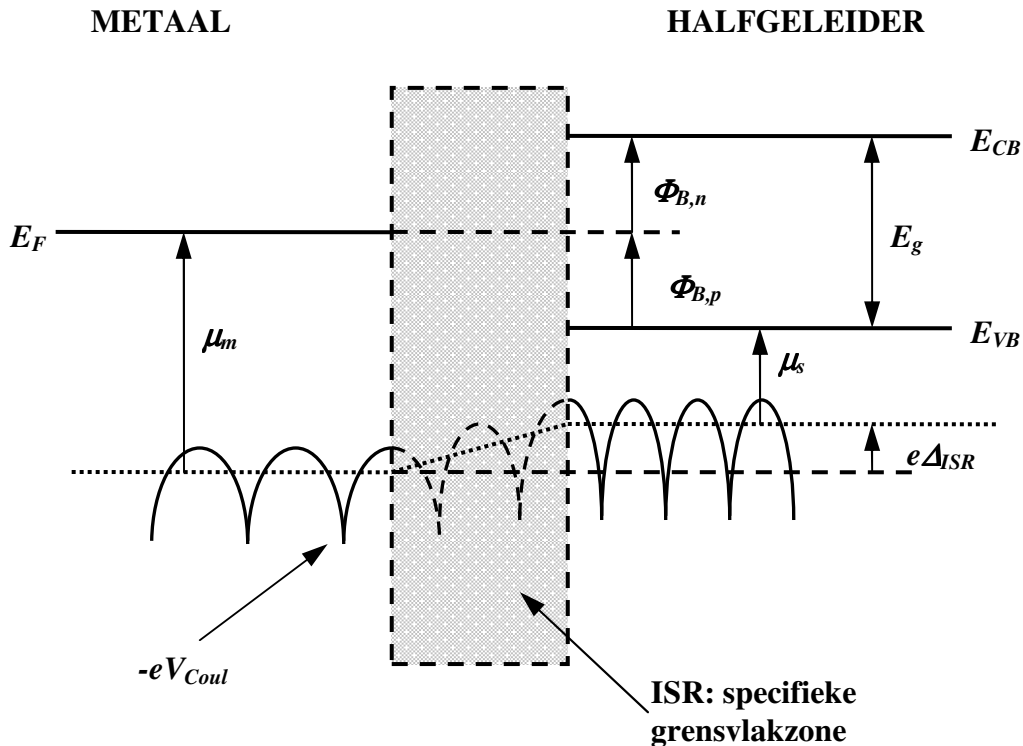
## 2.2 Specifieke grensvlakzone (ISR)

Een geïsoleerd halfgeleiderkristal en een geïsoleerd metaalkristal hebben beide een periodiek potentiaalverloop dat zal wijzigen wanneer het metaal en de halfgeleider in contact met elkaar gebracht worden. Voor de eenvoud wordt hier een abrupt en homogeen grensvlak verondersteld, waaraan geen interdiffusie optreedt bij het vormen van het contact. In deze situatie zal de bulkstructuur van het metaal en van de halfgeleider diep in het kristal behouden blijven. Het moet echter duidelijk zijn dat de overgang van een zuiver metallische elektronische structuur naar een zuiver halfgeleidende elektronische structuur niet abrupt kan verlopen en dat deze wijziging plaats vindt over een eindige afstand. Theoretische berekeningen [10] suggereren dat deze afstand minimaal een paar roosterafstanden bedraagt. Om deze reden bestaat er een 'specifieke grensvlakzone' (ISR) met een breedte van 1 à 2 nm

---

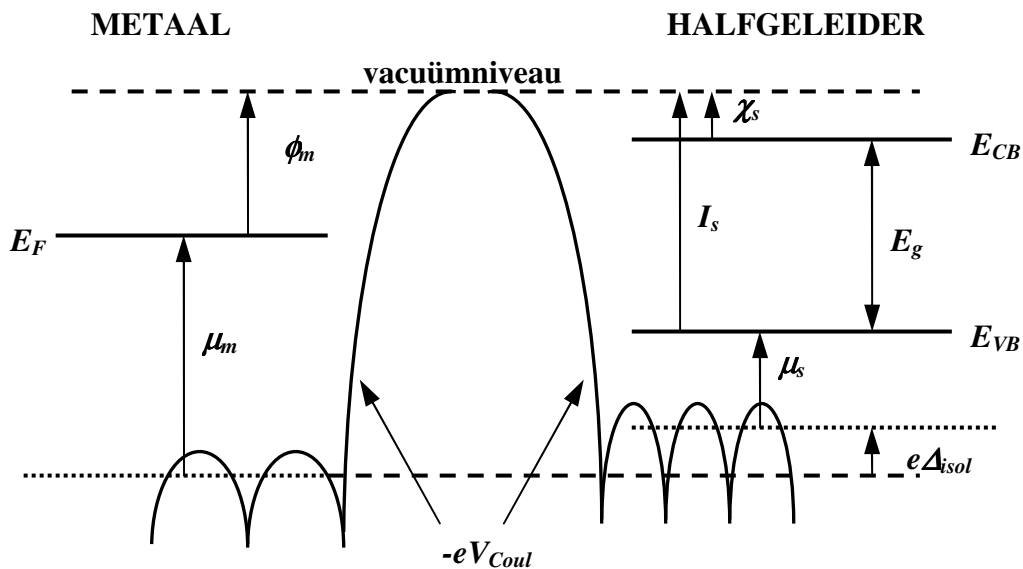
<sup>2</sup> De depletiebenadering is een benadering in het geval  $T = 0$ , bij eindige temperaturen wordt de bandafbuiging verminderd met een bedrag  $kT/e$ .





Figuur I.2 (a)

Schematische voorstelling van de specifieke grensvlakzone (ISR). Het grijze gebied stelt de ISR voor.  $\mu_m$  is de chemische potentiaal van het metaal,  $\mu_s$  is deze van de halfgeleider. Op de figuur zijn ook de barrièrehoogte aangeduid, zowel in het geval van een n-type als een p-type halfgeleider. De volle lijn is de periodiek variërende kristalpotentiaal, terwijl de uitgemiddelde potentiaal aangeduid wordt met stippellijnen. Het verschil tussen de gemiddelde potentialen langs beide zijden van de ISR na de ladingsherverdeling wordt aangeduid met  $\Delta_{ISR}$



Figuur I.2 (b)

Schematische voorstelling van het geïsoleerde metaal en de halfgeleider. De betekenis van de volle lijnen en de stippellijnen is dezelfde als in figuur I.2 (a). Het oorspronkelijke verschil tussen de gemiddelde potentialen van metaal en halfgeleider wordt aangeduid door  $\Delta_{isol}$ . Op de figuur worden eveneens de fysisch meetbare parameters  $\phi_m$  (uittreearbeid van het metaal) en  $I_s$  (ionisatiepotentiaal van de halfgeleider) aangeduid.

waarvan de elektronische structuur gelijk is aan deze van noch het metaal, noch de halfgeleider. Deze zone omvat de directe omgeving van het grensvlak en de eigenschappen ervan worden bijgevolg hoofdzakelijk bepaald door de aanwezigheid van dit grensvlak. Golfvibraties die ontstaan in het metaal, reageren met deze die ontstaan vanuit de halfgeleider, waardoor in de ISR elektronische niveaus ontstaan, die niet aanwezig zijn in het metaal of de halfgeleider. Deze nieuwe elektronische toestanden binnen de ISR zullen een belangrijke rol spelen bij de vorming van de Schottkybarrière.

Een schematische voorstelling van de ISR wordt getoond in figuur I.2 (a). In deze figuur is de periodiek variërende kristalpotentiaal aangeduid door de volle lijnen, terwijl de uitgemiddelde potentiaal aangeduid wordt door de stippellijnen. Bemerkt dat de banden in deze figuur een vlak verloop vertonen: de dimensies van de ISR zijn enkele grootte-orde kleiner dan deze van het ruimteladingsgebied, zodat het effect van de trage potentiaalvariatie ten gevolge van de bandafbuiging op de hier gebruikte atomaire schaal verwaarloosbaar is<sup>3</sup>. Toch wordt de ISR verondersteld voldoende breed te zijn zodat de elektronische eigenschappen zoals de ladingsverdeling, de bandenstructuur, ... buiten de ISR opnieuw karakteristiek zijn aan de bulk van het onverstoorte kristal. Op de figuur is zowel de barrièrehoogte in het geval van een n-type als een p-type halfgeleider aangeduid: beide gevallen kunnen op dezelfde manier behandeld worden.

Er wordt opgemerkt dat de twee eerder vermelde regels voor grensvlakken ook steeds blijven gelden voor de ISR:

1. De elektronische structuur van de ISR is zodanig dat deze leidt tot een **minimalisatie van de totale energie**.
2. De **elektrische potentiaal** vertoont langs de ISR een **continu verloop**.

Bij het opnieuw instellen van het thermodynamische evenwicht (waarbij dus aan bovenstaande voorwaarden voldaan moet worden) zal de herverdeling van de ladingen aan het grensvlak ervoor zorgen dat de gemiddelde kristalpotentialen die heersen in de bulk van het metaal en van de halfgeleider ten opzichte van elkaar met een bedrag  $\Delta_{ISR}$  verschillen<sup>4</sup>. Hierbij moet opgemerkt worden dat  $\Delta_{ISR}$  over het algemeen afhangt van de lokale atomaire en elektronische structuur van het grensvlak: er zullen langs het MH-grensvlak laterale variaties optreden.

Ter verduidelijking wordt in figuur I.2 (b) eveneens de situatie voorgesteld waarbij de halfgeleider en het metaal geïsoleerd zijn van elkaar. De belangrijkste energieparameters worden betrokken ten opzichte van een gemeenschappelijk vacuümniveau. Ten opzichte van dit niveau kan het initiële verschil tussen de gemiddelde kristalpotentialen van de geïsoleerde halfgeleider en het geïsoleerde metaal berekend worden als  $\Delta_{isol}$ .

Uit figuur I.2 (a) kan eenvoudig de waarde voor de SBH afgelezen worden in het geval van een p-type halfgeleider:

$$\Phi_{B,p} = \mu_m - \mu_s - e\Delta_{ISR} \quad (I.6)$$

<sup>3</sup> Bemerkt dat deze benadering waarbij de banden vlak liggen, overeenkomt met de veronderstelling dat zich geen *nettolading* bevindt in de ISR.

<sup>4</sup> In sommige bronnen wordt naar  $\Delta_{ISR}$  verwezen als de ‘grensvlakdipool’. Er bestaan echter veel verschillende definities van het begrip grensvlakdipool en om verwarring te vermijden zal het gebruik van deze term volgens deze betekenis zoveel mogelijk beperkt worden.

Rekening houdend met  $\Phi_{B,n} + \Phi_{B,p} = E_g$  levert dit voor een n-type halfgeleider:

$$\Phi_{B,n} = E_g - \mu_m + \mu_s + e\Delta_{ISR} \quad (I.7)$$

De vergelijkingen (I.6) en (I.7) tonen aan dat wanneer  $\Delta_{ISR}$  varieert met een bepaald bedrag, de SBH dan eveneens met exact hetzelfde bedrag wijzigt. Deze vergelijkingen zijn de som van de term  $e\Delta_{ISR}$  en termen die enkel gerelateerd zijn aan de bulkeigenschappen van de halfgeleider en het metaal en die dus niet afhangen van het grensvlak.

Wanneer gerefereerd wordt ten opzichte van een gemeenschappelijk vacuümniveau zoals in figuur I.2 (b) kunnen deze vergelijkingen in functie van meetbare parameters als  $\chi_s$  en  $\phi_m$  geschreven worden. Immers geldt  $\mu_m + \phi_m = I_s + \mu_s + e\Delta_{isol}$  zodat vergelijking (I.7) wordt:

$$\begin{aligned} \Phi_{B,n} &= \phi_m + E_g - I_s + e\Delta_{ISR} - e\Delta_{isol} \\ &= \phi_m - \chi_s + e\Delta_{ISR} - e\Delta_{isol} \end{aligned} \quad (I.8)$$

De nettodipool die ontstaat als gevolg van de ladingsherverdeling bij het vormen van het Schottkycontact kan dus geschreven worden als:

$$e\Delta_{Sch} = e\Delta_{ISR} - e\Delta_{isol} \quad (I.9)$$

Zodat de uitdrukking (I.1) voor de barrièrehogte, die geldt volgens de Mott-Schottkytheorie, veralgemeend wordt tot:

$$\Phi_{B,n} = \phi_m - \chi_s + e\Delta_{Sch} \quad (I.10)$$

De term  $e\Delta_{Sch}$  wordt **Schottkydipool** (of soms ook **grensvlaktipool**, al kan deze naam verwarring oproepen, zie voetnoot 4) genoemd en deze vertegenwoordigt de dipoolbijdrage ten gevolge van het thermodynamische effect dat optreedt bij de vorming van het grensvlak. Vermits er nog steeds globale neutraliteit heerst, komt de barrièrevorming immers neer op het vormen van een dipoollaag met atomaire dimensies aan het grensvlak. De verschillen tussen de diverse modellen die de vorming van een Schottkybarrière beschrijven, zijn hoofdzakelijk terug te brengen tot een verschillende invloed van de dipoollaag op de barrièrevorming.

### Opmerkingen:

- Ook bij vorming van een ohms contact ontstaat een ISR waar dipolen kunnen ontstaan als gevolg van de herverdeling van ladingen ter hoogte van het grensvlak. De invloed van deze dipolen op het ladingstransport langs het ohms contact is echter zeer gering: de stroom/spanningskarakteristiek blijft lineair en wordt nagenoeg volledig bepaald door de resistiviteit van de halfgeleider.
- Een aantal oppervlakbehandelingen introduceren gekende wijzigingen aan de elektrische aard van de halfgeleider. Op deze manier is de verandering van de SBH voorspelbaar zonder dat een verandering van de ISR in rekening gebracht moet worden. Een bekend voorbeeld is de creatie van een dunne oppervlaklaag met een zware dopering van het tegengestelde type als de halfgeleider zelf (bijvoorbeeld

een p-type laag op een n-type halfgeleidersubstraat). Als gevolg hier van treedt het zogenaamde Shannon-effect op dat leidt tot een stijging van de barrièrehoogte [11]. Dit effect kan aangetoond worden aan de hand van klassieke C/V-metingen en wordt uitgebreid besproken in [12]. In het geval van een zeer sterke dopering zal – net zoals bij het Pinch-Off effect – de effectieve barrièrehoogte in dit geval niet bepaald worden door de positie van het Fermi-niveau ter hoogte van het grensvlak, maar door de maximale afbuiging van de energiebanden in het ruimteladingsgebied.

### 3 Niet-interagerende modellen

De theoretische modellen die de vorming van een Schottkybarrière beschrijven, kunnen ruwweg onderverdeeld worden in twee groepen:

- Niet-interagerende modellen: hierbij treedt geen interactie op tussen het metaal en de halfgeleider. De belangrijkste modellen die tot deze groep behoren zijn het Mott-Schottkymodel en verschillende modellen die gebaseerd zijn op een vaste scheiding van de ontstane grensvlaktoestanden. De belangrijkste kenmerken van deze modellen worden kort overlopen in deze paragraaf.
- De interagerende modellen: volgens deze modellen interageren het metaal en de halfgeleider wel. Dit standpunt is correcter en de meest recente modellen – zoals de Bond Polarization Theorie die verder in dit hoofdstuk zal besproken worden – kunnen in deze categorie ondergebracht worden.

Een gemeenschappelijke eigenschap van alle niet-interagerende modellen is *de afwezigheid van een ladingsherverdeling ter hoogte van het MH-grensvlak*. Deze modellen verwaarlozen bijgevolg het thermodynamische aspect van de grensvlakvorming. Wanneer gekeken wordt naar de twee regels die in acht moeten genomen worden bij de vorming van een MH-grensvlak, blijkt dat voldaan wordt aan de eis dat de elektrische potentiaal een continu verloopt heeft, maar dat er geen poging ondernomen wordt om de grensvlakenergie te minimaliseren. Slechts aan één van twee voorwaarden wordt voldaan binnen deze niet-interagerende modellen.

Om aan deze tekortkoming tegemoet te komen, werden later een aantal modellen ontwikkeld die gebaseerd zijn op de hier besproken – in gebreke blijvende – niet-interagerende modellen, en waarbij alsnog het bestaan van een grensvlakdipool ingevoerd werd als gevolg van de ladingsherverdeling. Deze modellen, waar dus wel interactie optreedt, zullen in de volgende paragraaf aan bod komen.

#### 3.1 Mott-Schottkymodel

De Mott-Schottkybetrekking van vergelijking (I.1) kan gezien worden als een nulde-orde theorie over SB-vorming. Ofschoon de barrières zijn naam dragen, was de theorie van Schottky slechts toepasbaar op enkele halfgeleiders. De belangrijkste bijdrage van Schottky tot de kennis over barrières, ligt in de correcte voorspelling van de elektrische potentiaal in het ruimteladingsgebied (zie paragraaf 2.1).

Volgens deze theorie zijn de halfgeleider en het metaal geïsoleerd van elkaar en blijft dit zo wanneer ze met elkaar contact maken. De grensvlakdipool wordt hier gevormd door de oppervlakdipolen gevormd tussen het metaal en de halfgeleider. Hierbij treedt geen interactie op en blijft hun ladingsverdeling ‘bevrozen’. Dit heeft tot gevolg dat het verschil tussen de gemiddelde potentialen ongewijzigd blijft. Dit betekent hier dat

$$e\Delta_{SR} = e\Delta_{sol} \tag{I.11}$$

zodat in vergelijking (I.10) de Schottkydipool  $\Delta_{Sch} = 0$  wordt, waardoor vergelijking (I.1) teruggevonden wordt.

Er kan dus gesteld worden dat de Mott-Schottkybetrekking (I.1) het resultaat is van de afwezigheid van een herschikken van de ladingen. Aangezien er gewoonlijk wel een belangrijke ladingsherverdeling optreedt aan het MH-grensvlak wanneer er nieuwe bindingen gevormd en/of oude bindingen verbroken worden, kan niet verwacht worden dat de Mott-

Schottkytheorie accurate voorspellingen zal geven over de SBH aan de meeste MH-grensvlakken, waar de grensvlakbindingen onvermijdelijk aanwezig zijn.

## 3.2 Modellen met vaste scheiding

### 3.2.1 Pinning van het Fermiverniveau aan halfgeleideroppervlakken

Wanneer de periodieke structuur van een kristalrooster aan het oppervlak afgebroken wordt, zullen elektronische toestanden ontstaan die eigen aan het oppervlak zijn. Deze oppervlakspecifieke toestanden ontstaan door een herschikking van de atomaire structuur aan het oppervlak als gevolg van het streven naar een minimale oppervlakenergie. Bij halfgeleiders kan de aanwezigheid van oppervlakniveaus binnen de verboden zone leiden tot het vastpinnen van het Fermiverniveau (FLP). Binnen het concept van FLP staat het ladingsneutraliteitsniveau  $\phi_{CNL}$  (afgekort CNL: Charge Neutrality Level) centraal: dit is het niveau tot waar de oppervlaktoestanden met elektronen bezet moeten zijn opdat het oppervlak elektrisch neutraal is. Meer details over de exacte werking van het FLP-fenomeen werden reeds vroeger uitgebreid besproken en doen hier niet ter zake: deze kunnen teruggevonden in verscheidene standaardwerken, zie bijvoorbeeld [1]. Er moet nog opgemerkt worden dat het CNL niet overeenkomt met het neutraliteitsniveau van de volledige ISR, maar dat dit CNL enkel betrekking heeft op de ‘halfgeleider zijde’ van het grensvlak.

### 3.2.2 Oppervlaktoestanden aan MH-grensvlakken: Bardeenmodel

Het FLP-concept als gevolg van de aanwezigheid van energietoestanden aan een vrij halfgeleideroppervlak is een vaak bestudeerd fysisch fenomeen: omwille van de aanwezige oppervlaklading binnen deze toestanden ontstaat een lokaal gewijzigd elektrisch veld, dat op deze manier de bandafbuiging ter hoogte van het oppervlak beïnvloedt.

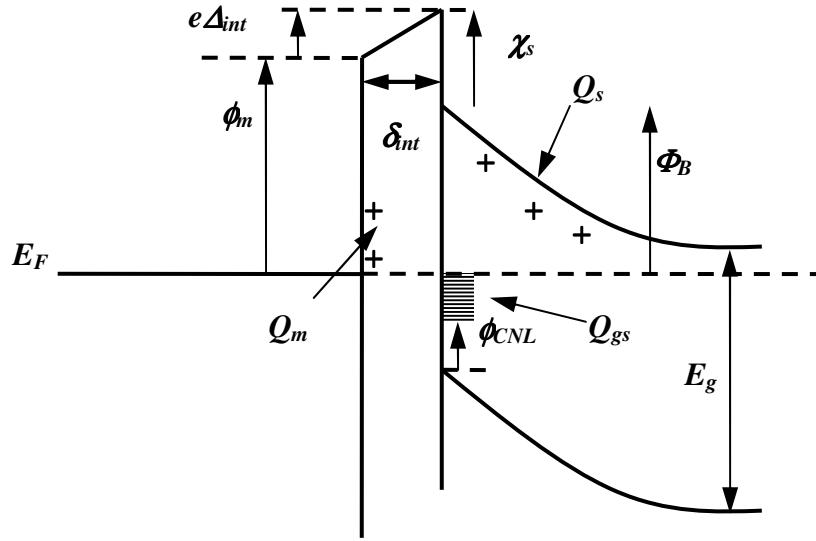
Bij MH-grensvlakken wordt de SBH daarentegen gelinkt met de aanwezige Schottkydipool (zie paragraaf 2.2) en dus niet met de aanwezige lading<sup>5</sup>. Hieruit blijkt dus niet direct dat het concept van het ladingsneutraliteitsniveau van de oppervlaktoestanden van een groot belang zou kunnen aan MH-grensvlakken. Toch maken vele modellen gebruik van dit concept om de experimenteel waargenomen zwakke afhankelijkheid van de SBH van de uittredearbeid van het metaal te verklaren. In deze paragraaf zullen de algemene lijnen van deze soort modellen kort besproken worden.

Om een effect te hebben op de grootte van de SBH moeten de energietoestanden ruimtelijk gescheiden zijn van het MH-grensvlak. Zonder een fysische scheiding kan er immers geen extra grensvlakdipool aanwezig zijn die de waarde van SBH weg van deze die door de Mott-Schottkybetrekking (I.1) voorspeld wordt, kan sturen. Alle modellen die gebaseerd zijn op de aanwezigheid van oppervlaktoestanden veronderstellen bijgevolg allemaal de aanwezigheid van een diëlektrische laag ter hoogte van het grensvlak, die zorgt voor de scheiding van de halfgeleider en het metaal.

De energiebanden aan een MH-grensvlak met grensvlaktoestanden worden vaak geanalyseerd met behulp van het schema dat in figuur I.3 getoond wordt. Bij alle modellen van deze klasse worden deze toestanden geacht enkel een eigenschap te zijn van de halfgeleider, waardoor de enige invloed van het metaal op de SBH-waarde enkel afkomstig kan zijn van een wijziging van de uittredearbeid van het metaal. In de figuur zijn het metaal

---

<sup>5</sup> De dichtheid van de ladingstoestanden ter hoogte van het Fermiverniveau in het metaal is immers zo groot dat een variatie van de nettolading in het grensvlak een verwaarloosbare verschuiving van de positie van het Fermiverniveau teweeg brengt.



Figuur I.3  
Energiebandenschema bij modellen met vaste scheiding.

en de halfgeleider gescheiden door een diëlektrische grensvlaklaag met dikte  $\delta_{int}$  en permittiviteit  $\epsilon_{int}$ . Uit de eis tot ladingsneutraliteit van het grensvlak volgt

$$Q_m + Q_s + Q_{gs} = 0 \quad (I.12)$$

waarbij  $Q_m$ ,  $Q_s$  en  $Q_{gs}$  respectievelijk de oppervlakteladingsdichtheden in het metaal, de halfgeleider en de grensvlaktoestanden voorstellen. Via de vergelijking van Poisson kunnen de uitdrukkingen voor  $Q_m$  en  $Q_{gs}$  bepaald worden

$$\begin{cases} Q_m = \frac{\epsilon_{int} \Delta_{int}}{\delta_{int}} = \frac{\epsilon_{int} (\Phi_{B,n} - \phi_m + \chi_s)}{e \delta_{int}} \\ Q_{gs} = e D_{gs} (\Phi_{B,n} + \phi_{CNL} - E_g) \end{cases} \quad (I.13)$$

Hierin is  $D_{gs}$  de dichtheid per oppervlakte en per energie van grensvlaktoestanden en stelt  $e \Delta_{int} = \Phi_{B,n} - \phi_m + \chi_s = e \Delta_{Sch}$  het potentiaalverschil over de diëlektrische laag voor. Dit verschil kan beschouwd worden als een correctie op de Mott-Schottkybetrekking en kan bijgevolg gelijk gesteld worden aan de Schottkydipool uit vergelijking (I.10).  $Q_s$  is gewoonlijk klein in vergelijking met  $Q_m$  en  $Q_{gs}$  zodat deze term in vergelijking (I.12) kan verwaarloosd worden. Uiteindelijk wordt een relatie verkregen waarin zowel de invloed van de uittredearbeid van het metaal als van de grensvlaktoestanden voorkomen [1]:

$$\Phi_{B,n} = \gamma_{gs} (\phi_m - \chi_s) + (1 - \gamma_{gs}) (E_g - \phi_{CNL}) \quad (I.14)$$

De parameter  $\gamma_{gs}$  is een constante die gegeven wordt door

$$\gamma_{gs} = \left( 1 + \frac{e^2 \delta_{int} D_{gs}}{\epsilon_{int}} \right)^{-1} \quad (\text{I.15})$$

Uitdrukking (I.14) is een gekende uitdrukking die suggereert dat de afhankelijkheid van de SBH van de uittrebearbeit van het metaal afgezwakt wordt met een factor  $\gamma_{gs}$  in vergelijking met de Mott-Schottkybetrekking (I.1). Deze factor  $\gamma_{gs}$  kan geïdentificeerd worden als de grensvlakparameter  $S_\phi$  die gedefinieerd werd in vergelijking (I.2) van dit hoofdstuk<sup>6</sup>.

Voor een grote dichtheid van grensvlaktoestanden ( $\gamma_{gs} \ll 1$ ) domineert de laatste term in vergelijking (I.14) en zullen n-type SBH-waarden volgens dit model gepind worden op een waarde die dicht bij  $E_g - \phi_{CNL}$  ligt.

Het FLP-fenomeen leidt bijgevolg op haast natuurlijke wijze tot de opvatting dat de positie van het Fermi-niveau ter hoogte van het MH-grensvlak hoofdzakelijk een eigenschap is van de halfgeleider.

Zoals reeds aangehaald werd aan het begin van deze paragraaf, bestaan diverse modellen die uitgaande van het FLP-concept (en de aanwezigheid van een ladingsneutraliteitsniveau) de invloed van grensvlaktoestanden verder uitwerken. Ze verschillen hoofdzakelijk in de oorzaak van de aanwezigheid van de grensvlaktoestanden.

In het hierboven beschreven model dat ontwikkeld werd door J. Bardeen [13] zijn de grensvlaktoestanden afkomstig van toestanden aan het halfgeleideroppervlak. Ofschoon uitdrukking (I.14) een verklaring biedt voor het FLP-effect, moet opgemerkt worden dat heel veel onderstellingen moeten gemaakt worden. De meest essentiële daarvan is zeker de vereiste aanwezigheid van een diëlektrische laag. Zonder diëlektrische laag ( $\delta_{int} = 0$  en dus  $\gamma_{gs} = 1$ ) kan er geen dipool aanwezig zijn en wordt de Mott-Schottkybetrekking teruggevonden, ongeacht wat de dichtheid van deze oppervlaktoestanden is. Dit model kan dus niet toegepast worden op de ‘intieme’ MH-contacten die met de recentste technieken kunnen gefabriceerd worden waarbij geen diëlektrische tussenlaag aanwezig is. Daarnaast wordt binnen dit model voorbijgegaan aan het feit dat er binnen deze structuur nog twee microscopische grensvlakdipolen aanwezig zijn: één aan het grensvlak tussen metaal en diëlektricum en een andere aan het grensvlak tussen diëlektricum en halfgeleider. Beide dipoollagen werden niet betrokken in de bovenstaande analyse en er werd stilzwijgend verondersteld dat de Mott-Schottkybetrekking geldig is aan deze grensvlakken en dat de Fermi-niveaus aan deze grensvlakken niet gepind zijn. Omwille van deze inconsistenties kan dit Bardeenmodel niet als een relevant model beschouwd worden.

### 3.2.3 Andere vaste-scheidingsmodellen

Wieder stelde in een ander model dat de FLP afkomstig is van defecten die in hoge concentraties aanwezig zijn in de halfgeleider zelf [14]. Deze bevinden zich dan op een afstand  $\delta_{int}$  van het MH-grensvlak weg. Hier is de halfgeleider dus het scheidende medium in plaats van een diëlektricum volgens het Bardeenmodel. Binnen dit model hangt de afhankelijkheid van de SBH van de uittrebearbeit van het metaal af van de discrete energieposities en van de dichtheden van de diepe defecten binnen de verboden zone.

Daarnaast werden nog diverse modellen ontwikkeld die gebaseerd zijn op het ontstaan van grensvlaktoestanden in de halfgeleider. Zo is er het DIGS-model (Disorder Induced Gap

---

<sup>6</sup> In dit hoofdstuk zal de notatie  $\gamma$  gebruikt worden om theoretische voorspellingen aan te duiden, terwijl de grensvlakparameter  $S_\phi$  slaat op de experimenteel waargenomen resultaten.



States) van H. Hasegawa: hier ontstaan grensvlaktoestanden door het verlies van tweedimensionale periodiciteit door de aanwezigheid van ongeordende bindingen in de halfgeleider [15].

Het MIGS-model (Metal Induced Gap States) van V. Heine is waarschijnlijk het gekendste model binnen deze klasse: door het indringen van de golf functies van het metaal in de halfgeleider ontstaan de grensvlaktoestanden [16]. Dit model zal binnen de volgende paragraaf nog besproken worden omwille van het feit dat dit model wel rekening houdt met de minimalisatie van de energie als gevolg van het instellen van een thermodynamisch evenwicht. Ook de interessante gelijkenissen met de Bond Polarization Theorie worden verder besproken.

Het gebruik van hetzelfde paar parameters ( $D_{gs}$ ,  $\phi_{CNL}$ ) voor de grensvlaktoestanden om Schottkybarrières te beschrijven die gevormd werden met verschillende metalen, benadrukt de basisgedachte van de vaste-scheidingsmodellen dat de verdeling van deze grensvlaktoestanden een zuivere eigenschap van de halfgeleider betreft, ongeacht of deze toestanden hun oorsprong vinden in MIGS, DIGS, oppervlaktoestanden, ... Zonder deze onderstelling zouden de vergelijkingen (I.14) en (I.15) nog steeds gelden voor een bepaald MH-systeem, maar deze zouden waardeloos zijn voor een systematisch SBH-onderzoek omdat in de praktijk voor elk MH-grensvlak een nieuw paar parameters ( $D_{gs}$ ,  $\phi_{CNL}$ ) nodig zou zijn.

## 4 Interagerende modellen: invloed van bindingen en dipolen aan MH-grensvlakken

Wanneer een goed hechtend ('intiem') MH-grensvlak gevormd wordt onder omstandigheden van thermodynamisch evenwicht, zullen chemische bindingen gevormd worden aan het grensvlak. Alle elektronische eigenschappen van het MH-grensvlak, met inbegrip van de elektrische dipool en de SBH zelf, worden op natuurlijke wijze beïnvloed door deze grensvlakbindingen. Het negeren van dit chemische effect is het belangrijkste nadeel van de niet-interagerende modellen die in de vorige paragraaf besproken werden en die enkel rekening hielden met de eis van een continu verloop van de elektrische potentiaal. Het afwijken van de experimentele SBH-waarden van de Mott-Schottkybetrekking (I.1) is duidelijk gerelateerd met dit chemische effect: hieruit blijkt het belang van de grensvlakbindingen. Het welbekende MIGS-model en de recent ontwikkelde BPT hebben elk hun eigen specifieke voorstellen om de grootte van de ladingsoverdracht aan het MH-grensvlak bij de vorming van de grensvlakdipolen in te schatten. In de volgende twee paragrafen zullen de principes en de achterliggende basisideeën van beide modellen uitgebreid bestudeerd worden.

### 4.1 Empirische modellen

De relevantie van de bindingen bij MH-grensvlakken bij de vorming van de SBH werd reeds aangetoond in een reeks experimenten door Andrews en Phillips in een studie naar de vormingsenthalpie  $\Delta H_f$  van silicides [17]. Deze onderzoekers vonden een lineair verband tussen de SBH en  $\Delta H_f$  van de onderzochte silicides. Ook uit ander werk [18],[19] bleek dat de potentiaalval over de ISR van de onderzochte grensvlakken duidelijk afhangt van de chemische bindingen aan het grensvlak, zodat deze van primair belang zullen zijn bij de SBH-vorming.

Deze empirische studies hadden echter twee belangrijke nadelen. Ten eerste zijn er weinig fysische argumenten om een direct verband tussen de SBH-waarde en een bulkeigenschap als  $\Delta H_f$  van het silicide te onderstellen. Daarnaast is het ontbreken van een duidelijke basisvoorwaarde die de continuïteit van de elektrische potentiaal langs het grensvlak verzekert, bij deze empirische modellen een belangrijk probleem. Deze ontbrekende voorwaarde, waarboven het effect van de grensvlakdipool dan gesuperponeerd wordt, is niets anders dan de Mott-Schottkybetrekking, zoals reeds gezien werd in de vorige paragraaf van dit hoofdstuk.

### 4.2 Grensvlaktoestanden geïnduceerd door het metaal: MIGS-model

Het overlappen van de golf functies ter hoogte van het MH-grensvlak kan de elektronische eigenschappen en de ladingsverdeling in de ISR grondig beïnvloeden. Het frequent gebruikte MIGS-model gaat er van uit dat de metallische golf functies tot in de halfgeleider tunnelen en hierbij grensvlaktoestanden induceren. Deze toestanden zijn echter wel degelijk een eigenschap van enkel de halfgeleider. Dit houdt in dat het de positie van het ladingsneutraliteitsniveau  $\phi_{CNL}$  eveneens een intrinsieke eigenschap van de halfgeleider is.

Het MIGS-model is ook een vaste-scheidingsmodel en dit werd reeds uitgewerkt in paragraaf 3.2.2. Het bandenschema volgens dit model werd reeds getoond in figuur I.3: het model plaatst de ladingen die geïnduceerd zijn door de MIGS uniform op een vlak dat zich op een vaste afstand  $\delta_{int}$  van het metaal bevindt. De grensvlakdipool wordt gevormd tussen de lading van dit vlak en de beeldlading ervan in het metaal. De afstand  $\delta_{int}$  wordt meestal aanzien als een maat voor indringdiepte voor de MIGS. De barrièrehoogte wordt gegeven

door vergelijking (I.14) en de theoretisch voorspelde  $S$ -parameter wordt gegeven in vergelijking (I.15).

Er zijn diverse voordelen aan het MIGS-model:

- Het model is een vaste-scheidingsmodel zodat dit model zich uitstekend leent om experimentele SBH-data te analyseren.
- Net zoals het Mott-Schotkymodel gaat het uit van duidelijke basisonderstellingen over de ladingsverdeling ter hoogte van het grensvlak die leiden tot een continu potentiaalverloop.
- Verder zal blijken dat dit potentiaalverloop het resultaat is van het gelijkstellen van de elektrochemische potentiaal. Deze procedure komt neer op een minimalisatie van de totale energie, zodat eveneens aan de tweede basisvoorwaarde voor de vorming van MH-grensvlakken voldaan is.

Toch bestaan daarnaast twee belangrijke nadelen aan dit model:

- Het belangrijkste probleem is dat de ladingsoverdracht plaats vindt met de beperking dat de verdeling van de MIGS niet afhangt van het metaal. Deze veronderstelling is duidelijk niet in overeenstemming met de experimenteel waargenomen afhankelijkheid van SBH van epitaxiale structuren en met de waargenomen inhomogeniteit van de SBH bij polykristallijne MH-grensvlakken. Ook uit een aantal theoretische berekeningen blijkt dat de MIGS-verdeling geen intrinsieke eigenschap van de halfgeleider kan zijn. De vorming van chemische bindingen en de minimalisatie van de energie leiden immers niet alleen in de halfgeleider, maar eveneens in het metaal en aan het grensvlak tot een herschikking van de energietoestanden. Zoals reeds vermeld in paragraaf 3.2.3 houdt dit in dat voor elk MH-grensvlak een nieuw paar parameters ( $D_{gs}$ ,  $\phi_{CNL}$ ) nodig is, waardoor de vergelijkingen (I.14) en (I.15) in de praktijk eigenlijk onbruikbaar worden.
- Een tweede probleem heeft te maken met de veronderstelde afstand  $\delta_{int}$  tussen het metaal en de MIGS. Berekeningen leiden tot waarden voor de indringdiepte van MIGS die van de orde 0.1 tot 0.3 nm bedragen, wat overeenkomt met ongeveer één roosterafstand van de halfgeleider. Dit suggereert dat de MIGS integraal deel uitmaken van het grensvlak en dus volledig binnen de ISR liggen. Bij de vaste-scheidingsmodellen waar het FLP-effect gecorreleerd wordt met de verdeling van de MIGS, wordt gewoonlijk een veel grotere waarde voor  $\delta_{int}$  van de orde 0.5 tot zelfs 3 nm aangenomen. Deze afstanden zijn meer in lijn met de veronderstelling dat de MIGS een intrinsieke eigenschap van de halfgeleider zijn. Dit dubbelzinnige karakter van de MIGS blijft een onopgelost probleem.

Tot slot moet nog opgemerkt worden dat later ook nog een aangepaste versie van het MIGS-model ontwikkeld werd [20]. In het zogenaamde ‘negatieve-ladingsmodel’ van MIGS wordt een ruimtelijk uitgestrekte verdeling van de lading in de MIGS verondersteld. Hierbij neemt de lading van de MIGS exponentieel af met toenemende indringdiepte in de halfgeleider. Dit exponentiële gedrag klopt meer met het intuïtieve beeld van het tunnelen van de golf functies vanuit het metaal, dan het vaste-scheidingsmodel dat hiervoor besproken werd. Ook binnen deze versie van het MIGS-model blijven de twee fundamentele bezwaren die hierboven vermeld worden, echter bestaan waardoor verder gezocht werd naar modellen die een andere afhankelijkheid van de SBH van de grensvlaktoestanden voorspellen.

### 4.3 Theoretische berekeningen van de SBH

Omwillen van de goede controle van de eigenschappen bij epitaxiale MH-grensvlakken, kan verwacht worden dat de elektronische eigenschappen aan deze grensvlakken de meeste aanwijzingen zullen geven over het vormingsmechanisme van de SB. Zo leverden experimenten aan diverse epitaxiale NiSi<sub>2</sub>/Si (111) grensvlakken onderlinge verschillen op van de orde 0.15 eV [7]. Hoewel de absolute SBH-waarden die vervolgens teruggevonden werden door middel van theoretische berekeningen, niet erg accuraat waren, konden de onderlinge verschillen aan de hand van theoretische modellen toch gereproduceerd worden [21]. Ofschoon MIGS-toestandsdichtheden voor de onderzochte diodes hoog zijn, kon uit de berekeningen geen mechanisme naar voor geschoven worden dat aanleiding zou geven tot FLP. Deze berekeningen suggereren echter wel het volgende:

- De MIGS-verdeling hangt af van de grensvlakstructuur.
- De lading ten gevolge van deze MIGS blijkt slechts een klein aandeel te bedragen van de totale lading die herverdeeld werd aan het grensvlak bij de vorming van de SBH.
- De herverdeelde ladingen bevinden niet alleen in het grensvlak, maar strekken zich ook langs beide zijden ervan tot circa 0.6 à 0.9 nm uit in zowel de halfgeleider als het metaal.

Gelijkaardige resultaten werden ook gevonden bij andere Schottkybarrières zoals Al/GaAs (110) [22], Au/GaN (001), Al/GaN (100) [23]. Ook in deze gevallen leiden de berekeningen tot gelijkaardige resultaten, die als volgt samengevat kunnen worden:

- De SBH hangt af van de structuur van de grensvlakbindingen.
- Het ladingsneutraliteitsniveau en de MIGS-verdeling zijn geen intrinsieke eigenschappen van de halfgeleider, maar hangen af van de structuur van het grensvlak.
- De grensvlakdipool wordt bepaald door de verdeling van alle ladingen: MIGS, maar ook toestanden in het metaal of elders in de ISR.

De resultaten van deze theoretische berekeningen ondersteunen de zienswijze dat een Schottkybarrière gevormd wordt als gevolg van twee mechanismen:

- het aanpassen van de energietoestanden binnen de ISR uitgaande van de initiële ladingsdichtheden.
- de herverdeling van de ladingen als gevolg van de gevormde chemische bindingen.

Het eerste mechanisme is een bulkeffect dat de continuïteit van de elektrische potentiaal ter hoogte van het grensvlak verzekert; het tweede is een grensvlakeffect dat zorgt voor de minimalisatie van de totale energie. Deze twee vereisten zijn de drijvende krachten bij de creatie van MIGS en andere grensvlaktoestanden. De grensvlaktoestanden ontstaan dus niet als het gevolg van een passieve ladingsoverdracht tussen het metaal en een soort pre-existentiële MIGS-toestand. De vorming van de grensvlakdipool is een actief proces dat bovendien een stuk gecompliceerder verloopt. Dit betekent dat MIGS ontstaan als gevolg van het vormen van grensvlakbindingen.

## 5 Bond Polarization Theorie

### 5.1 Inleiding: nood aan een nieuwe theorie over de vorming van Schottkybarrières

Wanneer een MH-grensvlak gevormd wordt onder thermodynamisch evenwicht worden nieuwe chemische bindingen aan dit grensvlak gevormd. Alle elektronische eigenschappen van het MH-grensvlak – dus eveneens de vorming van de elektrische dipool en de SBH – zijn het directe resultaat van deze grensvlakbindingen. Het blijkt echter dat de studie van de elektronische structuur langs een niet-homogeen grensvlak een gecompliceerd probleem is: theoretische berekeningen gebeuren bij dit soort vraagstukken doorgaans in de reciproke ruimte, die enkel kan gebruikt worden bij geordende periodieke structuren. De laatste tien jaar gebeurden daarom steeds meer berekeningen waarbij de elektronische eigenschappen van vaste stoffen en moleculen in de reële ruimte bestudeerd worden. Binnen deze aanpak kan de vorming van chemische bindingen veralgemeend bestudeerd worden, wat een belangrijk voordeel biedt bij de studie van MH-grensvlakken met een niet-epitaxiale of willekeurige structuur. Een tweede voordeel bij deze berekeningen is het feit dat de geometrie van de bindingen bij polykristallijne MH-grensvlakken van plaats tot plaats kan verschillen waardoor een lokaal variërende grensvlakdipool ontstaat.

Wanneer de SBH bepaald wordt met klassieke macroscopische technieken zoals uit I/V- en C/V-karakteristieken, levert de gemeten waarde voor de SBH in deze gevallen een soort weerspiegeling van de gemiddelde waarde van deze grensvlakdipolen op. Het is enkel met de opkomst van nieuwe technieken met een goede spatiale resolutie zoals BEEM dat de lokaal variërende dipolen kunnen opgemeten worden. De klassiek bepaalde resultaten kunnen dus uit de lokale metingen bepaald worden door een uitmiddeling van de elektronische structuur in de reële ruimte.

De resultaten uit de theoretische berekeningen en de experimenteel waargenomen structuurafhankelijke SBH uit de vorige paragrafen van dit hoofdstuk suggereren dat de eigenschappen die geassocieerd zijn met de individuele bindingen tussen het metaal en de halfgeleider in acht dienen genomen te worden om zo de algemene trends bij de vorming van een Schottkybarrière over het volledige grensvlak te modelleren. In dit opzicht vertoont de analyse van het MH-grensvlak een goede gelijkennis met de manier waarop de chemische bindingen van kleine moleculen bestudeerd worden: er wordt in beide gevallen nagegaan hoe de ladingsoverdracht verloopt bij de vorming van nieuwe chemische bindingen.

Ook binnen de empirische studies [17] uit paragraaf 4.1 werd het belang van de chemische bindingen reeds erkend, maar in dit werk werd geen poging ondernomen om deze bindingen op een kwantitatieve manier met de grensvlakdipool te linken.

Daarnaast werden in onze onderzoeksgroep reeds vroeger grensvlakdipolen verondersteld met dipool lengten van de orde Å – dus zonder Bardeen-tussenlaag. Het ging daarbij om elektrolyt/halfgeleidergrensvlakken (met ladingsoverdracht tussen redoxsystemen en het halfgeleideroppervlak) [24] en om dipolen tussen negatieve species aan het halfgeleideroppervlak en het metaal [25], [26]. Er werd daarbij echter altijd een specifiek grensvlakstelsel verklaard en nooit verondersteld dat het model algemeen toepasbaar zou zijn voor halfgeleidercontacten.

De Bond Polarization Theorie die in de volgende paragrafen besproken zal worden, is de eerste die dit verband wel probeert te leggen. Dit gebeurt door middel van een theoretische benadering uit de molecuulfysica die toelaat om uitgaande van de gelijkstelling van de elektrochemische potentiaal – dit proces houdt dus rekening met de minimalisatie van de energie – simultaan de ladingen van alle atomen in een molecule te schatten. Het toepassen

van deze zogenaamde ECPE-benadering<sup>7</sup> [27]-[29] (Electrochemical Potential Equalization) op MH-contacten leidt tot de Bond Polarization Theorie.

## 5.2 ECPE-benadering bij moleculen

De ECPE-benadering wordt in eerste instantie toegepast op grote moleculen om een schatting van het dipoolmoment te maken aan de hand van de atomaire ladingen. Volgens deze methode wordt de totale energie van de molecule benaderd door een tweede orde Taylorontwikkeling rond de energie van de neutrale atomen. Zo wordt de energie  $E_i$  van een atoom  $i$  in een molecule

$$E_i(Q_i) = E_i^0 + U_i Q_i + \frac{1}{2} Y_i Q_i^2 + \dots \quad (\text{I.16})$$

Hierin zijn  $E_i^0$  de energie van de grondtoestand van het neutrale atoom  $i$ ,  $-eQ_i$  de netto lading, terwijl  $U_i = (\partial E_i / \partial Q_i)_{Q_i=0}$  en  $Y_i = (\partial^2 E_i / \partial Q_i^2)_{Q_i=0}$  respectievelijk de eerste en tweede afgeleide van de energie van het atoom naar  $Q_i$  voorstellen. Uit gedetailleerde analyses [29] blijkt dat  $U_i$  en  $Y_i$  respectievelijk kunnen geassocieerd worden met de chemische potentiaal en de hardheid van het neutrale atoom. Beide grootheden kunnen uitgedrukt worden in functie van de beter gekende elektronenaffiniteit  $\chi_i$  en de ionisatiepotentiaal  $I_i$  van atoom  $i$ :

$$\begin{cases} U_i = \frac{\chi_i}{2} + \frac{I_i}{2} \\ Y_i = I_i - \chi_i \end{cases} \quad (\text{I.17})$$

De totale energie van een molecule wordt dan de som van de energieën van de individuele atomen en van de onderlinge interacties tussen deze atomen. Indien voor deze interacties enkel de Coulombinteracties beschouwd worden en de dipooltermen en de hogere orde multipooltermen weggelaten worden<sup>8</sup>, wordt de totale energie  $E_{tot}$ :

$$E_{tot}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) = \sum_i^N \left( E_i^0 + U_i Q_i + \frac{1}{2} Y_i Q_i^2 \right) + \sum_{i \neq j}^N \frac{Q_i Q_j J_{ij}}{2} \quad (\text{I.18})$$

met  $J_{ij} = e^2 / 4\pi\epsilon_0 d_{ij}$  de Coulombinteractie tussen twee elektronen op de posities van atomen  $i$  en  $j$ , waarbij  $d_{ij}$  de afstand is tussen deze twee atomen.

In thermisch evenwicht zal de nettolading van elk atoom met behoud van de globale neutraliteit zo herverdeeld worden dat de totale energie van vergelijking (I.18) minimaal wordt. Dit betekent dat de chemische potentiaal een constante is voor alle atomen van dezelfde molecule. De schatting voor de ladingsoverdracht die volgt uit deze eis, blijkt de correcte trend – ofschoon de numerieke waarden niet steeds zeer nauwkeurig te bepalen zijn en de invloed van dipool- en multipooltermen genegeerd werd – van de waargenomen

<sup>7</sup> Naast de ECPE-benadering zijn ook andere benaderingen mogelijk om het dipoolmoment van een molecule te berekenen. De bekendste is de LCAO-benadering (Lineaire Combinatie van Atomaire Orbitalen) die gebruikt wordt bij de berekening van het dipoolmoment van een heteronucleaire diatomaire molecule. De Bond Polarization Theorie kan echter ook gebruikt worden in het geval van grote moleculen.

<sup>8</sup> Deze benadering komt neer op de veronderstelling dat de lading van elk individueel atoom gecentreerd zit op de kern ervan.

elektrische dipolen in moleculen te voorspellen. De hier gebruikte methode is dus vrij eenvoudig en gaat uit van gegronde fysische basisprincipes, waardoor deze kan gebruikt worden bij het bestuderen van MH-grensvlakken. Ook bij deze SBH-studies ligt de interesse van de onderzoeker immers eerder in de correcte verklaring van de systematische trend van het SBH-waarde dan in de bepaling van de exacte numerieke waarden voor specifieke SBH-systemen.

### 5.3 Bindingen en dipolen aan MH-grensvlakken en de Bond Polarization Theorie

Uit de vorige paragrafen is reeds duidelijk dat de herschikking van de ladingen in de ISR van een MH-grensvlak optreedt als gevolg van de minimalisatie van de grensvlakenergie. De BPT gaat er van uit dat het grootste deel van deze herschikking wanneer het metaal in contact komt met de halfgeleider, het gevolg is van de vorming van chemische bindingen tussen beide elementen. Binnen dit model wordt verondersteld dat de Schottkydipool ontstaat als gevolg van de **polarisatie van deze grensvlakbindingen**. De aard en grootte van deze grensvlakbindingen kunnen geschat worden door de ECPE-methode uit de vorige paragraaf ook op MH-systemen toe te passen.

#### 5.3.1 Ladingstransfer aan MH-grensvlakken

Vooraleer de ECPE-benadering te gaan gebruiken bij MH-grensvlakken, kan eerst nog een eenvoudige, maar leerrijke schatting gemaakt worden die illustreert wat het gevolg is voor de SBH van de ladingsoverdracht aan het grensvlak waarbij een aantal dipolen gevormd worden.

Indien een aantal chemische bindingen met uniforme dichtheid  $N_B$  aan het MH-grensvlak verondersteld worden, zal bij elk van deze bindingen een dipool optreden met een grootte van  $exd_{ms}$  waarbij  $d_{ms}$  de afstand tussen de atomen van de halfgeleider en het metaal aan het grensvlak voorstelt. De dimensieloze grootheid  $x$  is een maat voor de sterkte van de dipool. Met behulp van de vergelijking van Poisson kan de verandering van elektrostatistische potentiaal over de dipool laag – en de hiermee corresponderende Schottkydipool – berekend worden als  $\Delta_{Sch} = N_B \cdot e \cdot x \cdot d_{ms} / \epsilon_{int}$  zodat vergelijking (I.10) wordt

$$\Phi_{B,n} = \phi_m - \chi_s + \frac{e^2 x N_B d_{ms}}{\epsilon_{int}} \quad (I.19)$$

De grootheid  $x$  kan binnen deze schatting vervangen worden door een parameter die een weerspiegeling is van het energieverval tussen de hoogste bezette toestanden aan beide kanten van het MH-grensvlak. Hiervoor kan het verschil tussen het Fermi-niveau van het metaal en het ladingsneutraliteitsniveau van de halfgeleider  $\phi_{CNL}$  genomen worden en kan  $x$  vervangen worden door  $(E_g - \phi_m + \chi_s - \phi_{CNL}) / |\zeta|$  met  $\zeta$  een grootheid die specifiek is voor elk MH-systeem<sup>9</sup>. Na invullen en herschikken van de termen van vergelijking (I.19) leidt dit vervolgens tot het – gezien de doorgevoerde substitutie – verwachte FLP-effect

$$\Phi_{B,n} = \gamma_B (\phi_m - \chi_s) + (1 - \gamma_B) (E_g - \phi_{CNL}) \quad (I.20)$$

<sup>9</sup> In de LCAO-benadering (voetnoot 7) heeft  $\zeta$  de betekenis van de bindingsintegraal. Voor de hier toegepaste benadering is dit niet belangrijk en er wordt ook niet verder op ingegaan. Omwille van het feit dat  $\zeta$  specifiek is voor elk systeem is de benadering die in deze paragraaf gemaakt wordt niet bruikbaar in de praktijk.

met de parameter  $\gamma_B$  die nu gegeven wordt door

$$\gamma_B = 1 - \frac{e^2 N_B d_{ms}}{\epsilon_{int} |\zeta|} \quad (\text{I.21})$$

Vergelijking (I.20) heeft dezelfde vorm als vergelijking (I.14) die voorspeld wordt door het vaste-scheidingsmodel volgens Bardeen uit paragraaf 3.2.2 in aanwezigheid van oppervlaktoestanden. Ofschoon dit model in de praktijk niet bruikbaar is, is de chemische trend die door vergelijking (I.20) voorspeld wordt toch geldig. Net zoals in vergelijking (I.15) wordt ook hier een zwakkere pinning van het Fermiverniveau voorspeld als de diëlektrische constante  $\epsilon_{int}$  en dus eveneens de Schottkydipool toenemen<sup>10</sup>.

### 5.3.2 ECPE-benadering aan MH-grensvlakken en de Bond Polarization Theorie

Om de ECPE-methode te hanteren om de ladingsoverdracht en de grootte van de elektrische dipolen in te schatten aan een MH-grensvlak, kan de volledige ISR aanzien worden als één gigantische molecuule. Deze molecuule bestaat dus uit enkele atomaire vlakken in de buurt van het grensvlak van zowel het metaal als de halfgeleider met  $N_m$  metaalatomen en  $N_s$  halfgeleideratomen. Ter vereenvoudiging wordt ondersteld dat het MH-grensvlak abrupt is en dat er enkel  $N_B$  nieuwe bindingen per oppervlakeenheid ontstaan tussen het afgebroken metaal en de afgebroken halfgeleider. Een doorsnede van beide kristallen wordt getoond in figuur I.4.

Doorgaans zal  $N_B$  kleiner zijn dan het aantal halfgeleider- of metaalatomen per oppervlak aan het grensvlak: een slechte overeenkomst van de kristalroosters, opmenging van componenten aan het grensvlak, vorming van zogenaamde ‘dangling bonds’<sup>11</sup> ... zijn enkele oorzaken die het effectief aantal gevormde grensvlakbindingen zullen doen afnemen. Om het probleem verder te vereenvoudigen wordt binnen dit model verder geredeneerd met een elementaire halfgeleider (bijvoorbeeld Si): in het geval van een samengestelde halfgeleider (bijvoorbeeld GaAs) wordt verondersteld dat het kation en het anion als één samengesteld atoom kunnen aanschouwd worden met gemeenschappelijke eigenschappen. Zonder aan de algemeenheid van het model te schaden kan verondersteld worden dat de chemische bindingen gevormd worden in een vierkant met laterale dimensie  $d_B = N_B^{-1/2}$ .

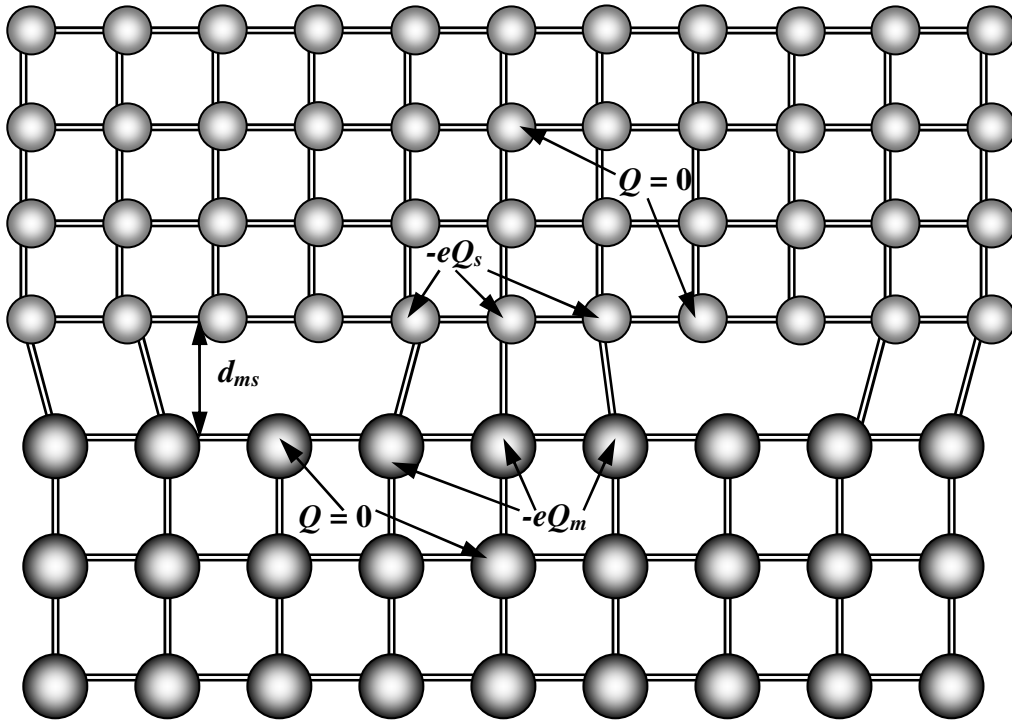
Rekening houdend met deze veronderstellingen kan de totale energie van de ISR als volgt geschreven worden:

$$\begin{aligned} E_{ISR} & \left( Q_{m_1}, \dots, Q_{m_{N_m}}, Q_{s_1}, \dots, Q_{s_{N_s}} \right) \\ & = \sum_i^{N_m} \left( E_m^0 + U_m Q_{m_i} + \frac{1}{2} Y_m Q_{m_i}^2 \right) + \sum_i^{N_s} \left( E_s^0 + U_s Q_{s_i} + \frac{1}{2} Y_s Q_{s_i}^2 \right) \\ & + \sum_{i \neq j}^{N_m} \frac{Q_{m_i} Q_{m_j} J_{m_i m_j}}{2} + \sum_{i \neq j}^{N_s} \frac{Q_{s_i} Q_{s_j} J_{s_i s_j}}{2} + \sum_{i,j}^{N_m, N_s} Q_{m_i} Q_{s_j} J_{m_i s_j} \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

<sup>10</sup> Een grotere waarde voor  $\epsilon_{int}$  is immers in overeenstemming met het feit dat een grotere diëlektrische afscherming leidt tot minder interactie en dus in de limietsituatie leidt naar de Mott-Schottkybetrekking waarbij geen interactie en geen FLP meer optreden.

<sup>11</sup> Dit zijn ongepaarde elektronen die zich in een orbitaal bevinden dat weg van het oppervlak is gericht.





Figuur I.4

Doorsnede van het model van het MH-grensvlak zoals het gebruikt wordt in de BPT. Hierbij wordt verondersteld dat een aantal bindingen gevormd worden tussen de halfgeleider bovenaan en het metaal onderaan de figuur. Enkel tussen deze bindende atomen aan het grensvlak wordt er ladingsoverdracht verondersteld.

Hierin zijn de eerste twee sommaties de energiebijdragen van de metaal- en de halfgeleideratomen volgens vergelijking (I.16), terwijl de andere drie bijdragen de onderlinge interacties voorstellen: respectievelijk tussen de metaal-atomen onderling, tussen de halfgeleideratomen onderling en tussen metaal- en halfgeleideratomen. In deze vergelijking zijn de grootheden  $E^0$ ,  $U$  en  $Y$  voor alle atomen binnen elk materiaal (halfgeleider of metaal) gelijk.

Uit de eigenschappen van de ISR volgt dat de ladingsoverdracht enkel zal plaats vinden in de atomaire vlakken net aan het grensvlak en dat daarom alle  $Q_{m_i}$  en alle  $Q_{s_j}$  nul zullen zijn binnen atomaire vlakken die ver van het grensvlak gesitueerd zijn. Deze voorwaarde zal ter vereenvoudiging uitgebreid worden zodat  $Q$  enkel verschillend zal zijn van nul voor de atomen van het grensvlak die direct betrokken zijn bij de vorming van de grensvlakbindingen. Dit wordt voor een aantal atomen geïllustreerd in figuur I.4. Omwille van de symmetrie bezitten alle metaal-atomen die een binding vormen een gelijke nettolading  $-eQ_m$  terwijl de halfgeleideratomen een nettolading  $-eQ_s = +eQ_m$  bezitten.

Uit de algemene voorwaarden voor de vorming van een MH-contact volgt dat in thermisch evenwicht de totale energie van de ISR minimaal zal worden. Dit uit zich door de elektrochemische potentiaal van de metaal- en halfgeleideratomen van de grensvlakbindingen gelijk te stellen aan elkaar:

$$\mu_{m_i} = \frac{\partial E_{ISR}}{\partial Q_{m_i}} = \mu_{s_i} = \frac{\partial E_{ISR}}{\partial Q_{s_i}} \quad (I.23)$$

In referenties [2] en [4] wordt vergelijking (I.23) volledig uitgewerkt en door rekening te houden met  $Q_s = -Q_m$  wordt uiteindelijk het volgende verband gevonden:

$$Q_m = \frac{U_s - U_m}{Y_m + Y_s + 4J_{mm} - 2J_{ms} + 4J_{ss}} = -Q_s \quad (\text{I.24})$$

Hierbij werd verondersteld dat er zowel voor het metaal als de halfgeleider 4 dichtste naburen aanwezig zijn.

Aangezien het hier over een ladingsoverdracht tussen twee kristallen gaat, kunnen aan de grensvlakatomen bulkeigenschappen toegekend worden. Voor een metaal kunnen zowel de ionisatiepotentiaal  $I_m$  als de elektronenaffiniteit  $\chi_m$  geassocieerd worden met de uittredearbeid van het metaal  $\phi_m$  zodat met behulp van vergelijking (I.17) gevonden wordt dat  $U_m = \phi_m$  en  $Y_m = 0$ . Bij een halfgeleider verschillen de ionisatiepotentiaal  $I_s$  en de elektronenaffiniteit  $\chi_s$  met een energie die overeenkomt met de breedte van verboden zone  $E_g$  zodat  $U_s = \chi_s + E_g/2$  en  $Y_s = E_g$ . Invullen van deze gegevens in vergelijking (I.24) levert

$$Q_s = \frac{\phi_m - \chi_s - E_g/2}{E_g + \kappa} = -Q_m \quad (\text{I.25})$$

met  $\kappa = 4J_{mm} - 2J_{ms} + 4J_{ss}$  de som van alle interacties.  $\kappa$  kan zowel negatief als positief zijn, maar omwille van de sterke diëlektrische afscherming ter hoogte van het grensvlak is de absolute waarde van  $\kappa$  meestal kleiner dan de verboden zone van de halfgeleider. De ladingsherverdeling aan het grensvlak leidt uiteindelijk tot een potentiaalval – en een corresponderende Schottkydipool  $e\Delta_{Sch}$  – over dit grensvlak die volgens de vergelijking van Poisson kan berekend worden als

$$\Delta_{Sch} = \frac{eQ_s N_B d_{ms}}{\epsilon_{int}} = \frac{eN_B d_{ms} (\phi_m - \chi_s - E_g/2)}{\epsilon_{int} (E_g + \kappa)} \quad (\text{I.26})$$

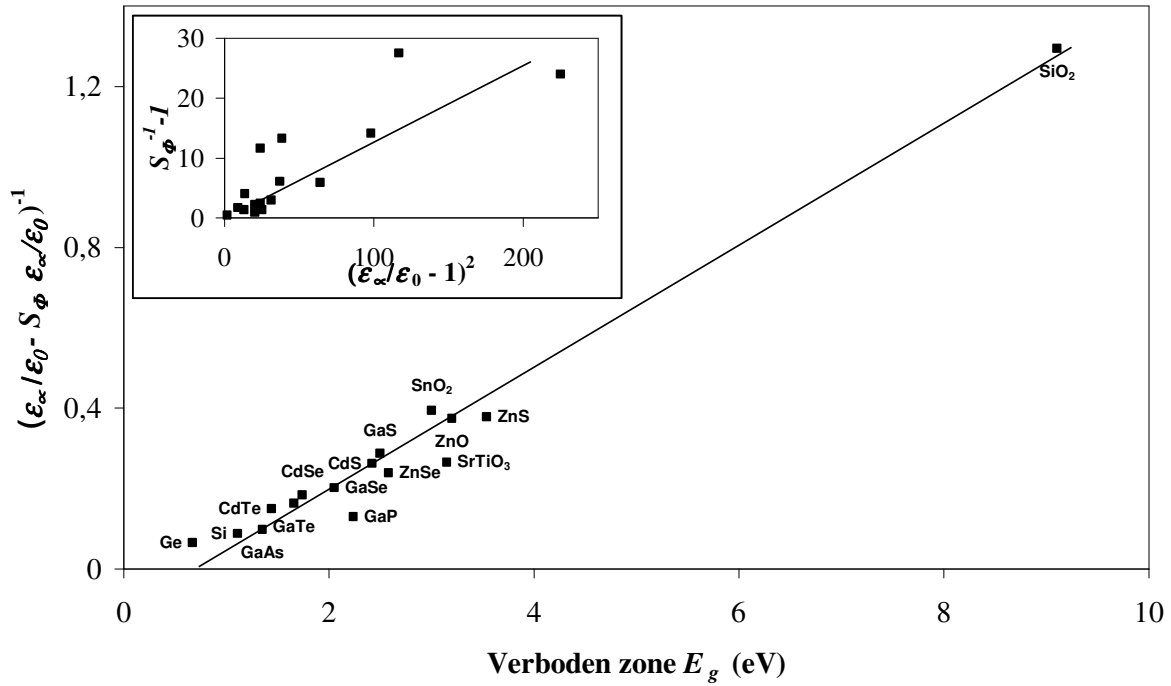
Hierin stelt  $d_{ms}$  opnieuw de afstand tussen de atomen van de halfgeleider en het metaal aan het grensvlak voor (zie figuur I.4). Na invullen in vergelijking (I.10) en herschikken van de termen leidt dit vervolgens tot een uitdrukking voor de barrièrehogte

$$\Phi_{B,n} = \gamma_B (\phi_m - \chi_s) + (1 - \gamma_B) \frac{E_g}{2} \quad (\text{I.27})$$

met de theoretische grensvlakparameter  $\gamma_B$  die nu gegeven wordt door

$$\gamma_B = 1 - \frac{e^2 N_B d_{ms}}{\epsilon_{int} (E_g + \kappa)} \quad (\text{I.28})$$

Op het eerste zicht voorspelt vergelijking (I.27) een gelijkaardige afhankelijkheid van de uittredearbeid van het metaal als deze die afgeleid werd bij de vaste-scheidingsmodellen in vergelijking (I.14), waarbij nu echter  $E_g/2$  de plaats inneemt van het ladingsneutraliteitsniveau ( $E_g - \phi_{CNL}$ ). Het is echter belangrijk dat de grensvlakparameter  $\gamma_B$  die afgeleid wordt volgens de ECPE-benadering grondig verschilt van deze die afgeleid werd volgens de vaste-scheidingsmodellen in vergelijking (I.15).



Figuur I.5

Experimenteel waargenomen grensvlakparameter uitgezet in de vorm  $\epsilon_0/\epsilon_\infty (1 - S_\phi)^{-1}$  als functie van de breedte van de verboden zone van diverse halfgeleiders, zoals gesuggereerd wordt door de BPT. In de inzet wordt deze parameter in de vorm  $S_\phi^{-1} - 1$  als functie van  $(\epsilon_\infty/\epsilon_0 - 1)^{-1}$  getoond. Dit verband wordt voorspeld door de MIGS-theorie.

### 5.3.3 Experimentele verificatie van de BPT

De overeenkomst tussen vergelijking (I.28) en de experimentele gegevens [30] werd gecontroleerd door de experimentele waarden voor de grensvlakparameter  $S_\phi$  uit te tekenen in functie van de verboden zone van de halfgeleider. In figuur I.5 wordt de grensvlakparameter in de vorm  $\epsilon_0/\epsilon_\infty (1 - S_\phi)^{-1}$  uitgezet als functie van de breedte van verboden zone van diverse halfgeleiders. In de figuur wordt een nagenoeg lineair verband tussen deze grootheden teruggevonden: dit is een goede ondersteuning voor het vormingsmechanisme van Schottkybarrières dat volgens de BPT voorspeld wordt. De met lineaire regressie afgeleide helling bedraagt  $0.15 \text{ eV}^{-1}$  terwijl het snijpunt met de horizontale as bij  $0.68 \text{ eV}$  ligt. Uit deze coëfficiënten volgt een waarde van  $7.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  voor het product  $N_B \cdot d_{ms}$  en indien voor  $d_{ms}$  een typische waarde van  $0.25 \text{ nm}$  aangenomen wordt, levert dit een vrij realistische schatting<sup>12</sup> voor het aantal grensvlakbindingen per oppervlak  $N_B$  op van  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

Ter vergelijking wordt in de inzet van deze figuur eveneens het verband getoond dat voorspeld wordt volgens de MIGS-theorie: in [31] wordt aangetoond dat binnen dit vastescheidingsmodel een lineair verband tussen  $S_\phi^{-1} - 1$  en  $(\epsilon_\infty/\epsilon_0 - 1)^{-1}$  bestaat. Dezelfde data die op deze manier afgebeeld worden vertonen duidelijk een grotere spreiding en afwijking van het voorspelde lineaire gedrag dan in het geval van de voorstelling volgens de BPT. Deze

<sup>12</sup> Voor de diëlektrische constante van het grensvlak  $\epsilon_{int}$  wordt het gemiddelde van deze van het metaal en de halfgeleider genomen zodat  $\epsilon_{int}^{-1} = (\epsilon_m^{-1} + \epsilon_s^{-1})/2$ . Rekening houdend met  $\epsilon_m = \infty$  en  $\epsilon_s = \epsilon_\infty$  (de hoogfrequente waarde) levert dit een schatting op van  $\epsilon_{int} = 2\epsilon_\infty$

overeenkomsten met de experimentele resultaten vormen belangrijke argumenten die pleiten voor de geldigheid van deze recente theorie die steunt op de aanwezigheid van gepolariseerde bindingen bij de vorming van de Schottkydipool aan MH-grensvlakken.

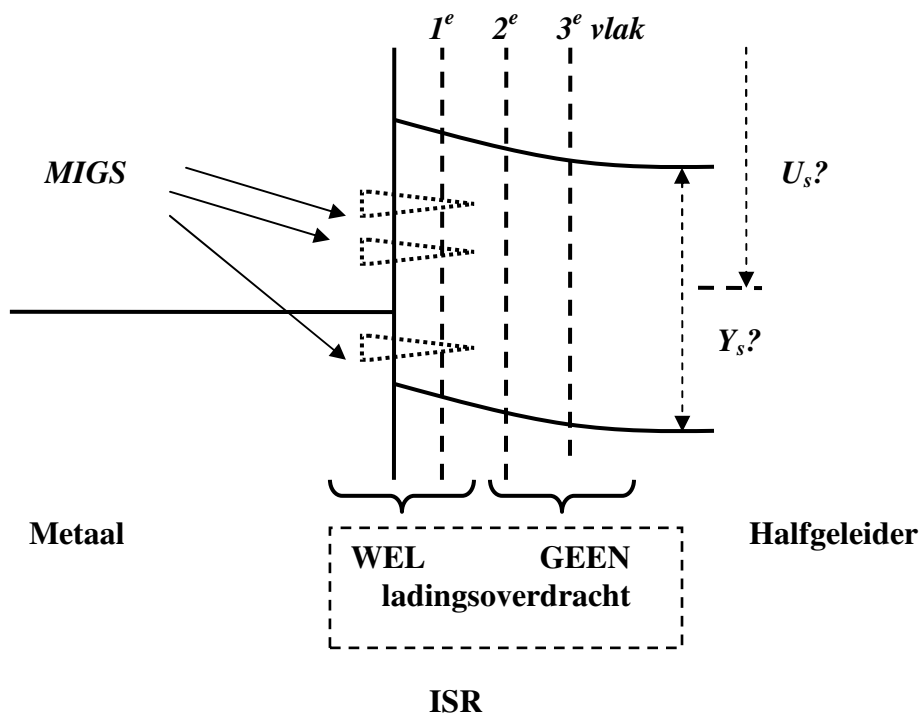
Uit vergelijking (I.28) die de grensvlakparameter volgens de BPT beschrijft, blijkt dat ook negatieve waarden voor  $\gamma_B$  kunnen voorkomen voor halfgeleiders met een nauwe verboden zone  $E_g$ : dit is in overeenstemming met de experimenteel vastgestelde  $S_\phi$ -waarde voor  $\text{MoS}_2$  van  $-0.56$  [32]. Indien het hiermee overeenkomstige punt (0.3 eV, 0.09) toegevoegd aan de grafiek van figuur I.5 sluit deze waarde goed aan bij het verloop van de andere data. Een dergelijke negatieve waarde kan niet voorspeld worden met de klassieke vaste-scheidingsmodellen, waar de voorspelde waarde voor  $\gamma_{gs}$  volgens vergelijking (I.15) steeds positief is.

Het moet benadrukt worden dat de afleiding in de voorgaande paragrafen gebruik maakt van de ECPE-benadering en van verschillende veronderstellingen om zo tot een vereenvoudigde weergave van de chemische trend bij de vorming van een Schottkybarrière te komen. Deze afleiding kan dus niet als numeriek exact beschouwd worden: hiervoor moeten ingewikkelde berekeningen gebruikt worden die geen gebruik maken van deze benaderingen en vereenvoudigingen.

#### 5.3.4 Beperkingen van de BPT

Omwille van de gebruikte onderstellingen kent de BPT een aantal beperkingen waarmee rekening moet gehouden worden bij het gebruik ervan. De drie belangrijkste gevolgen van de gemaakte veronderstellingen zijn de volgende:

- De BPT gaat uit van het concept van de specifieke grensvlakzone (ISR): dit is een smalle zone ter hoogte van het grensvlak waarbinnen de herverdeling van de ladingen aanleiding geeft tot het ontstaan van de Schottkydipool  $e\Delta_{Sch}$  die op zijn beurt de barrièrehoogte bepaalt – zie vergelijking (I.10). Dit houdt in dat de ladingsoverdracht aan het grensvlak binnen dit concept beperkt is tot de atomen die zich binnen enkele atomaire vlakken ter hoogte van de ISR bevinden. Binnen de ECPE-benadering die hier gebruikt wordt, moet deze eis echter nog strenger gemaakt worden tot de beperking dat enkel de halfgeleideratomen van de eerste atomaire laag betrokken zijn bij de ladingsoverdracht bij de vorming van de SB – zie figuur I.6. Binnen deze enkele laag die zich binnen de verboden zone van de halfgeleider bevindt, kan strikt genomen de ECPE-benadering niet gebruikt worden voor een halfgeleider waarbij de toestandsdichtheid nul is binnen de verboden zone. Nu wordt beroep gedaan op het feit dat MIGS sowieso in de halfgeleider aanwezig zijn net naast het metaal: met de ECPE-benadering wordt binnen het BPT-concept de ladingsoverdracht tussen het metaal en de aanwezige grensvlaktoestanden als gevolg van deze MIGS binnen deze atomaire laag berekend. De verandering van de chemische potentiaal tussen de eerste en de tweede of derde atomaire laag binnen de halfgeleider kan echter niet bepaald worden, al kan verwacht worden dat deze gering zijn. Deze belangrijkste beperking bemoeilijkt bijgevolg de nauwkeurigheid van de schatting van de Schottkydipool.
- Tijdens de afleiding in paragraaf 5.3.2 werd  $U_s$  geïdentificeerd als  $\chi_s + E_g/2$  naar analogie met de corresponderende eigenschappen van het individuele atoom  $(\chi + I)/2$  – zie vergelijking (I.17). Bij een halfgeleider hoeft deze parameter echter niet overeen te stemmen met het midden van de verboden zone. Ook voor de hardheid  $Y_s$  kunnen andere mogelijkheden geopperd worden. Voor een meer gedetailleerde studie betreffende deze keuzes wordt verwezen naar [3]. Ofschoon deze onzekere keuzes een serieuze beperking van de BPT vormen, is het belangrijk te beseffen dat het beeld van ladingsoverdracht



Figuur I.6

Beperkingen van de BPT: Binnen de BPT kan worden enkel ladingsoverdracht verondersteld tussen het metaal en de grensvlaktoestanden die het gevolg zijn van MIGS binnen het eerste atomaire vlak van de halfgeleider. Met de ECPE-benadering kan de ladingsoverdracht tussen dit eerste en de volgende vlakken niet bepaald worden. Ook de identificatie van de parameters  $U_s$  en  $Y_s$  is niet eenduidend binnen de ECPE-benadering van de BPT.

die geassocieerd wordt met de vorming van gepolariseerde bindingen aan het grensvlak, geldig blijft binnen de BPT.

- Zoals reeds vermeld in paragraaf 5.3.3 kan  $\gamma_B$  bij halfgeleiders met een kleine verboden zone negatief worden volgens de BPT. Binnen zulke halfgeleiders zullen de MIGS een vrij grote indringdiepte hebben zodat de ladingsoverdracht in dit geval niet zal beperkt blijven tot het eerste atomaire vlak van de halfgeleider zoals opgelegd wordt door de eerste beperking. Ook de multipoolbijdragen die binnen de hier toegepaste ECPE-benadering verwaarloosd werden, zullen een invloed uitoefenen op de Schottkydipool bij deze categorie halfgeleiders. Als gevolg hiervan kan de ECPE-benadering enkel toegepast worden in het geval van halfgeleiders met een brede verboden zone. Uit de experimenteel waargenomen negatieve  $S_{\phi}$ -waarde voor  $\text{MoS}_2$  [32] blijkt desalniettemin dat de in (I.28) gesuggereerde vorm van  $\gamma_B$  niet zomaar kan verworpen worden.

Samengevat kan gesteld worden dat door de toegepaste veronderstellingen binnen de ECPE-benadering de weergave van de chemische trend bij de vorming van de Schottkybarrière volgens de BPT in sommige gevallen (halfgeleiders met nauwe verboden zone) tot een te ver doorgedreven vereenvoudiging leidt. Om tegemoet te komen aan de hier vermelde beperkingen is in principe een benadering nodig die uitgaat van meer nauwkeurige theoretische berekeningen om de gevolgen van de chemische trend die voorspeld wordt door de BPT voor de SB-vorming correct te beschrijven. De beperkingen slaan dus vooral op de ECPE-benadering; het beeld van de SB-vorming volgens de BPT op zich blijft wel geldig.

## 5.4 Bond Polarization Theorie en inhomogeniteiten van de Schottkybarrière

Uit de vorige paragrafen mag duidelijk zijn dat tijdens de uiteenzetting over de BPT vooral de nadruk ligt op de interactie tussen de metaal- en halfgeleideratomen ter hoogte van het grensvlak en de invloed ervan op de lokale SBH. Bij de afleiding in paragraaf 5.3.2 wordt gefocuseerd op de interactie tussen een halfgeleideratoom en een metaalatom die met elkaar een grensvlakbinding vormen. Vervolgens leidt het gelijkstellen van de elektrochemische potentiaal van alle grensvlakinteracties tot een minimalisatie van de energie van de ISR.

Er moet echter opgemerkt worden dat de gevormde grensvlakbindingen niet uniform over het MH-grensvlak verspreid zijn (zie figuur I.4). Dit heeft tot gevolg dat de elektrische potentiaal  $\Psi$  langs het volledige grensvlak laterale variaties zal vertonen. Deze variaties treden eveneens op in de omringende plaatsen van het grensvlak waar geen grensvlakbindingen gevormd worden. Als gevolg van deze variaties zal de lokale SBH-waarde gewijzigd worden op de meeste plaatsen van het MH-contact en ontstaan inhomogeniteiten in het SBH-verloop van de diode.

Bij de gemaakte onderstellingen in paragraaf 5.3.2 werden deze laterale onderlinge interacties buiten beschouwing gelaten. Precies omwille van deze interacties zal in een reëel geproduceerde Schottkybarrière steeds een zekere graad van inhomogeniteit aanwezig zijn. In de praktijk zal vaak een distributie van barrièrehoogtes opgesteld worden [33]. Wanneer de lengteschaal waarover deze variaties optreden kleiner wordt dan de breedte van het ruimteladingsgebied<sup>13</sup> – wat volgens de BPT zeker het geval is – zal de invloed van het Pinch-Off effect belangrijk worden op de globale, macroscopische Schottkybarrièrehoogte.

Dit betekent dat bij de praktische berekening van de SBH van een macroscopisch contact rekening moet gehouden worden met twee soorten inhomogeniteiten:

- De niet-uniforme spreiding van de interacties tussen metaal en halfgeleider volgens de BPT zorgt voor lokale Schottkydipolen die leiden tot ruimtelijke inhomogeniteiten in het verloop van de barrièrehoogte langs het contact.
- De laterale interacties tussen deze Schottkydipolen onderling beïnvloeden eveneens de elektrische potentiaal  $\Psi$  en bijgevolg barrièrehoogte van de omringende gebieden. Het bekendste model dat deze interacties beschrijft, is het Pinch-Off model [9].

In principe moet dus de spreiding van alle lokale barrièrehoogtes berekend worden aan de hand van de BPT, waarna de laterale interacties eveneens in rekening moeten gebracht worden aan de hand van het Pinch-Off model. Een exacte beschrijving van het volledige SBH-verloop over een macroscopisch contact zou bijgevolg zware theoretische berekeningen vergen. Om deze reden zal fundamenteel Schottkybarrière-onderzoek – in het bijzonder de verificatie van het BPT-model tijdens dit werk – het meest vruchtbaar zijn wanneer gebruik kan gemaakt worden van moderne meettechnieken zoals BEEM waarmee een waarde voor de lokale SBH kan bepaald worden.

---

<sup>13</sup> Wanneer de variaties van de barrièrehoogte plaats zouden vinden over afstanden die groter zijn dan de breedte van het depletiegebied, kan de inhomogeniteit van de SBH beschreven worden aan de hand van het parallelle conductie model [34], waarbij een contact bestaat uit een aantal deelgebieden waarbinnen de barrièrehoogte homogeen is.

## 6 Vergelijking tussen de BPT en het MIGS-model

De zwakke afhankelijkheid van de SBH van de uittrebearbeit van het metaal  $\phi_m$  bij polykristallijne MH-grensvlakken kan nu eveneens kwantitatief verklaard worden aan de hand van de polarisatie van de chemische grensvlakbindingen. Het FLP-effect wordt volgens de traditionele modellen die de SBH-vorming beschrijven toegeschreven aan de aanwezigheid van MIGS ter hoogte van het MH-grensvlak. Aangezien het MIGS-model en de BPT een gelijkaardige afhankelijkheid van de SBH van de uittrebearbeit van het metaal voorspellen is het interessant om na te gaan op welke gebieden beide modellen gelijkenissen en verschillen vertonen.

### 6.1 Overeenkomsten tussen MIGS-model en BP-theorie

De belangrijkste overeenkomst tussen beide theorieën schuilt in het feit dat zowel het MIGS-model en de BPT erkennen dat de ladingen als gevolg van de eis tot minimalisatie van de totale energie herverdeeld worden vanuit de originele verdelingen die vooropgesteld worden volgens het Mott-Schottkymodel. De herverdeling van de ladingen wordt volgens beide theorieën gezien als de oorzaak van het ontstaan van bijkomende grensvlakdipolen – de Schottkydipool – en van het FLP-effect. Beide modellen proberen een schatting te maken van de optimale ladingstransfer die de grensvlakenergie minimaal maakt. Er kan immers expliciet aangetoond worden dat het MIGS-model een vaste-scheidingsmodel is dat eveneens gebaseerd is op de ECPE-benadering [2].

Een tweede gelijkenis tussen deze twee modellen is de voorspelling van de zwakke afhankelijkheid van de uittrebearbeit van het metaal. Deze voorspelling binnen beide modellen vormt een goede overeenkomst met de experimentele resultaten.

### 6.2 Verschillen tussen MIGS-model en BP-theorie

Daarnaast zijn er echter een aantal belangrijke verschillen tussen beide modellen:

Het grootste verschil zit in het feit dat de door het metaal geïnduceerde grensvlaktoestanden volgens het MIGS-model onafhankelijk zijn van het metaal, terwijl de chemische bindingen tussen het metaal en de halfgeleider volgens het BP-model afhankelijk zijn van beide componenten. Binnen de BPT worden de bandenstructuren van de geïsoleerde bulkhalfgeleider en het geïsoleerde bulkmetaal aangewend om tot de vorming van grensvlakdipolen te komen, terwijl de MIGS zelf de basis vormen van de ontstane dipolen aan het grensvlak. Binnen het MIGS-model moeten deze grensvlaktoestanden onafhankelijk van het metaal verondersteld worden om de vorming van het MH-grensvlak te bestuderen, terwijl uit berekeningen [21] blijkt dat dit niet het geval is. In de BPT worden de SBH-waarden op een natuurlijke wijze bestudeerd voor verschillende metalen met vergelijkbare waarden voor  $N_B$  en  $d_{ms}$ , aangezien deze grootheden louter geometrische parameters zijn.

Een tweede verschil is het feit dat de Schottkydipool die berekend wordt volgens de vaste-scheidingsmodellen (zoals MIGS) afhankelijk is van het *finale* verschil tussen de karakteristieke energieniveaus van het metaal en de halfgeleider (zie figuur I.3) uit paragraaf 3.2.2): de SBH-vorming is een mechanisme met een negatieve feedback waarbij de winstfactor gegeven wordt door de uitdrukking (I.15) voor  $\gamma_{gs}$ . De Schottkydipool die berekend wordt volgens de BPT volgens uitdrukking (I.26) hangt daarentegen enkel af van het *initiële* verschil tussen de karakteristieke energieniveaus van het metaal en de halfgeleider zodat hier geen feedbackmechanisme aanwezig is.

Het derde verschil tussen beide theorieën heeft te maken met de dimensies waarover de ladingstransfer aan het grensvlak bij de SB-vorming plaatsvindt. Volgens de BPT is deze

overdracht geassocieerd met de vorming van de chemische binding aan het grensvlak. Binnen de ECPE-benadering wordt hierbij verondersteld dat de karakteristieke afstand  $d_{ms}$  overeenkomt met de breedte van één atomair vlak en dus ongeveer 0.25 nm bedraagt. Het metaal maakt *actief* deel uit van de gevormde chemische binding met de halfgeleider volgens de BPT. Volgens het MIGS-model neemt de dichtheid van de MIGS-ladingen in de grensvlaktoestanden exponentieel af met een indringdiepte van de golf functies van het metaal in de halfgeleider die typisch tot 5 à 10 nm bedraagt. Als het gevolg van deze grote afstanden speelt het metaal slechts een *passieve* rol bij de ladingsoverdracht tussen het metaal en de pre-existentiële MIGS in de halfgeleider.



## 7 Slotopmerkingen

Uit de vorige paragrafen is duidelijk dat de bindingsconfiguratie van de volledige ISR verantwoordelijk is voor de vorming van de Schottkydipool over de ISR. Daarnaast zal de aanwezigheid van defecten ter hoogte van het grensvlak die echter buiten de ISR gelokaliseerd zijn, nog steeds aanleiding geven tot een extra dipool. Het is echter eveneens duidelijk dat de grensvlakdipool die ontstaat als gevolg van de chemische bindingen steeds aanwezig is en de bepalende factor is bij de SB-vorming, waarnaast vervolgens nog de invloed van de andere effecten in rekening gebracht kan worden. Deze invloed zal echter in de meeste gevallen gering zijn, aangezien de BPT zelfs zonder de veronderstelling van de invloed van deze extra defecten de experimenteel waargenomen SBH-waarden goed beschrijft.

Wanneer een metaal in contact komt met een halfgeleider zullen chemische bindingen gevormd worden, waarbij de beschrijving van de ladingsherverdeling die hiermee gepaard gaat een gecompliceerd probleem is dat sterk afhangt van de gedetailleerde atomaire structuur van het MH-grensvlak, zoals bevestigd werd door zowel de experimentele resultaten als de theoretische berekeningen bij epitaxiale MH-grensvlakken. Doordat de BPT – net zoals alle andere modellen die de vorming van een Schottkybarrière proberen te beschrijven – uitgaat van een aantal veronderstellingen waarbij precies een aantal details verloren gaan, levert deze theorie dan ook eerder een – correcte – voorspelling van de chemische trend bij de SB-vorming dan een exact numeriek resultaat.

Bij een willekeurig polykristallijn MH-grensvlak varieert de geometrie van de gevormde chemische bindingen van plaats tot plaats zodat een inhomogene structuur van het MH-grensvlak ontstaat. Dit leidt bijgevolg eveneens tot een inhomogene Schottkybarrière langs het grensvlak, die inderdaad experimenteel met onder andere BEEM waargenomen wordt. Als gevolg hiervan lijkt het een ontmoedigende opgave om een verklaring te vinden voor het FLP-fenomeen<sup>14</sup>. Aan de hand van moeilijke numerieke berekeningen van de lokale SBH voor dit grote aantal grensvlakstructuren, is het immers moeilijk om een uitleg te vinden waarom de uitgemiddelde barrièrehoogte vervolgens onafhankelijk van het metaal zou zijn. *Maar net omwille van de inhomogeniteit en de willekeurige structuur van het grensvlak, kan verwacht worden dat de uitgemiddelde macroscopische SBH-waarden een trend weergeven die niet afhankelijk is van de lokale, gedetailleerde structuur van het grensvlak, maar die eerder een weerspiegeling is van het chemische gedrag van het globale grensvlak.* Precies om de chemische trend van de grensvlakbindingen weer te geven is de in dit hoofdstuk besproken BPT zeer geschikt, ondanks de beperkingen en de gemaakte veronderstellingen. Deze theorie voorspelt naast het feit dat de polarisatie van de chemische bindingen aan een MH-grensvlak leidt tot een verzwakte afhankelijkheid van de SBH van de uittrebearbeit van het metaal eveneens de natuurlijke tendens dat de SBH-waarde convergeert naar een waarde die overeenkomt met de helft van de breedte van de verboden zone. Dit laatste feit wordt eveneens experimenteel vastgesteld. De goede overeenkomst van de experimentele data met de BPT suggereert dat de vorming van grensvlakbindingen een basismechanisme is dat de waarde van de SBH in sterke mate bepaalt.

---

<sup>14</sup> Met het FLP-fenomeen wordt dus algemeen de experimenteel waargenomen zwakke afhankelijkheid van de SBH-waarde van de uittrebearbeit van het metaal bedoeld.

## Referenties

- [1] Rhoderick EH, Williams RH, Metal-Semiconductor Contacts, 2<sup>nd</sup> ed Oxford Clarendon Press 1988
- [2] Tung RT, Phys Review B 2001; 64(20):205310
- [3] Tung RT, Materials Science and Engineering R 2001; 35(1-3):1
- [4] Tung RT, Phys Rev Lett 2000; 84(26):6078
- [5] Schottky W, Z Physik 1939; 113:367
- [6] Mott NF, Proc Royal Society (London) 1939; 171:27
- [7] Tung RT, Phys Rev Lett 1984; 52(6): 461
- [8] Palmstrom CJ, Cheeks TL, Gilchrist HL, Zhu JG, Carter CB, Wilkens BJ, Martin R, J Vac Sci Technol A 1992; 10(4):1946
- [9] Tung RT, Phys Review B 1992; 45(23):13509
- [10] van Schilfgaarde M, Newman N, Phys Rev Lett 1990; 65(21):2728
- [11] Shannon JM, Appl Phys Lett 1974; 25(1):75
- [12] Van Meirhaeghe RL, in: Frontiers in Nanoscale Science of Micron/Submicron Devices, uitgevers: Jauho AP, Buzaneva EV, NATO ASI Series E, Kluwer Academic Publishers 1996; p. 315
- [13] Bardeen J, Phys Rev 1947; 71:717
- [14] Wieder HH, J Vac Sci Technol 1978; 15:1498
- [15] Hasegawa H, Ohno H, J Vac Sci Technol B 1986; 4:1130
- [16] Heine V, Phys Rev 1965; 138(6A):1689
- [17] Andrews JM, Phillips JC, Phys Rev Lett 1975; 35:56
- [18] Hara S, Ohdomari I, Phys Rev B 1988; 38:7554
- [19] Stiles MD, Hamann DR, J Vac Sci Technol B 1991; 9:2394
- [20] Parker GH, McGill TC, Mead CA, Hoffmann D, Solid -State Electron 1968; 11:201

- [21] Das GP, Blöchl P, Andersen OK, Christensen NE, Gunnarsson O, Phys Rev Lett 1989; 63:1168
- [22] Bardi J, Binggeli N, Baldereschi A, Phys Rev B 1999; 59(12):8054
- [23] Picozzi S, Continenza A, Satta G, Massidda S, Freeman AJ, Phys Rev B 2000; 61(24):16736
- [24] Van Meirhaeghe RL, Cardon F, Gomes WP, J Electroanal Chem 1985; 188:287
- [25] Vanalme GM, Goubert L, Van Meirhaeghe RL, Cardon F, Van Daele P, Semicond Sci Technol 1999; 14:871
- [26] Detavernier C, Van Meirhaeghe RL, Donaton R, Maex K, Cardon F, J Appl Phys 1998; 84(6):3226
- [27] Rappe AK, Goddard WA, J Phys Chem 1991; 95(8):3358
- [28] Mortier WJ, Ghosh SK, Shankar S, J Am Chem Soc 1986; 108(15):4315
- [29] York DM, Yang WT, J Chem Phys 1996; 104(1):159
- [30] Schlüter M, Phys Rev B 1978; 17(12):5044
- [31] Mönch W, Phys Rev Lett 1987; 58(12):1260
- [32] Lince JR, Carre DJ, Fleischauer PD, Phys Rev B 1987; 36(3):1647
- [33] Song YP, Van Meirhaeghe RL, Laflère WH, Cardon F, Solid State Electron 1986; 29(6):633
- [34] Ohdomari I, Tu KN, J Appl Phys 1980; 51(7):3735



# Hoofdstuk II: Onderzoekstechnieken

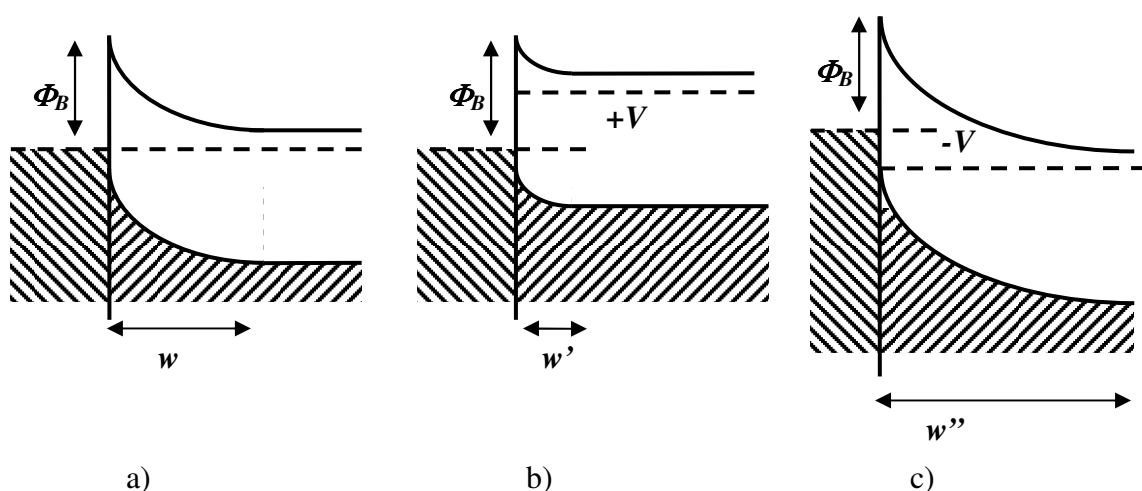
## 1 Inleiding: elektrisch gedrag van een Schottkybarrière

Alvorens de technieken te bespreken die tijdens dit onderzoek aangewend worden om de Schottkybarrière elektrisch te karakteriseren – in de praktijk komt dit in deze studie neer op de bepaling van de barrièrehoogte  $\Phi_B$  – zal hier een korte beschrijving gegeven worden van de belangrijkste zaken die nodig zijn om de resultaten van elektrische metingen op een Schottkybarrière te begrijpen en om in het geval van een (bijna) ideaal – en dus homogeen – contact uit de meetresultaten  $\Phi_B$  te bepalen. Voor een gedetailleerde beschrijving wordt verwezen naar referenties [1]-[4].

Er moet opgemerkt worden dat de interpretatie van de experimentele resultaten van SBH-metingen – in het bijzonder van I/V-metingen die in dit hoofdstuk besproken zullen worden – vaak moeilijk en niet eenduidig is. De belangrijkste reden hiervoor heeft te maken met het feit dat de diodes in praktijk niet homogeen zijn en dat hierdoor diverse afwijkingen van de ideale karakteristieken optreden. Om deze reden moet bij de bespreking van het stroomverloop door een SB onderscheid gemaakt worden tussen het gedrag dat verwacht wordt bij een homogene SB enerzijds en het gedrag bij een inhomogene SB anderzijds. Voor de nu volgende bespreking in de paragrafen 1 en 2 van dit hoofdstuk kan de homogene Schottkybarrière ruwweg gedefinieerd worden als een barrière waarvan de hoogte varieert op een laterale lengteschaal die veel groter is dan de breedte van de depletiezone.

### 1.1 Invloed van een uitwendig aangelegde spanning op de Schottkybarrière

De invloed van een uitwendig aangelegde spanning op het energiebandenschema van een Schottkybarrière wordt weergegeven in figuur II.1 voor een contact a) zonder aangelegde spanning b) onder voorwaartse polarisatie en c) onder sperpolarisatie.



Figuur II.1

Schottkybarrière onder een uitwendige aangelegde spanning:  
a) evenwichtssituatie b) voorwaartse polarisatie c) sperpolarisatie

Wanneer deze spanning (kleiner dan de diffusiepotentiaal) over de Schottkybarrière aangelegd wordt kan verondersteld worden dat deze spanning volledig over het depletiegebied valt aangezien de resistiviteit ervan veel groter is dan deze van het metaal, van de bulk van de halfgeleider en van de ohmse contacten.

De spanning  $V$  is positief bij voorwaartse polarisatie, namelijk wanneer aan de n-type halfgeleider een negatieve spanning ten opzichte van het metaal aangelegd wordt. In dit geval b) zijn de breedte  $w'$  van de depletiezone en de bandafbuiging kleiner dan in de evenwichtssituatie a). De elektronen in de halfgeleider zien een gereduceerde barrière terwijl deze in het metaal nog steeds een even hoge barrière zien.

Bij sperpolarisatie ( $V < 0$ ) in geval c) worden de breedte  $w''$  van de depletiezone en de bandafbuiging groter dan wanneer er geen spanning wordt aangelegd.

Bemerk dat de potentiaalbarrière voor de elektronen langs de halfgeleiderzijde spanningsafhankelijk is, terwijl de potentiaalbarrière voor de elektronen aan de metaalzijde – dit is de barrièrehoogte  $\Phi_B$  – onafhankelijk is van de aangelegde spanning<sup>15</sup>. Precies daarom wordt deze laatste potentiaalbarrière gedefinieerd als ‘de Schottkybarrière’ van het MH-systeem. De verschillende spanningsafhankelijkheid langs beide zijden resulteert in een niet-lineaire stroom/spanningskarakteristiek en een gelijkrichtende werking.

Een tweede opmerking heeft te maken met het feit dat dit spanningsgedrag betrekking heeft op de bandafbuiging binnen het depletiegebied. Dit heeft tot gevolg dat de basislijn volgens de Mott-Schottkybetrekking (I.1) verschoven wordt. Daarnaast heeft deze aangelegde spanning echter geen invloed op de gevormde chemische bindingen in de ISR, die in het vorige hoofdstuk besproken werden.

## 1.2 Beeldladingseffect

Wanneer een elektron over een Schottkybarrière getransporteerd wordt, ondervindt het een verlaging van de barrièrehoogte die veroorzaakt wordt door zijn eigen elektrisch veld. Dit verschijnsel heet het beeldladings- of Schottky-effect en werd reeds vroeger uitgebreid beschreven in standaardwerken zoals [1] en [3]. Een praktisch voorbeeld van de invloed van dit verschijnsel wordt besproken in hoofdstuk III, paragraaf 5.1.

## 1.3 Ladingstransportmechanismen

In figuur II.2 worden de verschillende ladingstransportprocessen voorgesteld die bijdragen tot de elektronenstroom in de richting van de n-type halfgeleider naar het metaal:

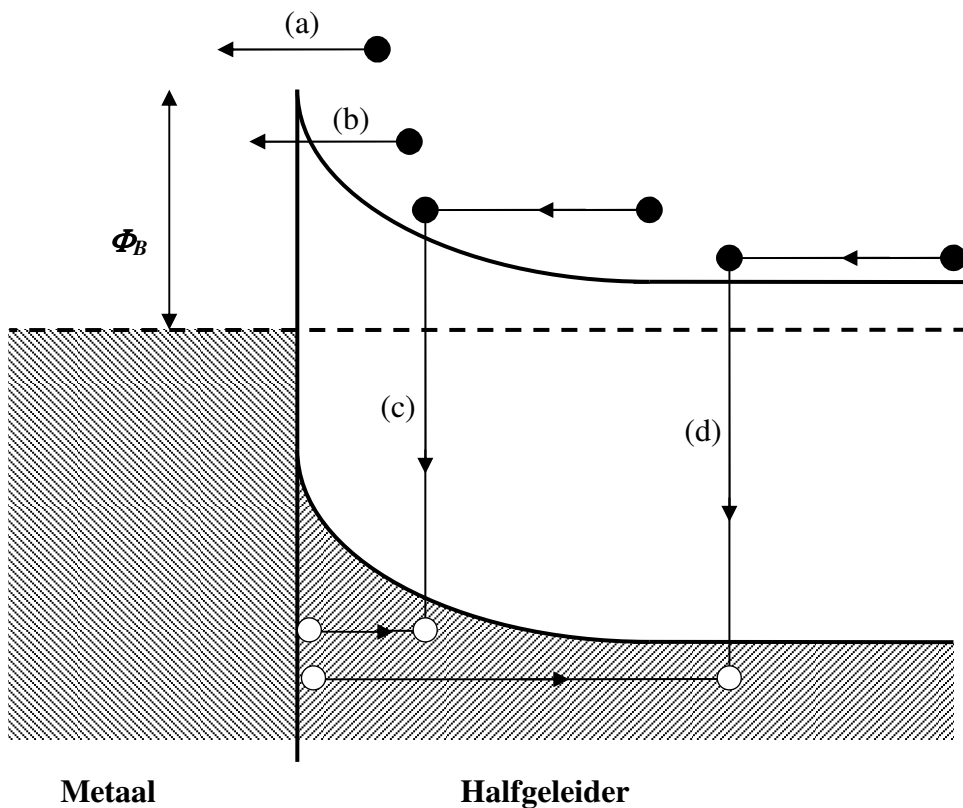
- emissie van de elektronen over de barrière vanuit de halfgeleider (a)
- tunneling door de barrière (b)
- recombinatie in het depletiegebied (c)
- recombinatie in de bulk van de halfgeleider (gateninjectie) (d)

De inverse processen zijn verantwoordelijk voor de stroom in de andere richting. Voor de meeste Schottkycontacten is de emissie over de barrière het dominante proces en worden de andere processen als een afwijking van het ideale gedrag beschouwd. Het emissieproces bestaat uit twee stappen:

- drift en diffusie in het depletiegebied
- emissie over de barrière aan het MH-grensvlak

---

<sup>15</sup> Hierbij wordt geen rekening gehouden met het beeldladingseffect en eventuele aanwezigheid van een oxidelaagje tussen het metaal en de halfgeleider.



Figuur II.2  
Ladingtransportmechanismen in een voorwaarts gepolariseerde Schottkybarrière

Volgens de diffusietheorie is de eerste stap de stroombeperkende stap, volgens de thermionische emissietheorie van Bethe is de tweede stap de beperkende stap voor de stroom. Een uitgebreide bespreking van de verschillende stroommechanismen kan teruggevonden worden in diverse standaardwerken – zie bijvoorbeeld [1],[2].

Voor de meeste Schottkybarrières wordt bij een niet al te grote voorwaartse polarisatie voldaan aan de voorwaarden – nagenoeg geen botsingen van de elektronen in het depletiegebied zodat deze een grote vrije weglengte bezitten in de halfgeleider – voor de thermionische emissietheorie en in dit geval kan de stroomdichtheid  $J$  geschreven worden als<sup>16</sup>:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.1})$$

met:  $A^* = \frac{4\pi m^* q k^2}{h^3}$

<sup>16</sup> In formule (II.1) wordt de barrièrehoogte uitgedrukt in Volt. Indien  $\Phi_B$  in eV uitgedrukt wordt verdwijnt de eerste factor  $q$  uit deze vergelijking.

en:  $J$  : stroomdichtheid [ $A/m^2$ ]  
 $A^*$  : Richardsonconstante [ $A \cdot m^{-2} \cdot K^{-2}$ ]  
 $T$  : temperatuur [K]  
 $q$  : elementaire lading [C]  
 $\Phi_B$  : barrièrehoogte [V]  
 $k$  : Boltzmannconstante [J/K]  
 $V$  : aangelegde spanning [V]  
 $m^*$  : effectieve elektronenmassa in de halfgeleider [kg]  
 $h$  : constante van Planck [J/s]

Vergelijking (II.1) beschrijft het ideale diodegedrag: een exponentiële toename van  $J$  bij voorwaartse polarisatie en een saturatie van  $J$  bij sperpolarisatie. In realiteit hangt de barrièrehoogte  $\Phi_B$  via onder andere het beeldladingseffect en de aanwezigheid van een oxidelaagje wel degelijk van de aangelegde spanning af. Dit wordt in rekening gebracht door een idealiteitsfactor  $n$  ( $\geq 1$ ) en een effectieve Richardsonconstante  $A^{**}$  in te voeren:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right]$$

$$J_0 = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{B,0}}{kT}\right) \quad (II.2)$$

$$\frac{1}{n} = 1 - \frac{\partial \Phi_B}{\partial V}$$

waarbij  $\Phi_{B,0}$  de barrièrehoogte bij  $V = 0$  en  $J_0$  de saturatiestroom voorstellen. Aan de hand van vergelijking (II.2) kan de barrièrehoogte  $\Phi_{B,0} = \Phi_{B,I-V}$  bepaald worden indien de stroom bepaald wordt door thermionische emissie.

### 1.3 Capaciteit van een Schottkybarrière

Het depletiegebied van een Schottkybarrière gedraagt zich onder sommige omstandigheden als een vlakkeplaat-condensator met op elke plaat een even grote, maar tegengestelde lading  $Q$  en een spanningsval  $V$  over het diëlektricum tussen de platen. De capaciteit van een Schottkybarrière wordt gedefinieerd als een differentiële capaciteit (want  $Q$  is geen lineaire functie van  $V$ ) en geeft de verandering van de lading  $dQ$  aan de randen van het depletiegebied weer als de spanning over het depletiegebied met  $dV$  gewijzigd wordt:

$$C \equiv \frac{dQ}{dV} \quad (II.3)$$

Deze differentiële capaciteit wordt meestal onder sperpolarisatie gemeten waarbij in praktijk een wisselspanning  $v_{ac}$  met een kleine amplitude – het zogenaamde oscillatorniveau bedraagt tijdens de  $C/V$ -metingen typisch enkele tientallen mV – gesuperponeerd wordt op de spanning  $V$  waarmee de Schottkybarrière gepolariseerd wordt. Om een goede meting van de capaciteit  $C$  te kunnen uitvoeren, wordt  $V$  traag gewijzigd in vergelijking met de frequentie  $f$  (van de orde kHz) van het wisselspanningssignaal  $v_{ac}$ . In [1], [2] wordt aangetoond dat de volgende zogenaamde Mott-Schottkybetrekking bestaat<sup>17,18</sup>:

<sup>17</sup> In dit werk zal het gebruik van deze benaming beperkt worden aangezien het begrip ‘Mott-Schottkybetrekking’ ook reeds in vergelijking (I.1) in het vorige hoofdstuk gebruikt werd.



$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_s N_d A^2} \left( V_d - V - \frac{kT}{q} \right) \quad (\text{II.4})$$

Hierbij stellen respectievelijk  $\epsilon_s$  de permittiviteit van de halfgeleider,  $A$  de oppervlakte van de diode,  $N_d$  de doperingsconcentratie en  $V_d$  de diffusiepotentiaal<sup>19</sup> voor. Rekening houdend met het verband

$$V_d = \Phi_{B,C-V} - \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{N_C}{N_d} \right) \quad (\text{II.5})$$

met  $N_C$  de effectieve toestandsdichtheid van de conductieband<sup>20</sup> die berekend wordt als

$$N_C = \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad (\text{II.6})$$

kunnen de barrièrehoogte  $\Phi_{B,C-V}$  en de doperingsconcentratie  $N_d$  uit de Mott-Schottky-betrekking (II.4) bepaald worden.

---

<sup>18</sup> Voor de eenvoud wordt de invloed van de aanwezige grensvlaktoestanden buiten beschouwing gelaten. Een uitgebreide bespreking van deze fenomenen wordt gegeven in [1],[4]. Deze zorgen voor een afwijking van vergelijking (II.4). De aard van dergelijke defecten in de halfgeleider kan bepaald worden met DLTS-metingen.

<sup>19</sup> Met  $V_d$  wordt de waarde van de diffusiepotentiaal bij een spanning van 0 Volt bedoeld.

<sup>20</sup> Invullen van de numerieke waarden voor de grootheden in vergelijking (II.6) levert bij kamertemperatuur een waarde voor  $N_C$  op van  $4.35 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Deze gegevens kunnen teruggevonden worden in tabel A.II in de appendix van dit werk.

## 2 Bepaling van de barrièrehoogte uit klassieke elektrische metingen

Met behulp van een opstelling die zowel  $I/V$ -karakteristieken als  $C/V$ -karakteristieken kan opmeten, kan de barrièrehoogte van een (bijna) ideale Schottkybarrière bepaald worden. De elektrische metingen gebeuren computergestuurd. Voor de stroommetingen wordt gebruik gemaakt van een Keithley 617 elektrometer, terwijl met een HP 4192A LCR-meter de complexe impedanties kunnen opgemeten worden.

De specimens die uitgemeten worden met deze opstelling zijn langs de achterzijde voorzien van een Ohms contact dat op een koperen plaat gelegd wordt, terwijl langs de voorzijde een metallische tip op het metaal geplaatst wordt, zie figuur II.3. De meetopstelling is uitgerust met een cryostaat en een verwarmingselement zodat de meettemperatuur kan gevarieerd worden tussen circa 85 K en 320 K.



Figuur II.3

Meetopstelling gebruikt voor  $I/V$ - en  $C/V$ -metingen: links de contactering van een specimen tussen de tip en de koperen plaat, rechts een globaal beeld van de meetopstelling.

### 2.1 $I/V(T)$ -metingen

Een van de meest gebruikte methoden om Schottkybarrièrehoogtes te bepalen gebeurt door het opmeten van een stroom/spanningskarakteristiek. Bij deze zogenaamde  $I/V$ -metingen wordt de aangelegde spanning gevarieerd en wordt vervolgens het  $I(V)$ -verloop opgemeten. Tijdens deze metingen wordt ook in het spergebied het  $I(V)$ -verloop bepaald om de gelijkrichtende karakteristiek van de diodes te verifiëren. De aangelegde spanningen variëren typisch tussen  $-3$  V en  $+0.5$  V.

Indien de stroom door de Schottkybarrière door thermionische emissie bepaald wordt, kan de barrièrehoogte uit de  $I/V$ -metingen bepaald worden met behulp van vergelijking (II.2), met  $J = I/A$  waarbij de oppervlakte  $A$  van het contact eveneens gekend dient te zijn.

Bij spanningen  $V > 3kT/q$  kan de laatste term in vergelijking (II.2) verwaarloosd worden zodat een grafiek van  $\log(I)$  in functie van  $V$  volgens vergelijking (II.1) een rechte

voorstelt waarvan de extrapolatie naar  $V = 0$  de waarde van de barrièrehoogte  $\Phi_{B,0} = \Phi_{B,I-V}$  oplevert. Meestal wordt  $\Phi_{B,0}$  voldoende nauwkeurig bepaald<sup>21</sup> als de effectieve Richardson-constante  $A^{**}$  benaderd wordt door de theoretische waarde  $A^*$ .

Voor een meer nauwkeurige waarde van de barrièrehoogte kunnen diverse  $I/V$ -metingen bij verschillende temperaturen uitgevoerd worden waarna  $\ln(J_0/T^2)$  in functie van  $1/T$  uitgezet wordt in een Richardsonplot. Uit de helling van deze rechte kan de barrièrehoogte  $\Phi_{B,0}$  afgeleid worden, terwijl het snijpunt met de verticale as een experimentele waarde voor  $A^{**}$  oplevert.

Vaak treden afwijkingen op van het ideale gedrag en moet de meer algemene vergelijking (II.2) gebruikt worden. Diverse oorzaken zoals het beeldladingseffect en de invloed van andere stroommechanismen dragen bij tot een idealiteitsfactor  $n$  die groter is dan 1 en een spanningsafhankelijke effectieve SBH, maar de belangrijkste afwijking wordt veroorzaakt door de inhomogeniteit van de waarde van de barrièrehoogte.

Als de Schottkybarrière een grote serieweerstand  $R_s$  heeft, zal een deel van de aangelegde spanning over deze serieweerstand vallen. De spanningsval over het ruimteladingsgebied bedraagt dan  $V - IR_s$  waardoor een aanzienlijke afwijking van het lineaire gedrag kan optreden bij de grootste voorwaartse spanningen. De methode van Norde levert een oplossing voor dit probleem, deze wordt uitgebreid besproken in [5].

## 2.2 C/V-metingen

De barrièrehoogte van een Schottkycontact met een uniform gedopeerde halfgeleider kan eveneens bepaald worden uit een  $C/V$ -meting via de betrekking (II.4): wanneer een grafiek van  $1/C^2$  als functie van de spanning  $V$  getekend wordt, voorspelt deze vergelijking een lineair verloop, waar uit de helling van de rechte de doperingsconcentratie bekomen wordt. De waarde voor de SBH uit deze metingen  $\Phi_{B,C-V}$  wordt bekomen uit het snijpunt van de rechte met de  $V$ -as door er  $kT/q + kT \ln(N_c/N_d)/q$  bij op te tellen.

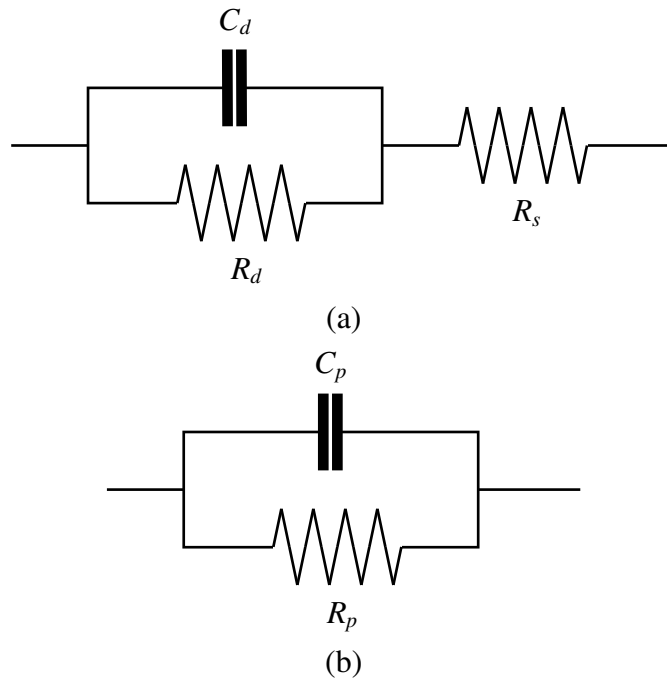
In de praktijk wordt met de opstelling van figuur II.3 de impedantie van de Schottkybarrière gemeten, waarna  $C$  hieruit kan berekend worden. Een Schottkydiode kan voorgesteld worden door het equivalent schema van figuur II.4 (a).  $C_d$  en  $R_d$  zijn respectievelijk de capaciteit en de parallelle weerstand van de depletielaag<sup>22</sup>, terwijl  $R_s$  de serieweerstand van de diode voorstelt. Deze laatste is te wijten aan het ohms contact, de bulk van de halfgeleider en de metaallaag. Om de capaciteit uit de gemeten impedantie te bepalen, wordt het equivalente schema van de diode uit figuur II.4 (a) benaderd door een parallelschakeling van een condensator en een weerstand.

De gemeten impedantie is een complexe grootte met een amplitude  $|Z|$  en een fasehoek  $\varphi$ , waaruit de waarden voor de capaciteit  $C_p$  en de weerstand  $R_p$  kunnen berekend worden als:

$$\begin{cases} C_p = \frac{-\sin \varphi}{2\pi f |Z|} \\ R_p = \frac{Z}{\cos \varphi} \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

<sup>21</sup> Als  $A^*$  een factor 2 afwijkt van de werkelijke  $A^{**}$ , leidt dit bij kamertemperatuur slechts tot een fout van 0.02 eV op  $\Phi_{B,0}$ .

<sup>22</sup> Aangezien een M/H-contact niet perfect gelijkrichtend is, vloeit er immers nog een kleine sperstroom bij de aangelegde negatieve spanningen. Dit wordt in rekening gebracht door een eindige parallelweerstand  $R_p$  in te voeren. (in het ideale geval is  $R_p = \infty$ )



Figuur II.4

- (a) Het equivalent schema van een Schottkybarrière dat gebruikt wordt bij de impedantiemetingen.  
 (b) Het schema dat gebruikt wordt bij de berekening van de capaciteit uit de gemeten impedantie.

met  $f$  de frequentie van het gesuperponeerde wisselspanningssignaal. De gemeten capaciteit van een goede diode is betrouwbaar indien de fasehoek  $\varphi$  niet veel van  $-90^\circ$  afwijkt.

Bij voorwaartse spanningen wordt de spanningsafhankelijke  $R_p$  klein en zal het verloop van  $1/C^2$  als functie van de spanning  $V$  geen rechte meer voorstellen. Andere afwijkingen van het lineaire gedrag kunnen veroorzaakt worden door een niet-uniforme dopering in het ruimteladingsgebied, een tussenliggend oxidelaagje, invloed van minoritairen, aanwezigheid van grensvlaktoestanden of diepe niveaus in de halfgeleider. Voor een gedetailleerde bespreking van de invloed van deze fenomenen op de  $C/V$ -karakteristiek wordt verwezen naar [1], [3], [6].

### 2.3 Invloed van inhomogeniteiten van de barrièrehoogte bij I/V- en C/V-metingen

Zoals reeds vermeld werd in het vorige hoofdstuk, blijkt dat de meeste Schottkybarrières inhomogeniteiten vertonen. Dit wordt eveneens voorspeld door recente theorieën zoals het Pinch-Off model [7]. De waarden voor  $\Phi_{B,I-V}$  en  $\Phi_{B,C-V}$  die met de klassieke I/V- en C/V-meettechnieken bekomen worden, leveren echter een macroscopische waarde op voor de SBH. Deze macroscopische waarde is een soort uitmiddeling van de lokale barrièrehoogtes, die afhankelijk is van de gebruikte meettechniek [8]. Dit wordt aan de hand van de experimentele resultaten geïllustreerd in paragraaf 5.1 van het volgende hoofdstuk.

Het verschijnsel dat de waarde voor  $\Phi_{B,I-V}$  lager ligt dan deze voor  $\Phi_{B,C-V}$  is al langer gekend: ook volgens de oudere modellen die uitgaan van een homogene Schottkybarrière vindt bij I/V-metingen effectief ladingstransport over de Schottkybarrière plaats en moet er rekening gehouden worden met de invloed van tunneling en van het beeldladingseffect. Deze twee fenomenen zorgen reeds voor een verlaging van de barrièrehoogte bij een homogeen Schottkycontact. Bij C/V-metingen treedt deze verlaging niet op aangezien bij deze techniek geen ladingstransport over de barrière plaats vindt.

Omwille van de inhomogeniteiten zal de waarde  $\Phi_{B,I-V}$  die bekomen wordt uit I/V-metingen echter nog lager uitvallen. Bij een Schottkycontact waar gebieden aanwezig zijn met een lokale lagere barrièrehoogte en waar het Pinch-Off effect optreedt, zal de stroom voornamelijk langs deze gebieden vloeien, zodat het aandeel van deze lage barrières domineert in de bijdrage tot de totale stroom.

Bij C/V-metingen is de totale ruimtelading in het geval van een inhomogene Schottkybarrière gelijk aan deze van een uniforme Schottkybarrière waarvan de barrièrehoogte  $\Phi_{B,C-V}$  gelijk is aan het rekenkundige gemiddelde van de inhomogene barrièrehoogtes van de verschillende gebieden.

Deze lokale variaties van de SBH-waarden kunnen enkel waargenomen worden door middel van meer geavanceerde technieken, die een betere ruimtelijke resolutie bezitten. De meest aangewezen techniek hiervoor is BEEM. De afhankelijkheid van de Schottkybarrièrehoogte van de gebruikte meettechniek wordt uitgebreid besproken in hoofdstuk III, paragraaf 5.1.

Wanneer – zoals in de oudere theorieën over Schottkybarrières – verondersteld wordt dat Schottkybarrières homogeen zijn, moeten de verschillende ladingstransportmechanismen van paragraaf 1.3 ingeroepen worden om schijnbaar verschillende I/V-karakteristieken te verklaren. Dit leidt echter vaak tot tegenstrijdigheden.

Wanneer de inhomogeniteit van de barrières in rekening gebracht wordt, kunnen met het Pinch-Off model [7] diverse experimentele I/V-karakteristieken op een samenhangende manier verklaard worden met slechts één ladingstransportmechanisme, namelijk de thermionische emissie. De belangrijkste fenomenen die – rekening houdend met de invloed van de inhomogeniteiten – beschreven kunnen worden, zijn: lek- en recombinatiestromen, grote en temperatuursafhankelijke idealiteitsfactoren, ... Deze methode zal vooral toegepast worden in die gevallen waar een karakterisatie van de inhomogeniteiten door middel van BEEM niet mogelijk blijkt. Specifieke voorbeelden hiervan zullen gedetailleerd besproken worden in de experimentele hoofdstukken.

## 3 Ballistic Electron Emission Microscopy (BEEM)

### 3.1 Principe

BEEM is een uitbreiding van de STM. Met de STM-techniek kunnen oppervlakken met atomaire resolutie onderzocht worden. De BEEM-techniek biedt nu ook de mogelijkheid om onder het oppervlak te kijken en grensvlakken te bestuderen met een nanometerresolutie. Binnen dit werk wordt BEEM aangewend om distributies van barrièrehoogten bij Schottkycontacten op te meten. Het toestel van onze onderzoeksgroep is een AIVTB-4 systeem van Surface/Interface.

BEEM-experimenten kunnen gebeuren op specimens bestaande uit tenminste twee lagen die een grensvlak met een potentiaalbarrière vormen. BEEM leent zich uitstekend tot het onderzoek naar inhomogeniteiten van de SBH bij MH-grensvlakken.

Een schematische voorstelling van een BEEM-experiment op een metaal/n-type halfgeleider Schottkybarrière wordt getoond in figuur II.5 (a). Een BEEM-toestel bestaat uit drie elektroden: naast de tip- en de metaalelektrode die de STM-werking verzekeren, staat een derde elektrode via het ohms contact in verbinding met de halfgeleider. De tip bevindt zich op kleine afstand van het metaaloppervlak en wordt op een negatieve spanning  $V_{tip}$  ten opzichte van het metaal geplaatst, zodat elektronen naar het metaal tunnelen en er een kleine tunnelstroom  $I_T$  van de orde nA vloeit. Wanneer de metaallaag dun genoeg is in vergelijking met de gemiddelde vrije weglengte van de elektronen – deze bedraagt in edelmetalen typisch 100 Å voor elektronen met een energie van 1 eV boven het Fermiverniveau – zullen sommige elektronen het MH-grensvlak ballistisch (zonder energieverlies) bereiken. Als  $V_{tip}$  lager is dan de effectieve barrièrehoogte die de elektronen ondervinden (dus rekening houdend met de verlaging van de barrière als gevolg van het beeldladingseffect en tunneling door de barrière), heeft geen enkel elektron genoeg energie om over de barrière te geraken en zal geen collectorstroom gedetecteerd worden:  $I_{coll} \sim 0$  pA. Is  $V_{tip}$  echter hoger dan de Schottkybarrière, dan zijn er elektronen die voldoende energie bezitten om de Schottkybarrière te passeren en wordt er een collectorstroom van de orde pA gedetecteerd.<sup>23</sup> Het overeenkomstige energiebandenschema tijdens een BEEM-experiment wordt getoond in figuur II.5 (b).  $I_{coll}$  is slechts een fractie van  $I_T$  omdat:

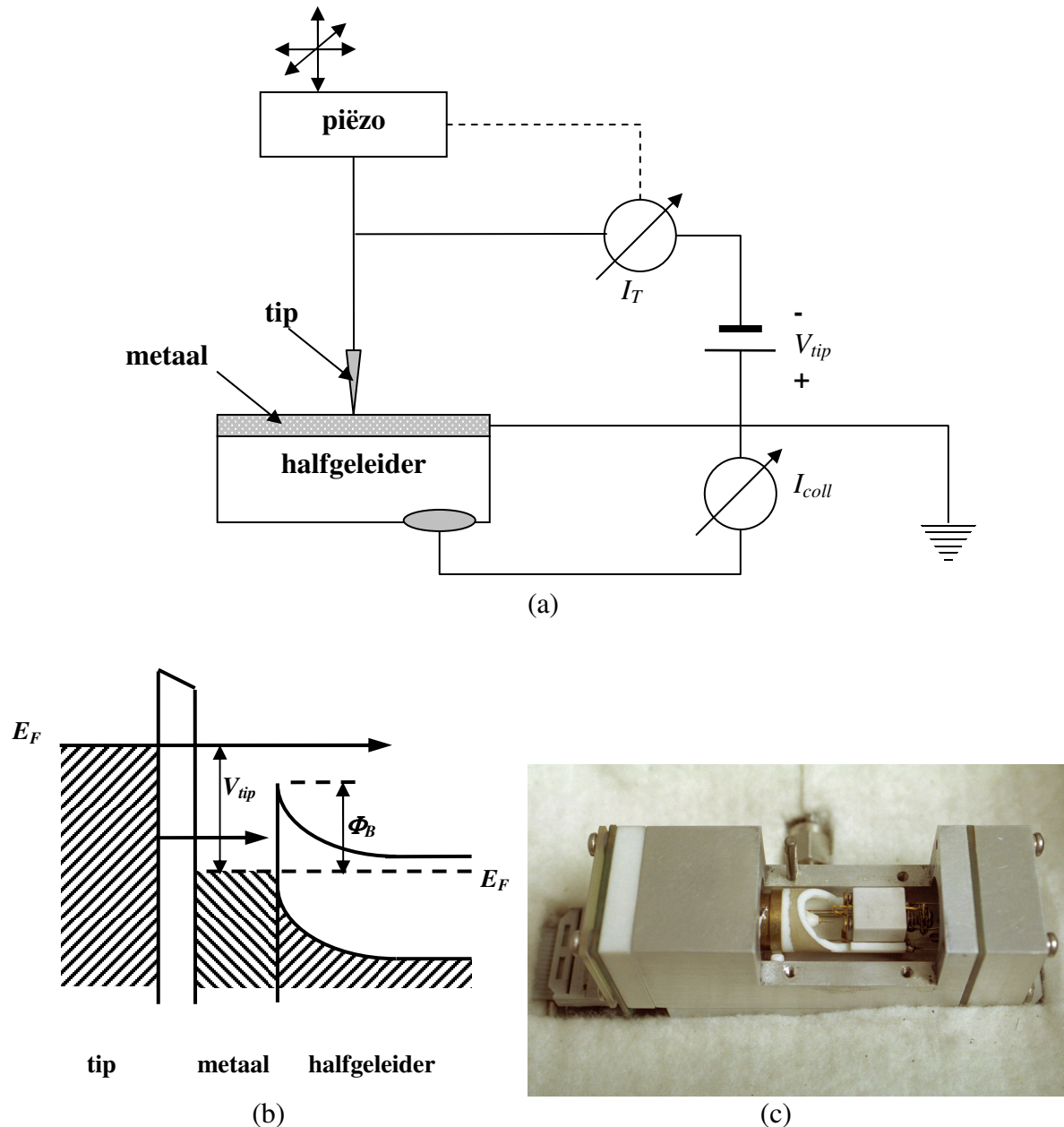
- niet alle tunnelende elektronen voldoende energie bezitten om de barrière te passeren.
- sommige elektronen in het metaal inelastisch verstrooid worden waardoor ze aan het MH-grensvlak gereflecteerd worden.

Als gevolg van de behoudswetten van energie en impuls bestaat er een kritische transmissiehoek  $\theta_c$  waardoor enkel elektronen die onder een kleine hoek  $\theta < \theta_c$  ten opzichte van de normaal op het grensvlak invallen, over de barrière komen en bijdragen tot  $I_{coll}$ . Precies omwille van deze kleine invalshoek, bestrijkt de bundel van de elektronen die bijdragen tot  $I_{coll}$  een gebiedje met een diameter van  $\sim 1$  nm, waardoor een zeer hoge spatiale resolutie bereikt wordt<sup>24</sup>.

---

<sup>23</sup> Het elektrische veld in het depletiegebied zorgt ervoor dat de elektronen die over de barrière komen, versneld worden afgevoerd van het MH-grensvlak weg. Hierdoor wordt verhinderd dat deze elektronen terug in het metaal terecht zouden komen.

<sup>24</sup> Er moet echter opgemerkt worden dat de kritische transmissiehoek  $\theta_c$  kan toenemen en de hoge resolutie kan verslechteren wanneer specimens uitgemeten worden waar het Pinch-Off effect een rol kan spelen en er laterale variaties in de barrièrehoogte optreden.



**Figuur II.5**  
 BEEM-experiment op een metaal/n-type halfgeleider contact:  
 (a) Schematische voorstelling van het experiment  
 (b) Bijhorend energiebandenschema  
 (c) Foto van het BEEM-toestel gebruikt tijdens de experimenten

Een BEEM-experiment bestaat uit lokale metingen van de collectorstroom. In de *microscopische* mode wordt deze gemeten bij een constante tipspanning  $V_{tip}$  en constante tunnelstroom  $I_T$  terwijl de tip over het oppervlak beweegt. In de *spectroscopische* mode wordt  $I_{coll}$  gemeten op één bepaalde tippositie in functie van de tipspanning  $V_{tip}$  bij constante tunnelstroom  $I_T$ . Figuur II.5 (c) toont een afbeelding van het BEEM-toestel dat tijdens dit werk gebruikt wordt.

Naast de hier beschreven techniek van een klassiek BEEM-experiment om een lokale SBH-waarde te bepalen kan een BEEM-toestel ook aangewend worden voor aanverwante technieken: Auger BEEM, ballistische gatenspectroscopie, bepaling van de bandenstructuur

van de halfgeleider ... enzovoort. Deze technieken zullen tijdens deze studie echter niet gebruikt worden en voor meer details hierover wordt verwezen naar de literatuur: referentie [9] geeft een uitgebreid overzicht van alle mogelijkheden van deze onderzoekstechniek.

### 3.2 Bepaling van de lokale barrièrehogte uit een BEEM-spectrum

Een typisch BEEM-spectrum waarin  $I_{coll}$  uitgezet wordt als functie van  $V_{tip}$  vertoont een drempel die overeenkomt met de lokale barrièrehogte van het contact. Om de signaal/ruis-verhouding te verbeteren worden hierbij meerdere (typisch 25 scans per spectrum) scans uitgevoerd, waarna er uitgemiddeld wordt over de verschillende scans. Voor een nauwkeurige bepaling van de barrièrehogte moet de vorm van het spectrum in de buurt van de drempelspanning gekend zijn. Gedetailleerde studies [9] wijzen uit dat rond de drempelspanning een kwadratisch verband<sup>25</sup> tussen de collectorstroom  $I_{coll}$  en de tipspanning  $V_{tip}$  kan verondersteld worden in de buurt van de drempelspanning:

$$I_{coll} \propto (V_{tip} - \Phi_B)^2 \quad \text{voor} \quad |V_{tip} - \Phi_B| \leq \varepsilon \quad (\text{II.8})$$

waarbij  $\varepsilon$  een klein getal voorstelt.

In praktijk wordt op verschillende plaatsen van het MH-contact een BEEM-spectrum opgenomen, waarna telkens de lokale barrièrehogte bepaald wordt. Uit deze verschillende metingen – in een typisch BEEM-experiment worden per contact ongeveer 200 punten uitgemeten – kan vervolgens een histogram opgesteld worden. Dit histogram is bij voldoende meetpunten representatief voor de distributie van barrièrehogten over het ganse oppervlak van het MH-contact. In de praktijk wordt een Gaussiaanse distributie gefit aan het bekomen histogram.

### 3.3 Experimentele beperkingen van BEEM

Tijdens een BEEM-meting moet rekening gehouden worden met volgende beperkingen:

- Een BEEM-experiment berust op de meting van de collectorstroom  $I_{coll}$  die slechts van de orde pA is, zodat het ruisniveau tijdens de metingen kleiner dan 0.1 pA moet zijn.
- De dikte van de metaallaag wordt beperkt door de eis dat de ballistische elektronen het MH-grensvlak moeten bereiken zodat de metaallaag dun moet zijn ten opzichte van de gemiddelde vrije weglengte van de elektronen. De laag mag echter niet te dun zijn opdat deze haar metallisch karakter zou behouden.
- BEEM leent zich het best tot het uitmeten van MH-contacten met een voldoende hoge weerstand. De differentiële weerstand bij een spanning van 0 V kan met behulp van vergelijking (II.1) afgeleid worden als:

---

<sup>25</sup> Hierbij wordt verondersteld dat de transmissiecoëfficiënt voor de elektronen aan het MH-grensvlak onafhankelijk is van de energie. Indien een kwantummechanische transmissiecoëfficiënt – die evenredig is met de vierkantswortel van de elektronenergie – in acht wordt genomen, resulteert dit in een afhankelijkheid volgens een 5/2-macht (in plaats van een kwadratische afhankelijkheid volgens het klassieke beeld). Indien een 5/2-wet verondersteld wordt, zal de barrièrehogte systematisch lager liggen dan deze die bekomen wordt volgens een kwadratische wet. Bij de BEEM-metingen op Au/n-GaAs contacten – zowel in het kader van deze studie als tijdens eerder verricht werk binnen onze vakgroep [10] – wordt experimenteel vastgesteld dat de bekomen SBH-waarden volgens de kwadratische wet goed overeenkomen met de waarden die uit I/V- en C/V-metingen verkregen werden.



$$R = \left( \frac{dI}{dV} \Big|_{V=0} \right)^{-1} = \frac{k}{qTA^{**}A} \exp\left(\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \quad (\text{II.9})$$

Voor een meting bij kamertemperatuur moet deze weerstand minstens 100 k $\Omega$  bedragen [11]. Om  $R$  te verhogen kan het oppervlak verkleind worden. Uit (II.9) blijkt ook dat specimens met een hoge barrière  $\Phi_B$  gemakkelijker uitgemeten kunnen worden. Bij specimens met een lage barrière zal de meting meestal gekoeld moeten gebeuren.

In dit werk worden BEEM-metingen uitgevoerd op Au/n-GaAs diodes. Deze diodes hebben een hoge SBH-waarde waardoor deze MH-contacten uitgemeten kunnen worden bij kamertemperatuur. De Au-laag heeft typisch een dikte van 5 nm en het diodeoppervlak is van de orde van 1 mm<sup>2</sup>. Voor een uitgebreide bespreking van de experimentele details van BEEM-metingen wordt verwezen naar [9] en [11].

## 4 Atomic Force Microscopy (AFM)

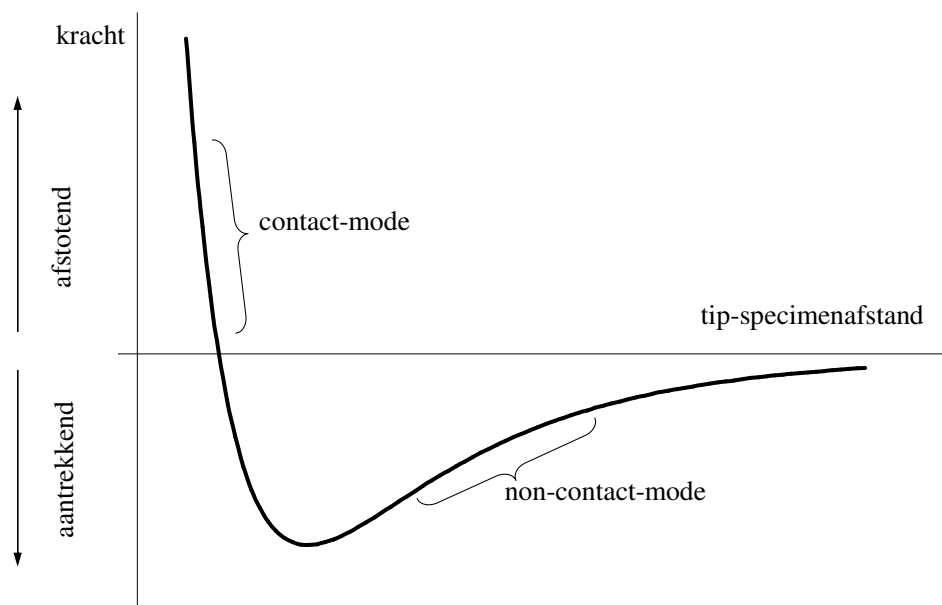
### 4.1 Principe

AFM is een techniek verwant aan Scanning Tunneling Microscopy (STM) die ontwikkeld werd in 1986 [11]-[13] en die als belangrijkste voordeel ten opzichte van STM heeft dat ook niet-geleidende oppervlakken kunnen onderzocht worden<sup>26</sup>. Net zoals bij STM wordt bij AFM een 3-dimensionaal beeld met hoge spatiale resolutie van een gebied van het te onderzoeken oppervlak gevormd. Hierbij worden in opeenvolgende punten van het oppervlak lokale metingen van de aanwezige krachten uitgevoerd met behulp van een tip die zich op kleine afstand boven het oppervlak bevindt. De positionering van de tip – die bevestigd is op het uiteinde van een buigzame cantilever – ten opzichte van het oppervlak gebeurt door middel van piëzokristallen.

### 4.2 Interactie tussen tip en specimen

In figuur II.6 is het verloop van de kracht tussen tip en specimen als functie van de onderlinge afstand getekend. Twee bedrijfsmodes kunnen onderscheiden worden:

- Wanneer de tip tot het specimen nadert, zal eerst een aantrekkingskracht ontstaan als gevolg van onder andere Van der Waals krachten. Deze aantrekkende krachten zijn werkzaam voor afstanden tussen enkele honderden Å en een paar Å.<sup>27</sup> Er is geen direct contact tussen de tip en het specimen: de *non-contact-mode*.
- Wanneer tip en specimen nog dichter bij elkaar gebracht worden tot op ongeveer 1 Å, worden de onderlinge krachten zeer snel afstotend. Nu is er wel direct contact tussen de tip en het specimen: de *contact-mode*.

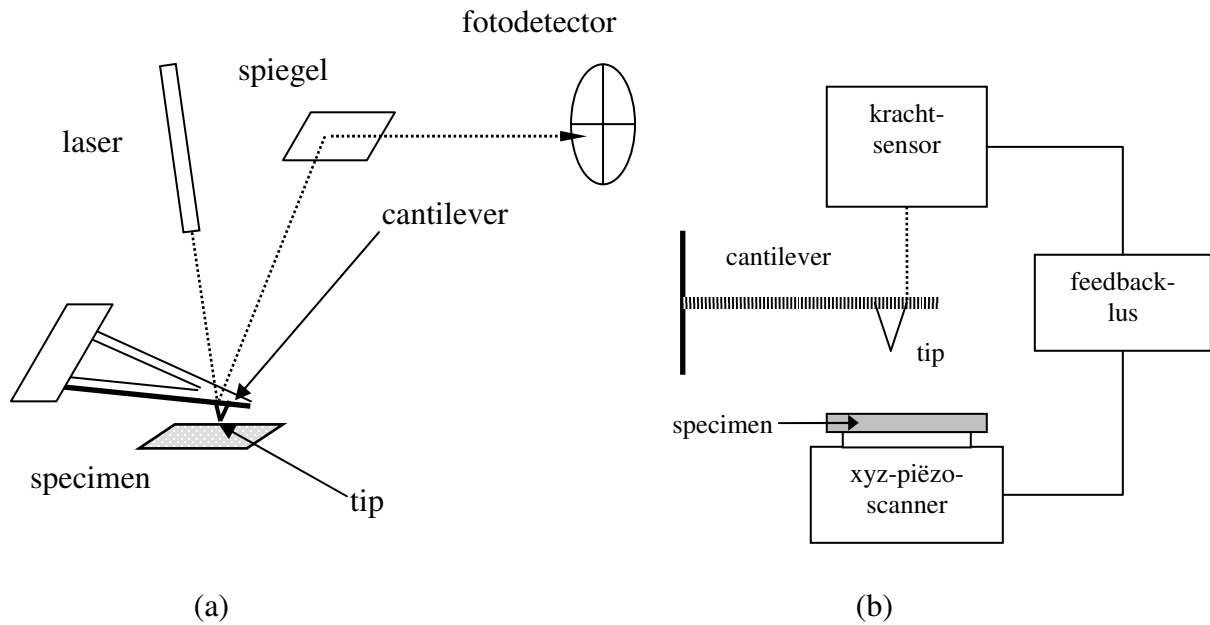


Figuur II.6

Verloop van de kracht in functie van de afstand tussen tip en specimen.  
De gebieden waar de contact-mode en non-contact-mode aangewend worden zijn eveneens aangeduid.

<sup>26</sup> In principe kunnen ook halfgeleideroppervlakken met STM bestudeerd worden, maar de interpretatie van de bekomen STM-opnames is zeer ingewikkeld. Voor meer details hierover wordt verwezen naar [11].

<sup>27</sup> In dit gebied leveren elektrostatische en magnetische krachten eveneens een bijdrage. Deze krachten zijn de aanleiding tot de ontwikkeling van varianten als Electrostatic Force Microscopy en Magnetic Force Microscopy.



Figuur II.7

- (a) Detectie van de kracht tussen tip en specimen.  
 (b) Schematische voorstelling van de werking van de AFM.

### 4.3 Krachtdetectie

De AFM-tip is bevestigd aan een cantilever met een veerconstante<sup>28</sup>  $k_v$ . De kracht die ontstaat als gevolg van de interactie tussen de tip en het specimen, doet de cantilever elastisch doorbuigen. Met de wet van Hooke kan het verband tussen de grootte van deze kracht  $F$  en de doorbuiging  $z$  van de cantilever eenvoudig beschreven worden als:

$$F = k_v \cdot z \quad (\text{II.10})$$

De doorbuiging  $z$  kan gedetecteerd worden aan de hand van het mechanisme dat in figuur II.7 (a) geïllustreerd wordt: een laser valt in op de spiegelend reflecterende achterzijde van de cantilever, waarna de teruggekaatste laserstraal via een andere spiegel op een positiegevoelige fotodetector, bestaande uit 4 afzonderlijke fotodiodes, invalt [14]. Met deze krachtsensor kunnen op deze manier doorbuigingen tot  $0.1 \text{ \AA}$  gedetecteerd worden.

### 4.4 Vorming van een topografisch beeld

De beeldvorming van een specimenoppervlak gebeurt door in alle meetpunten de kracht tussen de tip en het specimen constant te houden en het signaal te registreren dat gegeven wordt aan de piëzokristallen en waarmee de afstand tussen tip en specimen geregeld wordt. Er wordt verondersteld dat de interactie tussen tip en specimen in alle meetpunten dezelfde is. In figuur II.7 (b) wordt de werking van de AFM in deze zogenaamde constante-kracht-mode schematisch voorgesteld.<sup>29</sup> Hierbij wordt de doorbuiging van de cantilever

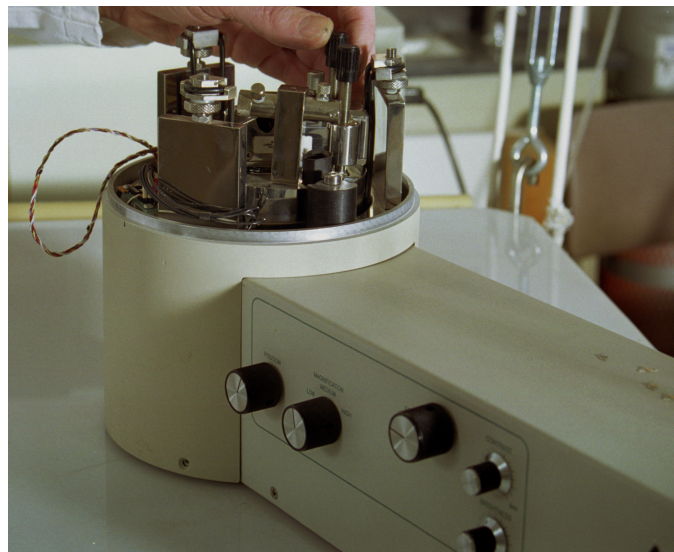
<sup>28</sup> De krachtconstante van de cantilever die tijdens dit werk gebruikt werd bedraagt  $0.032 \text{ N/m}$  [14].

<sup>29</sup> Daarnaast bestaat ook nog een andere beeldvormingsmode, namelijk de constante-hoogte-mode. Hierbij wordt de tip op een vaste positie boven het specimenoppervlak gehouden en resulteert de registratie van de doorbuiging van de cantilever in een beeld van de topografie van het oppervlak.

constant gehouden door middel van een terugkoppelingssysteem, zodat de tip het topografische verloop van het oppervlak volgt.

Tijdens de AFM-metingen in dit werk wordt steeds in de contact-mode gewerkt en worden de beelden opgenomen volgens de constante-kracht-mode. Deze methode heeft als voordeel dat op deze manier de beste spatiale resolutie bekomen wordt: de repulsieve kracht werkt over een kort bereik, waardoor de effectieve tip klein is<sup>30</sup>. Het belangrijkste nadeel van deze contact-mode is het feit dat tijdens het afscannen van het specimenoppervlak er vervorming kan optreden.

Figuur II.8 toont een afbeelding van de Topometrix TMX 2010: dit is het AFM-toestel van onze onderzoeksgroep dat tijdens dit onderzoek gebruikt wordt. Voor de gegevensverwerking wordt gebruik gemaakt van het softwarepakket Topometrix SPMLab (versies 4.0 en 5.0). Voor een overzicht van de technische specificaties wordt verwezen naar [14] en [15].



Figuur II.8  
Het Topometrix TMX 2010 AFM-toestel.

#### 4.5 Bepaling van de oppervlakkrutheid

Om de oppervlakkruheden van verschillende specimens met elkaar te kunnen vergelijken, worden een aantal parameters gedefinieerd [2].

De gemiddelde ruwheid van een gebied kan uitgedrukt worden met behulp van de volgende parameters:

$$\begin{aligned}
 R_a &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - z_m| \\
 R_{rms} &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - z_m)^2} \\
 \text{met } z_m &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i
 \end{aligned}
 \tag{II.11}$$

<sup>30</sup> De maximale resolutie hangt uiteraard af van de geometrie van de tip. Verschillende voorbeelden hiervan zijn terug te vinden in onder andere [11] en [13].

In bovenstaande vergelijkingen is  $z_i$  de hoogte in meetpunt  $i$  en  $N$  aantal meetpunten. In dit werk worden steeds gebieden van  $200 \times 200$  meetpunten onderzocht, waardoor de resultaten onderling kunnen vergeleken worden.

Om een idee te krijgen over de diepte van de putten of de hoogte van de pieken worden de parameters  $R_p$  en  $R_t$  ingevoerd. Deze parameters geven respectievelijk het grootste hoogteverschil en de hoogste piek over een lijn weer en zijn als volgt gedefinieerd:

$$\begin{aligned} R_t &= z_{max} - z_{min} \\ R_p &= z_{max} - z_m \end{aligned} \tag{II.12}$$

met  $z_{max}$  de maximale,  $z_{min}$  de minimale en  $z_m$  de gemiddelde hoogte van de beschouwde meetpunten. De diepste put over de lijn kan afgeleid worden uit het verschil  $R_t - R_p$ . In dit werk worden de gemiddelde waarden  $R_{pm}$  en  $R_{tm}$  berekend door de 20 hoogste waarden over de lijn in rekening te brengen:

$$\begin{aligned} R_{tm} &= \sum_{i=1}^{20} R_{t,i} \\ R_{pm} &= \sum_{i=1}^{20} R_{p,i} \end{aligned} \tag{II.13}$$

## 5 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

### 5.1 Inleiding

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) of Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) is een techniek waarmee de chemische samenstelling van een oppervlak bepaald kan worden. De XPS-metingen die gebeurden tijdens dit werk (zie hoofdstuk III), werden uitgevoerd in een Perkin Elmer PHI 5500-toestel met monochromatische Al  $K_{\alpha}$  X-stralen met een energie van 1486.6 eV.

### 5.2 Principe

Het foto-elektrische effect ligt aan de basis van de XPS-techniek. Het te onderzoeken specimen wordt bestraald met X-stralen waardoor elektronen uitgezonden worden. De kinetische energie van een uitgezonden foto-elektron wordt gegeven door:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_M \quad (\text{II.14})$$

met  $h\nu$  de energie van het foton,  $E_B$  de bindingsenergie van het elektron en  $\Phi_M$  de uittrebearbeit van het onderzochte materiaal.

De X-stralen dringen weliswaar door tot op een diepte van de orde  $\mu\text{m}$ , maar de gedetecteerde foto-elektronen zijn afkomstig van het oppervlak van het specimen. De elektronen die afkomstig zijn van dieper gelegen lagen worden inelastisch verstrooid voor ze het oppervlak bereiken.

Omdat de bindingsenergieën van de elektronen voor elk chemisch element specifiek zijn, kan de chemische samenstelling van het oppervlak uit het XPS-spectrum van de gemeten kinetische energieën van de foto-elektronen afgeleid worden.<sup>31</sup>

In dit werk zal XPS aangewend worden om de aanwezigheid van bepaalde chemische elementen ter hoogte van het MH-grensvlak van een aantal diodes na te gaan. Doordat de metaallagen van de onderzochte specimens een minimale dikte van 5 nm hebben, kan deze oppervlaktechniek niet rechtstreeks gebruikt worden. De gemiddelde vrije weglengte van de foto-elektronen met een energie van 1.5 keV bedraagt immers typisch slechts 1 nm [16].

Dit probleem kan opgelost worden door een zogenaamd diepteprofiel van het specimen op te meten. Dit houdt in dat telkens een XPS-opname gebeurt van de oppervlaklaag, waarna de onderzochte laag weggesputterd wordt. Hierna wordt een volgende laag bestudeerd tot uiteindelijk ook de chemische samenstelling van het grensvlak onderzocht kan worden.

---

<sup>31</sup> Daarnaast worden de bindingsenergieën in een atoom beïnvloed door de chemische omringing van het atoom, waardoor uit het XPS-spectrum ook informatie over de gevormde chemische bindingen verkregen wordt.

## Referenties

- [1] Rhoderick EH, Williams RH, Metal-Semiconductor Contacts, 2<sup>nd</sup> ed Oxford Clarendon Press 1988
- [2] Vanalme G, Studie van de invloed van productieprocesstappen op de elektrische eigenschappen van metaal/n-GaAs en metaal/n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As schottkycontacten, doctoraatsthesis UGent, academiejaar 1999-2000
- [3] Prof dr Cardon F, Prof dr ir Van Meirhaeghe RL, Fenomenologie van de vastestoffysica, cursus tweede licentie Natuurkunde, Universiteit Gent 2002
- [4] Tung RT, Materials Science and Engineering R 2001; 35(1-3):1
- [5] Norde H, J Appl Phys 1979; 50:5052
- [6] Van Meirhaeghe RL, in: Frontiers in Nanoscale Science of Micron/Submicron Devices, uitgevers: Jauho AP, Buzaneva EV, NATO ASI Series E, Kluwer Academic Publishers 1996; p. 315
- [7] Tung RT, Phys Review B 1992; 45(23):13509
- [8] Song YP, Van Meirhaeghe RL, Laflère WH, Cardon F, Solid State Electron 1986; 29(6):633
- [9] Prietsch M, Physics Reports 1995; 253(4):163
- [10] Vanalme GM, Goubert L, Van Meirhaeghe RL, Cardon F, Van Daele P, Semicond Sci Technol 1999; 14:871
- [11] Kaiser WJ, Bell LD, Hecht MH, Davis LC, Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, uitg: Dawn A Bonnell, VCH Publishers, New York 1993; hoofdstuk 8
- [12] Binnig G, Quate GF, Gerber C, Phys Rev Lett 1986; 56(9):930
- [13] Meyer E, Heinzelmann H, Scanning Tunneling Microscopy II, uitg: Springer-Verlag, New York 1992; hoofdstuk 4
- [14] Topometrix, User's Manual, Version 3.05

[15] Topometrix (Visualising The Micro World) SPMLab – release 4.0 Software Reference Manual

[16] Penn DR, Phys Review B 1976; 13(4):5248







# Hoofdstuk III: Een vergelijkende studie tussen elektrochemisch gevormde en thermisch opgedampte Au/n-GaAs Schottkybarrières

## 1 Inleiding

Ondanks de talrijke toepassingen van Schottkycontacten – zoals in geïntegreerde circuits, in lichtdetectoren en als zonnecellen – bestaat nog steeds onduidelijkheid over de factoren die de barrièrehoogte  $\Phi_B$  bepalen. Daarom is er nood aan nieuwe experimenten, die meer inzicht kunnen brengen in de mechanismen die de barrièrehoogte bepalen. In de verschillende hoofdstukken van dit werk wordt telkens de invloed van een bepaalde productieprocesstap op de barrièrehoogte van Schottkycontacten en de homogeniteit ervan onderzocht. Deze stap kan betrekking hebben op de halfgeleider (zoals het uitgloeien van GaAs in H<sub>2</sub>-atmosfeer in hoofdstuk IV), op de vorming van het metaal/halfgeleidercontact (zoals de vorming van het silicide/Si grensvlak bij opwarming in hoofdstuk) of – zoals in dit hoofdstuk – op het metallisatieprocédé zelf. Hier worden verschillende metallisatiemethoden gebruikt en wordt het verband tussen de barrièrehoogte en de gebruikte techniek bestudeerd.

Meer bepaald wordt voor Au/n-GaAs contacten een vergelijkende studie gemaakt tussen thermische opdamming onder vacuüm<sup>32</sup>, waarbij metaal vanuit de dampfase op de halfgeleider fysisch afgezet wordt, en elektrochemische afzetting, waarbij de metaalafzetting gebeurt vanuit een oplossing die metaalionen bevat door middel van een elektrochemische reactie<sup>33</sup>. Vacuümopdamming is de meest gebruikte metallisatiemethode [1], maar in de literatuur vermelden verscheidene auteurs [2]-[6] hogere SBH-waarden voor elektrochemisch gevormde contacten op diverse n-type halfgeleiders in vergelijking met gelijkaardige contacten die onder vacuüm opgedampt werden. In andere gevallen echter blijkt dat de waarde van  $\Phi_B$  vergelijkbaar is met deze van vacuüm opgedampte contacten.

Om dit fenomeen te verklaren gebeurden reeds verschillende studies<sup>34</sup> waarbij de metaal/halfgeleider-grensvlakken op systematische wijze onder verschillende condities elektrochemisch gevormd werden [5][6]. Het blijkt immers dat verschillende elektrochemische condities – zoals de kinetiek van de reductiereactie van het metaalion en de samenstelling van de elektrolytoplossing tijdens de afzetting van de metaallagen – aanleiding geven tot een gewijzigde chemische samenstelling van het metaal/halfgeleidergrensvlak. Deze andere grensvlaksamenstelling geeft dan op haar beurt aanleiding tot verschillende waarden voor  $\Phi_B$  [5][6]. Zo werd recent door middel van IR-spectroscopie een verschillende oppervlaksamenstelling waargenomen bij een GaAs-elektrode, die ondergedompeld wordt in een ongewijzigde elektrolytoplossing, wanneer de potentiaal ervan varieert [7]-[9]. Om na te gaan of deze gewijzigde samenstelling ook merkbaar is in de waarde van  $\Phi_B$  wordt in dit werk de invloed van de depositiepotentiaal op de SBH van diverse elektrochemisch gevormde

---

<sup>32</sup> Bij een thermische opdamming legt men het aan te brengen metaal (in dit geval Au) in een wolframbootje, waardoor vervolgens (onder vacuüm) een grote stroom gestuurd wordt. Het metaal begint te smelten en te koken, en uiteindelijk komen er metaaldampen op de hoger gelegen halfgeleidersubstraten terecht. Bij deze techniek dient het kookpunt van het metaal lager te zijn dan het smeltpunt van wolfram.

<sup>33</sup> Een elektrochemische reactie is een chemische omzetting aan de fasegrens van een elektrode en een elektrolytoplossing waarbij vrije ladingsdragers (elektronen en/of gaten) betrokken zijn. Tijdens deze studie bevat de oplossing goud- of zilverionen en wordt het GaAs-substraat als werkelektrode gebruikt.

<sup>34</sup> Deze studies gebeurden aan het departement voor Anorganische en Fysische Chemie aan de Universiteit Gent. Ook het hierna besproken onderzoek werd verricht in samenwerking met dit departement.

Au/n-GaAs diodes onderzocht. Er worden als aanvulling tevens enkele elektrochemisch gevormde Ag/n-GaAs diodes bestudeerd omdat bij deze laatste het zilver kan afgezet worden vanuit diverse elektrolytoplossingen met een grote variatie aan pH-waarden.

In deze studies konden de verschillende SBH-waarden verklaard worden door middel van een verschillende chemische samenstelling aan het metaal/halfgeleidergrensvlak in de respectievelijke gevallen. Tot voor kort was nog geen algemeen model gevonden dat kan toegepast worden op alle metaal/halfgeleidercontacten, zodat er eigenlijk meer systemen bestudeerd moeten worden. Ook na de ontwikkeling van nieuwe modellen die de vorming van Schottkybarrières beschrijven, zoals het recente Bond Polarization model van Tung [10][11], is er nood aan experimenten die de correctheid van deze theorieën kunnen nagaan. De keuze om een vergelijkende studie uit te voeren tussen vacuüm opgedampte en elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs contacten past perfect in deze context.

De betrouwbaarheid van de bepaling van de waarde van  $\Phi_B$  vormt een belangrijk probleem in bovenstaande studies. De traditionele methoden die gebruikt worden, zijn stroom/spannings (I/V)-metingen en capaciteit/spannings (C/V)-metingen [1]. Deze klassieke methoden hebben echter beiden tekortkomingen. De I/V-methode is gebaseerd op de veronderstelling dat het ladingtransportmechanisme over de barrière gebeurt door middel van thermionische emissie (TE). Dit TE-model voorspelt een idealiteitsfactor  $n$  die dicht bij 1 ligt. Aan deze voorwaarde is echter niet steeds voldaan [1], wat erop wijst dat er andere stroommechanismen optreden, die een betrouwbare bepaling van de barrièrehoogte  $\Phi_B$  op deze manier verhinderen. De C/V-methode gebruikt de extrapolatie van de zogenaamde Mott-Schottkygrafieken om  $\Phi_B$  te bepalen. Compensatie en/of passivatie van de aanwezige dopanten kan echter de helling van deze rechten wijzigen, zodat deze spanningsafhankelijk wordt en dit leidt tot een foutieve extrapolatie en bijgevolg verkeerde  $\Phi_B$ -waarden [12][13].

Het belangrijkste nadeel echter is dat de analyse van I/V- en C/V-metingen volgens de traditionele modellen enkel informatie geeft over een soort globale barrièrehoogte – de exacte betekenis van de aldus bepaalde waarden voor  $\Phi_B$  wordt verder toegelicht – waarbij geen rekening gehouden wordt met de inhomogeniteit van de barrièrehoogte over het metaal/halfgeleidergrensvlak.

Om deze nadelen van de klassieke I/V- en C/V-metingen te beperken, wordt in deze studie ook gebruik gemaakt van BEEM ('Ballistische Elektronenemissie Microscopie') [14], een techniek die gebaseerd is op STM ('Scanning Tunnelmicroscopie'), om de barrièrehoogte  $\Phi_B$  te meten. Deze methode laat een bepaling van  $\Phi_B$  toe op nanometerschaal, waardoor een distributie van barrièrehoogtes over het volledige contactoppervlak kan verkregen worden. Op deze manier kan de inhomogeniteit van de barrièrehoogte over het contactoppervlak in kaart gebracht worden. Voor inhomogene contacten – in de praktijk vertonen alle contacten immers een zekere graad van inhomogeniteit – hebben enkel de waarden van de barrièrehoogtes op deze nanometerschaal een reële fysische betekenis. In een eerdere studie van onze onderzoeksgroep [15] werd reeds aangetoond dat de barrièrehoogte  $\Phi_B$  van inhomogene contacten bekomen uit C/V-metingen verschilt van deze bekomen uit I/V-metingen. Uit bovenstaande argumenten blijkt dat vooral een combinatie van deze drie methoden om de barrièrehoogte te bepalen geschikt is om zinvolle resultaten te bekomen.

De studie in dit hoofdstuk kan opgesplitst worden in 2 delen:

- In het eerste deel wordt eerst de invloed van de verschillende meettechnieken op de SHB meer in detail bekeken. Vervolgens wordt het verschil tussen vacuüm opgedampte en elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs diodes besproken. Uit de meetresultaten blijkt de barrièrehogte van deze laatste specimens hoger te zijn dan deze van de vacuüm opgedampte.
- In het tweede deel wordt dieper ingegaan op de invloed van de grensvlaksamenstelling op de barrièrehogte van elektrochemisch gevormde specimens. De twee parameters die deze samenstelling beïnvloeden en hier onderzocht worden, zijn de depositiepotentiaal en de aard van de elektrolytoplossing. In dit deel worden zowel elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs als Ag/n-GaAs diodes onderzocht.

In het eerste deel van deze studie werd goud (Au) gekozen als contacteringsmetaal omwille van zijn grote ballistische lengte voor elektronen (van de orde 100 Å voor elektronen met een energie van 1 eV boven de Fermi-energie [16]), wat het uitermate geschikt maakt voor BEEM-onderzoek. Galliumarsenide (GaAs) is een belangrijke III/V-halfgeleider met toepassingen in de opto-elektronica, computerwereld en microgolffbranche. Voor deze studie is het eveneens belangrijk dat de Au/n-GaAs combinatie een hoge barrière oplevert.

In het tweede deel wordt grotendeels met dezelfde combinatie gewerkt. Hierbij wordt de invloed van de depositiepotentiaal bestudeerd. Om het effect van de samenstelling van de elektrolytoplossing te bestuderen wordt daarnaast zilver (Ag) gebruikt omdat dit metaal kan afgezet worden vanuit diverse elektrolytoplossingen met een grote variatie aan pH-waarden.

De – hoofdzakelijk elektrochemische – experimenten in het tweede deel van deze studie werden grotendeels uitgevoerd aan het departement voor Anorganische en Fysische Chemie aan de Universiteit Gent.

## 2 Experimenteel

### 2.1 Specificaties van de gebruikte wafers

In onderstaande tabel III.1 worden de gegevens van de gebruikte GaAs-wafers samengevat. Er worden twee soorten GaAs-substraten gebruikt:

- De eerste soort substraten zijn niet moedwillig gedopeerd<sup>35</sup> en worden voor de fabricatie van zowel de vacuüm opgedampte als de elektrochemisch afgezette Au/n-GaAs contacten gebruikt in het eerste deel van deze studie.
- De tweede soort substraten zijn gedopeerd met Si en worden gebruikt in het tweede deel van deze studie waar de invloed van de depositiepotentiaal op de barrièrehogte van elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs en Ag/n-GaAs diodes onderzocht wordt.

| GaAs-wafers  |   |   |
|--|---|---|
| fabrikant  | Wafer Technology                            | Wafer Technology                            |
| leveringsdatum   | augustus 1998                               | oktober 2001                                |
| type   | n   | n   |
| doperingselement                                       | -   | Si  |
| oriëntatie   | 100   | 100   |
| dikte (mm)   | 0.36  | 0.35  |
| resistiviteit ( $\Omega\text{cm}$ )                    | 0.027 - 0.045                               | 0.076 - 0.078                               |
| mobiliteit ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) | 4600  | 4600  |
| doperingsconcentratie ( $\text{cm}^{-3}$ )             | $3.1 \times 10^{16}$ - $5.0 \times 10^{16}$ | $1.6 \times 10^{16}$ - $2.0 \times 10^{16}$ |
| afwerking  | gepolijste voorzijde                        | gepolijste voorzijde                        |

Tabel III.1  
Specificaties van de twee soorten gebruikte GaAs-wafers

### 2.2 Vervaardiging van de Schottkycontacten

#### 2.2.1 Vacuüm opgedampte Au/n-GaAs diodes

De voorbehandeling van de opgedampte contacten bestaat uit verschillende processtappen. Bij de fabricatie wordt vertrokken van stukjes van  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  die van de wafer gekleefd worden. Deze stukjes GaAs worden eerst ontvet in achtereenvolgens kokende trichloorethyleen, aceton en methanol, telkens gedurende 2 minuten. Vervolgens worden ze chemisch geëts in een mengsel van 3:1:1 (volumeverhoudingen)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (27%) en  $\text{H}_2\text{O}$  bij  $80^\circ\text{C}$  gedurende 15 s, gevolgd door een dip van 5 s in 1:1  $\text{HCl}$  (37%):  $\text{H}_2\text{O}$  om het resterende eigen oxidelaagje te verwijderen. Na ‘quenching’ in  $\text{H}_2\text{O}$ , worden de specimens gespoeld in gedeïoniseerd  $\text{H}_2\text{O}$  en droog geblazen met  $\text{N}_2$ .

<sup>35</sup> Deze wafers werden niet intentioneel gedopeerd; de doping werd veroorzaakt door de aanwezigheid van defecten.

Vervolgens worden ohmse contacten gevormd langs de achterzijde van het substraat door thermische opdamming van indium (In) in een vacuüm van ongeveer  $10^{-5}$  mbar<sup>36</sup> waarbij het substraat op kamertemperatuur gehouden wordt, gevolgd door een uitgloeistap in het RTA-systeem (rapid thermal annealing) van onze groep op 300 °C gedurende 10 min in een inerte N<sub>2</sub>-atmosfeer.

Het gelijkrichtende contact wordt onmiddellijk na het ohms contact gemaakt door langs de voorzijde een dunne Au-laag met een dikte van 5 nm thermisch op te dampen met een snelheid van 0.1 nm/s in een vacuüm dat beter is dan  $10^{-5}$  mbar, terwijl de substraattemperatuur op 110 °C gehouden wordt.

### 2.2.2 Elektrochemisch afgezette Au/n-GaAs diodes

Voor de elektrochemisch gevormde metaal/halfgeleiderjuncties worden n-GaAs specimens van 8 mm × 8 mm gebruikt. Opnieuw worden de ohmse contacten gevormd door opdamming van indium langs de achterzijde van het specimen waarna deze opgewarmd worden tot 450 °C in een N<sub>2</sub>-atmosfeer<sup>37</sup>. Bij de elektrochemische afzetting wordt het halfgeleidersubstraat als één van de elektrodes geïncorporeerd in een elektrochemische cel. Hierbij wordt de zijde van het specimen die voorzien is van het ohms contact, gemonteerd op een metalen houder die omgeven wordt door een teflon omhulsel (Tacussel). Dit omhulsel is voorzien van een circulaire opening met een diameter van 6 mm zodat er contact kan gemaakt worden tussen de voorzijde van het GaAs-substraat en de elektrolytoplossing.

Vóór de elektrochemische afzetting van de goudlaag worden de specimens uit het eerste deel van deze studie volgens dezelfde procedure geëtsd als de thermisch opgedampte contacten, om eventuele invloed van de voorbehandeling<sup>38</sup> uit te sluiten.

De GaAs-substraten uit het tweede deel van de studie ondergaan echter een andere etsprocedure: eerst gebeurt een foto-anodische ets in een oplossing met 0.01 M KOH, waarna de specimens eveneens gedipt worden in 1:1 HCl (37%): H<sub>2</sub>O, gevolgd door spoelen in gedeïoniseerd H<sub>2</sub>O en droogblazen met N<sub>2</sub>.

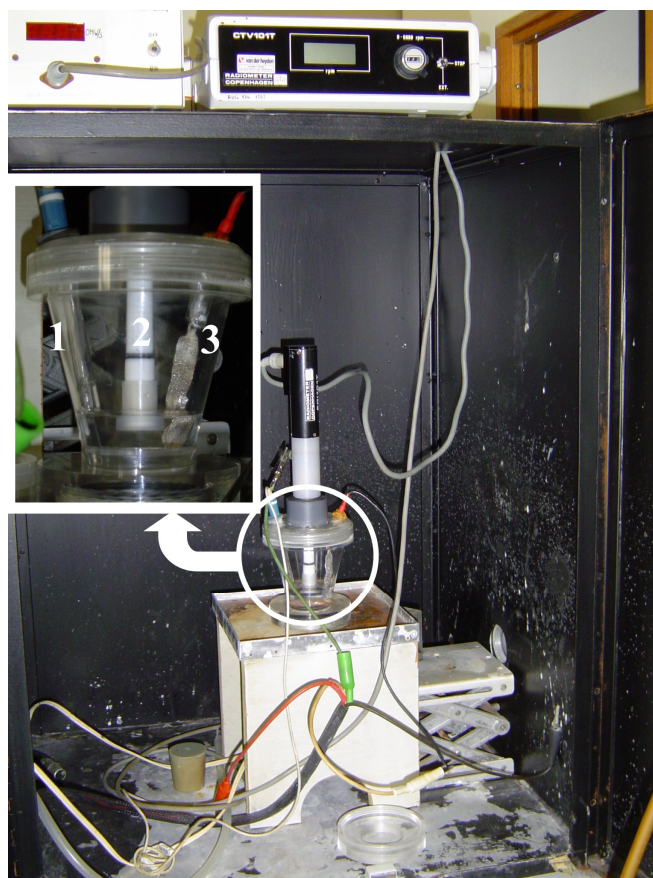
De elektrodepositie van de Au-lagen wordt vervolgens uitgevoerd in een elektrochemische cel bestaande uit drie elektroden waarbij de GaAs-elektrode dus dienst doet als werkelektrode, een platina-gaas als tegenelektrode en een verzadigde kalomelektrode (VKE) als referentie-elektrode. De cel die tijdens deze studie gebruikt wordt, is afgebeeld in figuur III.1. In de inzet van de figuur worden de verschillende elektroden getoond. De cel staat opgesteld in een donkere kast die tijdens de afzettingen gesloten wordt om geen hinder te hebben van omgevingslicht. De elektrolytoplossing (met zuurtegraad pH = 14) in de cel bestaat uit gedeïoniseerd H<sub>2</sub>O waarin  $5 \times 10^{-3}$  M KAu(CN)<sub>2</sub> + 1 M KCN + 1 M KOH opgelost zijn. Deze oplossing wordt vrij gemaakt van zuurstof door er gedurende een 30-tal minuten zuiver N<sub>2</sub>-gas doorheen te laten borrelen. De afzettingen gebeuren met behulp van een computergestuurde potentiostaat (EG&G 263 A).

---

<sup>36</sup> Tijdens het opdampen van In wordt een inox koker gebruikt, om zo vervuiling van de klok te voorkomen. Hierdoor kan geen gebruik gemaakt worden van de kwartskristaloscillator om de opdampingsnelheid en de dikte van de In-laag te meten. In deze studie wordt gedurende 5 minuten een stroom van 200 A door een W-bootje gestuurd dat het In bevat.

<sup>37</sup> De ohmse contacten van de elektrochemisch gevormde specimens worden op het departement voor Anorganische en Fysische Chemie gevormd. Deze worden op een hogere temperatuur uitgloeid dan de In-contacten van de vacuüm opgedampte specimens. De uitgloeitijd bedraagt echter slechts 3 minuten op 450 °C (in plaats van 10 minuten op 300 °C), waardoor de beide soorten ohmse contacten dezelfde eigenschappen hebben.

<sup>38</sup> Voor elektrochemisch afgezette lagen kan hier immers eenvoudiger een zogenaamde foto-anodische ets uitgevoerd worden in een verdunde KOH-oplossing onder gecontroleerde belichting bij een positieve spanning ten opzichte van de VKE. Deze methode wordt dan ook toegepast in het tweede deel van deze studie.



Figuur III.1

De donkere kast met hierin de elektrochemische cel die gebruikt wordt tijdens de experimenten. In de inzet links op de figuur wordt de eigenlijke cel uitvergroot met de drie elektroden:

1. de referentie-elektrode (VKE)
2. de GaAs-werkelektrode gemonteerd op een motor
3. de tegenelektrode (platina-gaas)

| oplossing | pH  | samenstelling  |
|-----------|-----|--|
| a         | 1   | $5 \times 10^{-3}$ M AgNO <sub>3</sub> + 0.1 M HNO <sub>3</sub> + 1 M NaSCN  |
| b         | 2.7 | $5 \times 10^{-3}$ M AgNO <sub>3</sub> + $3.16 \times 10^{-3}$ M HNO <sub>3</sub> + 1 M NaSCN  |
| c         | 8   | $5 \times 10^{-3}$ M AgNO <sub>3</sub> + $2.7 \times 10^{-2}$ M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.1 M NaNO <sub>3</sub><br>+ $5 \times 10^{-3}$ M NaHCO <sub>3</sub> |
| d         | 14  | $5 \times 10^{-3}$ M AgCN + 1 M KOH + 1 M KCN  |

Tabel III.2

Samenstelling van de elektrolytoplossingen met verschillende pH-waarde bij de elektrochemisch gevormde Ag/n-GaAs diodes.



De Au-lagen uit het eerste deel van de studie worden afgezet bij één constante depositiepotentialiaal van -1.675 V versus VKE en hebben een gemiddelde dikte<sup>39</sup> van 12 nm. De metaalafzettingen gebeuren aan een roterende elektrode (met hoeksnelheid  $\omega = 16 \text{ s}^{-1}$ ).

In het tweede deel van de studie worden Au-lagen afgezet bij verschillende depositiepotentialen  $V_D$  die variëren tussen -1.60 V en -1.80 V versus VKE. Hier worden eveneens lagen van verschillende diktes variërend tussen 12 en 150 nm onderzocht.

Eveneens in het tweede deel worden Ag-lagen afgezet uit diverse oplossingen met volgende pH-waarden: 1, 2.7, 8 en 14. De samenstelling van de diverse Ag(I)-oplossingen wordt in tabel III.2 weergegeven. Het onderzoek van de Ag/n-GaAs diodes gebeurde aan het departement voor Anorganische en Fysische Chemie aan de Universiteit Gent.

Voor alle elektrochemisch gevormde diodes wordt de GaAs-elektrode 30 à 40 s na het onderbreken van de stroom uit de elektrolytoplossing gehaald, gespoeld met gedeïoniseerd H<sub>2</sub>O en droog geblazen met N<sub>2</sub>.

### 2.3 Nabehandelingen

Na de fabricatie worden een aantal uitgloeï-experimenten uitgevoerd op zowel thermisch opgedampte als elektrochemisch gevormde contacten. Het uitgloeien op een lage temperatuur van 150 °C gebeurt in een kwartsbuisoventje in een inerte N<sub>2</sub>-atmosfeer gedurende 10 min.

---

<sup>39</sup> Het verband tussen de lading  $Q$  die gebruikt wordt voor de reductie van de metaalionen, en de dikte  $d$  van de metaallaag is:

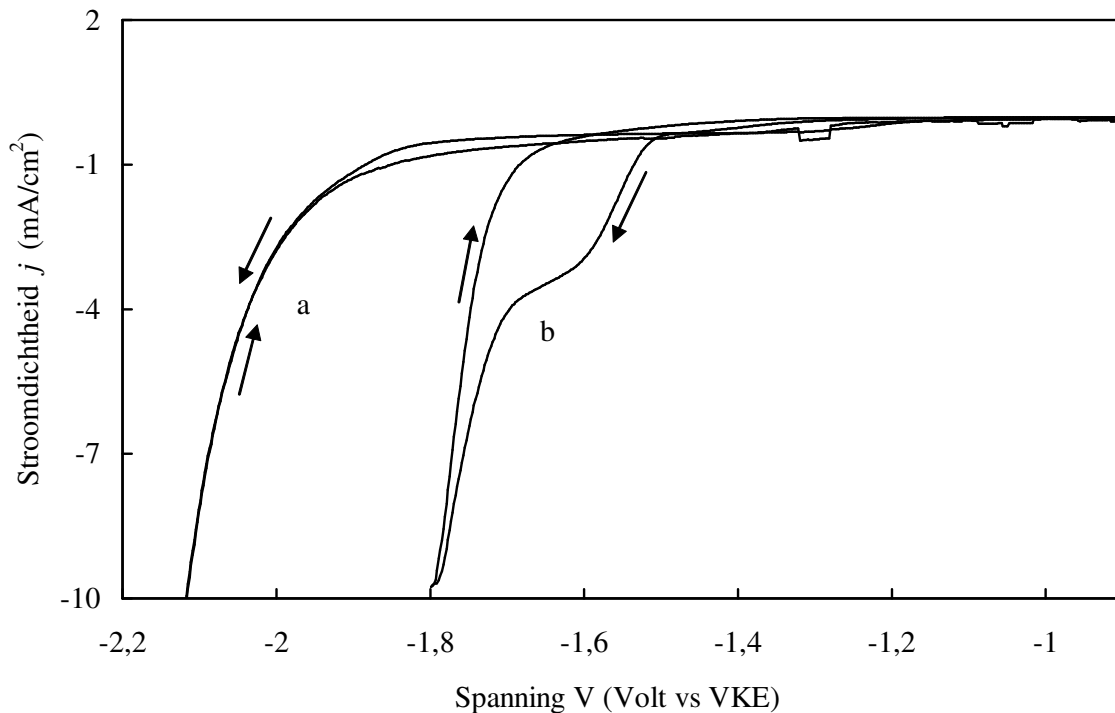
$$Q = \frac{\rho_m \cdot d \cdot A}{M} n \cdot F$$

Hierbij zijn  $\rho_m$  de dichtheid van het Au,  $A$  de oppervlakte van de elektrode,  $M$  de moleculaire massa van Au,  $n$  het aantal elektronen dat verbruikt wordt in de reactie en  $F$  de Faraday-constante.

### 3 Resultaten - deel 1: vergelijking tussen thermisch opgedampte en elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs diodes

#### 3.1 Elektrochemische experimenten

Figuur III.2 toont een voltammogram – dit is een grafiek van de stroomdichtheid  $j$  in functie van de potentiaal  $V$  – bij een roterende n-GaAs elektrode (hoeksnelheid  $\omega = 16 \text{ s}^{-1}$ ) in een oplossing van 1 M KOH + 1 M KCN met (curve b) en zonder (curve a)  $5 \times 10^{-3} \text{ M Au(CN)}_2^-$ . Bij afwezigheid van  $\text{Au(CN)}_2^-$  is er een sterk stijgende kathodische stroom merkbaar in het gebied met de meest negatieve potentiaal wegens de reductie van  $\text{H}_2\text{O}$  tot  $\text{H}_2$ . Wanneer wel  $\text{Au(CN)}_2^-$  wordt toegevoegd aan de oplossing start reeds een reductiestroom bij -1.5 V versus VKE, wat er op duidt dat de reductie<sup>40</sup> van het goudcyanide-complex bij deze potentiaal begint. Er is een klein plateau zichtbaar in kromme b van figuur III.2 tussen de spanningen -1.6 V en -1.7 V versus VKE. Wanneer de spanning meer negatief wordt dan -1.7 V versus VKE, neemt de stroom sterk toe als gevolg van de ontwikkeling van waterstofgas<sup>41</sup> bij deze potentialen.



Figuur III.2

$j/V$ -krommen aan een roterende (hoeksnelheid  $\omega = 16 \text{ s}^{-1}$ ) n-GaAs (100) elektrode in een oplossing van 1 M KOH + 1 M KCN: curve a zonder en curve b met  $5 \times 10^{-3} \text{ M Au(CN)}_2^-$ .

<sup>40</sup> De reductiereactie verloopt eigenlijk in 2 stappen waarbij een tijdelijk geadsorbeerd  $\text{AuCN}_{\text{ads}}$ -complex optreedt en elektronen uit de conductieband van het GaAs aangevoerd worden [17]:



<sup>41</sup> Daarnaast zorgt ook de vorming van metallisch Ga in beperkte mate voor een toename van de stroom. (zie bespreking)

Stroom/spanningsmetingen uitgevoerd op p-GaAs<sup>42</sup> in aanwezigheid van Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> ionen, tonen dat er slechts een verwaarloosbare kathodische stroom vloeit in het donker, wat er op wijst dat de reductie van Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> wel degelijk een proces van de conductieband is. Als gevolg hiervan kunnen de Au/n-GaAs contacten op een gecontroleerde wijze gemaakt worden door de elektrode in de elektrolytoplossing te dippen en vervolgens de potentiaal in één stap te wijzigen van de openkringwaarde tot een waarde van -1.675 V versus VKE, midden in het plateaugebied. De gemiddelde dikte van de lagen ligt rond 12 nm. Indien er van uitgegaan wordt dat de volledige kathodische stroom afkomstig is van de reductie van het goudcomplex, kan de dikte van de lagen coulometrisch (dit is met de formule uit voetnoot 39) bepaald worden. Na de afzetting wordt de potentiaal opnieuw in één stap teruggebracht naar de openklemwaarde.

De verschuiving van het begin van de ontwikkeling van waterstofgas naar lagere potentialen in aanwezigheid van Au (zie curve b in figuur III.2) kan verklaard worden door een verschuiving van de randen van de GaAs-banden, die het gevolg is van het opvullen van de oppervlaktoestanden, die gerelateerd zijn aan het afgezette goud [18]. Aangezien het exacte mechanisme van het elektroreductieproces niet relevant is voor de hier bekomen resultaten wordt verwezen naar [18] voor een gedetailleerde studie over dit onderwerp.

### 3.2 Elektrische karakterisatie van de Au/n-GaAs Schottkybarrières

Deze paragraaf wordt onderverdeeld in 2 onderdelen:

- In paragraaf 3.2.1 gebeurt de elektrische karakterisatie en het bijhorend onderzoek naar de SBH bij de thermisch opgedampte en elektrochemisch gevormde specimens onmiddellijk na de fabricatie van de verschillende soorten diodes. Dit vormt het grootste deel van deze paragraaf. Hier worden de meeste resultaten ook grafisch voorgesteld. Het topografische onderzoek (met AFM- en STM-technieken) van de specimens, dat in paragraaf 3.3 aan bod zal komen, zal ook tijdens deze fase gebeuren.
- Daarnaast volgt in paragraaf 3.2.2 nog een elektrische karakterisatie van enkele van deze specimens na een thermische nabehandeling op 150 °C in een N<sub>2</sub>-atmosfeer gedurende 10 minuten. Het blijkt dat deze behandeling wel degelijk een invloed heeft op de barrièrehoogte van elektrochemisch gevormde specimens. Dit deel vormt een tweede luik van deze studie waarin de resultaten van de diverse metingen op dezelfde manier bekomen worden als in paragraaf 3.2.1. Deze worden in dit onderdeel iets meer beknopt voorgesteld (geen grafische voorstelling). Uit het topografische onderzoek bleek overigens dat deze behandeling geen invloed had op de ruwheidsparameters van de onderzochte oppervlakken, zodat er in paragraaf 3.3 niet verder op deze zaken zal ingegaan worden.

---

<sup>42</sup> In het geval van p-type GaAs zou de stroom immers afkomstig moeten zijn van ladingsdragers uit de valentieband. Het feit dat deze stroom er nauwelijks is, duidt er op dat de reactie in voetnoot 40 wel degelijk verloopt met behulp van elektronen uit de conductieband.

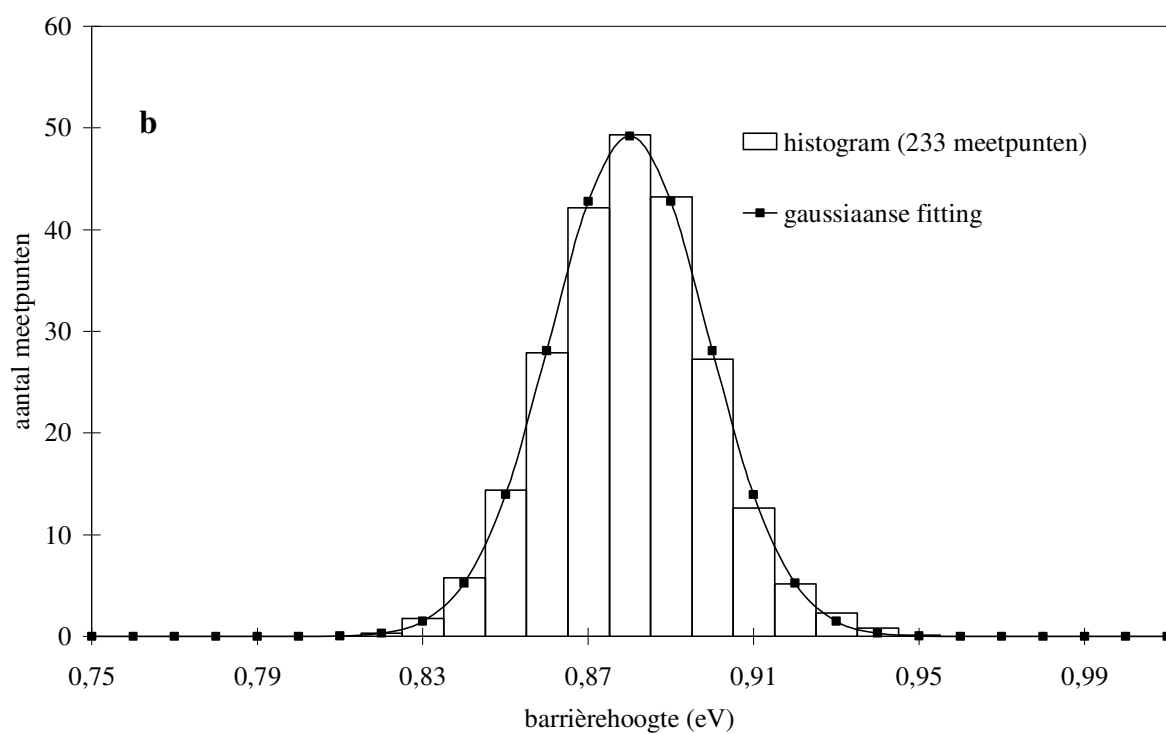
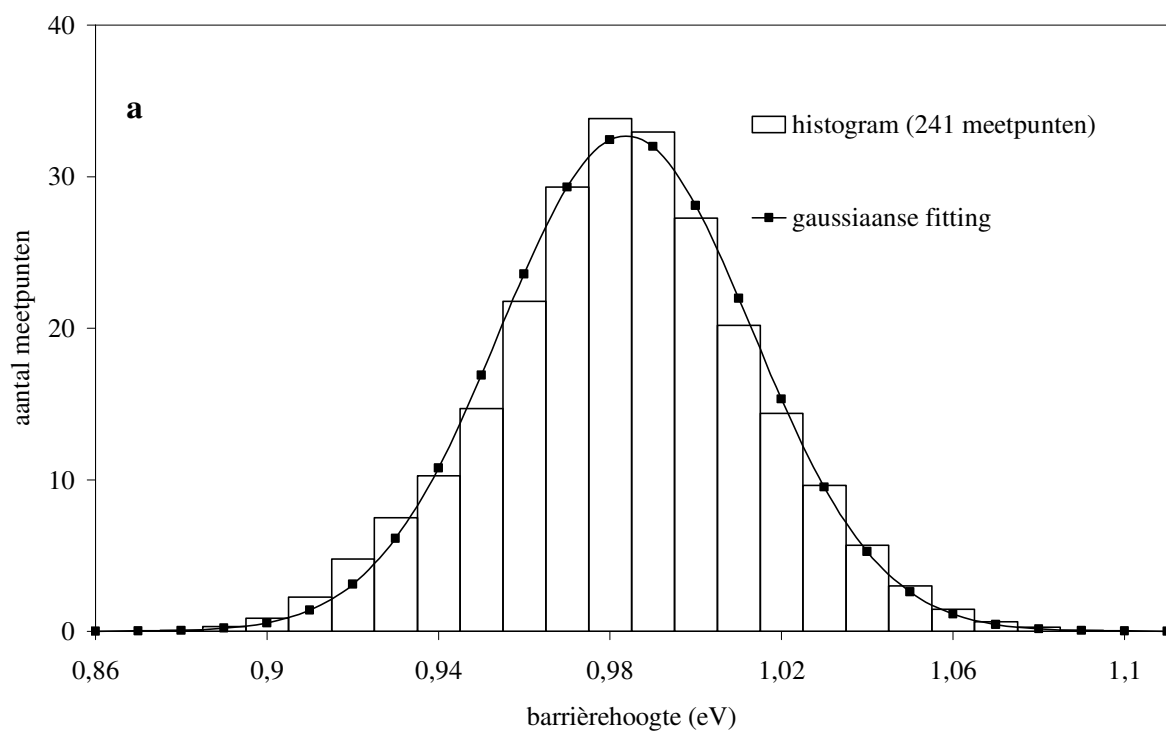
### 3.2.1 Resultaten direct na metaalafzetting

Figuren III.3 (a) en (b) tonen twee distributies van barrièrehoogtes, die bekomen worden uit BEEM-metingen op respectievelijk elektrochemisch afgezette en vacuüm opgedampte Au/n-GaAs contacten. De horizontale barrièrehoogte-as werd op dezelfde schaal getekend zodat beide grafieken gemakkelijk met elkaar vergeleken kunnen worden.

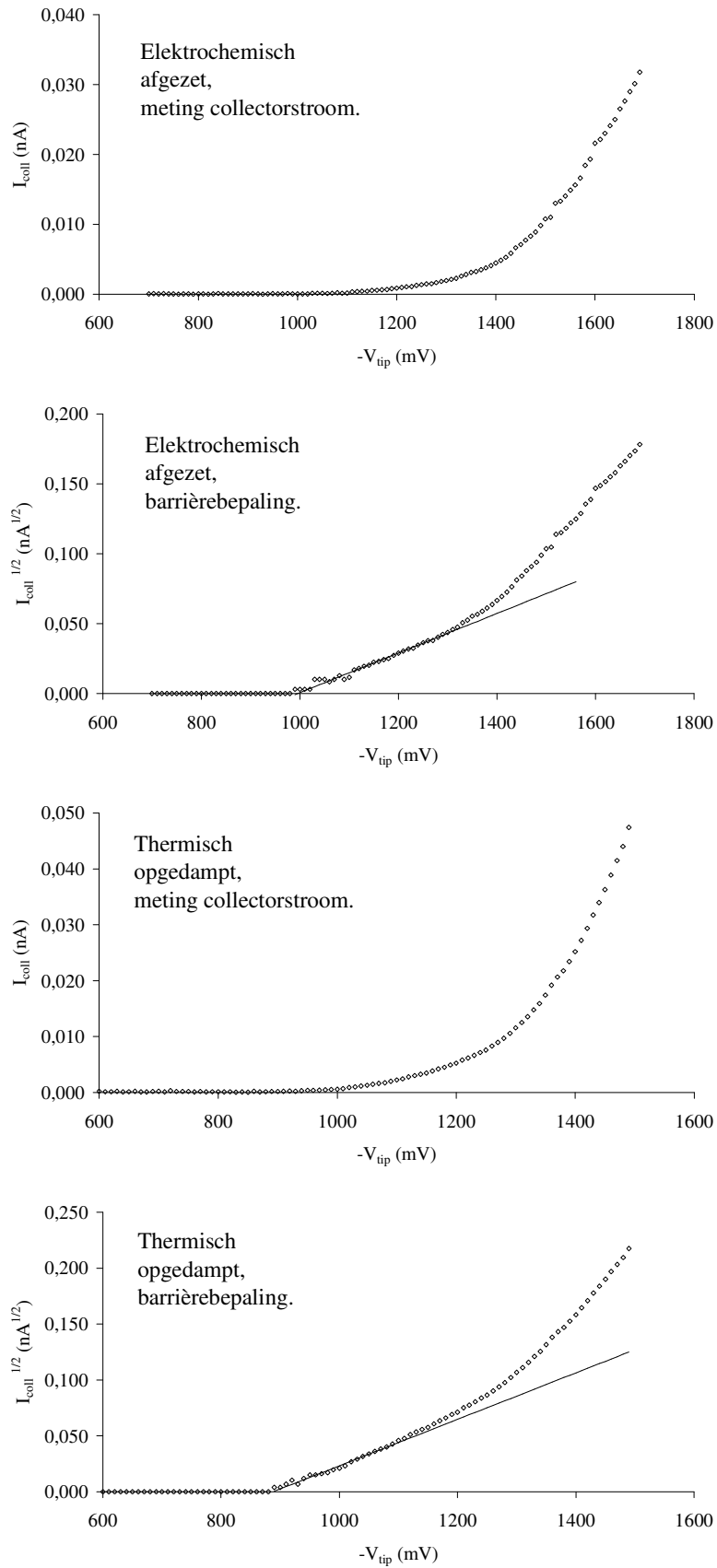
De bekomen barrièrehoogtes worden afgeleid uit BEEM-spectra, waarvan er als illustratie in figuur III.4 twee voorbeelden getoond worden voor opnieuw respectievelijk een elektrochemisch gevormd en een thermisch opgedampt contact. De ingestelde tunnelstroom bedraagt bij alle BEEM-metingen 8 nA. De grootte van de opgemeten collectorstroom is nagenoeg gelijk voor beide soorten diodes en varieert in het spanningsbereik dat belangrijk is voor de bepaling van de lokale SBH van ongeveer 0 pA bij de drempelspanning ( $V_{tip} \sim -800$  mV) tot 40 pA (bij  $V_{tip} \sim -1400$  mV), wat ongeveer 2 grootteordes kleiner is dan de tunnelstroom. In figuren III.4 worden de collectorstroom en vervolgens de vierkantswortel ervan uitgezet als functie van de tipspanning. Wanneer een kwadratisch verband tussen collectorstroom  $I_{coll}$  en de tipspanning  $V_{tip}$  verondersteld wordt in de buurt van de drempelspanning:

$$I_{coll} \propto (V_{tip} - \Phi_B)^2 \quad \text{voor} \quad |V_{tip} - \Phi_B| \leq \varepsilon \quad (\text{III.1})$$

met  $\varepsilon$  een klein getal, levert het snijpunt van de gefitte rechte een waarde voor de barrièrehoogte  $\Phi_B$  op [14]. Op deze manier kan de barrièrehoogte tot op 0.01 eV nauwkeurig bepaald worden [19]. Aangezien het bereik van de piëzo-elektrische scanner van het BEEM-toestel  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  bedraagt en de diameter van het cirkelvormige Au-oppervlak ongeveer 3 mm is, moeten de specimens vier of vijf keer opnieuw gemonteerd worden in de BEEM-houder om op verschillende plaatsen verspreid over het volledige diodeoppervlak te meten. Elke keer nadat het specimen opnieuw gemonteerd wordt, worden met een nanometerresolutie minstens 50 barrièrehoogtes gemeten in het bereik van de piëzo-elektrische scanner. De minimale onderlinge afstand tussen twee meetlocaties bedraagt 10 nm.



**Figuur III.3 (a), (b)**  
 Histogrammen en gefitte distributies van de barrièrehoogtes voor:  
 (a) elektrochemisch afgezette contacten  
 (b) vacuüm opgedampte contacten.  
 De barrièrehoogte-as is in beide grafieken op dezelfde schaal getekend.



Figuur III.4

Representatieve BEEM-spectra gemeten op elektrochemisch afgezette en thermisch opgedampte specimans, waaruit vervolgens de barrièrehoogte bepaald wordt. De symbolen stellen de gemeten punten voor, de rechte is de gefitte lijn. De ingestelde tunnelstroom bedraagt telkens 8 nA.

Om tot figuren III.3 (a) en (b) te komen, worden histogrammen gemaakt door de meetpunten die binnen de verschillende intervallen met breedte van 0.010 eV (wat overeenkomt met de onzekerheid van de BEEM-gegevens) liggen, te groeperen. In deze studie wordt uitgegaan van een Gaussiaanse verdeling, maar dit is niet de enige mogelijkheid en eventueel kunnen andere verdelingen gebruikt worden.

Het belangrijkste resultaat uit deze BEEM-metingen is alleszins het feit dat de histogrammen in figuur III.3 (a) en (b) moeten gefit worden met distributies die verschillende waarden voor de gemiddelde barrièrehoogte  $\Phi_{B,m}$  en de standaarddeviatie  $\sigma$  opleveren, afhankelijk van de gebruikte metallisatietechniek. De belangrijkste resultaten van deze fittings worden samengevat in tabel III.3. Deze metingen worden uitgevoerd op meerdere specimens geproduceerd volgens beide technieken. Deze staan eveneens in tabel III.3 vermeld; hieruit blijkt dat de resultaten reproduceerbaar zijn. Uit de figuren en de tabellen valt duidelijk op dat de gemiddelde waarde van de SBH voor elektrochemisch afgezette specimens hoger is, terwijl ook de standaarddeviatie van deze specimens groter is.

Naast de BEEM-metingen worden hier ook de traditionele stroom/spannings (I/V)- en capaciteit/spannings (C/V)-metingen bij verschillende meetfrequenties uitgevoerd om de barrièrehoogte te bepalen. De resultaten van deze metingen worden vermeld in tabel III.4 en de grafieken waaruit deze gegevens afgeleid werden, worden voorgesteld in de figuren III.5 (a) en (b) voor de I/V-metingen en in de figuren III.6 (a) en (b) voor de C/V-metingen. In sommige I/V-grafieken gebeurde een correctie voor de serieweerstand bij het afleiden van de barrièrehoogte  $\Phi_{B,I-V}$ . Deze weerstand is echter klein en bedraagt maximaal 37  $\Omega$ . De aanwezigheid van de serieweerstand is ook merkbaar in de C/V-karakteristieken aan de parallelle verschuiving van de Mott-Schottkyrechten bij hogere frequenties<sup>43</sup>. De barrièrehoogte  $\Phi_{B,C-V}$  wordt bepaald uit het lineaire stuk bij de minst inverse en bij kleine voorwaartse spanningen [12].

Omdat het vacuüm van de gebruikte opstelling hier van de orde  $1\sim 2 \times 10^{-6}$  mbar is, worden ter vergelijking in tabel III.4 de resultaten voor het vacuüm opgedampte specimen van Waldrop [20] voor een specimen dat onder ultra hoog vacuüm condities (druk  $< 2 \times 10^{-9}$  mbar) gemaakt werd, vermeld. Hieruit blijkt zowel bij de I/V- als de C/V-metingen een goede overeenkomst te bestaan tussen de metingen die in dit werk gebeurden en de metingen uit [20], waaruit kan besloten worden dat het vacuüm van de hier gebruikte vacuümklok voldoende goed is.

Een ander opvallend resultaat uit deze metingen is het feit dat waarden voor de barrièrehoogte  $\Phi_{B,I-V}$ ,  $\Phi_{B,C-V}$  en  $\Phi_{B,m}$  van één bepaald specimen bekomen aan de hand van de verschillende elektrische karakterisatiemethoden (I/V-, C/V- en BEEM-metingen) onderlinge verschillen vertonen. Bij de bespreking van deze resultaten zullen de oorzaken van deze verschillen in detail bestudeerd worden.

---

<sup>43</sup> De verschuiving van de Mott-Schottkyrechten naar hogere waarden van  $C^{-2}$  is immers evenredig met het kwadraat van de serieweerstand en het kwadraat van de meetfrequentie.

| specimen          | aantal meetpunten | gemiddelde waarde $\Phi_{B,m}$ (eV) | standaard-deviatie $\sigma$ (eV) |
|-------------------|-------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| elektrochemisch 1 | 222               | 0.985                               | 0.032                            |
| elektrochemisch 2 | 241               | 0.984                               | 0.029                            |
| opgedampt 1       | 233               | 0.880                               | 0.019                            |
| opgedampt 2       | 197               | 0.883                               | 0.018                            |

Tabel III.3

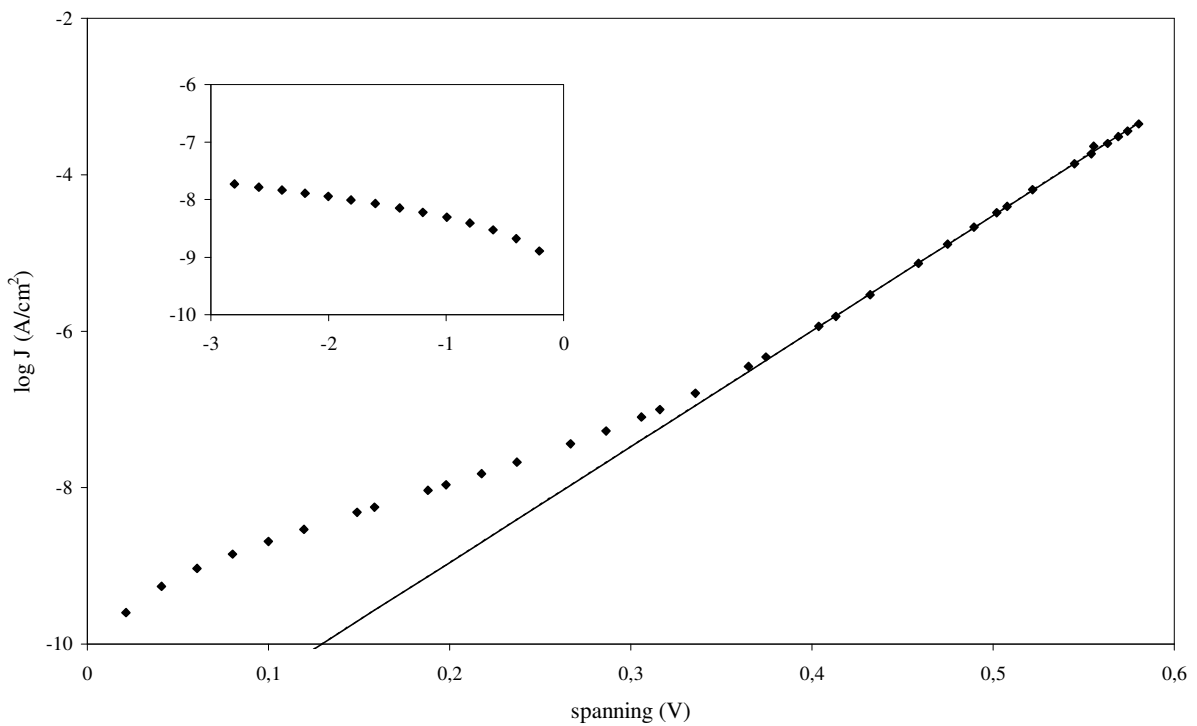
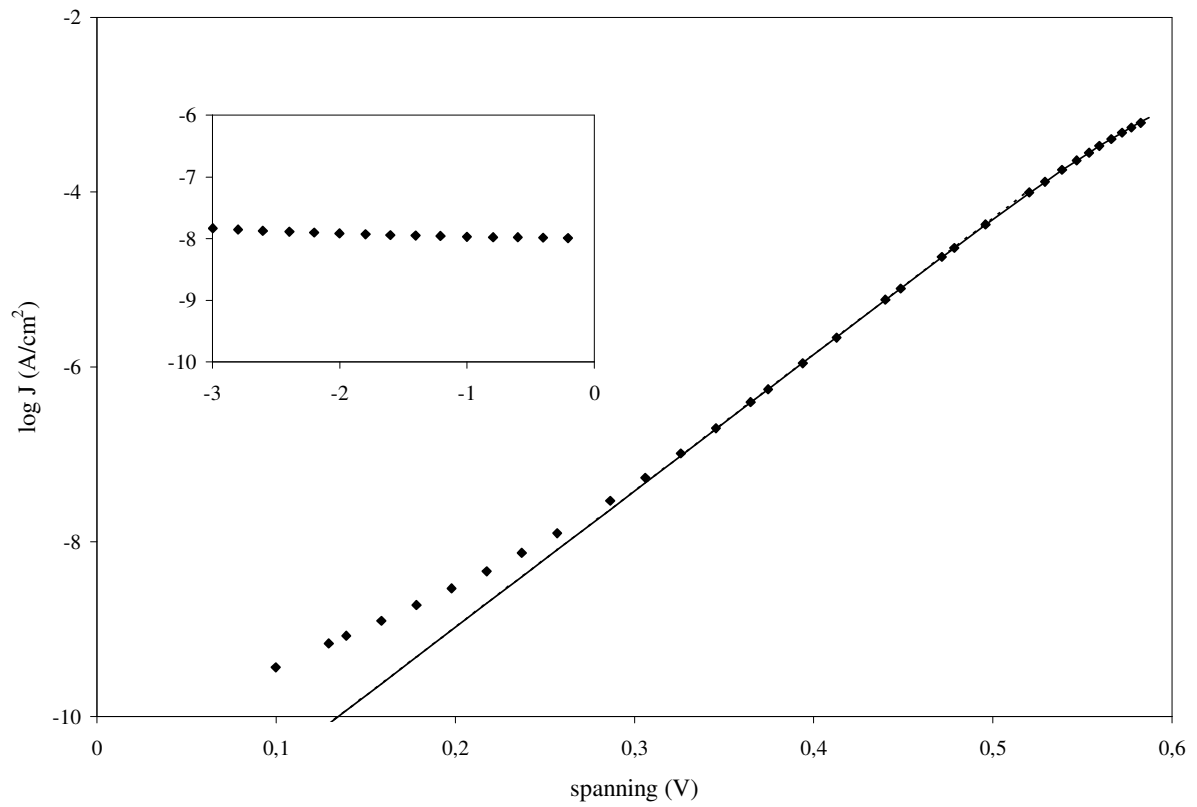
Fitparameters van de met BEEM bepaalde barrièrehoogetedistributies van elektrochemisch afgezette en thermisch opgedampte Au/n-GaAs diodes. De dikte van de Au-lagen bedraagt bij de thermisch opgedampte specimens 5 nm. De elektrochemisch afgezette lagen hebben een dikte van 12 nm, deze worden afgezet uit een elektrolytoplossing met pH-waarde van 14 bij een depositiepotentiaal  $V_D = -1.675$  V versus VKE.

| specimen           | I/V-metingen                        |                        |                                  | C/V-metingen                                   |                                      |
|--------------------|-------------------------------------|------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------------|
|                    | barrière-hoogte $\Phi_{B,I-V}$ (eV) | idealiteits-factor $n$ | sperstroom bij -3 V ( $A/cm^2$ ) | barrière-hoogte $\Phi_{B,C-V}$ bij 10 kHz (eV) | dopering $N_d$ ( $10^{16} cm^{-3}$ ) |
| elektrochemisch 1  | 0.99                                | 1.10                   | $< 10^{-7}$                      | 1.11   | 3.3                                  |
| elektrochemisch 2  | 1.00                                | 1.17                   | $< 10^{-7}$                      | 1.16   | 0.28                                 |
| opgedampt 1        | 0.86                                | 1.05                   | $< 10^{-7}$                      | 0.93   | 7.5                                  |
| opgedampt 2        | 0.85                                | 1.11                   | $< 10^{-7}$                      | 0.93   | 5.1                                  |
| opgedampt uit [20] | 0.89                                | 1.03                   | $< 10^{-7}$                      | 0.87   | 6                                    |

Tabel III.4

Barrièrehoogetes van elektrochemisch afgezette en thermisch opgedampte Au/n-GaAs diodes, bekomen aan de hand van traditionele I/V- en C/V-metingen.

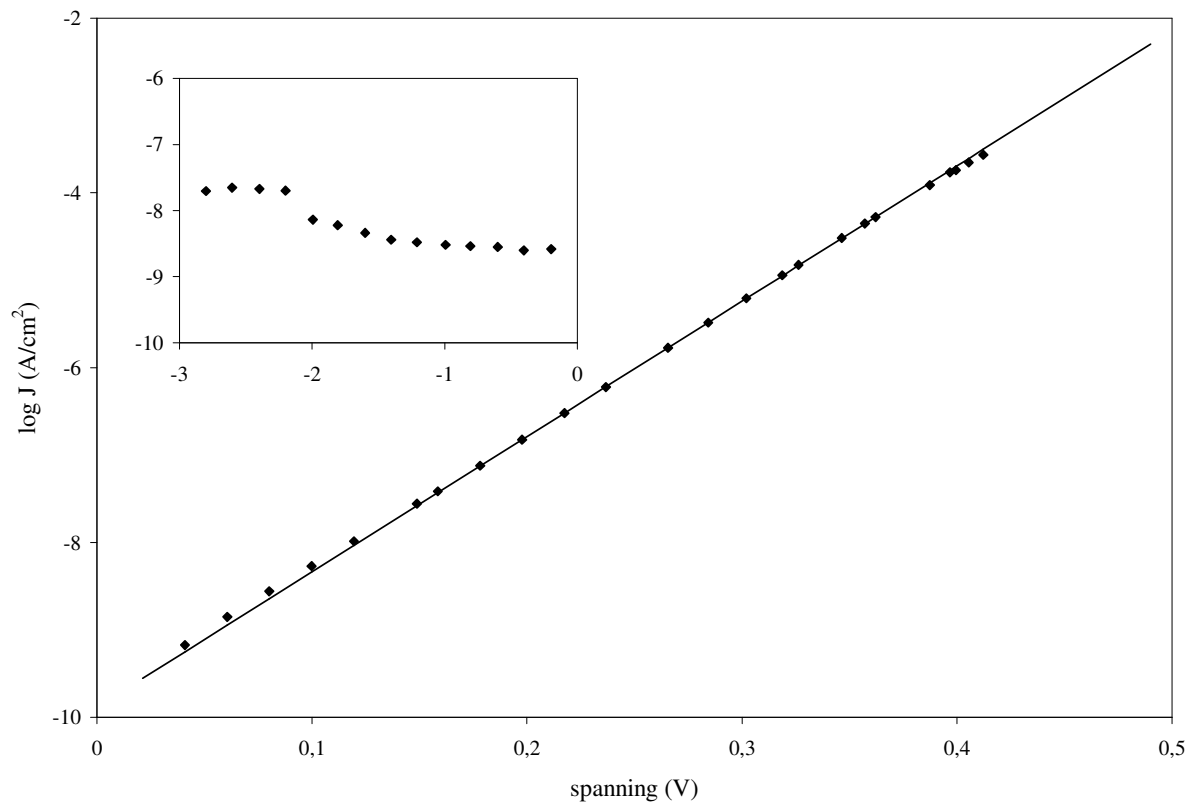
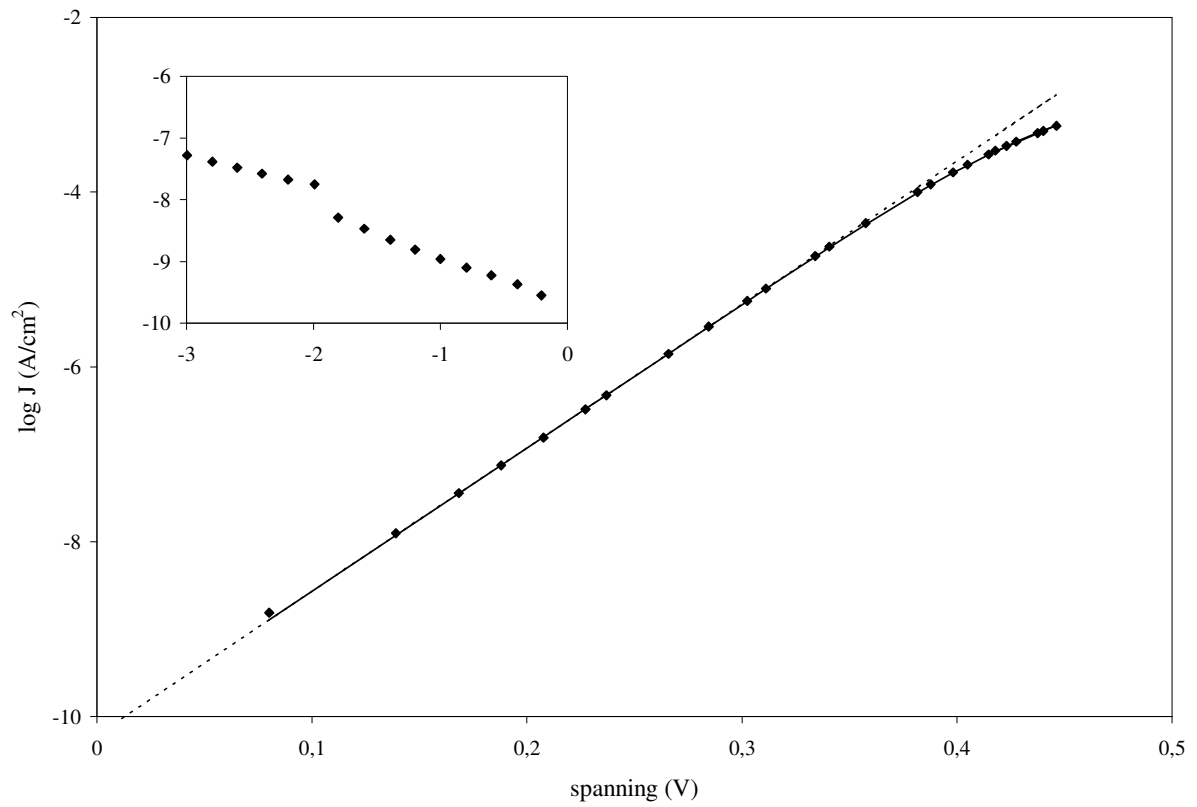




Figuur III.5 (a)

I/V-karakteristieken van de elektrochemisch afgezette Au/n-GaAs diodes.

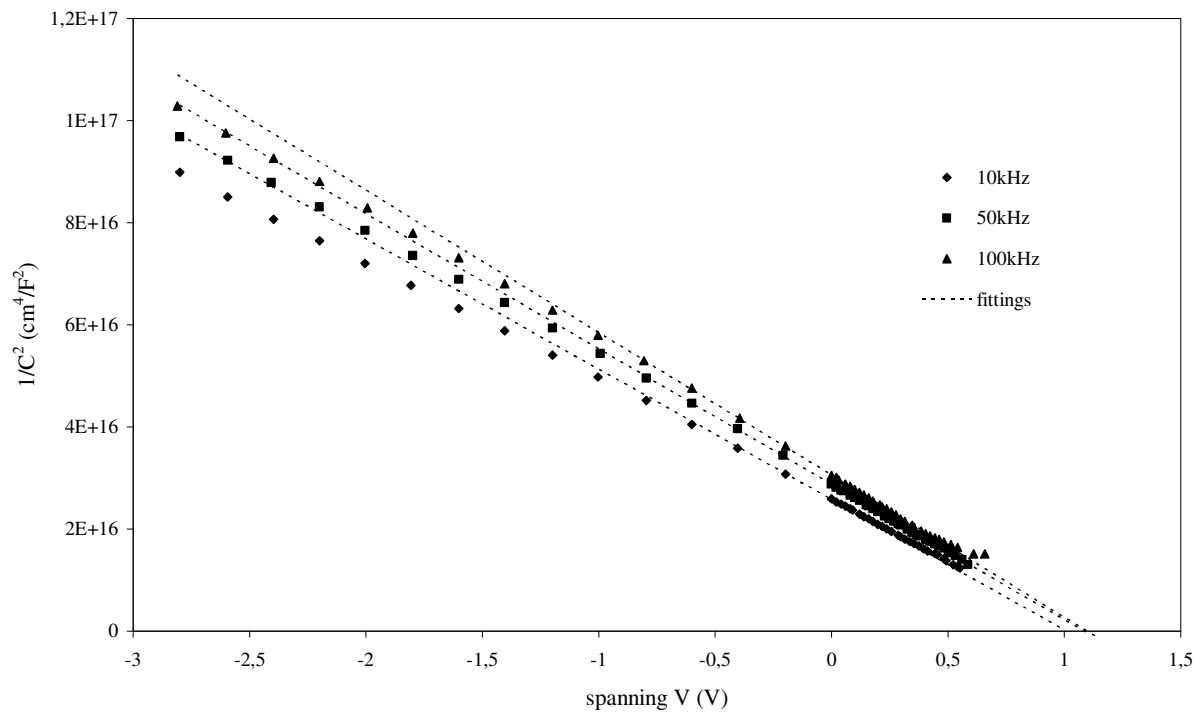
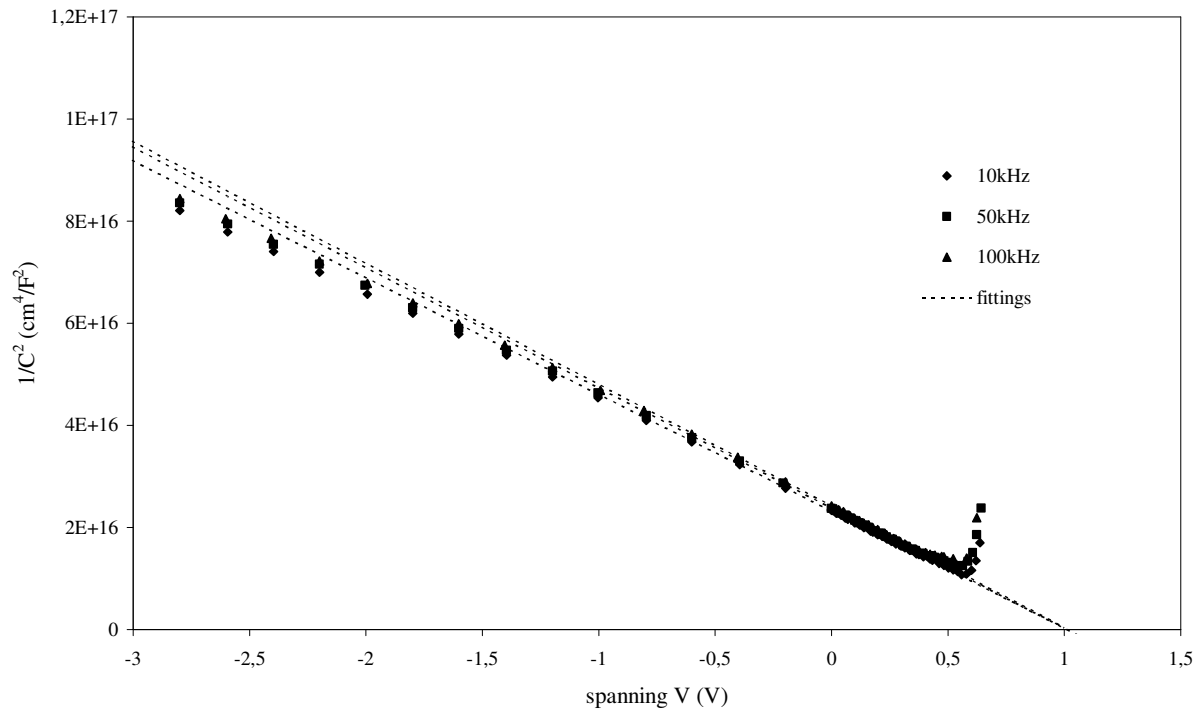
De dotjes stellen de meetresultaten voor, de lijnen zijn de gefitte curven, gebruikt bij de bepaling van de SBH. Waar nodig wordt rekening gehouden met een correctie voor de (kleine) serieweerstand. In de inzet wordt de sperstroom getoond.



Figuur III.5 (b) - vervolg

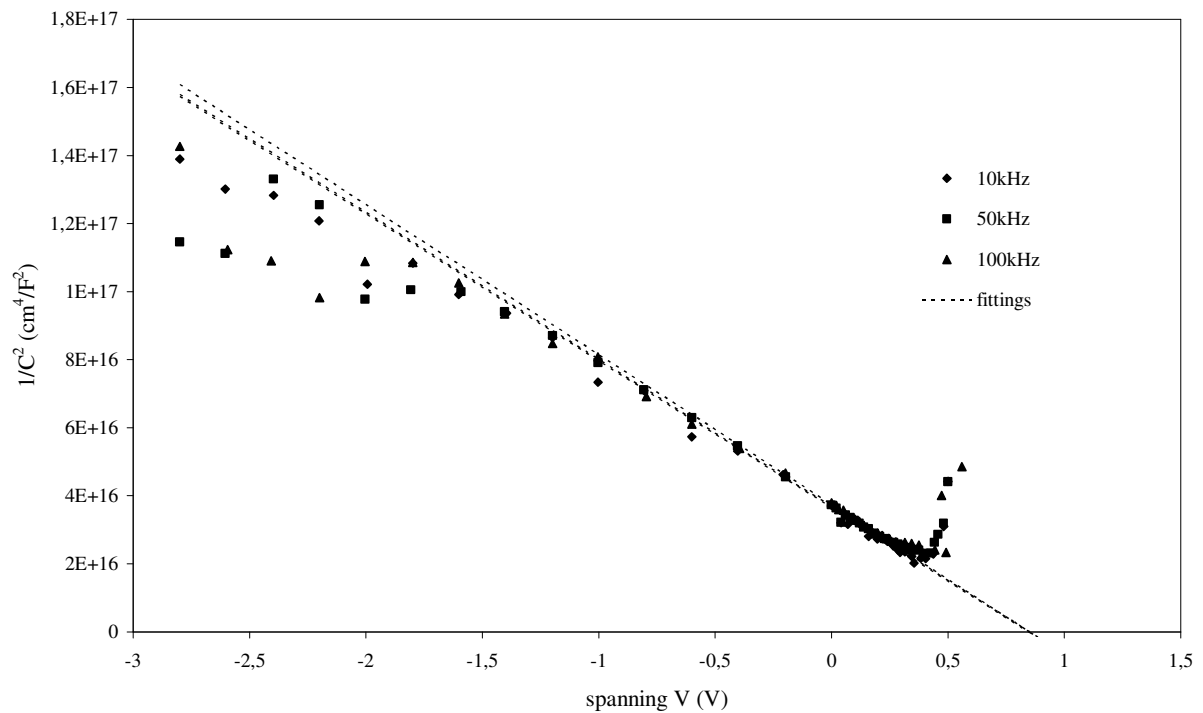
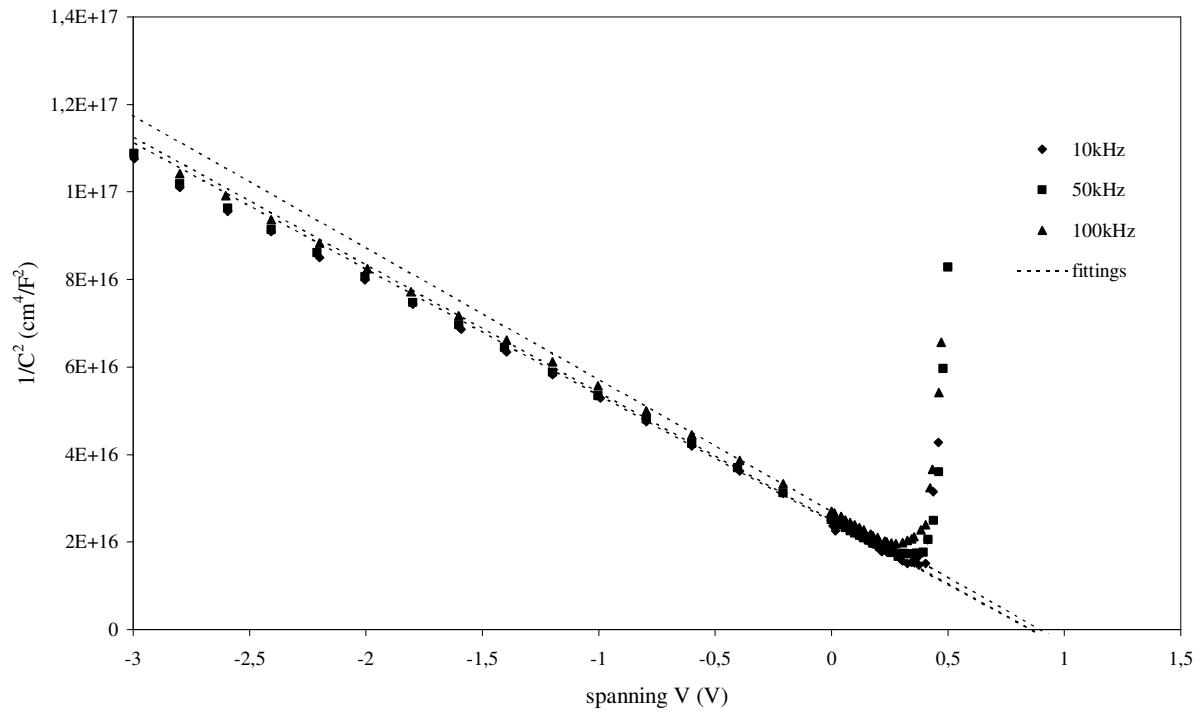
I/V-karakteristieken van de thermisch opgedampte Au/n-GaAs diodes.

De dotjes stellen de meetresultaten voor, de lijnen zijn de gefitte curven, gebruikt bij de bepaling van de SBH. Er wordt rekening gehouden met een correctie voor de serieweerstand. In de inzet wordt de sperstroom getoond.



Figuur III.6 (a)

$C/V$ -karakteristieken van de elektrochemisch afgezette Au/n-GaAs diodes bij 10, 50, 100kHz. De verschillende dotjes stellen de meetresultaten voor, de stippellijnen zijn de gefitte curven, gebruikt bij de bepaling van de SBH. De barrièrehogte wordt bepaald uit het lineaire stuk van de grafiek bij de minst inverse spanningen. De parallele opschuiving bij hogere frequenties is het gevolg van de (geringe) serieweerstand.



Figuur III.6 (b) - vervolg

$C/V$ -karakteristieken van de thermisch opgedampte Au/n-GaAs diodes bij 10, 50, 100kHz. De verschillende dotjes stellen de meetresultaten voor, de stippellijnen zijn de gefitte curven, gebruikt bij de bepaling van de SBH. De barrièrehoogte wordt bepaald uit het lineaire stuk van de grafiek bij de minst inverse spanningen. De parallele opschuiving bij hogere frequenties is het gevolg van de (geringe) serieweerstand.

### 3.2.2 Resultaten na thermische uitgloeibehandeling in N<sub>2</sub>-atmosfeer

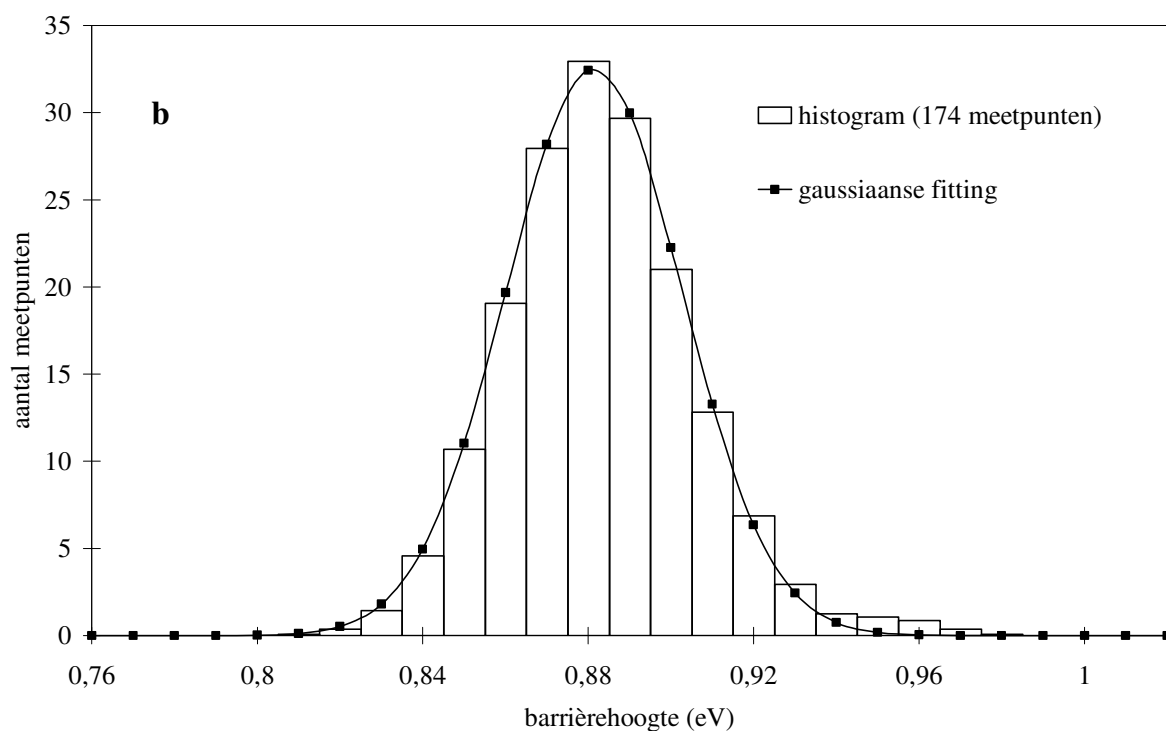
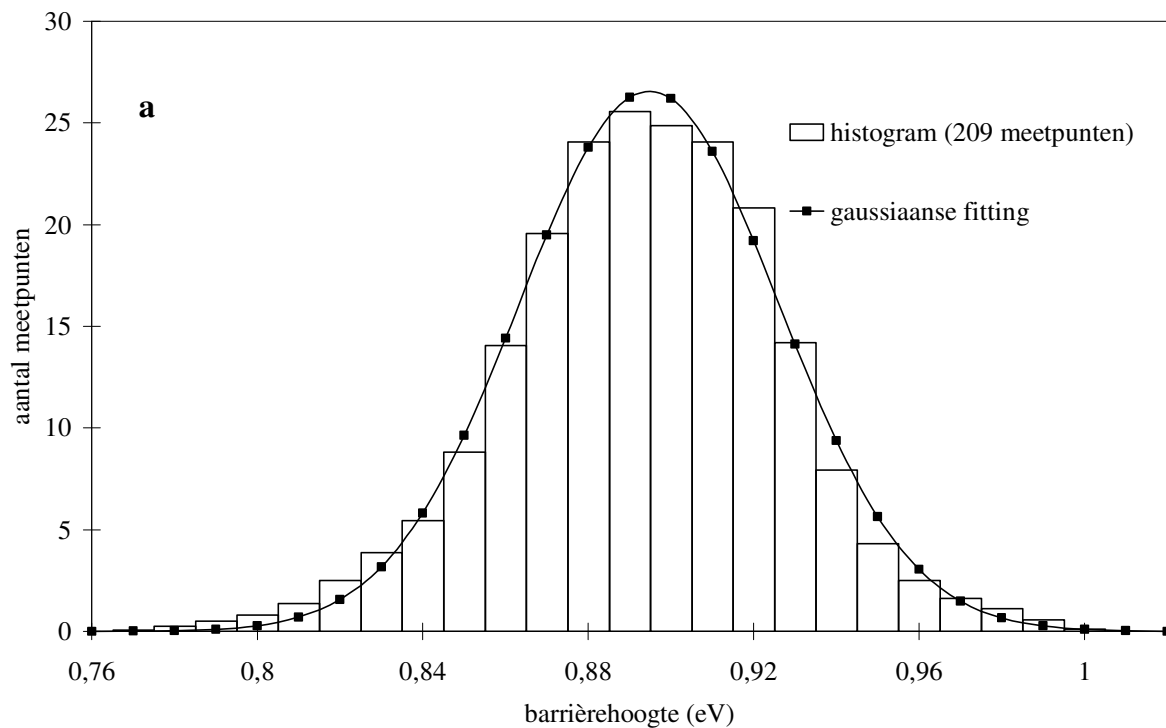
In tabel III.5 wordt een vergelijking gemaakt tussen de barrièrehoogte van vacuüm opgedampte en elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs diodes nadat deze een thermische uitgloeibehandeling in een N<sub>2</sub>-atmosfeer gedurende 10 minuten in een kwartsbuisoventje op 150 °C ondergingen. De bekomen BEEM-distibuties voor een elektrochemisch gevormd en een vacuüm opgedampt specimen worden getoond in figuren III.7 (a) en (b). De waarden in tabel III.5 zijn het gemiddelde van reproduceerbare metingen op telkens 2 specimens die gemaakt werden volgens beide fabricatiemethodes. Ter vergelijking worden de resultaten voor de SBH van dezelfde contacten bekomen vóór deze behandeling ook weergegeven. De diktes van de Au-laag variëren in beide gevallen tussen 5 en 12 nm. Hierdoor konden eveneens BEEM-metingen verricht worden op deze specimens. De barrièrehoogte wordt dus ook hier op drie methodes bepaald: uit I/V-, C/V- en BEEM-metingen.

Uit de tabel blijken ook hier uit alle methodes de systematisch lagere waarden voor  $\Phi_B$  in het geval van vacuüm opgedampte Au-lagen. Het meest opmerkelijke resultaat dat uit deze metingen valt af te leiden is echter het feit dat  $\Phi_B$  in het geval van vacuüm opgedampte contacten ongewijzigd blijft, terwijl  $\Phi_B$  in het geval van elektrochemisch gevormde diodes blijkt af te nemen.

| fabricatiemethode   | thermisch opgedampt |       | elektrochemisch afgezet |       |
|---------------------|---------------------|-------|-------------------------|-------|
|                     | voor                | na    | voor                    | na    |
| $\Phi_{B,I-V}$ (eV) | 0.86                | 0.86  | 0.96                    | 0.87  |
| $\Phi_{B,C-V}$ (eV) | 0.93                | 0.92  | 1.11                    | 1.01  |
| $\Phi_{B,m}$ (eV)   | 0.882               | 0.881 | 0.971                   | 0.911 |
| $\sigma$ (eV)       | 0.019               | 0.021 | 0.031                   | 0.032 |

Tabel III.5

$\Phi_B$  voor en na thermische uitgloeibehandeling in N<sub>2</sub>-atmosfeer op 150°C gedurende 10 min bij thermisch opgedampte en elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs diodes.



Figuur III.7 (a), (b)

Histogrammen en gefitte distributies van de barrièrehoogtes na thermische uitgloeibehandeling in  $N_2$ -atmosfeer op  $150\text{ }^\circ\text{C}$  gedurende 10 min voor:

(a) elektrochemisch afgezette contacten

(b) vacuüm opgedampte contacten.

De barrièrehoogte-as is in beide grafieken op dezelfde schaal getekend.

### 3.3 Oppervlakonderzoek van de Au/n-GaAs Schottkybarrières

#### 3.3.1 AFM-metingen

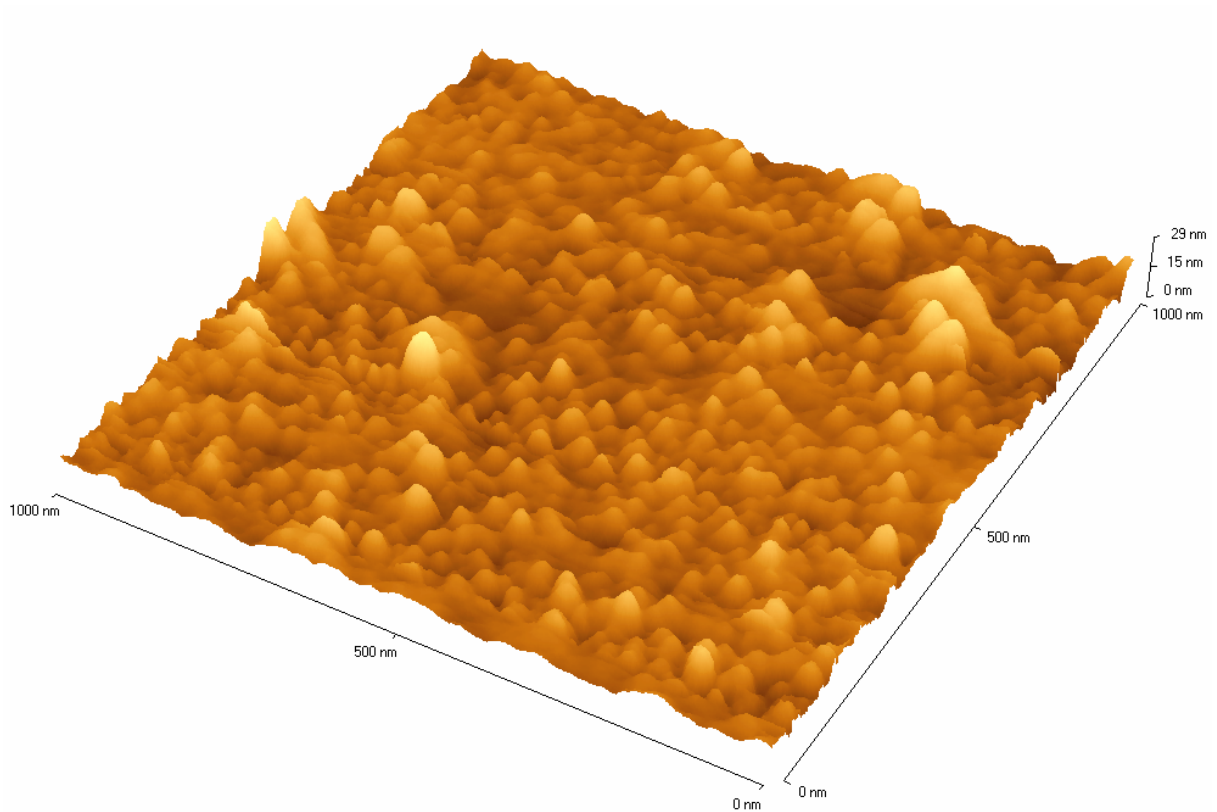
Naast de elektrische eigenschappen kunnen eveneens de topografische eigenschappen van de verschillende Au/n-GaAs diodes onderzocht worden. Hierbij wordt gebruikt gemaakt van de op het labo aanwezige AFM (Atomaire Kracht Microscoop) om de verschillende oppervlakken te bestuderen. Hierbij gaat de aandacht vooral naar de Au-oppervlakken omdat de GaAs-substraten voor beide soorten specimens dezelfde ruwheid hebben. Net vóór de Au-afzetting ondergaan ze immers een identieke chemische voorbehandeling. Verscheidene ruwheidsparameters van de Au-oppervlakken worden bepaald en voor beide soorten specimens vergeleken.

Er worden voor alle specimens gebiedjes van  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  ( $200 \times 200$  punten) uitgemeten in de contact-mode met behulp van een tip 'Pyramid Topo' met krachtconstante  $32\ \text{mN/m}$ . In figuur III.8 worden de AFM-opnames voorgesteld van een  $12\ \text{nm}$  dikke elektrochemisch afgezette goudlaag, terwijl figuur III.9 de resultaten voor een thermisch opgedampte laag met een dikte van  $5\ \text{nm}$  toont. In (a) wordt telkens een  $(x, y, z)$ -beeld afgebeeld, in (b) het bijhorende bovenaanzicht  $((x, y)$ -beeld) samen met een aantal lijnprofielen. De hierna voorgestelde resultaten zijn afkomstig van dezelfde specimens, waarvan in paragraaf 3.2 de elektrische karakteristieken voorgesteld werden.

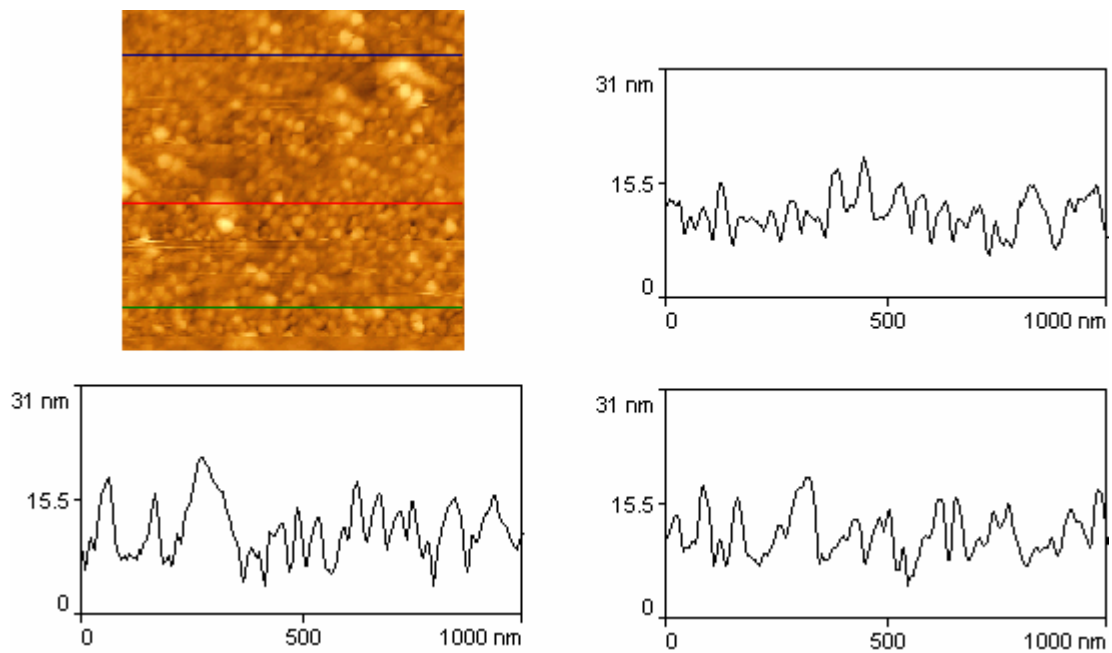
De waarden van de ruwheidsparameters  $R_{rms}$  (voor het volledige gebied),  $R_{tm}$  (de uiterste waarden voor de 3 lijnen worden gegeven) en  $R_a$  (voor beide) die uit de AFM-metingen volgen, zijn samengevat in tabel III.6. De definities van de ruwheidsparameters zijn terug te vinden in hoofdstuk II.

Net zoals bij de elektrische karakteristieken blijken ook de topografische eigenschappen van de verschillende Au-lagen verschillen te vertonen: alle ruwheidsparameters uit tabel III.6 zijn duidelijk lager voor de specimens met een thermisch opgedampte Au-laag. Ook op de AFM-beelden zelf valt de vlakkere structuur op van de opgedampte lagen. Dit is duidelijk zichtbaar aan de verschillende hoogteschalen van beide soorten Au/n-GaAs: ongeveer  $30\ \text{nm}$  voor de elektrochemische specimens tegen ongeveer  $7\ \text{nm}$  voor de vacuüm opgedampte specimens.

Er wordt tot slot nog opgemerkt dat de topografische eigenschappen van de beide soorten diodes na de thermische uitgloeistap op  $150\ ^\circ\text{C}$  niet wijzigen. Deze worden hier dan ook niet vermeld. Dit topografisch resultaat is dus anders dan het resultaat van de elektrische karakterisatie, waar de SBH-waarde van elektrochemische specimens blijkt te dalen na deze thermische behandeling.



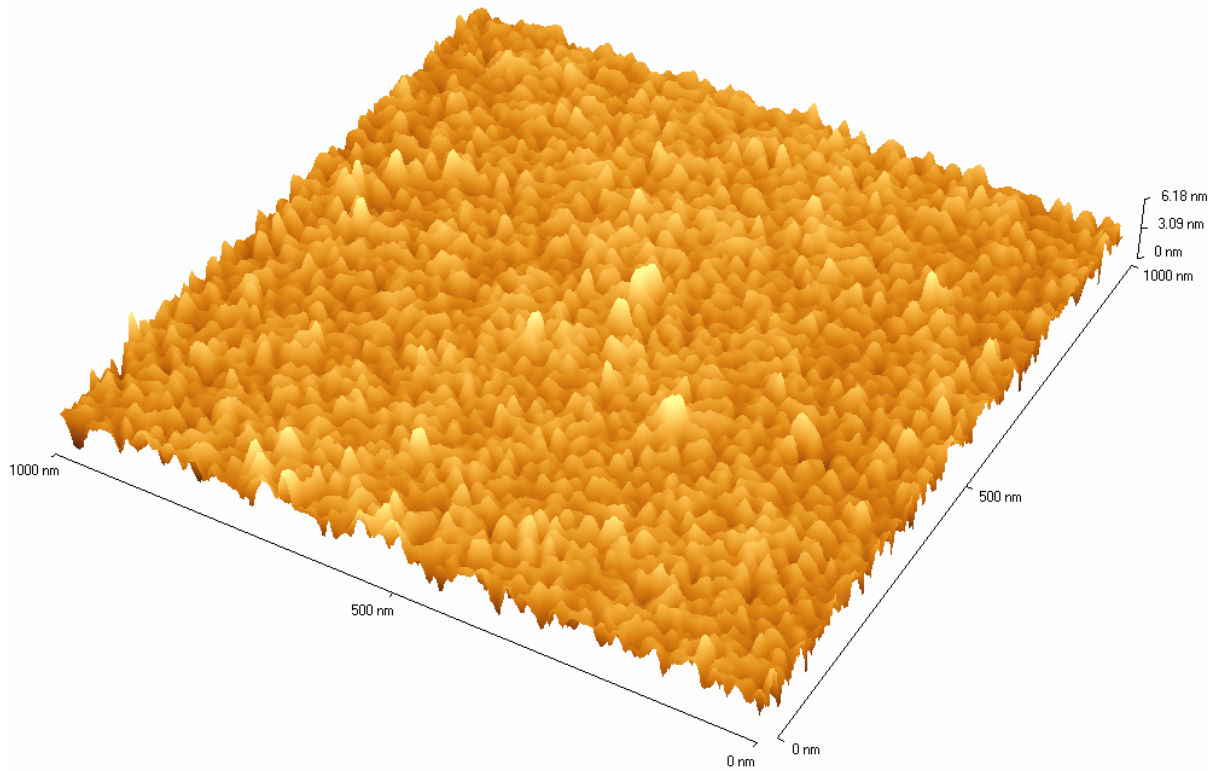
**a**



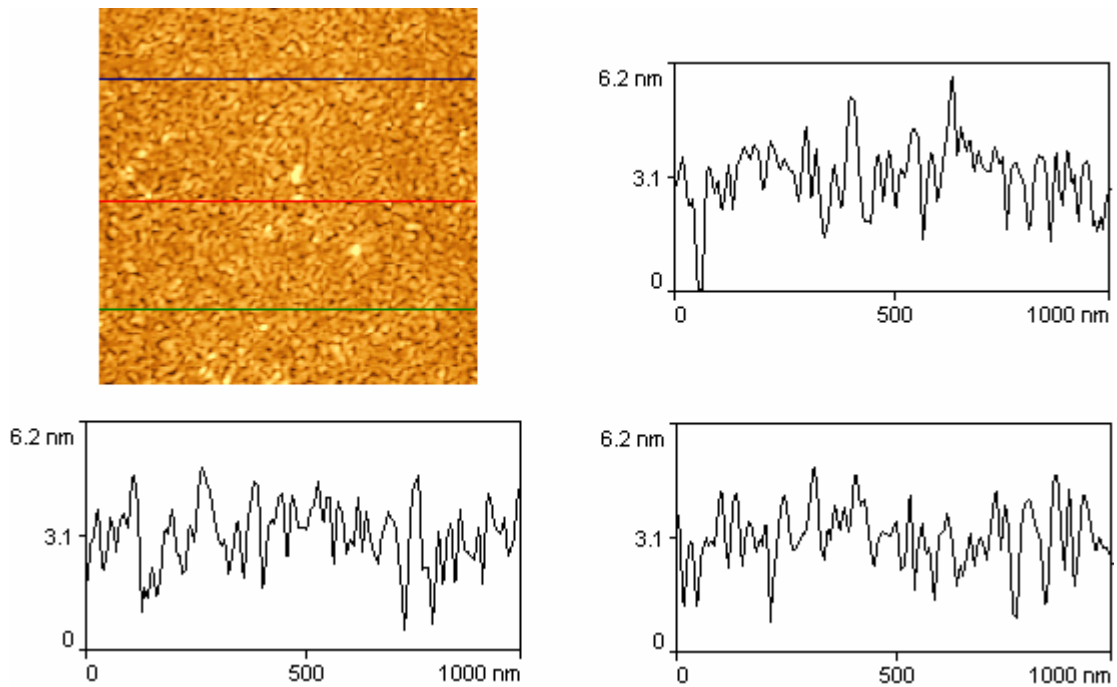
**b**

**Figuur III.8**  
 Resultaten van AFM-metingen op een elektrochemisch afgezet Au-oppervlak:  
 a.  $(x, y, z)$ -beeld  
 b.  $(x, y)$ -beeld en profielen van de aangeduide lijnen





**a**



**b**

**Figuur III.9**

Resultaten van AFM-metingen op een vacuüm opgedampt Au-oppervlak:

a.  $(x, y, z)$ -beeld

b.  $(x, y)$ -beeld en profielen van de aangeduide lijnen

| <i>AFM-metingen</i> | gebiedsparameters (in nm) |           | lijnparameters (in nm) |              |
|---------------------|---------------------------|-----------|------------------------|--------------|
| specimen            | $R_a$                     | $R_{rms}$ | $R_a$                  | $R_{tm}$     |
| elektrochemisch 1   | 2.25                      | 3.00      | 2.16 - 2.45            | 9.66 - 12.04 |
| elektrochemisch 2   | 2.55                      | 3.39      | 2.02 - 3.00            | 8.89 - 12.64 |
| opgedampt 1         | 0.72                      | 0.93      | 0.64 - 0.74            | 3.04 - 3.35  |
| opgedampt 2         | 0.64                      | 0.83      | 0.61 - 0.75            | 3.27 - 3.95  |

Tabel III.6  
Ruwheidsparameters bekomen uit AFM-metingen  
van elektrochemisch afgezette en thermisch opgedampte Au/n-GaAs diodes.

| <i>STM-metingen</i> | gebiedsparameters (in nm) |           | lijnparameters (in nm) |             |
|---------------------|---------------------------|-----------|------------------------|-------------|
| specimen            | $R_a$                     | $R_{rms}$ | $R_a$                  | $R_{tm}$    |
| elektrochemisch     | 0.29                      | 0.37      | 0.23 - 0.30            | 0.38 - 0.53 |
| opgedampt           | 0.18                      | 0.25      | 0.11 - 0.18            | 0.44 - 1.53 |

Tabel III.7  
Ruwheidsparameters bekomen uit STM-metingen  
van elektrochemisch afgezette en thermisch opgedampte Au/n-GaAs diodes.

### 3.3.2 STM-metingen

De topografische eigenschappen van de verschillende oppervlakken kunnen ook bestudeerd worden met STM-technieken. Met de tunnelmicroscop kunnen beelden met nanometerresolutie verkregen worden. De tunnelstroom die bij dichte nadering van de STM-tip naar het te onderzoeken oppervlak ontstaat bij een bepaalde spanning over de tip, is in eerste benadering evenredig met de lokale elektronendichtheden in het specimen. Hierdoor is de interpretatie van STM-beelden in het geval van halfgeleiders niet eenvoudig, maar in het geval van metaaloppervlakken komen de beelden overeen met contouren van constante ladingsdichtheid. Door de exponentiële afhankelijkheid van de tunnelstroom van de afstand tussen tip en specimen wordt een zeer goede verticale resolutie bekomen, wat een voordeel kan zijn in vergelijking met AFM-metingen, waar de invloed van de tipgeometrie soms tot beperkingen leidt op deze kleine schaal.

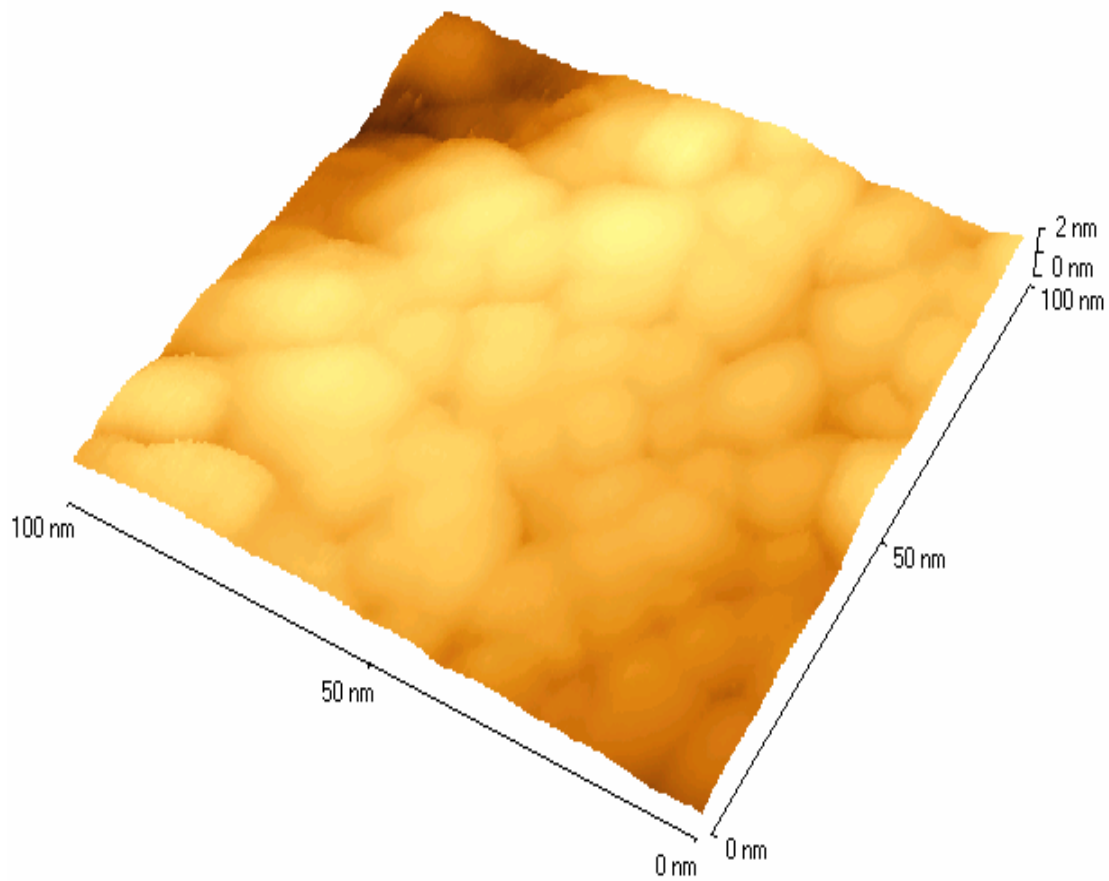
In deze studie wordt gebruik gemaakt van dezelfde STM als tijdens de BEEM-metingen. De STM-kop – waarop een Pt-Ir tip gemonteerd is – van deze microscoop kan immers ook de Au-oppervlakken scannen bij een vooraf gekozen tunnelstroom. De beelden op de volgende pagina's zijn opgenomen in de zogenaamde 'constante stroom' mode, waarbij onder constante tip-specimenspanning de tunnelstroom vast gehouden wordt door middel van een terugkoppelsysteem. Wanneer de tip over het Au-oppervlak scant, wijzigt zijn verticale positie om de afstand constant te houden. De geregistreerde piëzo-elektrische spanningsvariaties zorgen dan – net zoals bij AFM-metingen – voor de beeldvorming. De tunnelstroom wordt ingesteld op  $1 \text{ nA}^{44}$ , terwijl de tip op een negatieve spanning van  $-300 \text{ mV}$  ten opzichte van het Au-oppervlak gehouden wordt.

Er worden voor dezelfde specimina's als bij de AFM-metingen gebiedjes van  $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$  uitgemeten. In figuur III.10 worden de STM-beelden voorgesteld van een elektrochemisch afgezette goudlaag, terwijl figuur III.11 de resultaten voor een thermisch opgedampte laag toont. Opnieuw worden een  $(x, y, z)$ -beeld en het bijhorende  $(x, y)$ -beeld samen met een aantal lijnprofielen afgebeeld. De waarden van de ruwheidsparameters zijn samengevat in tabel III.7.

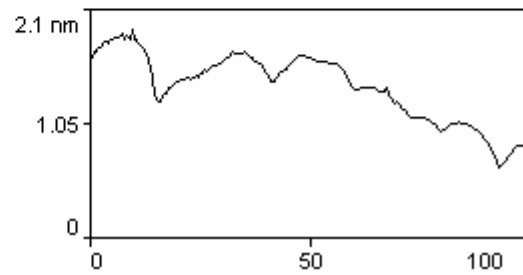
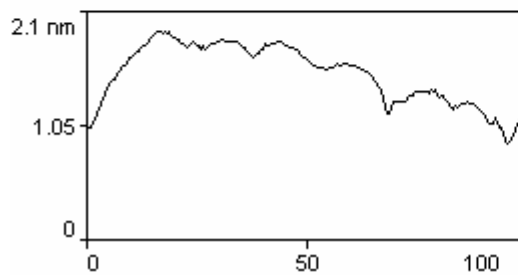
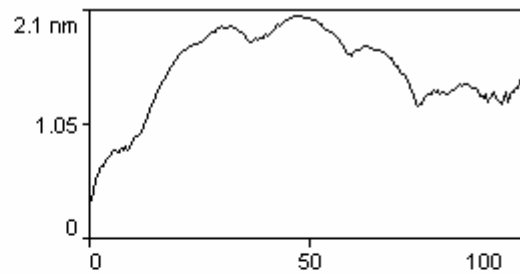
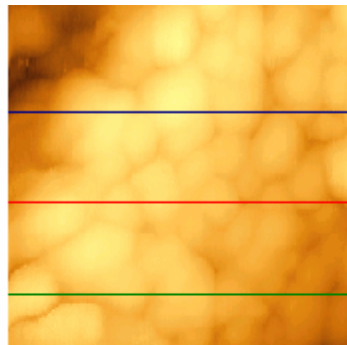
Op deze kleinere schaal vertonen de ruwheidsparameters van de diverse Au-lagen uit tabel III.7 ongeveer dezelfde trends als deze bekomen uit AFM-metingen: de thermisch opgedampte lagen lijken iets minder ruw. Daarnaast zijn op de STM-beelden in figuren III.10 en III.11 duidelijke korrelstructuren te zien; zowel voor de elektrochemisch afgezette laag als voor de thermisch opgedampte laag kan de diameter van deze Au-korrels geschat worden op  $10 \text{ à } 20 \text{ nm}$ .

---

<sup>44</sup> Dit is een lagere waarde dan de ingestelde  $8 \text{ nA}$  bij de opname van een BEEM-spectrum, waardoor de afstand tussen tip en Au-oppervlak groter is. Hier beweegt de tip immers over het oppervlak tijdens het scannen en is het gevaar op crashen van de tip groter dan wanneer een BEEM-spectrum opgenomen wordt, waarbij de tip stilstaat.



**a**



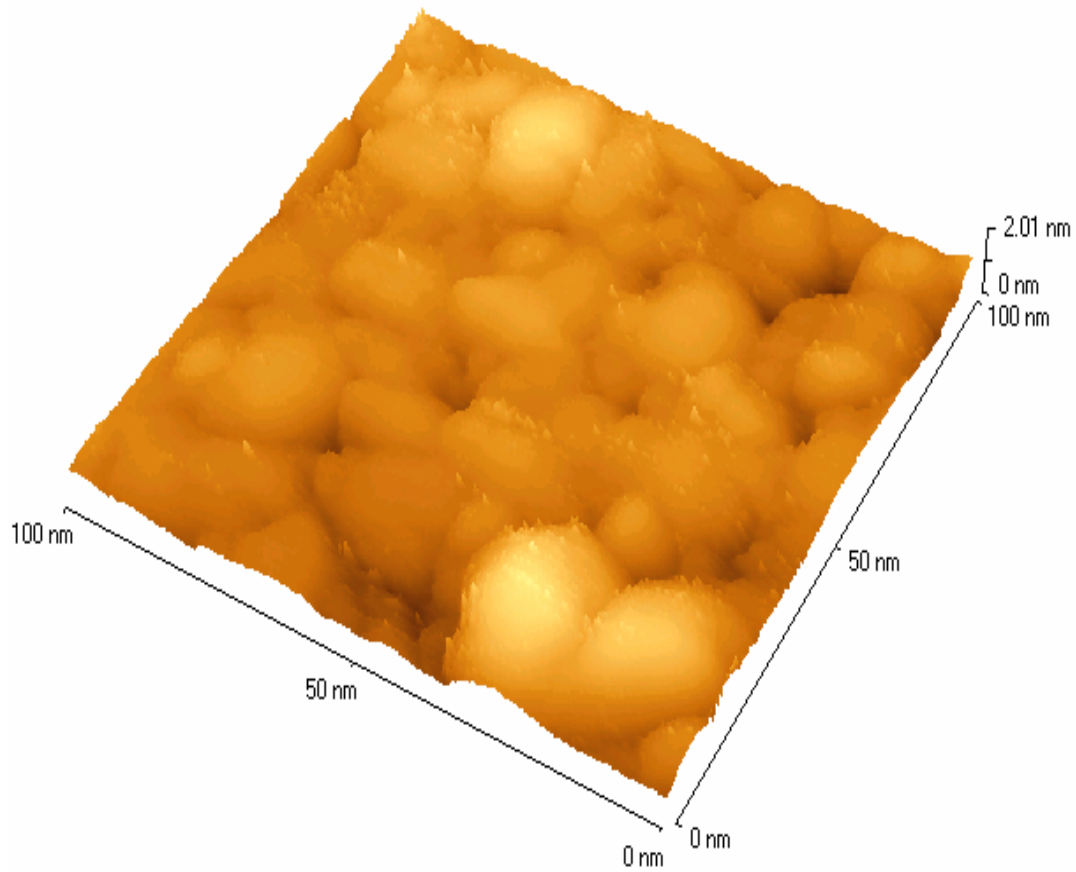
**b**

**Figuur III.10**

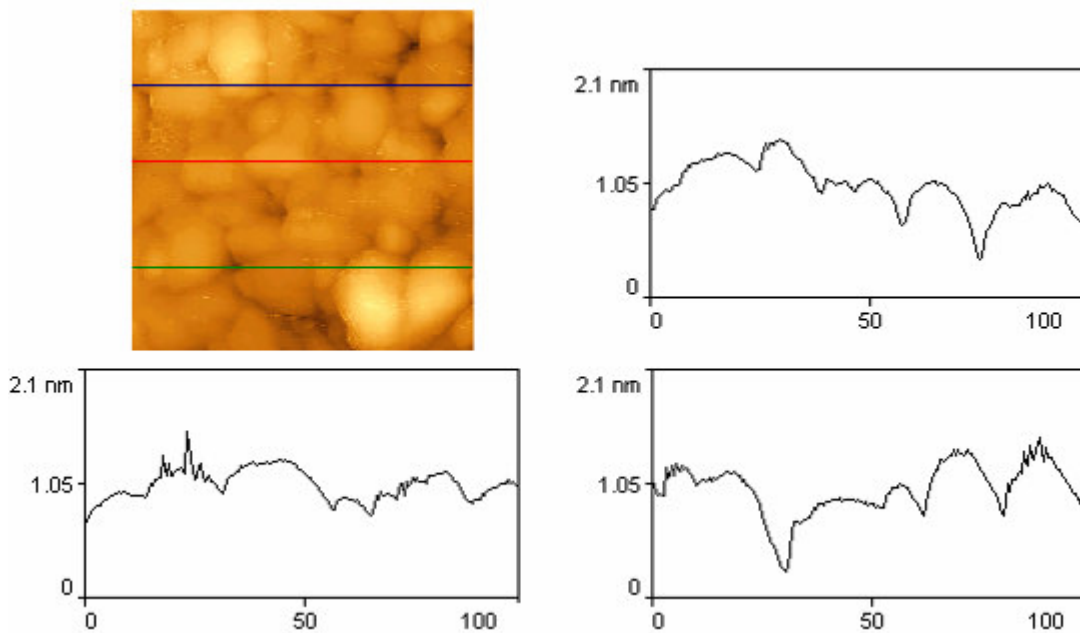
Resultaten van STM-metingen op een elektrochemisch afgezet Au-oppervlak:

a.  $(x, y, z)$ -beeld

b.  $(x, y)$ -beeld en profielen van de aangeduide lijnen



**a**



**b**

**Figuur III.11**  
 Resultaten van STM-metingen op een vacuüm opgedampt Au-oppervlak:  
 a.  $(x, y, z)$ -beeld  
 b.  $(x, y)$ -beeld en profielen van de aangeduide lijnen

## 4 Resultaten - deel 2: invloed van de grensvlaksamenstelling op de barrièrehoogte bij elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs en Ag/n-GaAs diodes

### 4.1 Elektrochemische experimenten

In het eerste deel van het onderzoek werden enkel elektrochemische diodes gevormd onder één constante waarde van de depositiepotentiaal, namelijk -1.675 V versus VKE. Uit de resultaten die in de vorige paragraaf getoond werden, blijkt dat deze contacten een hogere  $\Phi_B$ -waarde hebben dan vacuüm opgedampte contacten. In dit deel worden de condities waaronder de elektrochemische Au/n-GaAs en Ag/n-GaAs contacten gevormd worden uitgebreider onderzocht.

Net zoals in figuur III.2 vertonen de voltammogrammen voor de (100) n-GaAs diodes in de elektrolytoplossingen die  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ -ionen bevatten een plateaugebied tussen ongeveer -1.6 V en -1.7 V versus VKE. Ook de voltammogrammen voor de reductie van zilverionen in de diverse elektrolytoplossingen uit tabel III.2 vertonen een gelijkaardig plateaugebied.

### 4.2 Eigenschappen van elektrochemische gevormde Au/n-GaAs diodes

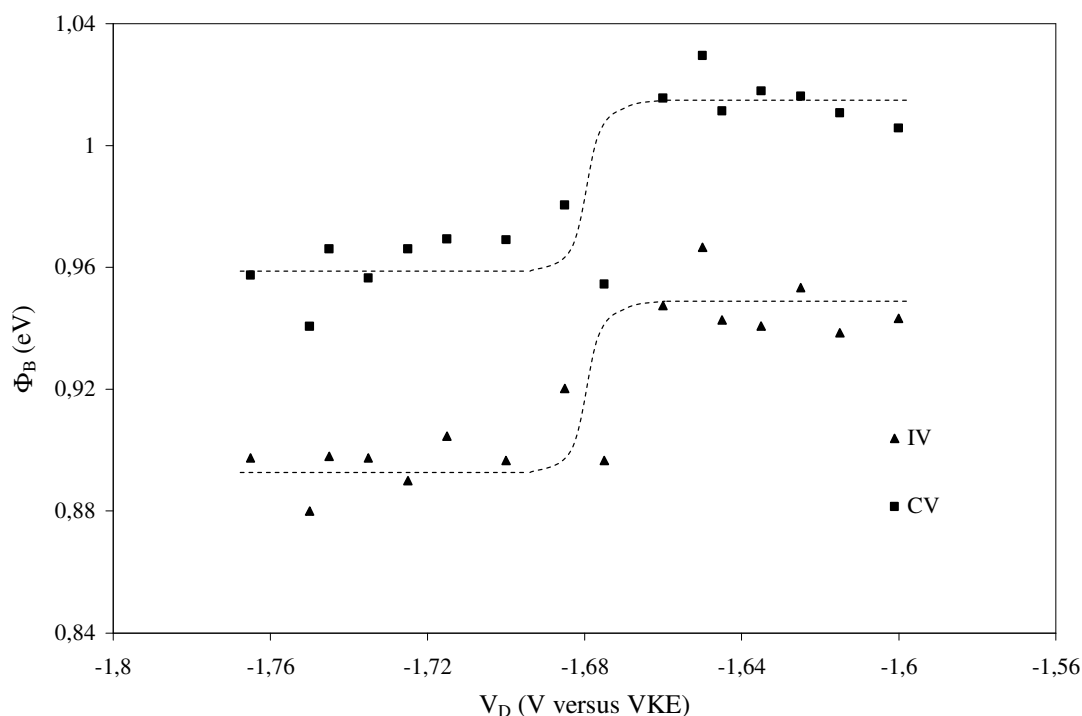
De goudlagen worden in het tweede deel van deze studie op dezelfde manier afgezet als tijdens het eerste deel. Ook hier gaat het om een conductiebandproces en kunnen de verschillende diktes van de metaallagen coulometrisch bepaald worden. In alle hierna vermelde gevallen was er een goede hechting van het goud aan het GaAs-oppervlak.

#### 4.2.1 Au-lagen: 150 nm

De elektrochemische afzetting van de 150 nm dikke Au-lagen gebeurt vanuit een elektrolytoplossing met pH-waarde 14 bij depositiepotentialen variërend tussen -1.6 V en -1.775 V versus VKE. Dit komt overeen met een bereik vanaf het plateaugebied waar de belangrijkste reactie de reductie van de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ -ionen is, tot het gebied waar de kathodische stroom sterk begint toe te nemen.

Voor de verschillende grensvlakken die aldus gevormd worden, volgt uit I/V-metingen dat ze een gelijkrichtend gedrag vertonen, waarbij de idealiteit  $n$  schommelt tussen 1.0 en 1.1. Daaruit kan afgeleid worden dat thermionische emissie het dominante stroommechanisme is en dat de barrièrehoogte  $\Phi_{B,I-V}$  eenvoudig kan bepaald worden volgens vergelijking (II.2). De verschillende waarden voor  $\Phi_{B,I-V}$  als functie van de depositiepotentiaal  $V_D$  worden getoond in figuur III.12. Er worden bij elke potentiaal 3 diodes gemaakt en elk punt op de grafiek is het gemiddelde van de 3 bijhorende gemeten waarden voor de barrièrehoogte.

Het meest opmerkelijke resultaat is zonder twijfel de vrij scherpe knik in de grafiek tussen -1.66 V en -1.68 V versus VKE die duidt op een plotse afname van  $\Phi_{B,I-V}$  met ongeveer 0.06 eV bij meer negatief wordende depositiepotentialen. Wanneer de SBH-waarden uit de 2 plateaugebieden vergeleken worden blijkt dat de diodes die gevormd werden in het meest negatieve  $V_D$ -gebied (links in figuur III.12) een waarde voor  $\Phi_B$  hebben die overeenkomt met deze voor thermisch opgedampte contacten, terwijl de diodes die in het minst negatieve  $V_D$ -gebied (rechts in figuur III.12) gevormd werden een duidelijk hogere  $\Phi_B$ -waarde vertonen.



Figuur III.12

Barrièrehoogte als functie van de depositiepotentiaal voor Au(150 nm)/n-GaAs contacten:

▲: I/V-metingen

■: C/V-metingen

Vervolgens werden eveneens C/V-metingen verricht op deze diodes. De waarde van  $\Phi_{B,C-V}$  wordt net zoals in het eerste deel van deze studie bepaald uit extrapolatie van de Mott-Schottkyrechten<sup>45</sup>. De waarde voor de aldus bekomen barrièrehoogte  $\Phi_{B,C-V}$  wordt eveneens weergegeven in figuur III.12. Uit deze grafiek blijkt dat de waarden voor  $\Phi_{B,C-V}$  systematisch ongeveer 0.07 eV hoger liggen dan de waarden voor  $\Phi_{B,I-V}$ . Daarnaast vertonen ze dezelfde afhankelijkheid van  $V_D$  als de waarden voor  $\Phi_{B,I-V}$ . Dit effect werd eveneens waargenomen in het eerste deel van deze studie en wordt in de volgende paragraaf besproken. In dat deel wordt dan eveneens bestudeerd welke van de bekomen waarden voor  $\Phi_B$  de meeste fysieke relevantie heeft.

#### 4.2.2 Au-lagen: 75 nm

Daarnaast werden eveneens Au-lagen met een dikte van 75 nm elektrochemisch afgezet op n-GaAs substraten bij verschillende potentialen  $V_D$ . De opgemeten grafiek van de  $\Phi_{B,I-V}$ -waarden in functie van de depositiepotentiaal wordt getoond in de onderste curve van figuur III.13. Terwijl de rechterzijde van deze kromme bij de minst negatieve potentialen zowel kwalitatief als kwantitatief gelijkaardig is aan figuur III.12, is opmerkelijk dat de kromme bij meer negatieve potentialen opnieuw begint te stijgen tot ongeveer dezelfde SBH-waarden als bij de minst negatieve  $V_D$ -waarden. De overeenkomstige grafiek van  $\Phi_{B,C-V}$  als

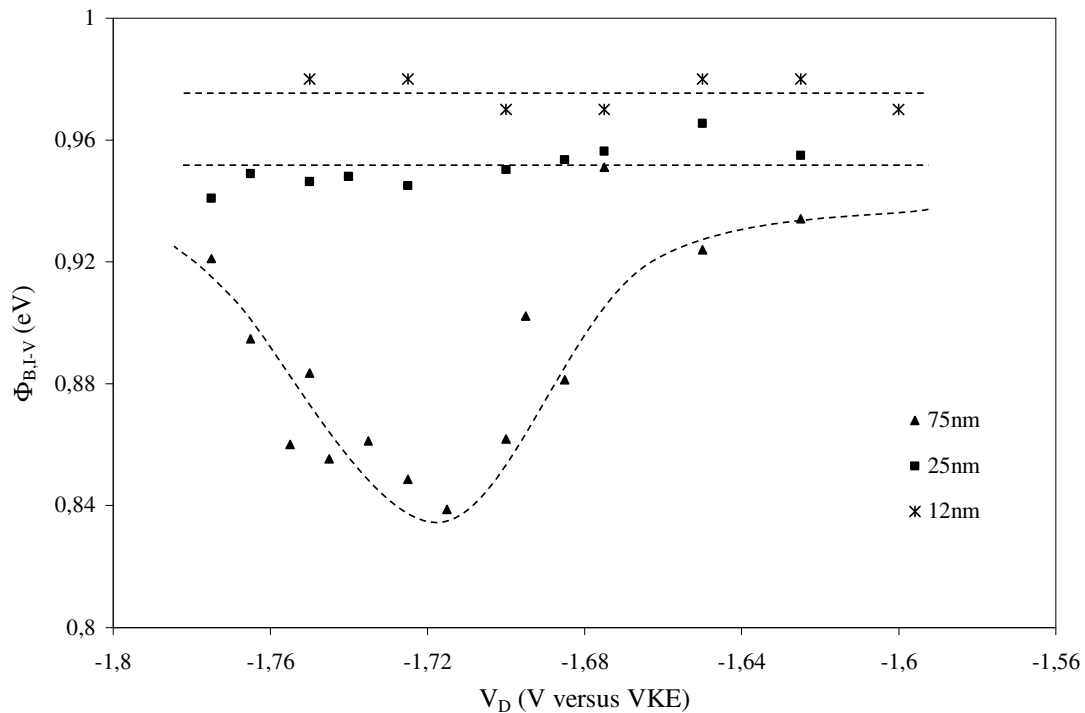
<sup>45</sup> De meetfrequenties zijn begrepen tussen 2.5 kHz en 250 kHz; de bekomen Mott-Schottkyrechten waren onafhankelijk van deze frequentie. De donorendichtheid  $N_d$  die berekend werd uit de helling van de rechten, ligt tussen  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  en  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , wat goed overeen komt met de waarde die opgegeven wordt door de fabrikant ( $N_d = 2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ).

functie van  $V_D$  heeft hetzelfde verloop en ook het minimum van de  $\Phi_{B,C-V}$  ligt bij dezelfde waarde voor  $V_D$  (ongeveer -1.72 V versus VKE) als bij de  $\Phi_{B,I-V}$ -kromme.

#### 4.2.3 Au-lagen: 25 nm en 12 nm

De waarden van  $\Phi_{B,I-V}$  voor de diodes met dunne Au-lagen met een dikte van 25 nm of 12 nm worden eveneens afgebeeld<sup>46</sup> in figuur III.13. Daaruit blijkt uit dat de barrièrehogte  $\Phi_B$  van de gevormde Au/n-GaAs diodes onafhankelijk is van de depositiepotentiaal  $V_D$ . Hierbij is de SBH-waarde iets hoger dan deze bij de minst negatieve potentialen voor de lagen van 150 nm en 75 nm.

Hierbij kan opgemerkt worden dat de elektrochemische specimans die in het eerste deel van deze studie onderzocht werden eveneens een laagdikte bezitten van 12 nm. Deze specimans werden gevormd bij een depositiepotentiaal van -1.675 V versus VKE, maar hier blijken deze resultaten dus uitbreidbaar naar diodes die afgezet worden bij alle depositiepotentialen die zich in het plateau van de reductiereactie bevinden.



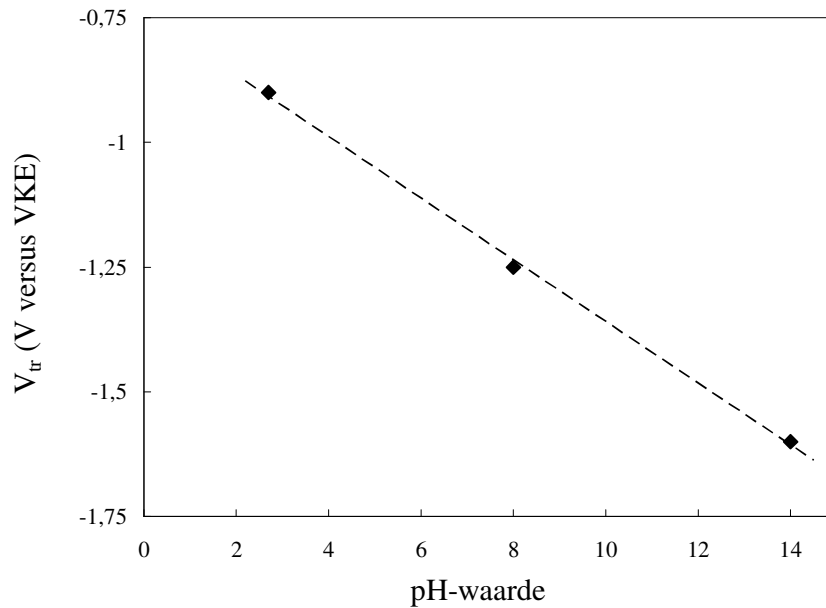
Figuur III.13

Barrièrehogte uit I/V-metingen als functie van de depositiepotentiaal voor Au/n-GaAs contacten met Au-lagen van verschillende diktes:

- ▲: 75 nm Au
- : 25 nm Au
- \*: 12 nm Au

<sup>46</sup> Ook hier vertonen de waarden voor  $\Phi_{B,C-V}$  hetzelfde verloop als deze voor  $\Phi_{B,I-V}$ .





Figuur III.14

Transitiepotentiaal  $V_{tr}$  als functie van de pH-waarde van diverse elektrolytoplossingen bij elektrochemisch gevormde Ag/n-GaAs contacten

#### 4.3 Eigenschappen van elektrochemische gevormde Ag/n-GaAs diodes

De zilverlagen worden op dezelfde manier afgezet als de goudlagen. Hier worden enkel lagen met een dikte van 150 nm onderzocht. Deze worden afgezet uit de verschillende elektrolytoplossingen uit tabel III.2. Ook hier was er telkens een goede hechting van het zilver aan het GaAs-oppervlak.

Voor de elektrochemisch afgezette Ag-lagen uit de elektrolytoplossingen b, c en d worden gelijkaardige grafieken van  $\Phi_B$  als functie van  $V_D$  bekomen als in het geval van de 150 nm dikke Au-lagen in figuur III.12. Bij de elektrolytoplossing met pH = 14 ligt de zogenaamde transitiepotentiaal  $V_{tr}$  bij dezelfde waarde als bij de Au/n-GaAs diodes die in dezelfde oplossing gevormd werden. Vervolgens verschuift de zogenaamde transitiepotentiaal  $V_{tr}$  waarbij de overgang tussen lage en hoge SBH-waarden plaats vindt, naar meer negatieve waarden als de zuurtegraad van de oplossingen toeneemt. In figuur III.14 wordt  $V_{tr}$  uitgezet als functie van de pH-waarde voor de zuurtegraad. Door deze punten kan<sup>47</sup> een rechte getekend worden waarvan de helling 0.06 eV per pH-eenheid bedraagt. De betekenis hiervan wordt verder besproken.

Voor de Ag-lagen die gevormd worden uit elektrolytoplossing a blijkt  $\Phi_B$  onafhankelijk te zijn van de depositiepotentiaal en bedraagt de constante waarde voor  $\Phi_{B,I-V}$  0.93 eV.

<sup>47</sup> Uit het feit dat de drie punten op een rechte liggen, mag natuurlijk niet zomaar besloten worden dat er een lineair verband bestaat tussen  $V_{tr}$  en de pH-waarde. Hiervoor zouden meer afzettingen in diverse elektrolytoplossingen met verschillende pH-waarden moeten gebeuren. Het is echter de bekomen waarde van de helling van 0.06 eV per pH-eenheid die belangrijk is.

## 5 Bespreking

### 5.1 Afhankelijkheid van de Schottkybarrièrehoogte van de meettechniek

Uit de resultaten van tabel III.4 blijkt dat de barrièrehoogte  $\Phi_{B,C-V}$  die bepaald wordt uit capaciteit/spanningsmetingen, groter is dan de barrièrehoogte  $\Phi_{B,I-V}$  die afgeleid wordt uit stroom/spanningsmetingen. Dit verschil wordt veroorzaakt door drie factoren:

- de verlaging ten gevolge van het beeldladingseffect
- tunneling doorheen de barrière
- inhomogene verdeling van de barrièrehoogte over het oppervlak

Dit verschil kan geschreven worden als:

$$\Phi_{B,C-V} - \Phi_{B,I-V} = \Delta_{bl} + \Delta_{tu} + \Delta_{in} \quad (\text{III.2})$$

In deze vergelijking is  $\Delta_{bl}$  de bijdrage afkomstig van het beeldladingseffect [1],  $\Delta_{tu}$  de term die geassocieerd is met het tunnelen van elektronen doorheen de top van de barrière [1] en  $\Delta_{in}$  is de bijdrage die veroorzaakt wordt door de inhomogeniteit van de barrièrehoogte over het oppervlak [15]. De eerste twee termen zijn te wijten aan het feit dat bij de I/V-methode de elektronen die door het metaal/halfgeleidergrensvlak passeren, geobserveerd worden, terwijl de C/V-methode gebaseerd is op het meten van de ruimteladingen in de depletiezone.

Wanneer de barrièrehoogte over het contactoppervlak volgens een Gaussiaanse verdeling varieert met een gemiddelde waarde  $\Phi_{B,m}$  en een standaarddeviatie  $\sigma$  (beide uitgedrukt in eV-eenheden) kan de inhomogeniteitsterm  $\Delta_{in}$  volgens [15] berekend worden als volgt: het verschil tussen  $\Phi_{B,m}$  en  $\Phi_{B,I-V}$  wordt gegeven door

$$\Phi_{B,m} - \Phi_{B,I-V} = \frac{\sigma^2}{2kT} \quad (\text{III.3})$$

De fysische achtergrond van vergelijking (III.3) is dat de grootste stromen vloeien langs de plaatsen met de laagste barrièrehoogtes en dat het aandeel van deze lage barrières domineert in de integratie van de stroom over het volledige contactoppervlak die waargenomen wordt tijdens I/V-metingen. Dit is de reden dat  $\Phi_{B,I-V}$  kleiner is dan  $\Phi_{B,m}$ . In [15] wordt eveneens aangetoond dat wanneer het beeldladingseffect en het tunnelen door de barrière buiten beschouwing worden gelaten,  $\Phi_{B,C-V}$  gelijk is aan  $\Phi_{B,m}$ . De reden hiervoor is dat wanneer de barrièrehoogte uit C/V-metingen bepaald wordt, de waarde voor de SBH die voorkomt op de meeste plaatsen over het contactoppervlak domineert in de gemeten waarde voor de capaciteit.

In de praktijk wordt  $\Phi_{B,m}$  hier bepaald aan de hand van BEEM-metingen, een techniek die gebaseerd is op lokale stroom/spanningsmetingen. Dit heeft tot gevolg dat het beeldladingseffect en het tunnelen door de barrière hier wel een rol spelen, waardoor  $\Phi_{B,m}$  kleiner is dan  $\Phi_{B,C-V}$  volgens een bedrag dat gelijk is aan  $\Delta_{bl} + \Delta_{tu}$ :

$$\Phi_{B,C-V} = \Delta_{bl} + \Delta_{tu} + \Phi_{B,m} \quad (\text{III.4})$$

zodat uit vergelijkingen (III.2)-(III.4) volgt dat

$$\Delta_m = \Phi_{B,m} - \Phi_{B,I-V} = \frac{\sigma^2}{2kT} \quad (\text{III.5})$$

De drie  $\Delta$ 's in vergelijking (III.2) kunnen als volgt bepaald worden. Wanneer de waarden voor de standaarddeviatie  $\sigma$  uit de BEEM-metingen uit tabel III.3 in vergelijking (III.5) ingevuld worden, kan de inhomogeniteitsterm  $\Delta_m$  berekend worden. Er worden na berekening volgens vergelijking (III.5) voor alle specimens kleine verschillen ( $\leq 0.020$  eV) gevonden tussen  $\Phi_{B,m}$  en  $\Phi_{B,I-V}$ . Dit is in overeenstemming met de experimentele resultaten uit tabellen III.3 en III.4.

Wanneer de waarde voor de doperingsconcentratie  $N_d$  – bekomen uit de C/V-metingen – gebruikt wordt, kunnen de andere bijdragen van  $\Delta_{bl}$  en  $\Delta_{tu}$  berekend worden. De bijdrage ten gevolge van het beeldladingseffect  $\Delta_{bl}$  wordt gegeven door volgende uitdrukking [1] (bij de berekeningen wordt ondersteld dat er geen spanning aangelegd wordt,  $V = 0$  V):

$$\Delta_{bl} = \left\{ \frac{q^3 N_d}{8\pi^2 \epsilon_\infty^2 \epsilon_s} \left( V_d - \frac{kT}{q} \right) \right\}^{\frac{1}{4}} \quad (\text{III.6})$$

met:  $q$  : de elementaire lading [C]  
 $\epsilon_s$  : de statische permittiviteit van de halfgeleider [F/m]  
 $\epsilon_\infty$  : de hoogfrequente permittiviteit van de halfgeleider [F/m]  
 $V_d$  : de diffusiepotentialiaal [V]

De diffusiepotentialiaal  $V_d$  hangt eveneens af van de doperingsconcentratie  $N_d$  en van de effectieve toestandsdichtheid in de conductieband  $N_C$  en wordt gegeven door:

$$V_d = \Phi_B - \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{N_C}{N_d} \right) \quad (\text{III.7})$$

De verlaging van de barrièrehogte ten gevolge van het tunnelen  $\Delta_{tu}$  wordt gegeven door:

$$\Delta_{tu} = \left( \frac{3}{2} \right)^{\frac{2}{3}} (E_{00})^{\frac{2}{3}} (V_d)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.8})$$

In deze uitdrukking komt de zogenaamde tunnelparameter  $E_{00}$  voor<sup>48</sup>. Deze belangrijke parameter uit de tunneltheorie wordt gegeven door:

$$E_{00} = \frac{h}{4\pi} \left( \frac{N_d}{m^* \epsilon_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.9})$$

<sup>48</sup> De verhouding  $kT/qE_{00}$  is een maat voor de relatieve belangrijkheid van thermionische emissie en tunneling:

- $kT \ll qE_{00}$  : tunneling overheerst
- $kT \gg qE_{00}$  : thermionische emissie overheerst

Uiteindelijk leveren de berekeningen een som voor de twee bijdragen  $\Delta_{bl}$  en  $\Delta_{lu}$  op van maximaal 0.065 eV. Dit brengt het totale verschil tussen  $\Phi_{B,C-V}$  en  $\Phi_{B,I-V}$  op een waarde tussen 0.048 en 0.086 eV. Alle berekende waarden voor de verschillende  $\Delta$ 's staan weergegeven in tabel III.8. In de voorlaatste kolom staat de som van de verschillende bijdragen vermeld, terwijl in de laatste kolom nogmaals het effectief gemeten verschil tussen  $\Phi_{B,C-V}$  en  $\Phi_{B,I-V}$  is weergegeven.

| specimen          | $\Delta_{in}$<br>(eV) | $\Delta_{bl}$<br>(eV) | $\Delta_{lu}$<br>(eV) | $\sum_x \Delta_x$<br>(eV) | $\Phi_{B,C-V} - \Phi_{B,I-V}$<br>(eV) |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| elektrochemisch 1 | 0.020                 | 0.035                 | 0.030                 | 0.085                     | 0.12                                  |
| elektrochemisch 2 | 0.017                 | 0.018                 | 0.013                 | 0.048                     | 0.16                                  |
| opgedampt 1       | 0.007                 | 0.041                 | 0.038                 | 0.086                     | 0.07                                  |
| opgedampt 2       | 0.006                 | 0.037                 | 0.033                 | 0.076                     | 0.08                                  |

Tabel III.8

De berekende waarden voor de verschillende componenten  $\Delta$  die aanleiding geven tot het verschil tussen  $\Phi_{B,C-V}$  en  $\Phi_{B,I-V}$  volgens vergelijking (III.2). In de voorlaatste kolom is de som van de verschillende componenten weergegeven, in de laatste het effectief gemeten verschil tussen  $\Phi_{B,C-V}$  en  $\Phi_{B,I-V}$ .

Uit een vergelijking met de waarden uit tabel III.4 blijkt de totale som van de drie  $\Delta$ 's inderdaad overeen te komen met het gemeten verschil tussen  $\Phi_{B,C-V}$  en  $\Phi_{B,I-V}$  voor vacuüm opgedampte Au/n-GaAs diodes. Voor elektrochemisch afgezette contacten is het verschil echter groter. Dit verschil zal in een volgende paragraaf besproken worden.

Na bestuderen van bovenstaande resultaten kan er onduidelijkheid ontstaan over welke meettechniek de 'echte' waarde voor de barrièrehoogte oplevert. Omwille van de inhomogene verdeling van  $\Phi_B$  over het grensvlak, hebben enkel de waarden van  $\Phi_B$  op nanometerschaal, die gemeten werden met BEEM, een echte fysische betekenis. De macroscopische waarden voor de SBH, die bekomen werden uit de I/V- en C/V-metingen, zijn het resultaat van een integratie van deze microscopische waarden over het volledige grensvlakgebied en zijn dus artificiële waarden.

Wat de C/V-methode betreft, moet opgemerkt worden dat met deze techniek de energiebarrière tussen het Fermivolume van het metaal en de rand van de conductieband van de halfgeleider bepaald wordt. Een elektron dat het grensvlak passeert, ondervindt echter de effecten van tunnelen en van de beeldladingskracht waardoor dit elektron een lagere barrière 'ziet'. Met deze verlaging wordt rekening gehouden bij I/V- en BEEM-metingen. Bijgevolg geven enkel deze twee methoden informatie over de barrière voor elektrontransport.

## 5.2 Schottkybarrièrehoogte bij verschillende metallisatiemethodes

Het belangrijkste resultaat uit de metingen (zie tabellen III.3 en III.4) is de hogere waarde voor de barrièrehoogte van elektrochemisch afgezette contacten dan de waarde bij de vacuüm opgedampte contacten. Dit verschijnsel werd vroeger reeds waargenomen voor diverse metaal/halfgeleider-combinaties zoals Au, Cu, Co en Pt op n-GaAs [3][5], Pt op n-InP [4], Ni op n-Si [21] en Co op n-GaP [6]. Voor p-type halfgeleiders werd het tegenovergestelde effect waargenomen voor Au op p-InP [22]. Om deze fenomenen te verklaren werden verschillende modellen gehanteerd, zoals de verandering van de stoichiometrie van het oppervlak [3], een verschillende chemische samenstelling van het metaal/halfgeleider-grensvlak [5][6] of een afname van het aantal energieniveaus dat door wanorde geïnduceerd wordt in de verboden zone (zogenaamde 'DIGS') [2]. Er kon echter geen algemeen geldend model naar voor geschoven worden.

In deze studie van Au/n-GaAs diodes kan het verschil in barrièrehoogte verklaard worden door de aanwezigheid van een dipool laag die zuurstof bevat ter hoogte van het metaal/halfgeleider-grensvlak in het geval van elektrochemisch afgezette contacten. Hier wordt de stijging van de barrièrehoogte besproken die waargenomen wordt in het eerste deel van de studie, waarbij er Au-lagen met een dikte van 12 nm elektrochemisch afgezet worden bij een diffusiepotentiaal van -1.675 V versus VKE. De uitgebreide versie van dit model waarbij rekening gehouden wordt met invloed van de depositiepotentiaal en de dikte van de Au-laag op de barrièrehoogte – zoals dit wordt waargenomen in het tweede deel van deze studie – wordt in de volgende paragraaf besproken.

Vroeger werd reeds aangetoond dat het GaAs-oppervlak in waterige oplossingen getermineerd is met -OH-verbindingen bij openkringpotentiaal, wat betekent dat er -OH-groepen aanwezig zijn op zowel de Ga- als de As-oppervlaktomen [8][9]. Wanneer goud vervolgens elektrochemisch afgezet wordt op dit oppervlak, zal dus tussen de halfgeleider en het metaal zuurstof aanwezig zijn in een of andere vorm. Gezien de pH-waarde van 14 van de gebruikte oplossing, is deze vorm hoofdzakelijk  $O^-$ . Omdat O (3.50 op de schaal van Pauling) meer elektronegatief is dan Au (2.40 op dezelfde schaal), mag verondersteld worden dat een  $Au^{\delta+}-O^{\delta-}$  dipool gevormd wordt. De spanningsval over deze grensvlakdipool leidt dan tot een verhoging van de SBH in vergelijking met het metaal/halfgeleider-grensvlak dat onder vacuüm omstandigheden gevormd wordt tijdens de thermische opdamming. In dit laatste geval is immers geen zuurstof aanwezig waardoor geen  $Au^{\delta+}-O^{\delta-}$  dipolen aanwezig zijn aan het grensvlak van de Au/n-GaAs diodes en er geen barrièreverhoging optreedt. De waarde van  $\Phi_B$  wordt hier bepaald door de aanwezigheid van defecten in de halfgeleider (zoals antisites, vacatures) nabij het grensvlak [23][24].

Ofschoon er verder geen experimentele gegevens beschikbaar zijn over deze dipolen, kan toch geprobeerd worden om een schatting van hun karakteristieken te maken. Wanneer verondersteld wordt dat de dipool zich gedraagt als een vlakkeplaat-capaciteit, kan de waargenomen stijging van de barrièrehogte gezien worden als de spanningsval over deze capaciteit. Zo zullen de dipolen met een vaste oppervlakladingsdichtheid  $Q_s$  (in  $C/cm^2$ ) aan het grensvlak van de halfgeleider een barrièrehogteverandering  $\Delta\Phi_B$  veroorzaken gegeven door [25]:

$$\Delta\Phi_B = -\frac{a \cdot Q_s}{\epsilon_{ox} \cdot \epsilon_0} \quad (III.10)$$

Voor de lengte  $a$  van de dipool kan een waarde van 0.2 nm ingevoerd worden wanneer uitgegaan wordt van de waarden voor Au–Au en O–O bindingen<sup>49</sup>. Met de waarde van de permittiviteit  $\epsilon_{ox} \epsilon_0 = 3.4 \times \epsilon_0$  [25] voor een oxidelaag aan het grensvlak kan vervolgens de ladingsdichtheid van de capaciteit berekend worden. Uit formule (III.10) volgt een waarde van ongeveer  $1,5 \times 10^{-6} C/cm^2$  voor  $Q_s$  indien voor  $\Delta\Phi_B$  een waarde van 0.10 eV genomen wordt (zie tabel III.4). Hieruit volgt dat de oppervlakdichtheid van het aantal dipolen ongeveer  $10^{13} cm^{-2}$  bedraagt. Dit komt overeen met ongeveer 1 % van het totale aantal grensvlaksites<sup>50</sup>. Bovenstaande berekening is gebaseerd op de veronderstelling van de overdracht van één elementaire lading tussen Au en O, met andere woorden  $\delta = 1$ . In realiteit zal er geen volledige ladingsoverdracht tussen Au en O plaats vinden en moeten kleinere  $\delta$ -waarden gebruikt worden. Dit zal tot gevolg hebben dat het aantal dipolen dat nodig is om de stijging van de barrièrehogte te verklaren zal stijgen, maar dit aantal blijft nog steeds binnen het aanvaardbare bereik van het hiertoe benodigde percentage grensvlaksites.

---

<sup>49</sup> Deze waarden kunnen teruggevonden worden in een standaard periodieke tabel van Mendeliev. Daar vindt men voor de respectievelijke afstanden tussen beide atomen van de covalente bindingen:

O–O : 0.14 nm

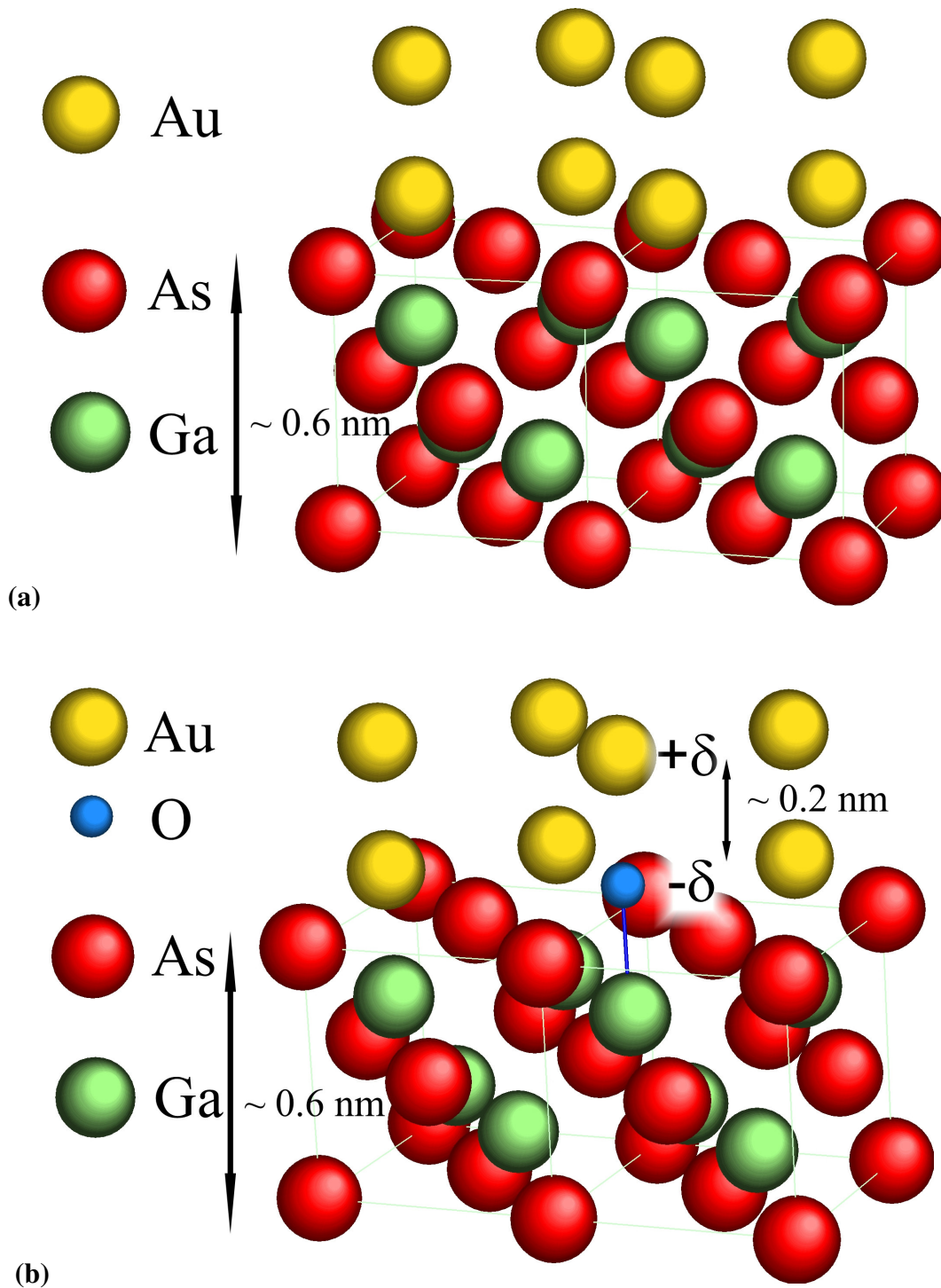
Au–Au: 0.26 nm

Uit het gemiddelde van deze waarden volgt dus een schatting van 0.20 nm voor de lengte van de gevormde Au–O dipool.

<sup>50</sup> Het aantal grensvlaksites  $N_{\#}$  (per oppervlakte-eenheid) volgt uit de atomaire dichtheid van de roosteratomen  $8/a^3$  en ter hoogte van het grensvlak. Dit levert na invullen van de waarde van de roosterconstante  $a = 5.6533 \times 10^{-10} m$  (zie Appendix, Tabel A.II) volgende schatting op:

$$N_{\#} = \left(\frac{8}{a^3}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{4}{a^2} \approx 1.25 \times 10^{15} cm^{-2}$$

zodat inderdaad op ongeveer 1 % van de plaatsen een  $Au^+O^-$  dipool aanwezig is.



Figuur III.15 (a), (b)  
 Schematische voorstelling van het Au/n-GaAs-grensvlak in het geval van:  
 (a) thermisch opgedampte specimens,  
 zonder aanwezigheid van dipolen  
 (b) elektrochemisch gevormde specimens,  
 met aanwezigheid van  $\text{Au}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  dipolen

In figuur III.15 worden het Au/n-GaAs-grensvlak schematisch voorgesteld voor de thermisch opgedampte en voor de elektrochemisch afgezette specimens. Beide situaties lijken in realiteit nog meer op elkaar, aangezien op slechts 1 % van de grensvlaksites effectief een dipool gevormd wordt.

De veronderstelling dat de grotere waarde van  $\Phi_B$  bij elektrochemisch gevormde Schottkycontacten in vergelijking met deze van thermisch opgedampte contacten te wijten is aan de aanwezigheid van zuurstof en bijgevolg de vorming van  $\text{Au}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  dipolen, wordt ondersteund door de resultaten die bekomen werden na de thermische uitgloeibehandeling in een  $\text{N}_2$ -atmosfeer uit paragraaf 3.2.2, waar uit tabel III.5 bleek dat de hogere barrière bij elektrochemische specimens terugvalt tot de waarde die bekomen werd bij thermisch opgedampte contacten. Alhoewel de precieze chemische structuur van het grensvlak niet gekend is, kan redelijkerwijs ondersteld worden dat aan het oppervlak een of andere vorm van goudoxide zal ontstaan. Het is reeds lang geweten [26] dat Au-oxides thermisch ontbonden worden tot het metaal en zuurstofgas bij een temperatuur van ongeveer  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , wat inderdaad een mogelijke verklaring is voor de gemeten SBH-waarden.

Naast bovenstaand dipoolmodel, zouden nog diverse andere modellen naar voor geschoven kunnen worden om de hogere SBH-waarden bij elektrochemisch gevormde contacten te verklaren.

Ten eerste zou de stoichiometrie van het oppervlakgebied van elektrochemisch gevormde diodes, meer bepaald de Ga/As-verhouding, kunnen verschillen van deze bij vacuüm opgedampte exemplaren. Dit kan leiden tot een verschillende pinning van het Fermiverniveau. Voor opgedampte specimens wordt het pinnen bepaald door defecten die geassocieerd zijn met een As-rijk oppervlak [23][24]. Bij de hier gebruikte waarden van de depositiepotentiaal  $V_D$  voor de elektrochemische metallisatie kan het GaAs-oppervlak kathodisch ontbinden. Dit kan leiden tot de vorming van metallisch Ga aan het oppervlak [27]. Bij de experimenten die in deze studie uitgevoerd zijn, wordt de potentiaal aan de n-GaAs elektrode na de afzetting van de 12 nm dikke Au-laag echter teruggeschakeld van  $V_D$  naar de openklem potentiaal. Zoals reeds vermeld werd in het experimentele deel 2.2 van dit hoofdstuk wordt het contact daarna pas na ongeveer 30 s terug uit de elektrolytoplossing gehaald. Gedurende deze halve minuut zal het metallisch Ga dat aanwezig is aan het Au/n-GaAs grensvlak echter al terug geoxideerd zijn tot  $\text{GaO}_3^{3-}$  (in de basische elektrolytoplossing a) en aldus verwijderd worden van het oppervlak.

Dit fenomeen kan toegeschreven worden aan de porositeit van de dunne metaallagen, waardoor heroxidatie kan optreden van het kathodisch gevormde Ga. Uit de AFM-resultaten van tabel III.6 en figuren III.8 en III.9 blijkt dat de elektrochemisch afgezette Au-lagen met een gemiddelde dikte van 12 nm (en 25 nm) een ruw oppervlak vertonen. Daarnaast volgt uit referentie [18] dat lagen met een dikte die overeenkomt met 75 monolagen<sup>51</sup> een poreuze structuur bezitten. Dit alles maakt de veronderstelling aannemelijk dat in het geval van de 12 nm dikke lagen, er aan het grensvlak een aantal plaatsen zullen zijn waar er lokaal geen direct contact is tussen metaal en halfgeleider en waar de elektrolytoplossing in contact blijft met het GaAs-oppervlak. Deze situatie kan vervolgens zelfs na de vorming van het Schottkycontact blijven bestaan en nadat de diffusiepotentiaal teruggebracht wordt naar de openklemwaarde zal het Ga dat gevormd werd bij  $V_D$ -waarden van  $-1.675\text{ V}$  versus VKE niet meer thermodynamisch stabiel zijn bij de openklem potentiaal en bijgevolg oxideren.

Als gevolg hiervan zal het aantal Ga- $\text{O}^-$  groepen aan het grensvlak opnieuw toenemen. Tegelijkertijd zal zuurstof terug aanwezig zijn tussen het GaAs-oppervlak en de Au-laag, zodat dit opnieuw leidt tot de vorming van de  $\text{Au}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  dipolen en bijgevolg tot de hoge SBH-waarde die waargenomen werd tijdens de verschillende metingen.

---

<sup>51</sup> Met 75 Au-monolagen komt een gemiddelde laagdikte van ongeveer 30 nm overeen. Dit betekent dat de dunnere lagen van 12 nm en 25 nm (uit de volgende paragraaf) eveneens poreus zullen zijn.



Een andere mogelijke verklaring zou kunnen gegeven worden door interdiffusie aan het grensvlak van enerzijds Au naar het GaAs en anderzijds Ga en As uit het GaAs-rooster. Aangezien Au zich als een acceptor gedraagt in GaAs, zou interdiffusie als gevolg van het Shannon-effect in het geval van een n-type substraat leiden tot een toename van de barrièrehoogte [28]. Er is echter geen reden om aan te nemen dat dit verschijnsel enkel zou optreden bij elektrochemisch gevormde contacten (waar het dus de stijging van de barrièrehoogte zou veroorzaken), maar niet bij vacuüm opgedampte contacten. Daarnaast lijkt het onwaarschijnlijk dat interdiffusie bij alle metaal/halfgeleider-combinaties waar een stijging van  $\Phi_B$  waargenomen wordt (en die vermeld staan op pagina 95), telkens een dopant van de juiste soort (acceptor, donor) oplevert.

Een derde mogelijkheid om de hogere barrières te verklaren is het zogenaamde ‘verouderingseffect’. Voor elektrochemisch gevormde Cu/GaAs-contacten toonden Vereecken *et al* [5] aan dat een ruwe metaallaag O<sub>2</sub>-gas en/of H<sub>2</sub>O-damp kan doorlaten om zo het grensvlak te bereiken. Dit leidt dan tot een geleidelijke groei van een oxidelaag, wat een geleidelijke stijging van de barrièrehoogte tot gevolg heeft na verloop van tijd. Uit de resultaten van de AFM- en STM-metingen in tabellen III.6 en III.7 blijkt inderdaad dat de elektrochemisch gevormde barrières een grotere ruwheid hebben. Dit fenomeen kan verklaard worden door het feit dat bij de depositiepotential  $V_D$  van -1.675 V versus VKE die in het eerste deel van deze studie gebruikt wordt, er tegelijkertijd enige ontwikkeling van waterstofgas plaats vindt. Dit leidt tot de vorming van ruwere lagen, wat de grotere waarden van de ruwheidsparameters in vergelijking met deze van thermisch opgedampte contacten verklaart. Voor de in dit werk gemaakte Au/n-GaAs diodes worden echter geen verouderingseffecten analoog aan deze bij Cu/n-GaAs contacten waargenomen. Het lijkt dus onwaarschijnlijk dat de hogere barrières van de elektrochemische specimens hier kunnen geassocieerd worden met dergelijk mechanisme.

Het grotere verschil tussen de gemeten waarden voor  $\Phi_{B,C-V}$  en  $\Phi_{B,I-V}$  voor elektrochemisch gevormde contacten in vergelijking met vacuüm opgedampte contacten dat blijkt uit tabel III.4, kon in paragraaf 4.1 niet verklaard worden door rekening te houden met bijdragen afkomstig van tunneling, beeldladingskracht of inhomogeniteiten zoals bleek uit tabel III.8. Een mogelijke andere verklaring voor dit verschil kan de waarde van de gebruikte depositiepotential zijn: uit het voltammogram van figuur III.2 volgt dat de waarde voor  $V_D$  van -1.675 V versus VKE gelegen is in het potentiaalgebied waar de ontwikkeling van waterstofgas aan het grensvlak belangrijk begint te worden. Erné *et al* [8][9] toonden aan dat bij GaAs tijdens de ontwikkeling van H<sub>2</sub>-gas er sterke adsorptie van waterstof optreedt aan As-plaatsen. Hierbij worden As-H bindingen gevormd. Daarnaast werd in het geval van p-GaP aangetoond dat door belichting gegenereerd waterstof in het materiaal diffundeert [29].

Rekening houdend met deze studies, is de veronderstelling aannemelijk dat waterstof dat zich vormt aan het GaAs-oppervlak, voorkomt in het GaAs-gebied net onder het metaal/halfgeleidergrensvlak van het contact. Wanneer dit waterstof inderdaad binnendringt in de halfgeleider kan het vervolgens complexen vormen met dopanten, waardoor deze niet langer elektrisch actief zullen zijn. Zoals reeds eerder vermeld in dit hoofdstuk [12][13] veroorzaakt deze passivering van de dopanten een verschuiving van de barrièrehoogten  $\Phi_{B,C-V}$  die bekomen worden uit de Mott-Schottkyrechten, naar hogere waarden. Daarnaast kan dit verschijnsel eveneens de lagere waarden voor de doperingsconcentratie  $N_d$  verklaren bij de elektrochemisch gevormde contacten die bekomen worden uit de C/V-metingen in tabel III.4.

Een laatste discussiepunt betreft de grotere waarden voor de standaarddeviaties  $\sigma$  die uit de BEEM-metingen uit tabel III.3 volgen voor de elektrochemisch gemaakte contacten. Dit gegeven duidt erop dat deze contacten een grotere inhomogeniteit voor de waarden van de barrièrehogtes vertonen in vergelijking met hun thermisch opgedampte tegenhangers. De reden hiervoor blijft voorlopig nog onduidelijk. De grotere oppervlakruwheid van de elektrochemische gevormde lagen resulteert weliswaar in een lagere waarde voor de collectorstroom  $I_{coll}$ , maar deze ruwheid zou volgens [16] de drempelspanning (en dus evenmin de waarde voor de barrièrehogte zelf) niet beïnvloeden.

De grotere spreiding in de drempelwaarden van de tipspanning bij BEEM-metingen kan echter wél gerelateerd worden aan de oppervlakruwheid. De reden hiervoor is het feit dat elektronen met een lage energie - dit betekent net boven de drempelwaarde - die het grensvlak bereiken onder een te schuine hoek terug zullen gereflecteerd worden in het metaal.

Een andere mogelijke verklaring voor de grotere  $\sigma$ -waarden kan zijn dat deze standaarddeviaties gecorreleerd zijn aan de spreiding van de dipolen aan het metaal/halfgeleider-grensvlak. Deze spreiding kan bijvoorbeeld veroorzaakt zijn door lokale verschillen in de morfologie van het grensvlak.

### 5.3 Invloed van de depositiepotentiaal $V_D$ op de barrièrehogte van Au/n-GaAs diodes

In het tweede deel van deze studie werden Au-lagen met diverse diktes bij verschillende waarden voor  $V_D$  afgezet. Uit de figuren III.12 en III.13 bleek dat de grootte van de toename van de SBH na elektrochemische Au-afzetting varieert tussen nagenoeg 0 eV en 0.13 eV, afhankelijk van zowel  $V_D$  als van de laagdikte.

Eerst wordt het verschijnsel dat het SBH-verloop van Au/n-GaAs contacten met 150 nm dikke Au-laag als functie van  $V_D$  een gebied met hoge waarde en een gebied met een lage waarde vertoont in figuur III.12 meer in detail besproken. Dit fenomeen kan verklaard worden door uit te gaan van de veronderstelling dat de samenstelling van de (100) GaAs-oppervlakken afhankelijk is van de waarde voor  $V_D$ .

In waterachtige oplossingen wordt een verschuiving van de vlakkeband-potentiaal waargenomen van ongeveer -60 mV per pH-eenheid voor n-GaAs bij potentialen rond de openklemwaarde [30]. Deze verschuiving wordt gewoonlijk toegeschreven aan het zuur-base chemisch evenwicht tussen geoxideerde verbindingen die aan het oppervlak geadsorbeerd zijn enerzijds en de elektrolytoplossing anderzijds. In basische oplossingen is deze reactie:



waarbij X-OH dus Ga-OH of As-OH voorstelt. Bij een pH-waarde van 14 zal het evenwicht in bovenstaande reactievergelijking dus naar rechts verschuiven en zal aan het oppervlak waarschijnlijk een belangrijk aandeel X-O<sup>-</sup> aanwezig zijn.

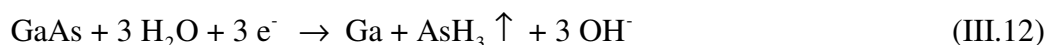
Erné *et al* toonden in [8], [9] aan dat de chemische samenstelling van het oppervlak van (100) n-GaAs-elektrodes in waterige elektrolytoplossingen sterk afhangt van de potentiaal. Wanneer de elektrodepotentiaal wijzigde van de openklemwaarde naar meer negatieve waarden bij pH 14, nam de H-bedekking bij meer negatief wordende potentiaal ongeveer lineair toe vanaf -1.14 V versus VKE. Dit duidt erop dat de -O<sup>-</sup> groepen geleidelijk vervangen worden door -H [8]. Uit IR-studies bleek dat het oppervlakhydride enkel gevormd wordt aan arseenatomen, terwijl er geen aanwijzingen voor de vorming van Ga-H bindingen gevonden werden. Bij meer negatieve potentialen dan -1.5 V versus VKE vindt echter geen verdere omzetting van As-O<sup>-</sup> naar As-H meer plaats. Aangezien de plotse verandering van de  $\Phi_B$ -waarden hier echter optreedt rond  $V_D \sim -1.67$  V versus VKE, kan de hier waargenomen

sprong niet verklaard worden op basis van de potentiaalafhankelijke verandering van een oppervlak bedekt met As–O<sup>-</sup> naar een oppervlak bedekt met As–H.

Dit sterkt het vermoeden dat de Ga-atomen aan het oppervlak waarschijnlijk een belangrijke rol spelen bij de verklaring van de gemeten SBH-waarden. Aangezien een grote dichtheid van ongebonden Ga-atomen aan het oppervlak weinig waarschijnlijk is, kan binnen het hier onderzochte potentiaalbereik verondersteld worden dat –O<sup>-</sup> groepen gebonden zijn aan de Ga-atomen aan het oppervlak.

De hogere waarden voor  $\Phi_B$  van Au/n-GaAs contacten die afgezet worden bij potentialen tussen -1.60 V en -1.67 V versus VKE kunnen op deze manier toegeschreven worden aan de aanwezigheid van deze –O<sup>-</sup> groepen op de Ga-sites aan het oppervlak. Nadat Au elektrochemisch wordt afgezet op dit oppervlak, zorgt de aanwezigheid van de zuurstofionen tussen de halfgeleider en het metaal ervoor dat een Au<sup>δ+</sup>–O<sup>δ-</sup> dipool laag aan het grensvlak gevormd wordt. Deze Au<sup>δ+</sup>–O<sup>δ-</sup> dipolen, die reeds in de vorige paragraaf besproken werden, zorgen ook hier voor een extra bijdrage in de barrièrehogte. Dit leidt tot de grotere SBH-waarden die waargenomen worden bij elektrochemisch gevormde diodes bij  $V_D > -1.67$  V in figuur III.12.

Wanneer de depositiepotential meer negatief dan -1.67 V versus VKE wordt, daalt  $\Phi_B$  voor de contacten met 150 nm dikke Au-lagen. Deze afname wordt kan toegeschreven worden aan de vorming van metallisch gallium aan het oppervlak van de halfgeleider tijdens de afzetting van de Au/n-GaAs contacten bij deze potentialen. Het is immers bekend dat GaAs kathodisch gedeeltelijk ontbonden kan worden bij deze negatieve potentialen volgens de reactievergelijking [27][31]:



De evenwichtspotential die overeenkomt met deze reactie werd reeds vroeger berekend in [32] en alhoewel de foutmarge op de berekende waarde vrij groot is, blijkt dat de waarde waarbij een thermodynamisch stabiele metallische Ga-fase aan het specimen gevormd wordt bij pH 14 vrij goed overeenkomt met het  $V_D$ -gebied waar de barrièrehogte daalt in onze studie.

Als gevolg van de reductie van GaAs aan het oppervlak tot Ga, zal het aantal Ga–O<sup>-</sup> groepen aan het halfgeleideroppervlak sterk afnemen. Wanneer het goud vervolgens elektrochemisch afgezet wordt op dit oppervlak, zal geen dipool laag aan dit oppervlak gevormd worden. Bijgevolg zal de barrièrehogte in dit geval lager zijn dan in het minder negatieve  $V_D$ -gebied waar de vorming van metallisch Ga thermodynamisch ongunstig is.

Voor de dunne goudlagen met diktes van 12 nm en 25 nm blijkt uit de experimenten dat  $\Phi_B$  bij alle depositiepotentialen constant blijft. In figuur III.13 komt nu geen sprong voor en blijft de hoge  $\Phi_B$ -waarde ook behouden in de  $V_D$ -gebieden waar metallisch Ga thermodynamisch stabiel is. Dit fenomeen kan net zoals tijdens de bespreking in de vorige paragraaf 5.2 toegeschreven worden aan de porositeit van de dunne metaallagen, waardoor heroxidatie kan optreden van het kathodisch gevormde Ga. Ook hier zullen de metaallagen met een dikte van 12 nm of 25 nm een poreuze structuur bezitten.

Op de plaatsen aan het grensvlak waar er contact is tussen het GaAs en de elektrolytoplossing, zal het Ga dat gevormd werd bij  $V_D$ -waarden meer negatief dan -1.67 V versus VKE en dat niet meer thermodynamisch stabiel is bij de openklempotential, ook hier oxideren. De reactie die dit proces beschrijft is:



Dit leidt opnieuw tot een stijging van het aantal Ga–O<sup>-</sup> groepen aan het grensvlak. De aanwezigheid van zuurstof tussen het GaAs-oppervlak en de Au-laag geeft opnieuw aanleiding tot de vorming van de Au<sup>δ+</sup>–O<sup>δ-</sup> dipolen. Bijgevolg leidt dit tot ongeveer dezelfde hoge SBH-waarde die waargenomen wordt voor de 150 nm dikke Au/n-GaAs contacten wanneer V<sub>D</sub> minder negatief dan -1.67 V versus VKE is.

Wanneer de  $\Phi_B$ -waarden van de Au/n-GaAs diodes met 150 nm en met 12 of 25 nm dikke Au-lagen met elkaar vergeleken worden, blijkt dat de SBH-waarden voor de dunne lagen eigenlijk een beetje hoger zijn dan deze van de dikke Au-lagen. Dit geldt voor alle depositiepotentialen en kan toegeschreven worden aan het feit dat bij de openklempotentiaal de volgens [9] gevormde As–H bindingen heroxidieren in het geval van dunne Au-lagen waardoor As–O<sup>-</sup> bindingen gevormd worden. Hierdoor ontstaat een grotere dipool aan het metaal/halfgeleider-grensvlak en zal de barrièrehoogte iets toenemen.

De contacten met Au-lagen met een tussenliggende dikte van 75 nm tenslotte vertonen in figuur III.13 bij meer negatieve V<sub>D</sub>-waarden dan -1.67 V versus VKE eveneens een afname in barrièrehoogte. Dit wijst erop dat de afgezette metaallaag voldoende dik is om heroxidatie van het gevormde Ga te voorkomen. De opmerkelijke stijging van  $\Phi_B$  bij meer negatieve potentialen dan -1.725 V versus VKE kan verklaard worden door rekening te houden met een sterkere ontwikkeling van waterstofgas in dit V<sub>D</sub>-gebied. Hierdoor wordt de Au-laag ondanks de grotere dikte eveneens meer poreus en vertonen ze hetzelfde gedrag als de Au/n-GaAs diodes met een 25 nm dikke goudlaag bij de meest negatieve depositiepotentialen.

#### 5.4 Aanvullende XPS-metingen op Au/n-GaAs diodes

De verklaring van de meetresultaten die in de voorgaande paragrafen naar voor geschoven wordt, is gebaseerd op invloed van de Au<sup>δ+</sup>–O<sup>δ-</sup> dipolen op de barrièrehoogte. Een bezetting van ongeveer 1 % van de grensvlaksites met deze dipolen leidt tot een verhoging van  $\Phi_B$  die overeenkomt met de experimenteel waargenomen stijging bij een aantal elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs diodes.

Het bestaan van deze Au<sup>δ+</sup>–O<sup>δ-</sup> dipolen impliceert bijgevolg de aanwezigheid van zuurstof aan het grensvlak. Als aanvulling werden daarom op het laboratorium nog enkele XPS-metingen uitgevoerd op Au/n-GaAs diodes die zowel vacuüm opgedampt als elektrochemisch afgezet werden. Met de XPS-techniek kan gezocht worden naar de aanwezigheid van verschillende elementen in een dunne oppervlaklaag. In deze studie zal gezocht worden naar de atomaire concentraties van Au, O, Ga en As.

Daar XPS een oppervlaktechniek<sup>52</sup> is en er hier eigenlijk gezocht wordt naar de eventuele aanwezigheid van O ter hoogte van het grensvlak, zal een zogenaamd diepteprofiel opgemeten worden. Dit houdt in dat telkens een XPS-opname gebeurt van de oppervlaklaag, waarna de onderzochte laag door een bombardement met Ar<sup>+</sup>-ionen weggesputterd wordt zodat de volgende onderliggende laag kan bestudeerd worden. Wanneer dan voor elk van deze opnamen de atomaire concentraties (A.C. uitgedrukt in %) van de diverse elementen als functie van de sputtertijd uitgezet worden, leidt dit tot een diepteprofiel waarmee de samenstelling van de diodes kan weergegeven worden. Uit dit profiel kan de eventuele aanwezigheid van zuurstof blijken.

---

<sup>52</sup> Zoals al vermeld werd in hoofdstuk II, paragraaf 5 bedraagt de gemiddelde vrije weglengte van elektronen met een energie van de orde 1.5 keV immers typisch slechts 1 nm [33]. De detectielimiet voor een element aan het oppervlak bedraagt ongeveer 0.1 % bij XPS-metingen. Voor bulkmateriaal liggen deze concentraties veel hoger, zodat bijvoorbeeld hier geen O aan het grensvlak zou gedetecteerd kunnen worden. In dit geval bieden diepteprofielmetingen een oplossing voor dit probleem.

Omdat de exacte diepteligging van het grensvlak onder de Au-laag moeilijk te bepalen is, worden de te onderzoeken specimens vooraf in 2 stukken gekleefd. Van het eerste stuk wordt de Au-laag vervolgens aan een hoog tempo weggesputterd om zo een schatting van de diepte van het grensvlak te bekomen. Vervolgens wordt de Au-laag van het tweede stuk weggesputterd tot net boven het grensvlak, waarna de sputtersnelheid verlaagd wordt en het diepteprofiel opgemeten wordt.

Deze metingen tonen enkel de atomaire concentraties van de diverse elementen. Meer uitgebreide XPS-studies van de piekvorm en de piekligging kunnen eventueel nog uitgevoerd worden, waarbij dan eveneens grondiger kan gekeken worden naar de aard waarin bepaalde elementen voorkomen. (Het element Ga kan bijvoorbeeld gebonden zijn aan As in de GaAs-kristalstructuur, gebonden zijn aan O als het een oxide vormt, of als metallisch Ga voorkomen...)

Het XPS-diepteprofiel voor een Au/n-GaAs diode met een vacuüm opgedampte Au-laag van 12 nm dikte met een lage SBH wordt getoond in figuur III.16 (a). Figuur III.16 (b) toont het bekomen profiel voor een Au/n-GaAs diode met hoge SBH waarvan de 12 nm dikke Au-laag afgezet werd bij een  $V_D$ -waarde van -1.675 V versus VKE.

Uit figuur III.16 (a) valt duidelijk de structuur van het thermisch opgedampt specimen af te leiden: eerst wordt enkel Au gedetecteerd; dit Au-aandeel neemt vervolgens af bij toenemende diepte terwijl de Ga- en As-componenten toenemen<sup>53</sup>. De O-concentratie blijft over de ganse diepte te verwaarlozen.

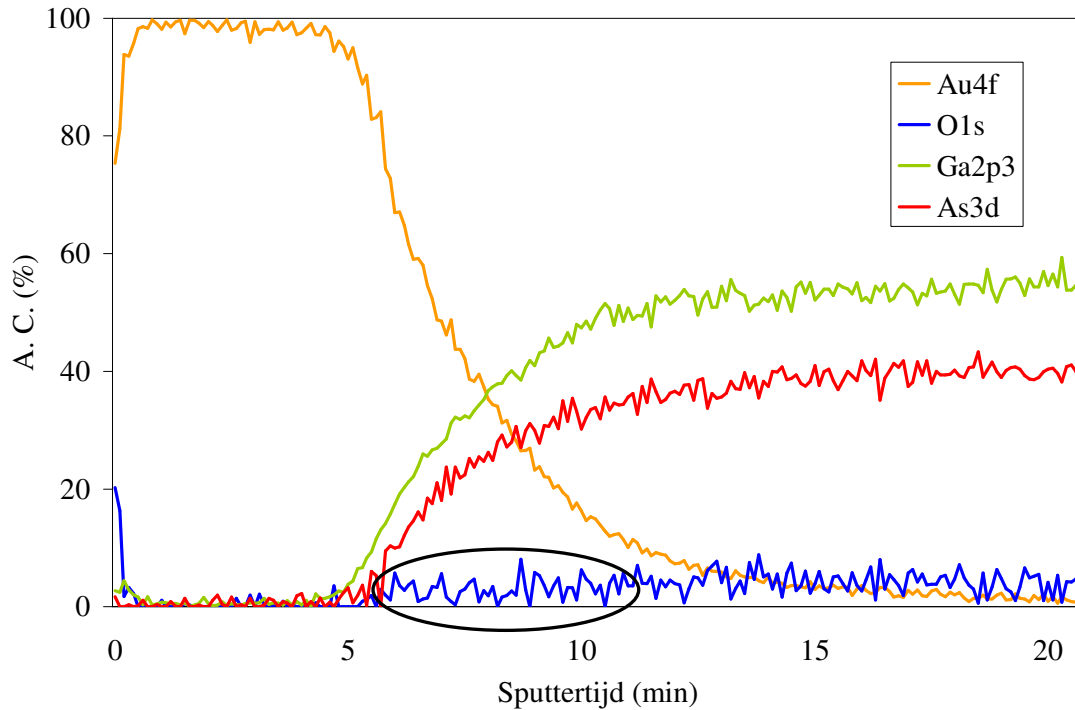
Bij het elektrochemisch gevormde specimen blijkt de Au-concentratie reeds vanaf het begin kleiner dan bij het thermisch opgedampte specimen<sup>54</sup>. Belangrijk is dat het grensvlak hier minder scherp bepaald is in vergelijking met de vacuüm opgedampte Au/n-GaAs diodes. Uit figuur III.16 (b) blijkt daarenboven dat bij elektrochemisch gevormde specimens wel een hoeveelheid O aanwezig is ter hoogte van het grensvlak<sup>55</sup>. Deze weliswaar geringe concentratie zuurstof kan aan het grensvlak aanleiding geven tot de vorming van een dipoollaag met de bovenliggende Au-atomen.

---

<sup>53</sup> Bemerkt dat in alle grafieken een afwijking van de stoichiometrische verhouding (1:1) optreedt voor de Ga- en de As-concentraties ter hoogte van de bulk van de halfgeleider. Het verschijnsel van de grotere Ga-concentraties werd reeds vroeger waargenomen en kan toegeschreven worden aan de grotere bindingsenergie van een Ga-atoom dan deze van een As-atoom [34].

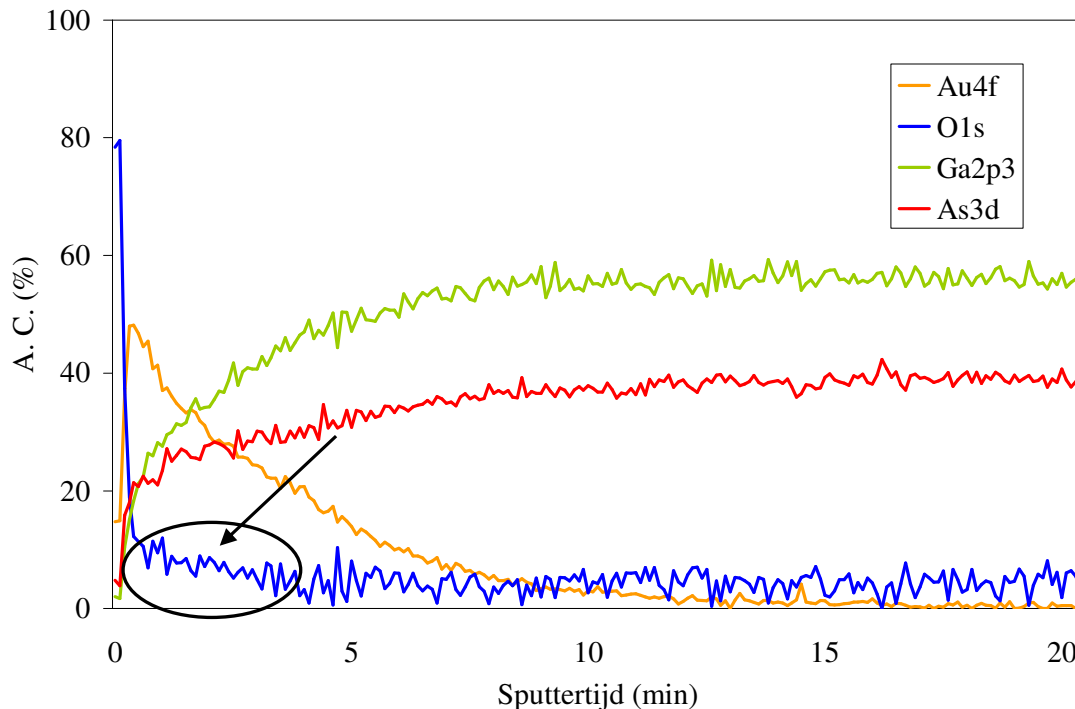
<sup>54</sup> Dit heeft te maken met de grotere diktevariatie van de ruwere Au-laag bij elektrochemische specimens: niet overal is de metaallaag even dik. De bundeldiameter van de X-stralen bedraagt 200  $\mu\text{m}$  en wordt op beide specimenhelften op een andere plaats gericht. Bij de elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs diode is de laag lokaal dunner dan 12 nm en is het grensvlak minder scherp bepaald. Hierdoor werd de toplaag iets te veel weggesputterd vooraleer het diepteprofiel opgemeten werd.

<sup>55</sup> In figuur III.16 (a) varieert de O-concentratie en valt hierbij soms terug tot 0 %: dit is enkel ruis. In figuur III.16 (b) valt de O-concentratie niet terug op 0 % in het omcirkelde gebied: naast de ruis is er ook nog effectief zuurstof aanwezig.



Figuur III.16 (a)

XPS-diepteprofiel voor een Au/n-GaAs diode met een vacuüm opgedampte Au-laag van 12 nm. De atomaire concentraties van Au, O, Ga en As worden getoond. De blauwe O-curve vertoont enkel ruis ter hoogte van het grensvlak: er is geen O aanwezig.



Figuur III.16 (b)

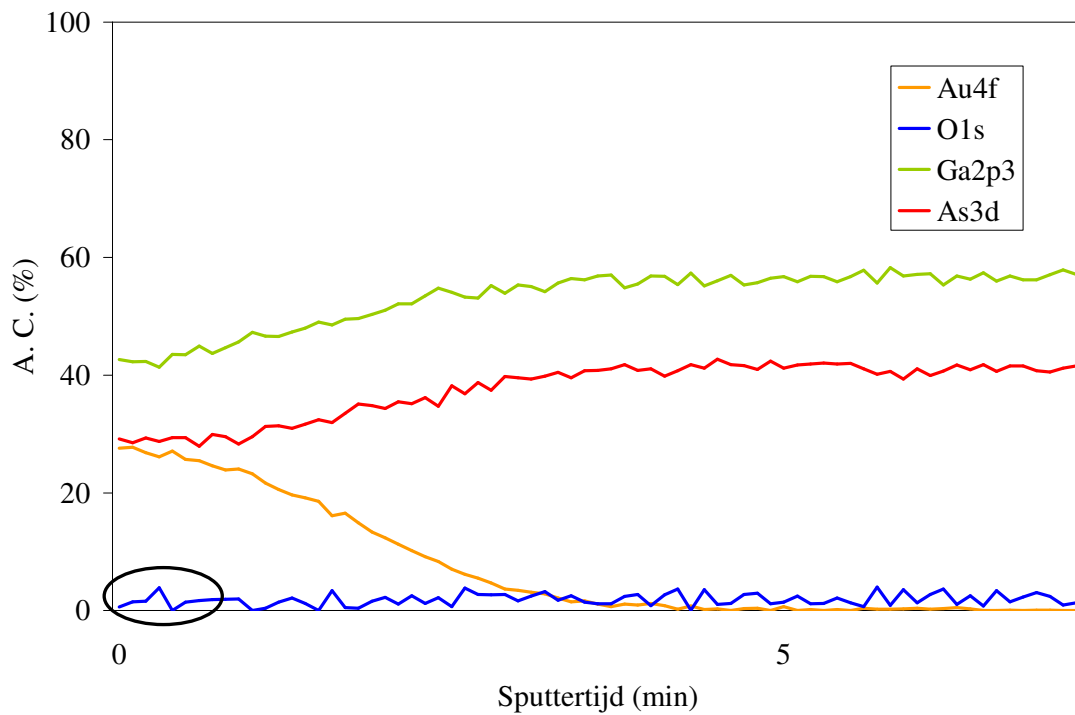
XPS-diepteprofiel voor een Au/n-GaAs diode met een elektrochemisch afgezette Au-laag van 12 nm. De atomaire concentraties van Au, O, Ga en As worden getoond. Hier vertoont de blauwe O-curve in het aangeduide gebied een van nul verschillende bijdrage bovenop de fluctuerende ruis: hier is O aanwezig.

Vervolgens werden eveneens XPS-diepteprofielen opgemeten van 2 elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs diodes met een 150 nm dikke Au-laag, respectievelijk afgezet bij een  $V_D$ -waarden van -1.7 V en -1.6 V versus VKE. In dit geval is de barrièrehogte afhankelijk van de depositiepotentiaal en levert het eerste specimen een lage en het tweede specimen een hoge SBH op. De XPS-metingen konden echter geen duidelijk uitsluitsel geven of er in het eerste geval geen en in het tweede geval wel zuurstof aanwezig is aan het Au/n-GaAs-grensvlak, al lijkt de O-concentratie bij het specimen dat bij -1.6 V versus VKE gevormd werd, iets hoger te liggen<sup>56</sup>. Dit resultaat zou in de lijn van de verwachtingen liggen. Omwille van de dikke Au-laag was het ook hier moeilijk om net tot aan het grensvlak bovenliggend Au weg te sputteren. De resultaten worden getoond in figuren III.17 (a) en (b). In figuur III.18 worden de XPS-spectra binnen het O-venster getoond voor de verschillende dieptes. Ook in deze figuur blijkt eerder zuurstof aanwezig te zijn bij het specimen dat gevormd werd bij -1.6 V versus VKE dan bij -1.7 V versus VKE.

Er kan besloten worden dat de resultaten van de XPS-metingen geen eenduidig bewijs leveren voor de vorming van de  $Au^{\delta+}-O^{\delta-}$  dipolen bij elektrochemische specimens, maar ze sluiten alleszins aan bij de hier vooropgestelde verklaring (die gebaseerd is op de aanwezigheid van zuurstof) voor de hogere  $\Phi_B$ -waarden bij (onder bepaalde omstandigheden) elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs diodes.

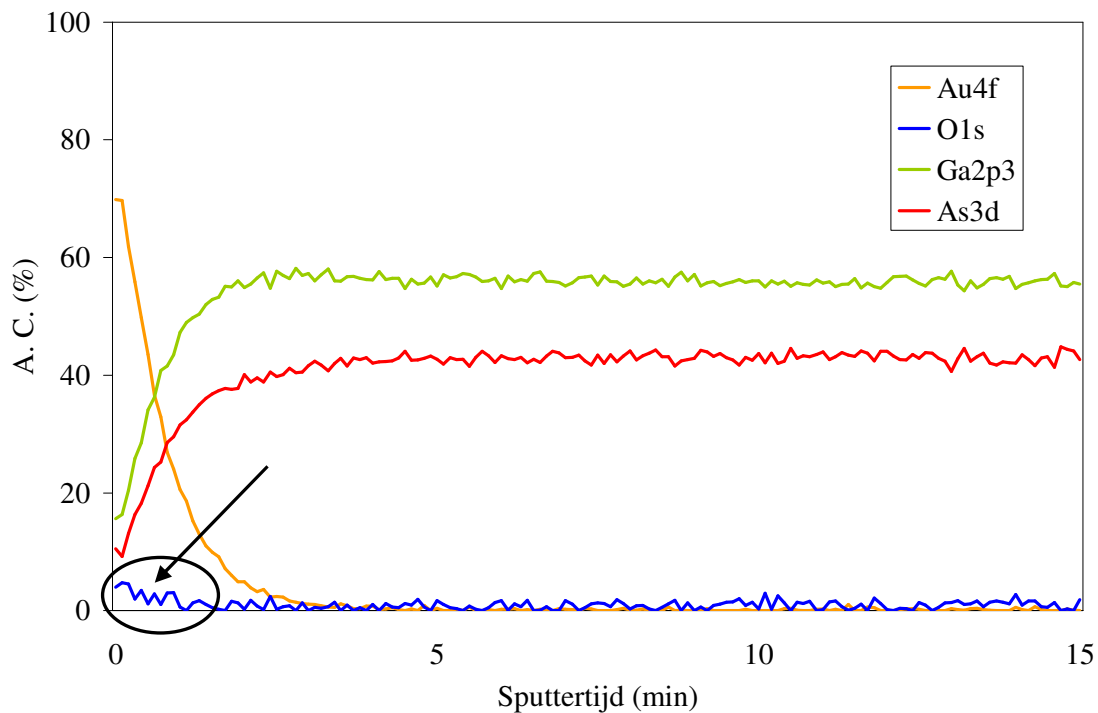
---

<sup>56</sup> Dezelfde opmerking als bij voetnoot 55 kan gemaakt worden voor figuren III.17 (a) en III.17 (b), al is het verschil in dit geval nog moeilijker waar te nemen: in figuur III.17 (a) is enkel ruis te zien, terwijl in figuur III.17 (b) boven de ruis nog een klein zuurstofsignaal te zien is.



Figuur III.17 (a)

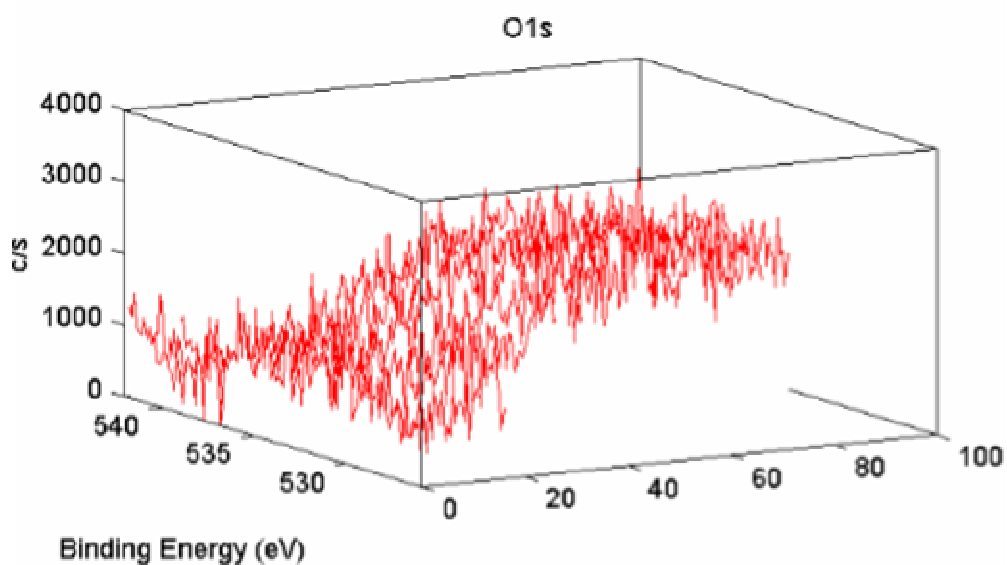
XPS-diepteprofiel voor een Au/n-GaAs diode met een elektrochemisch gevormde Au-laag van 150 nm bij  $V_D = -1.7$  V versus VKE. De blauwe O-curve vertoont enkel ruis ter hoogte van het grensvlak: er is vermoedelijk geen O aanwezig.



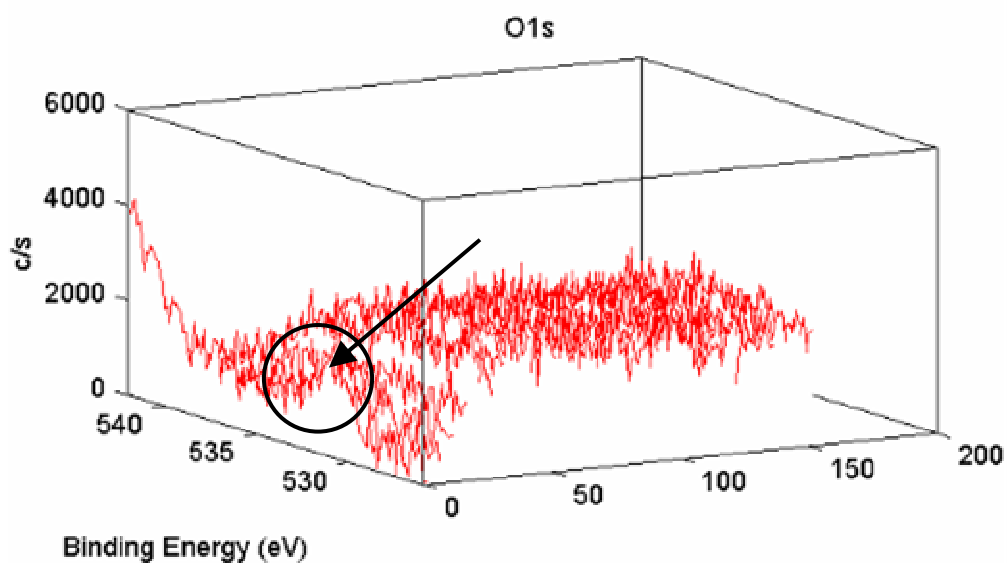
Figuur III.17 (b)

XPS-diepteprofiel voor een Au/n-GaAs diode met een elektrochemisch gevormde Au-laag van 150 nm bij  $V_D = -1.6$  V versus VKE. De blauwe O-curve vertoont ter hoogte van het grensvlak een positieve component bovenop de fluctuerende ruis: er is vermoedelijk O aanwezig ter hoogte van het grensvlak.





$V_D = -1.7$  V versus VKE



$V_D = -1.6$  V versus VKE

Figuur III.18

Montage van de XPS-opnamen binnen het O-venster, bovenaan bij  $V_D = -1.7$  V, onderaan bij  $V_D = -1.6$  V. De O-piek bij 531 eV is in de onderste figuur zichtbaar, in de bovenste niet.

## 5.5 Invloed van de elektrolytoplossing bij Ag/n-GaAs diodes

De interpretatie die tijdens deze bespreking gegeven werd om het fenomeen van de hogere  $\Phi_B$ -waarden van Au/n-GaAs diodes afgezet bij minder negatieve  $V_D$ -waarden dan -1.67 V versus VKE te verklaren, wordt ondersteund door de resultaten die bekomen werden bij de 150 nm dikke Ag/n-GaAs contacten. Voor de Ag-afzettingen die gebeurden in elektrolytoplossingen met pH-waarden<sup>57</sup> van 14, 8 en 2.7 ligt het overgangsgebied van contacten met een hoge barrière naar deze met een lage barrière die vergelijkbaar is met de waarde die bekomen wordt bij thermisch opgedampte contacten, telkens bij depositiepotentialen waarbij metallisch gallium thermodynamisch stabiel wordt. Bij een pH-waarde van 14 ligt de overgang bij dezelfde potentiaal als bij de Au/n-GaAs contacten. Dit ondersteunt het model dat stelt dat ook hier de Ga-O<sup>-</sup>-groepen aanleiding geven tot de vorming van dipolen (hier dus Au<sup>δ+</sup>-O<sup>δ-</sup>), die leiden tot een verhoging van de SBH-waarde.

De verschuiving bij kleinere pH-waarden van de transitiepotentiaal  $V_{tr}$  met ongeveer 60 mV per pH-eenheid uit figuur III.14 komt overeen met wat volgens de Nernstvergelijking voorspeld wordt. Deze waarde werd reeds vroeger teruggevonden tijdens eerdere experimenten binnen onze onderzoeksgroep [30] en ze kan ook hier toegeschreven worden aan de pH-afhankelijkheid van de kathodische ontbindingsreactie (III.12) [31][32].

---

<sup>57</sup> Bij afzettingen in oplossingen met pH = 1 blijkt de barrièrehoogte van 0.93 eV (uit I/V-metingen) onafhankelijk van de depositiepotentiaal te zijn. De reden hiervoor is voorlopig nog onduidelijk.

## 6 Besluit

In dit hoofdstuk werd een vergelijkende studie gemaakt tussen vacuüm opgedampte en elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs contacten afgezet uit een elektrolytoplossing met pH-waarde 14. Deze studie wordt opgesplitst in twee delen.

In het eerste deel worden het verschil tussen beide metallisatietechnieken besproken en de invloed ervan op de belangrijkste parameter tijdens dit onderzoek, de barrièrehoogte  $\Phi_B$ . Deze SBH-waarde blijkt bij het afzetten van dunne (12 en 25 nm) Au-lagen groter te zijn voor elektrochemisch gevormde specimens dan voor thermische opgedampte diodes. De betrouwbaarheid van dit verschijnsel werd gecontroleerd met drie verschillende meettechnieken: I/V-, C/V- en BEEM-metingen. Deze laatste methode laat bovendien toe een verdeling van de barrièrehoogtes over het contactoppervlak op nanometerschaal te bekomen. De standaarddeviatie  $\sigma$  van deze verdeling bleek hoger te zijn in het geval van elektrochemisch gevormde diodes. Aangezien de  $\sigma$ -waarden echter klein zijn, is er nagenoeg geen verschil tussen de  $\Phi_B$ -waarden bekomen uit I/V- en uit BEEM-metingen. De  $\Phi_{B,C-V}$ -waarden verschillen echter van deze waarden omwille van het beeldladingseffect en tunneling doorheen de barrière. Voor elektrochemische gevormde contacten is dit verschil nog groter, dit is vermoedelijk omwille van waterstofeffecten die de bepaling van  $\Phi_{B,C-V}$  beïnvloeden.

De grotere  $\Phi_B$ -waarden van de elektrochemisch gevormde diodes worden toegeschreven aan de aanwezigheid van dipolen aan het grensvlak. Er wordt verondersteld dat zuurstof in de vorm van  $O^-$  aanwezig is aan het halfgeleideroppervlak tijdens de elektrochemische afzetting. Hierdoor worden  $Au^{\delta+}-O^{\delta-}$  dipolen gevormd aan het grensvlak van de elektrochemisch gevormde diodes, waardoor de barrièrehoogte toeneemt.

In het tweede deel wordt de afhankelijkheid van de SBH bij elektrochemisch gevormde diodes van de depositiepotentiaal  $V_D$  onderzocht. Voor contacten met een dikke Au-laag (hier 150 nm) moet onderscheid gemaakt worden tussen twee potentiaalgebieden: in het eerste gebied bij meer negatieve  $V_D$ -waarden is de barrièrehoogte van de gevormde contacten vergelijkbaar met deze van de vacuüm opgedampte contacten; in het tweede gebied bij minder negatieve  $V_D$ -waarden zijn de SBH-waarden hoger.

Het bestaan van deze gebieden kan verklaard worden op basis van een potentiaalafhankelijke samenstelling van het GaAs-oppervlak. Indien  $V_D$  minder negatief is dan de evenwichtspotentiaal van de kathodische ontbindingsreactie van GaAs in metallisch Ga, zal ook hier een  $Au^{\delta+}-O^{\delta-}$  dipool laag ontstaan aan het  $O^-$ -getermineerd GaAs-grensvlak. Bij meer negatieve  $V_D$ -waarden wordt aan het oppervlak metallisch Ga gevormd tijdens de kathodische ontbinding van n-GaAs. Hierdoor ontstaan geen Ga- $O^-$ -groepen en dus ook geen dipolen waardoor de SBH lager blijft.

Deze interpretatie wordt ondersteund door de resultaten bekomen op Ag/n-GaAs diodes met een 150 nm dikke Ag-laag. Deze diodes vertonen hetzelfde gedrag als de Au/n-GaAs diodes met dezelfde transitiepotentiaal bij een pH-waarde van 14 en met een verschuiving van deze potentiaal met een bedrag van ongeveer -60 mV per pH-eenheid. Dit is in overeenstemming met de pH-afhankelijkheid van de reductiereactie (III.12) van GaAs.

## Referenties

- [1] Rhoderick EH, Williams RH, Metal-Semiconductor Contacts, 2<sup>nd</sup> ed Oxford Clarendon Press 1988
- [2] Allongue P, Souteyrand E, J. Vac. Sci. Technol. B 1987; 5(6):1644
- [3] Reineke R, Memming R, Surf Science 1980; 192(1):66
- [4] Uno S, Hashizuma T, Kasai S, Wu NJ, Hasegawa H, Japan J Appl Phys 1996; 35(2B):1258
- [5] Vereecken PM, Vanalme GM, Van Meirhaeghe RL, Cardon F, Gomes WP, J Chem Soc Faraday Trans 1996; 92(20):4069
- [6] Strubbe K, Vereecken PM, Gomes WP, J Electrochem Soc 1999; 146(4):1412
- [7] Okumura T, Yamamoto S, Shimura M, Jpn. J. Appl. Phys. 1993; 32:2626.
- [8] Ern  BH, Ozanam F, Chazalviel J-N, J. Phys. Chem. B 1999; 103(15):2948
- [9] Ern  BH, Stchakovsky M, Ozanam F, Chazalviel J-N, J. Electrochem. Soc. 1998; 145(2):447
- [10] Tung RT, Phys Review B 2001; 64:205310
- [11] Tung RT, Phys Rev Lett 2000; 84(26):6078
- [12] Van Meirhaeghe RL, in: Frontiers in Nanoscale Science of Micron/Submicron Devices, uitgevers: Jauho AP, Buzaneva EV, NATO ASI Series E, Kluwer Academic Publishers 1996; p. 315
- [13] Van den Berghe LMD, Van Meirhaeghe RL, Laflère WH, Cardon F, Solid State Electron 1986; 29(11):1109
- [14] Bell LD, Kaiser WJ, Phys Rev Lett 1988; 61(20):2368
- [15] Song YP, Van Meirhaeghe RL, Laflère WH, Cardon F, Solid State Electron 1986; 29(6):633
- [16] Prietsch M, Physics Reports 1995; 253(4):163

- [17] Oskam G, Searson PC, J Electrochem Soc 2000; 147(6):2199
- [18] Oskam G, Vanmaekelbergh D, Kelly JJ, Electrochim Acta 1993; 38(2-3):291
- [19] Talin AA, Williams RS, Morgan BA, Ring KM, Kavanagh KL, J Vac Sci Technol B 1994; 12(4):2634
- [20] Waldrop JR, J Vac Sci Technol B 1984; 2(3):445
- [21] Sue JT, Appl Phys Lett 1979; 34:688
- [22] Oskam G, Bart L, Vanmaekelbergh D, Kelly JJ, J Appl Phys 1993; 74(5):3238
- [23] Van Meirhaeghe RL, Laflère WH, Cardon F, J Appl Phys 1994; 76(1):403
- [24] Van de Walle R, Van Meirhaeghe RL, Laflère WH, Cardon F, J Appl Phys 1993; 74(3):1885
- [25] Laflère WH, Van Meirhaeghe RL, Cardon F, Solid State Electron 1982; 25(5):389
- [26] Cotton FA, Wilkinson G, in: Advanced Inorganic Chemistry, a Comprehensive Text, uitgeverij: Wiley, New York 1972
- [27] Ostermayer FW Jr, Kohl PA, Appl Phys Lett 1981; 39(1):76
- [28] Shannon JM, Appl Phys Lett 1974; 25(1):75
- [29] Li J, Peat R, Peter LM, J Electroanal Chem 1984; 165(1-2):41
- [30] Laflère WH, Cardon F, Gomes WP, Surf Science 1974; 44(2):541
- [31] Horowitz G, Allongue P, Cachet H, J Electrochem Soc 1984; 131(11):2563
- [32] Perrault GG, J Electrochem Soc 1989; 136(10):2845
- [33] Penn DR, Phys Review B 1976; 13(4):5248
- [34] Malherbe JB, Barnard WO, Strydom ILR, Louw CW, Surf Interf Anal 1992; 18(7):491



# Hoofdstuk IV: Een studie over de invloed van waterstofbehandelingen en uitgloeistappen op de barrièrehoogte van Au/n-GaAs en Ti/n-GaAs diodes

## 1 Inleiding

Terwijl in het vorige hoofdstuk gekeken werd naar de invloed van het metallisatieprocédé (vacuüm opdampen of elektrochemisch afzetten van Au-lagen op n-GaAs) op de barrièrehoogte van Schottkycontacten en de homogeniteit ervan, zal in dit deel de invloed van diverse processtappen die plaatsvinden voor of na de metallisatie, onderzocht worden. De eigenlijke metallisatie is immers slechts één van de vele factoren die de barrièrehoogte bepalen; het blijkt dat diverse voor- en nabehandelingen het gelijkrichtende gedrag van diodes sterk kunnen beïnvloeden.

Er bestaan reeds geruime tijd verscheidene modellen die de vorming van het metaal/halfgeleidercontact beschrijven. Bij deze modellen ligt de nadruk meestal op het verklaren van een experimenteel gemeten waarde die een aanduiding is voor een soort gemiddelde barrièrehoogte. Deze modellen konden meestal een verklaring aanreiken voor bijvoorbeeld de invloed van één bepaalde processtap in één specifieke situatie; meestal konden slechts een deel van de experimentele resultaten verklaard worden.

Met de komst van verbeterde meettechnieken – zoals BEEM – waarmee lokale variaties in de barrièrehoogte tot op nanometerschaal kunnen bestudeerd worden, ontdekten onderzoekers inhomogeniteiten in de barrièrehoogtes [1]. Gedurende de laatste tien jaar nam hierdoor het belang van de graad van inhomogeniteit van de Schottkybarrières sterk toe, zowel vanuit wetenschappelijk als technologisch standpunt.

Reeds kort na deze ontdekking werd het parallelle conductie model [2] naar voor geschoven om het stroomverloop doorheen een inhomogene Schottkydiode te beschrijven. Gedurende de voorbije tien jaar werd door Tung een nieuw model voorgesteld, waarbij rekening gehouden wordt met het Pinch-Off effect [3]. Dit model werd door onze onderzoeksgroep succesvol toegepast bij de analyse van de elektrische karakteristieken van diverse Schottkybarrières [4]. Zo zullen de resultaten uit het volgende hoofdstuk eveneens grondig met dit model geanalyseerd worden. In een review-artikel werkte Tung dit model verder uit en dit leidde tot het zogenaamde Bond Polarization model [5][6], dat in hoofdstuk I uitvoerig behandeld werd. In dit nieuwe model werd het concept grensvlakdipool ingevoerd en wordt gekeken wat de invloed van deze dipolen op de vorming van de Schottkybarrière is.

Om deze nieuwe Bond Polarization theorie (BPT) aan de praktijk te toetsen, zijn de experimenten die in dit hoofdstuk besproken worden, zeer geschikt. In deze studie worden verschillende metalen opgedampt op GaAs-substraten waarbij verschillende uitgloeibehandelingen zowel voor als na de metaaldepositie plaats vinden. Deze behandelingen gebeuren in verschillende omstandigheden:

- Er wordt zowel in stikstof (N<sub>2</sub>)-atmosfeer als in waterstof (H<sub>2</sub>)-atmosfeer gewerkt.
- De temperatuur van de diverse uitgloeistappen varieert tussen 100 °C en 350 °C.

Op deze manier kunnen op een gecontroleerde manier grensvlakdipolen geïntroduceerd en verwijderd worden in de diodes en kan het verband tussen de barrièrehoogte en de gebruikte processtappen bestudeerd worden.

Net als in het vorige hoofdstuk wordt goud (Au) gekozen als eerste contacteringsmateriaal omwille van de grote ballistische lengte voor elektronen waardoor BEEM-onderzoek kan verricht worden. Daarnaast wordt titaan (Ti) als tweede opdampmetaal gekozen. Ook hier wordt GaAs gekozen als halfgeleider om de volgende redenen:

- In het vorige hoofdstuk werden reeds Au/n-GaAs diodes onderzocht: de expertise die daarbij opgedaan werd bij het fabriceren van goede metaal/halfgeleider-contacten kan ook hier aangewend worden.
- Zowel de combinatie Au/n-GaAs als Ti/n-GaAs leiden tot diodes met hoge SBH-waarden: dit maakt beide structuren geschikt voor Schottkybarrière-onderzoek.

Ook in dit hoofdstuk is de betrouwbaarheid van de bepaling van de waarde van  $\Phi_B$  essentieel en daarom wordt de barrièrehoogte opnieuw met I/V-, C/V- en – waar mogelijk – met BEEM-metingen bepaald. Bij de bepaling van  $\Phi_B$  is het opnieuw belangrijk om onderscheid te maken tussen verschillen die ontstaan ten gevolge van de diverse gebruikte meettechnieken en de SBH-verschillen die structureel van aard zijn. De verschillen van de eerste soort zijn artificieel en worden hier buiten beschouwing gelaten: er wordt verwezen naar paragraaf 5.1 van het vorige hoofdstuk waar deze fenomenen reeds uitgebreid besproken werden. In dit deel gaat de aandacht naar de structurele verschillen in de SBH-waarden ten gevolge van de diverse processtappen: er zal geprobeerd worden om de verschillende  $\Phi_B$ -waarden te verklaren door rekening te houden met de verschillende samenstelling van het metaal/halfgeleidergrensvlak. Deze gewijzigde samenstelling komt tot uiting door de aanwezigheid van dipoollagen, die de waarde van de barrièrehoogte beïnvloeden volgens de BPT.



## 2 Experimenteel

### 2.1 Vervaardiging van de Au/n-GaAs specimens

De (100) n-GaAs eenkristallen die in dit hoofdstuk gebruikt worden zijn gefabriceerd door Wafer Technology in 2001: dit zijn dezelfde substraten als deze uit het vorige hoofdstuk en hun specificaties zijn terug te vinden in tabel III.1. (hoofdstuk III, paragraaf 2.1) Deze GaAs-wafers zijn intentioneel met Si gedopeerd ( $N_d$  varieert tussen 1 en  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) en hun resistiviteit ligt tussen 0.076 en 0.078  $\Omega\text{cm}$ . Ze worden eveneens gebruikt voor de vervaardiging van de Ti/n-GaAs diodes, die in paragraaf 2.2 besproken worden.

#### 2.1.1 Voorbehandeling: reinigen en etsen

De n-GaAs wafers worden in stukjes van  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  gekliefd. Deze stukjes GaAs worden eerst ontvet in achtereenvolgens kokende trichloorethyleen, aceton en methanol, telkens gedurende 2 minuten. Vervolgens worden ze chemisch geëtsd in een mengsel van 3:1:1 (volumeverhoudingen)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (27%) en  $\text{H}_2\text{O}$  bij  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  gedurende 15 s, gevolgd door een dip van 5 s in 1:1  $\text{HCl}$  (37%):  $\text{H}_2\text{O}$ . Na ‘quenching’ in  $\text{H}_2\text{O}$ , worden de specimens gespoeld in gedeïoniseerd  $\text{H}_2\text{O}$  en droog geblazen met  $\text{N}_2$ .

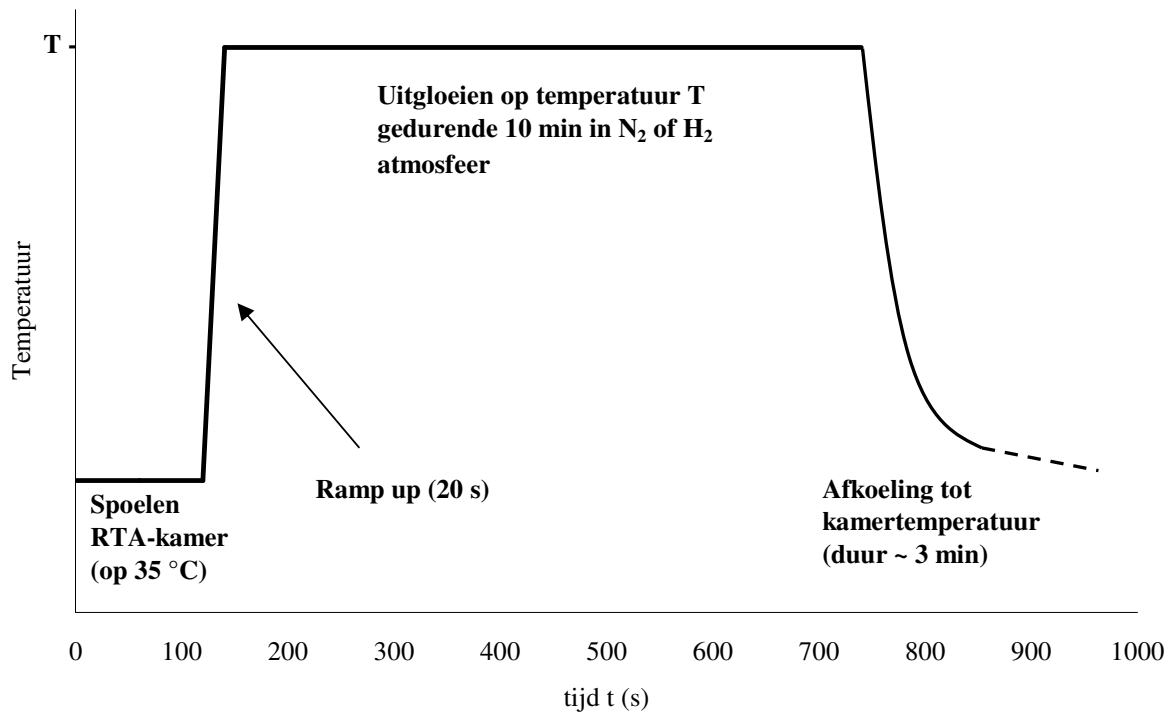
Vervolgens worden ohmse contacten gevormd door thermische opdamming van indium (In) in een vacuüm van ongeveer  $10^{-5}$  mbar waarbij het substraat op kamertemperatuur gehouden wordt, gevolgd door een uitgloeistap in het RTA-systeem (rapid thermal annealing) van onze onderzoeksgroep op  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  gedurende 10 min in een inerte  $\text{N}_2$ -atmosfeer. Tot hier verloopt de voorbehandeling identiek als bij de Au/n-GaAs diodes die onderzocht werden in het vorige hoofdstuk.

#### 2.1.2 Voorbehandeling: uitgloeien in $\text{H}_2$ -atmosfeer

Onmiddellijk na de vorming van het ohms contact langs de achterzijde worden de specimens in het RTA-systeem onder  $\text{H}_2$ -atmosfeer gebracht gedurende 10 minuten. Eerst wordt de RTA-kamer gedurende 2 minuten gespoeld met het procesgas, daarna loopt de temperatuur in 20 seconden op tot de gewenste uitgloeitemperatuur. Deze temperatuur wordt vervolgens constant gehouden op een waarde die varieert van kamertemperatuur ( $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) tot  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Hierna wordt de kamer terug afgekoeld en na een drietal minuten wordt de kamertemperatuur bereikt en kunnen de specimens uit de kamer verwijderd worden.

Ter vergelijking worden eveneens een aantal referentiespecimens gemaakt die uitgloeid worden in een inerte  $\text{N}_2$ -atmosfeer in plaats van in  $\text{H}_2$ .

Het temperatuursverloop tijdens het uitgloeiproces wordt schematisch weergegeven in figuur IV.1.



Figuur IV.1  
Typisch temperatuursverloop tijdens een RTA-uitgloeiproces

### 2.1.3 Vacuüm opdampen van de Au-laag

Na de uitgloeistap in  $H_2$ -atmosfeer worden de GaAs-specimens onmiddellijk terug geladen in de opdampklok. Terwijl de substraattemperatuur opnieuw op  $110\text{ }^\circ\text{C}$  gehouden wordt, volgt nu de thermische opdamping van de Au-laag vanuit een W-bootje. Er worden cirkelvormige dotjes met 2 verschillende laagdiktes afgezet waarbij de opdampsnelheid telkens ongeveer  $0.1\text{ nm/s}$  bedraagt. De dikke lagen zijn  $70\text{ nm}$ , terwijl de dikte van de dunne lagen beperkt is tot  $5\text{ nm}$ , zodat op deze diodes nog BEEM-metingen zullen uitgevoerd kunnen worden.

### 2.1.4 Nabehandeling: uitgloeien in $N_2$ -atmosfeer

Nadat de elektrische karakteristieken van de verschillende diodes opgemeten werden, ondergaan de specimens nog een uitgloeistap in een  $N_2$ -atmosfeer. Dit gebeurt bij verschillende temperaturen variërend tussen  $100\text{ }^\circ\text{C}$  en  $350\text{ }^\circ\text{C}$  in het RTA-systeem. Het temperatuursverloop tijdens deze uitgloeistappen is identiek aan dit van de voorbehandelingen in een  $H_2$ -atmosfeer en wordt dus eveneens schematisch voorgesteld in figuur IV.1. Na elke nabehandeling worden de elektrische karakteristieken opnieuw opgemeten.

Een aantal referentiespecimens, die dus een  $N_2$ -voorbehandeling kregen, werden na de Au-opdamping uitgedloeid in een  $H_2$ -omgeving in plaats van een  $N_2$ -omgeving. Uit de I/V-metingen bleek geen verschil op te treden wat betreft de SBH in vergelijking met de specimens die een nabehandeling in een  $N_2$ -atmosfeer ondergingen. Daarom wordt in het verdere onderzoek enkel deze  $N_2$ -nabehandeling toegepast.

## 2.2 Vervaardiging van de Ti/n-GaAs specimens

### 2.2.1 Voorbehandelingen

De voorbehandelingen van de n-GaAs substraten zijn identiek aan deze die gebruikt worden voor de Au/n-GaAs diodes. Ook hier gebeurt de processtap in H<sub>2</sub>-atmosfeer bij verschillende temperaturen.

### 2.2.2 Vacuüm opdampen van de Ti-laag

Het opdampen van de Ti-lagen gebeurt door middel van een elektronenkanon dat in hetzelfde opdamsysteem geïnstalleerd is als het W-bootje voor de Au-opdampingen. Dit maakt het mogelijk om bovenop de Ti-lagen, die eveneens diktes van 5 nm of 70 nm hebben, een extra Au-laag (met dikte van ongeveer 50 nm) op te dampen zonder het vacuüm in de opdampklok te verbreken. Van Ti is immers gekend dat het een metaal is dat zeer snel oxideert [7], waardoor de eigenschappen van de barrières zouden kunnen verslechteren bij contact aan lucht. Een niet-oxiderende Au-beschermlaag bovenop de Ti-dot voorkomt dit nadelige effect.

Nadat het Au bovenop het Ti opgedampt werd, gebeurt nog een zogenaamde mesa-ets op deze specimens om mogelijke invloeden van de Au-laag uit te sluiten. Deze mesa-ets houdt een onderdompeling<sup>58</sup> in van de voorzijde van het specimen in een 2:1:20 (volumeverhoudingen) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (27%) en H<sub>2</sub>O mengsel bij kamertemperatuur gedurende 1 minuut [8]. Door deze ets wordt eventuele invloeden van de Au-laag (bijvoorbeeld lekstromen langs de rand van de Au-dot) uitgesloten. Er moet echter op gewezen worden dat de invloed van deze mesa-ets hier gering is aangezien de specimens zoveel mogelijk onder vacuüm bewaard werden en de metingen quasi onmiddellijk na de specimenfabricatie gebeuren<sup>59</sup>.

### 2.2.3 Nabehandeling: uitglorieien in N<sub>2</sub>-atmosfeer

Nadat de elektrische karakteristieken van de verschillende diodes opgemeten werden, ondergaan de specimens nog een uitglorieistap in een N<sub>2</sub>-atmosfeer. Dit gebeurt bij verschillende temperaturen variërend tussen 100 °C en 400 °C in het RTA-systeem.

---

<sup>58</sup> Hierbij wordt er gezorgd dat enkel de voorzijde met de Au/Ti-lagen in contact komt met de etsoplossing. Op de achterzijde ligt immers reeds een ohms In-contact, dat zou aangetast worden indien het in aanraking komt met deze oplossing.

<sup>59</sup> Toen de Ti/n-GaAs specimens zonder mesa-ets na de metingen aan de lucht blootgesteld werden, bleken ze na verloop van tijd (typisch een week) wel degelijk geen goede I/V-karakteristieken meer te hebben.

## 3 Resultaten

Uit deze beschrijving van de vervaardiging van de specimens uit de vorige paragraaf blijkt dat heel veel parameters een rol spelen:

- voorbehandeling in N<sub>2</sub> of H<sub>2</sub>
- temperatuur van de voorbehandeling
- metaalkeuze: Au of Ti
- dikte metaallaag: 5 nm of 70 nm
- temperatuur van de nabehandeling in N<sub>2</sub>

Wanneer alle parameters gevarieerd worden, leidt dit tot een zeer groot aantal mogelijke metaal/n-GaAs combinaties die eveneens een groot aantal verschillende voor- en nabehandelingen kunnen ondergaan. Tijdens de beschrijving van de resultaten in deze paragraaf zal de nadruk gelegd worden op de processtappen die een wezenlijke invloed op de barrièrehogte hebben. Indien bijvoorbeeld blijkt dat het effect van een uitgloeistap pas merkbaar wordt vanaf 200 °C zullen niet alle resultaten bij alle lagere temperaturen (bijvoorbeeld 35 °C, 100 °C, 150 °C) besproken worden.

### 3.1 Elektrische karakterisatie van de diodes

#### 3.1.1 I/V-metingen

In figuur IV.2 (a) worden de voorwaartse I/V-karakteristieken weergegeven van de Au/n-GaAs diodes voor de referentiespecimens die uitgegloeid werden in een N<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C, terwijl figuur IV.2 (b) de resultaten toont voor de diodes die uitgegloeid werden in een H<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C. De dikte van de metaallagen bedraagt voor alle specimens 70 nm. In elke grafiek worden telkens de verschillende I/V-krommen getoond die opgemeten werden na de nabehandelingen in N<sub>2</sub> bij diverse uitgloeitemperaturen. De betekenis van de gefitte krommen die op deze eerste twee figuren aangeduid zijn, wordt verder in deze paragraaf uitgelegd.

Het derde en vierde deel van figuur IV.2 tonen de resultaten van de I/V-metingen op de Ti/n-GaAs diodes met een dikke metaallaag: in figuur IV.2 (c) werd opnieuw uitgegloeid in een N<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C, terwijl in figuur IV.2 (d) uitgegloeid werd in een H<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C.

De voorwaartse I/V-karakteristieken van de specimens met een 5 nm dunne metaallaag worden weergegeven in figuur IV.3 (a) tot (d). In deze figuren worden de resultaten van de specimens die een H<sub>2</sub>-behandeling ondergingen bij 300 °C getoond.

Hierbij kan eveneens vermeld worden dat ook een aantal referentiespecimens een nabehandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer ondergingen. Zowel voor specimens met een dikke Au-laag als met een dunne Au-laag blijkt geen verschil op te treden in vergelijking met de referentiespecimens (die in een N<sub>2</sub>-atmosfeer nabehandeld werden). Ze vertoonden met andere woorden gelijkaardige I/V-karakteristieken als deze die getoond worden in figuren IV.2 (a) voor de dikke Au-lagen en IV.3 (a) voor de dunne Au-lagen. Ook het Schottkybarrièreverloop als functie van de uitgloeitemperatuur bij de nabehandeling is identiek aan dat van de referentiespecimens. In het vervolg van deze studie worden bijgevolg enkel de referentiespecimens besproken.

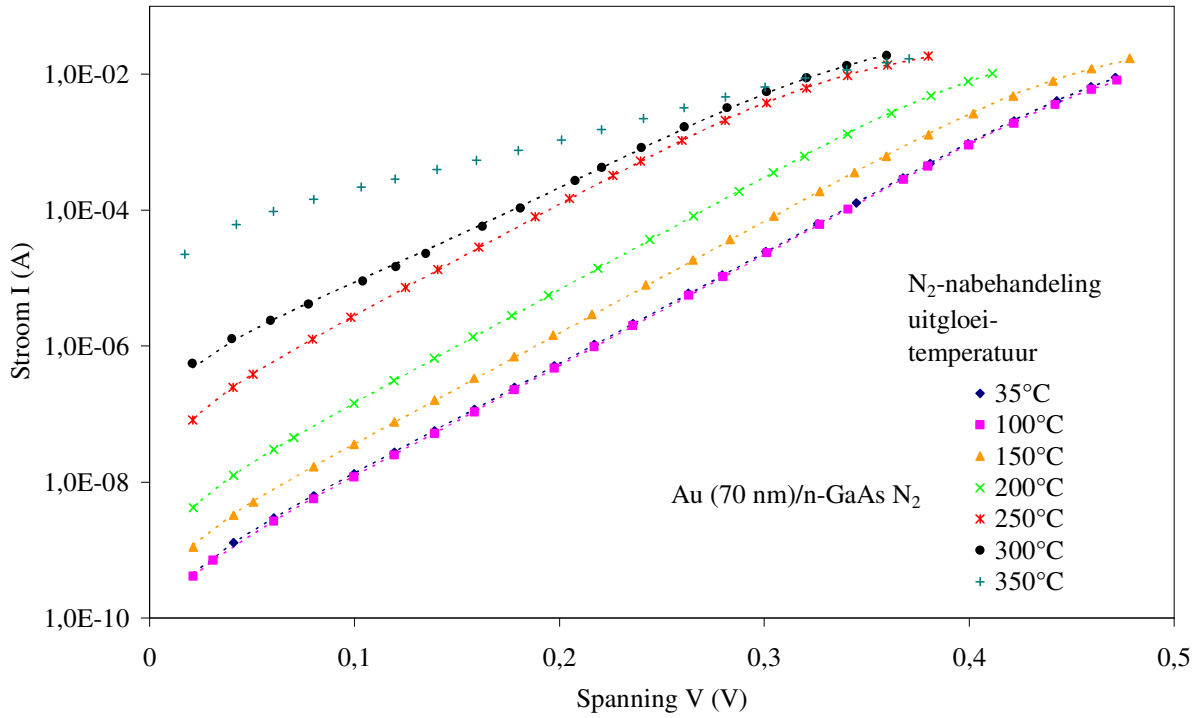
Tabel IV.1 geeft een overzicht van de verschillende figuren die op de volgende bladzijden weergegeven worden. De nabehandelingen in N<sub>2</sub>-atmosfeer beginnen bij 100 °C, waarna de temperatuur bij de volgende nabehandeling met 50 °C verhoogd wordt. De maximale uitgløeitemperatuur is deze waarbij nog goede I/V-karakteristieken bekomen worden, zodat nog een barrièrehogte kon bepaald worden volgens het TE-model [9]. Bij hogere uitgløeitemperaturen vertoonden de diodes een ohms gedrag en kon bijgevolg geen barrièrehogte meer bepaald worden. Om dezelfde reden worden de GaAs-substraten tijdens de uitgløiestap in N<sub>2</sub>- of H<sub>2</sub>-atmosfeer voor de metallisatie slechts opgewarmd tot maximaal 300 °C.

| figuur   | metaallaag | dikte metaallaag (nm) | voorbehandeling         | nabehandelingen                |
|----------|------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|
| IV.2 (a) | Au         | 70                    | N <sub>2</sub> - 300 °C | N <sub>2</sub> -100 tot 350 °C |
| IV.2 (b) | Au         | 70                    | H <sub>2</sub> - 300 °C | N <sub>2</sub> -100 tot 300 °C |
| IV.2 (c) | Ti         | 70                    | N <sub>2</sub> - 300 °C | N <sub>2</sub> -100 tot 350 °C |
| IV.2 (d) | Ti         | 70                    | H <sub>2</sub> - 300 °C | N <sub>2</sub> -100 tot 400 °C |
| IV.3 (a) | Au         | 5                     | N <sub>2</sub> - 300 °C | N <sub>2</sub> -100 tot 300 °C |
| IV.3 (b) | Au         | 5                     | H <sub>2</sub> - 300 °C | N <sub>2</sub> -100 tot 300 °C |
| IV.3 (c) | Ti         | 5                     | N <sub>2</sub> - 300 °C | N <sub>2</sub> -100 tot 350 °C |
| IV.3 (d) | Ti         | 5                     | H <sub>2</sub> - 300 °C | N <sub>2</sub> -100 tot 350 °C |

Tabel IV.1

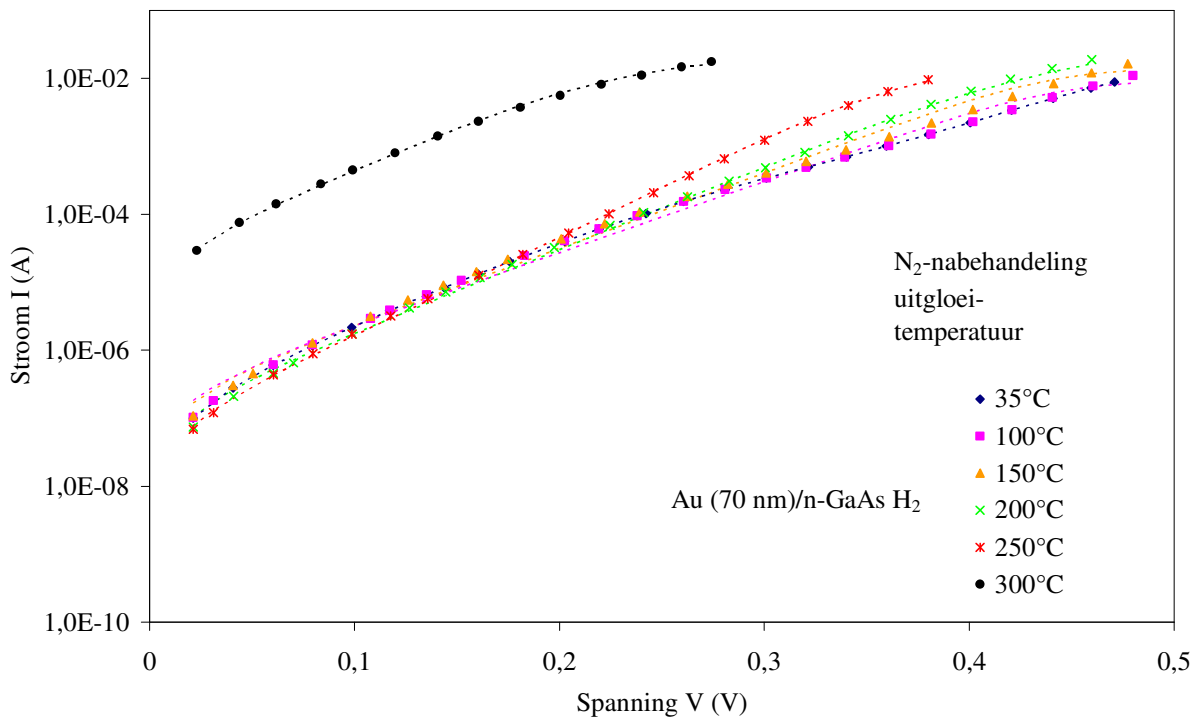
Beschrijving van de diverse specimenbehandelingen van de Au/n-GaAs en Ti/n-GaAs diodes waarvan de verschillende I/V-karakteristieken afgebeeld worden in figuren IV.2 en IV.3

Uit het lineaire verloop van de verschillende I/V-krommen in de figuren IV.2 en IV.3 kan opgemaakt worden dat voor bijna alle voor- en nabehandelingen op diverse temperaturen, thermionische emissie bij deze diodes het dominante stroommechanisme is. De stroom wordt volgens het TE-model beschreven door vergelijking (II.2) en hierdoor kunnen de barrièrehogte  $\Phi_{B,I-V}$  en de bijhorende idealiteitsfactor  $n$  eenvoudig bepaald worden na elke processtap. De bekomen SBH-waarden voor de diverse specimens die uitgløeid werden bij verschillende temperaturen en onder verschillende atmosferen worden grafisch voorgesteld in figuur IV.4 (a) voor diodes met een 70 nm dikke metaallaag, terwijl de resultaten voor de diodes met een 5 nm dunne metaallaag in figuur IV.4 (b) getoond worden. De overeenkomstige idealiteitsfactoren  $n$  worden hier niet afgebeeld, maar deze variëren, ongeacht de voorbehandeling in N<sub>2</sub> of H<sub>2</sub>, tussen 1.02 voor specimens die geen N<sub>2</sub>-nabehandeling ondergingen en 1.25 voor specimens die na de metallisatie uitgløeid werden op 300 °C in N<sub>2</sub>.



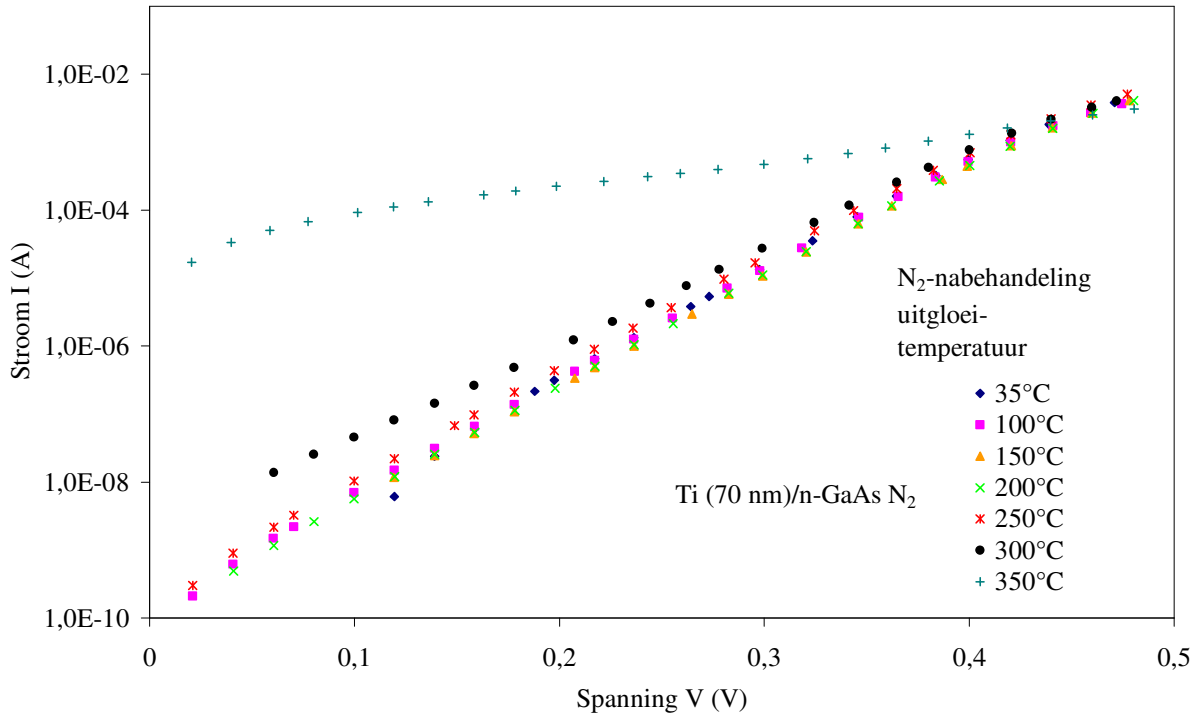
Figuur IV.2 (a)

Voorwaartse I/V-karakteristieken van Au (70 nm)/n-GaAs diodes bij een voorbehandeling in N<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C en N<sub>2</sub>-nabehandeling bij diverse temperaturen.



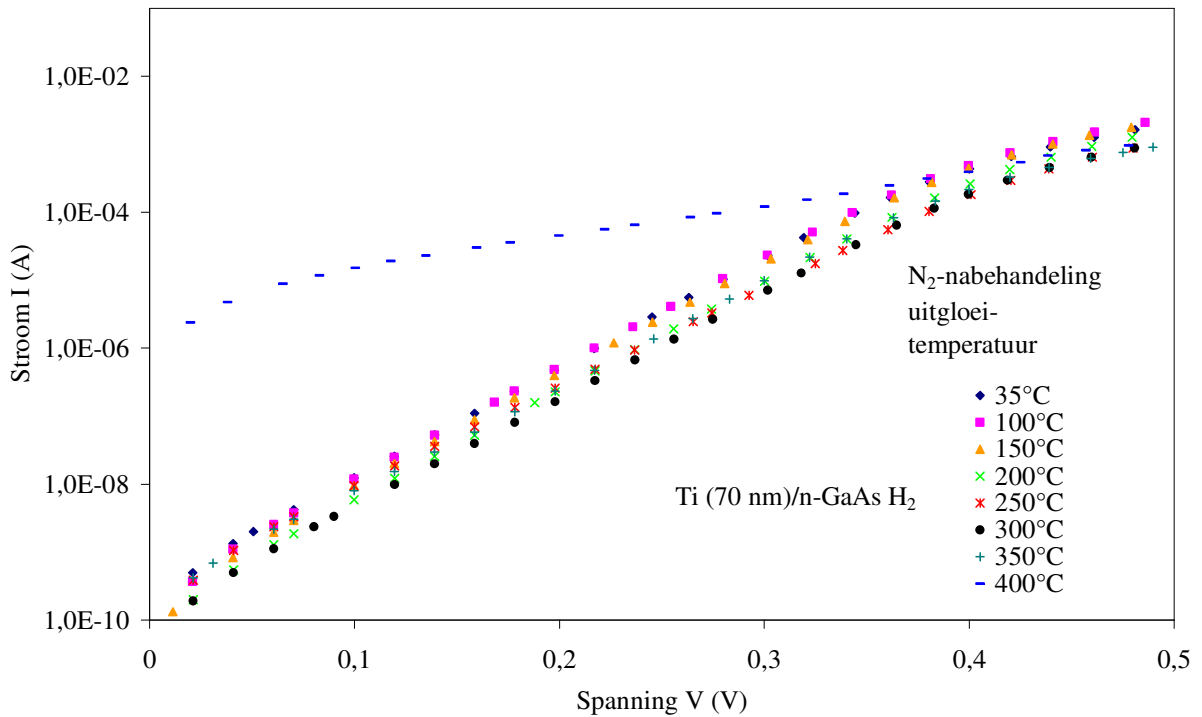
Figuur IV.2 (b)

Voorwaartse I/V-karakteristieken van Au (70 nm)/n-GaAs diodes bij een voorbehandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C en N<sub>2</sub>-nabehandeling bij diverse temperaturen.



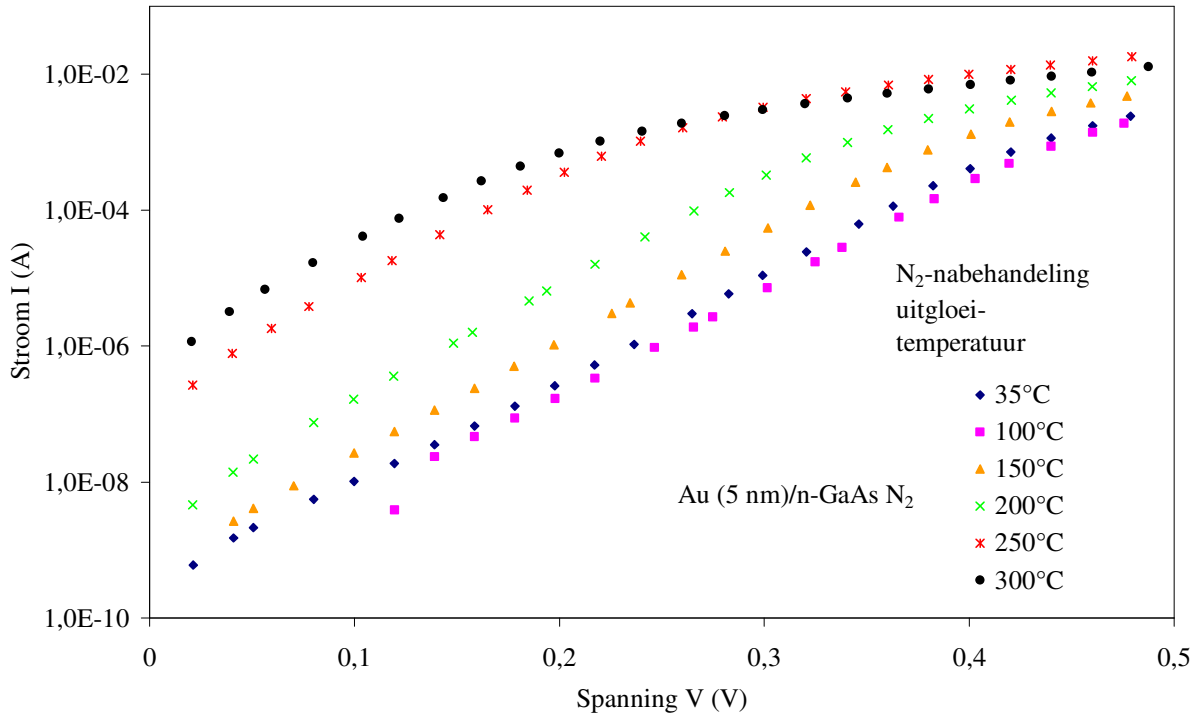
Figuur IV.2 (c)

Voorwaartse  $I/V$ -karakteristieken van  $\text{Ti (70 nm)/n-GaAs}$  diodes bij een voorbehandeling in  $\text{N}_2$ -atmosfeer bij 300 °C en  $\text{N}_2$ -nabehandeling bij diverse temperaturen.



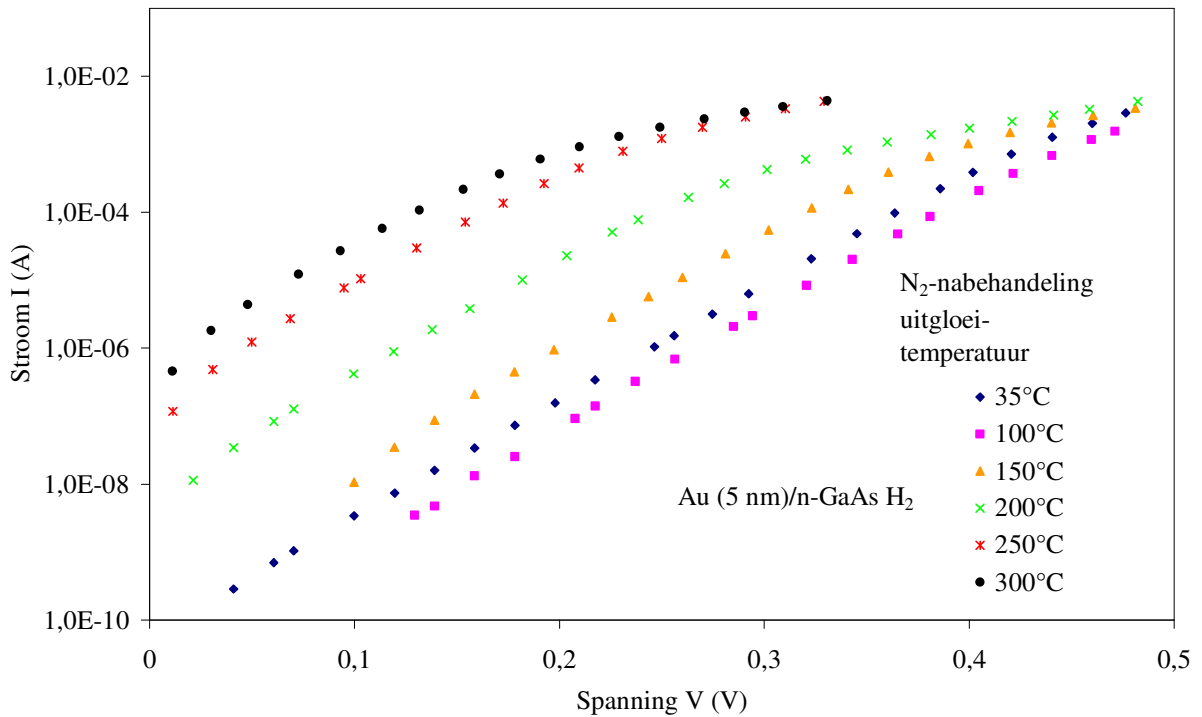
Figuur IV.2 (d)

Voorwaartse  $I/V$ -karakteristieken van  $\text{Ti (70 nm)/n-GaAs}$  diodes bij een voorbehandeling in  $\text{H}_2$ -atmosfeer bij 300 °C en  $\text{N}_2$ -nabehandeling bij diverse temperaturen.



Figuur IV.3 (a)

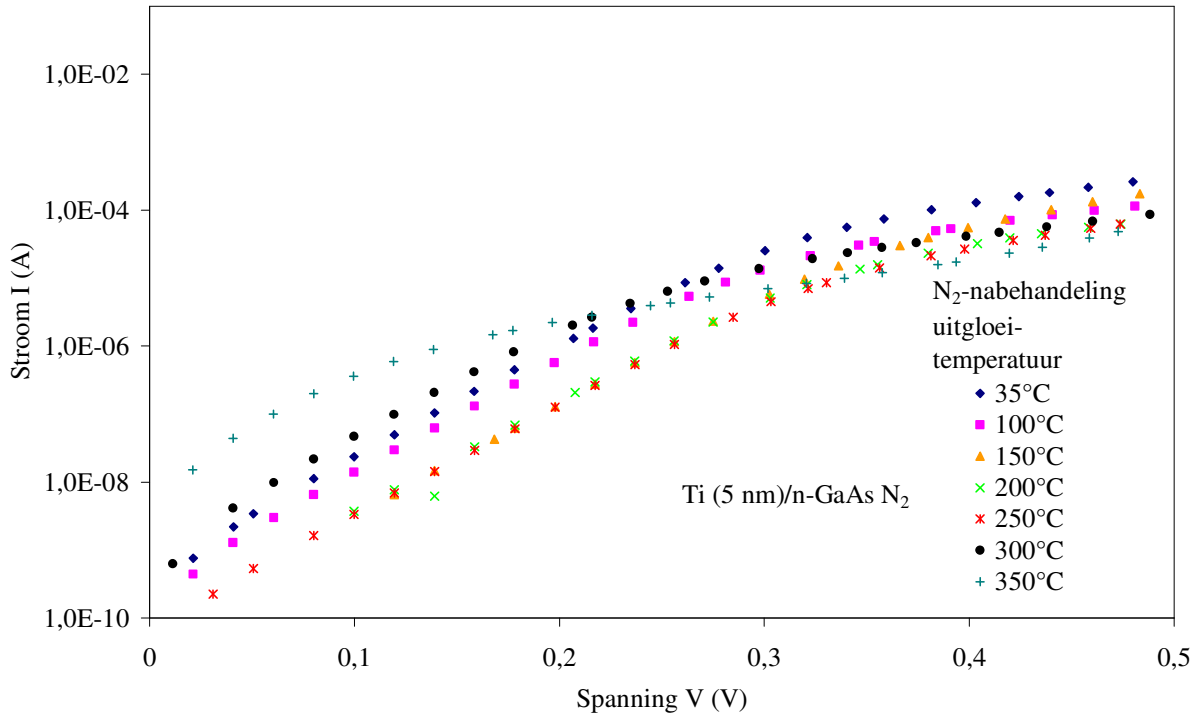
Voorwaartse I/V-karakteristieken van Au (5 nm)/n-GaAs diodes bij een voorbehandeling in N<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C en N<sub>2</sub>-nabehandeling bij diverse temperaturen.



Figuur IV.3 (b)

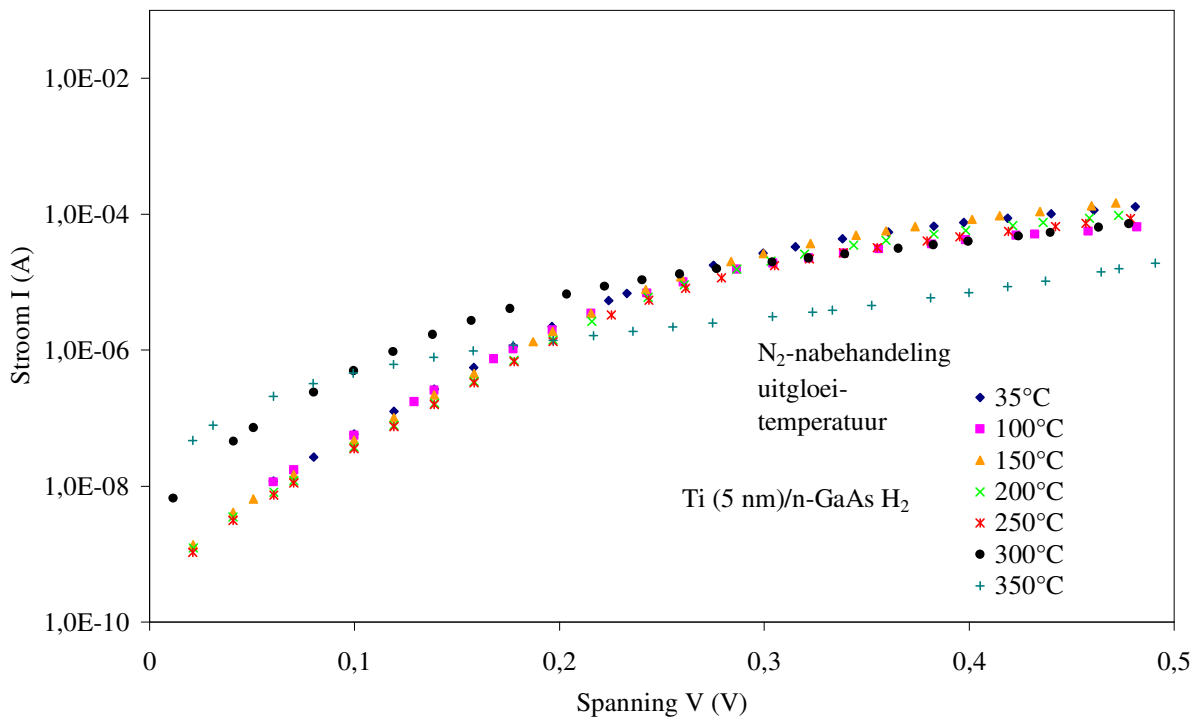
Voorwaartse I/V-karakteristieken van Au (5 nm)/n-GaAs diodes bij een voorbehandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C en N<sub>2</sub>-nabehandeling bij diverse temperaturen.





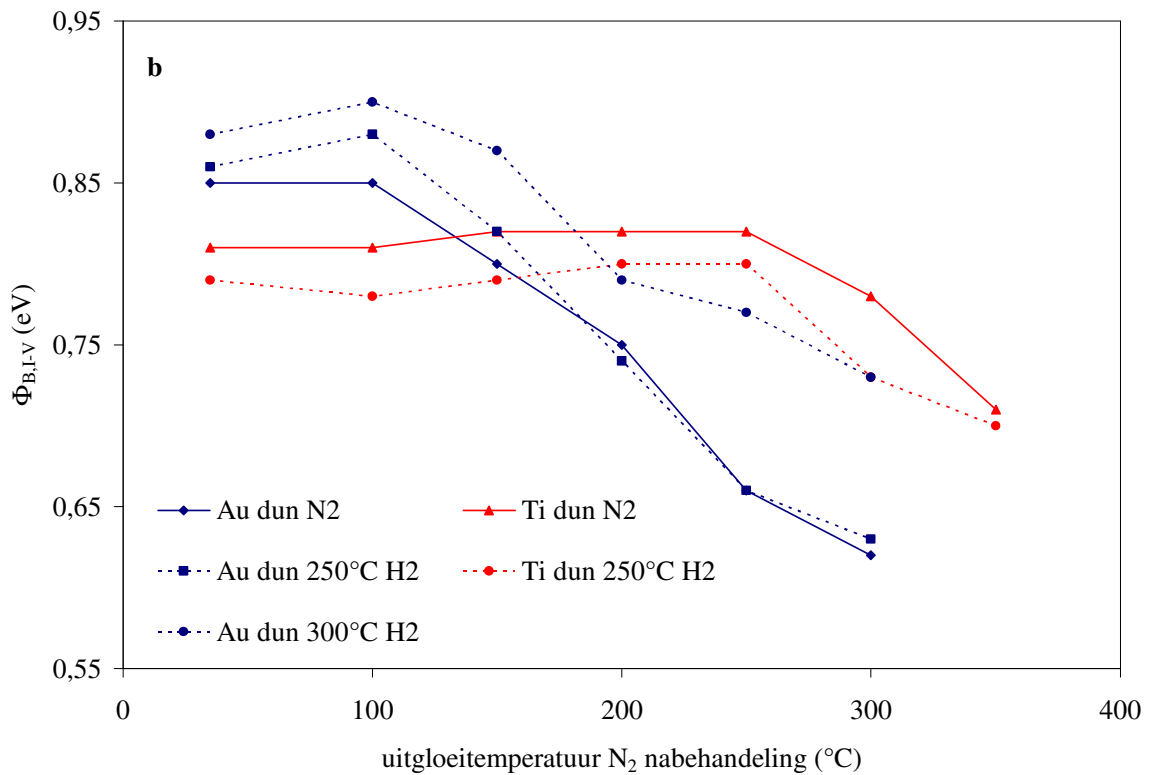
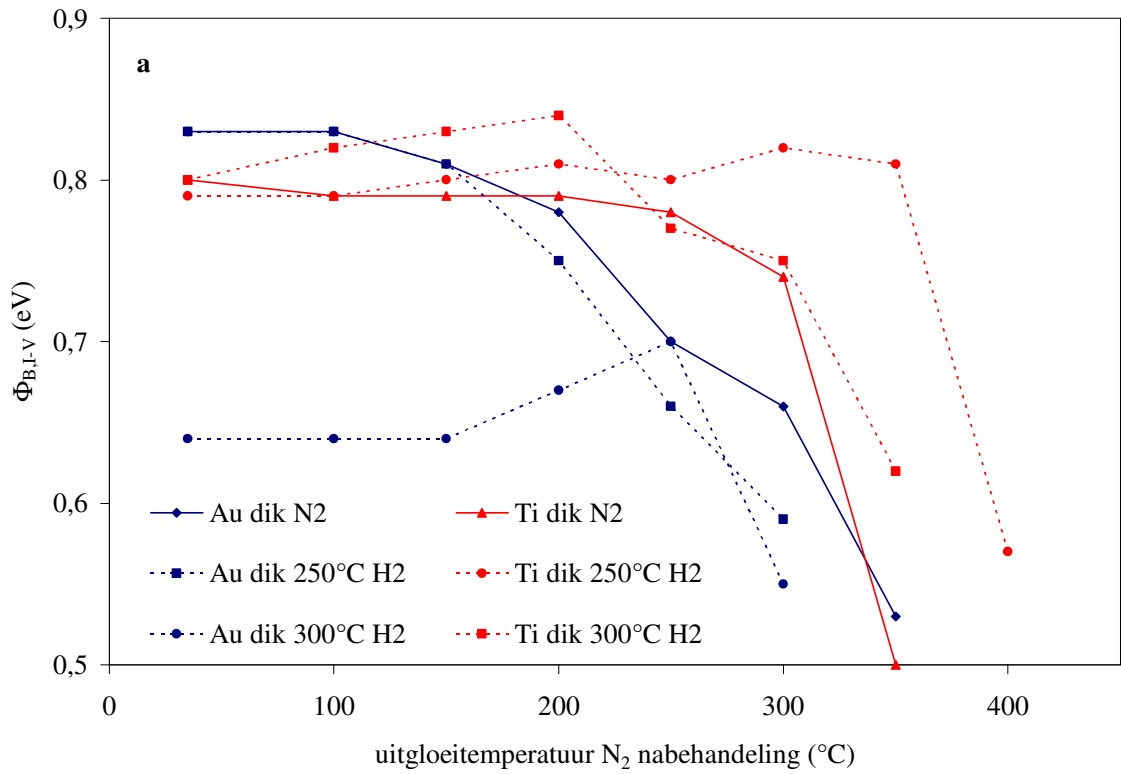
Figuur IV.3 (c)

Voorwaartse I/V-karakteristieken van Ti (5 nm)/n-GaAs diodes bij een voorbehandeling in N<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C en N<sub>2</sub>-nabehandeling bij diverse temperaturen.



Figuur IV.3 (d)

Voorwaartse I/V-karakteristieken van Ti (5 nm)/n-GaAs diodes bij een voorbehandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C en N<sub>2</sub>-nabehandeling bij diverse temperaturen.



Figuur IV.4 (a), (b)

Verandering van de barrièrehogte bekomen uit I/V-metingen als functie van de temperatuur van de N<sub>2</sub>-nabehandeling voor (a) 70 nm dikke en (b) 5 nm dunne Au/n-GaAs en Ti/n-GaAs diodes voor diverse voorbehandelingen:

- Uitgloeien in N<sub>2</sub> bij 300 °C (referentie)
- Uitgloeien in H<sub>2</sub> bij 250 °C
- Uitgloeien in H<sub>2</sub> bij 300 °C

Uit de resultaten voor de dikke Au/n-GaAs diodes uit figuur IV.4 (a) blijkt dat de barrièrehoogte  $\Phi_{B,I-V}$  van de diodes die voor de metallisatie uitgegloeid werden in N<sub>2</sub> bij 300 °C of in H<sub>2</sub> bij 250 °C (of lagere temperaturen) ongeveer 0.85 eV bedraagt. Dit komt goed overeen met zowel de resultaten van de metingen uit het vorige hoofdstuk van dit werk als met eerdere resultaten uit de literatuur [10]. De voorbehandelingen in H<sub>2</sub>-atmosfeer gebeurden eveneens bij temperaturen die variëren tussen 35 °C en 200 °C, maar in de figuren worden enkel de resultaten van de waterstofbehandelingen bij 250 °C getoond, aangezien bij de lagere uitgloeitemperaturen geen verschillen waargenomen worden.

Als de temperatuur van de H<sub>2</sub>-voorbehandeling echter verder toeneemt, blijkt de SBH te dalen van 0.85 eV voor specimens die uitgegloeid werden bij 250 °C tot 0.65 eV voor diodes die in waterstof opgewarmd worden tot 300 °C<sup>60</sup>. Deze beduidende daling wordt niet waargenomen in het geval van dikke Ti/n-GaAs diodes.

Naast dit opvallende resultaat blijkt verder uit figuur IV.4 (a) ook dat alle Au/n-GaAs specimens een daling van  $\Phi_{B,I-V}$  vertonen als de temperatuur van de N<sub>2</sub>-behandeling na de metallisatie toeneemt. Dit kenmerkende fenomeen werd reeds eerder teruggevonden door andere onderzoekers [11][12]. Voor de Ti/n-GaAs diodes blijven de barrièrehoogtes nog langer constant dan voor de Au/n-GaAs diodes en treedt slechts bij temperaturen van 350 °C en hoger een duidelijke daling van  $\Phi_{B,I-V}$  op.

De resultaten uit figuur IV.4 (b) die bekomen werden uit de I/V-metingen van de dunne Au/n-GaAs en Ti/n-GaAs diodes tonen echter duidelijke verschillen. In tegenstelling tot bij de diodes met een dikke metaallaag vertonen alle diodes met een 5 nm dunne metaallaag een ‘normaal’ SBH-verloop voor alle uitgloeiprocesen die voor de metallisatie gebeurden, onafhankelijk van de atmosfeer waarin of de temperatuur waarbij uitgegloeid werd.

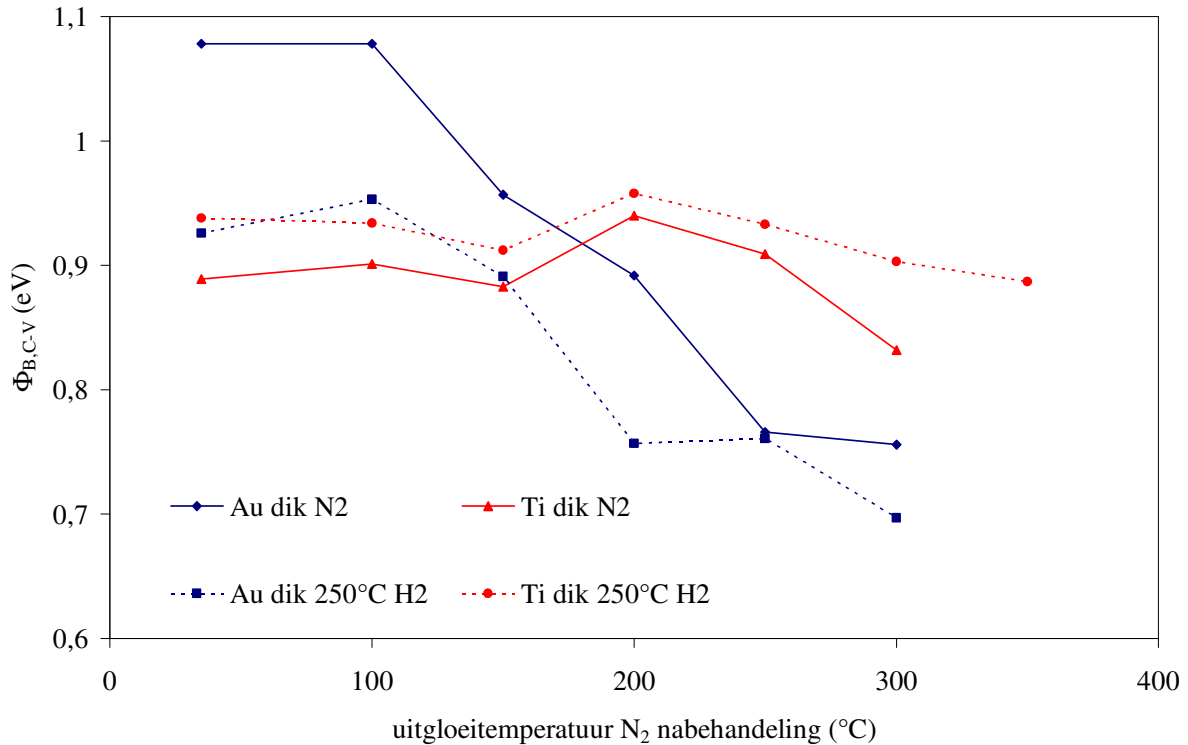
Ook in het geval van dunne lagen treedt de geleidelijke daling van de barrièrehoogte op wanneer de Au/n-GaAs specimens na de metallisatie bij stijgende temperatuur uitgegloeid worden in N<sub>2</sub>-atmosfeer, terwijl het effect bij de Ti/n-GaAs diodes opnieuw minder uitgesproken is en pas bij hogere temperaturen merkbaar is.

### 3.1.2 C/V-metingen

Naast de I/V-metingen gebeurden eveneens aanvullende C/V-metingen op de diverse specimens. Met behulp van vergelijking (II.4) kan de barrièrehoogte  $\Phi_{B,C-V}$  uit deze metingen bepaald worden [9]. In figuur IV.5 wordt het verloop van de barrièrehoogtes  $\Phi_{B,C-V}$  voor de diodes met een dikke metaallaag grafisch voorgesteld. De metingen die in deze figuur voorgesteld worden, gebeurden bij een frequentie van 10 kHz. Er moet opgemerkt worden dat deze waarden een vrij grote foutenmarge bezitten, aangezien enkel de C/V-data die bekomen werden bij kleine spanningen<sup>61</sup>, gebruikt konden worden bij de bepaling van  $\Phi_{B,C-V}$ .

<sup>60</sup> Hier wordt vastgesteld dat deze daling van de SBH-waarde optreedt voor uitgloeitemperaturen in H<sub>2</sub>-atmosfeer tussen 250 °C en 300 °C. Er werden verschillende specimens gemaakt om de reproduceerbaarheid van dit fenomeen na te gaan. Het blijkt dat deze daling zich meestal tussen 250 °C en 300 °C voordoet, al werd één enkel specimen gevonden waar de afname van de barrièrehoogte reeds begon na uitgloeien bij 250 °C. Ook uit de resultaten van de C/V-metingen in figuur IV.5 blijkt bijvoorbeeld dat er reeds een daling van de SBH-waarde optreedt na uitgloeien bij 250 °C. De nadruk moet dus gelegd worden op het fenomeen van deze plotse barrièredaling zelf, niet zozeer op de temperatuur waarbij deze afname optreedt.

<sup>61</sup> In praktijk werden de impedanties opgemeten bij spanningen tussen -3 V en +0.5 V. Vooral tussen -3 V en -0.8 V vertonen de impedanties – en bijgevolg ook de capaciteiten – van de diodes vrij veel ruis. Dit heeft tot gevolg dat de krommen van 1/C<sup>2</sup> versus V slechts over een klein gebied een lineair verloop vertonen. Dit fenomeen trad nog meer uitgesproken op bij de C/V-metingen op diodes met een dunne metaallaag. Omwille van de weinig betrouwbare fittings die hieruit volgen worden deze resultaten hier niet vermeld.



Figuur IV.5

Verandering van de barrièrehogte bekomen uit C/V-metingen als functie van de temperatuur van de N<sub>2</sub>-nabehandeling voor 70 nm dikke Au/n-GaAs en Ti/n-GaAs diodes voor diverse voorbehandelingen:

- Uitgloeien in N<sub>2</sub> bij 300 °C (referentie)
- Uitgloeien in H<sub>2</sub> bij 250 °C

Uit de figuur blijkt opnieuw dat het uitgloeien onder H<sub>2</sub>-atmosfeer een groter effect heeft op de SBH bij Au/n-GaAs diodes dan bij Ti/n-GaAs diodes: er treedt een duidelijke afname van  $\Phi_{B,C-V}$  op als gevolg van de H<sub>2</sub>-behandeling bij 250 °C. Daarnaast blijven de barrièrehogtes van de Ti/n-GaAs diodes opnieuw vrij constant na de N<sub>2</sub>-behandelingen na de metallisatie bij de verschillende temperaturen, terwijl de SBH-waarden van de Au/n-GaAs diodes wel een afname vertonen als de temperatuur van de N<sub>2</sub>-atmosfeer oploopt.

De doperingsconcentraties  $N_d$  die afgeleid werden uit de hellingen van de Mott-Schottkyrechten blijven nagenoeg constant na de verschillende voor- en nabehandelingen voor alle specimens en deze variëren ongeveer tussen 1 en  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , wat overeenkomt met de specificaties die opgegeven zijn door de fabrikant.

### 3.1.3 BEEM-metingen

Op de diodes met een dunne Au-laag van 5 nm dikte zijn net zoals tijdens het vorige hoofdstuk BEEM-metingen mogelijk. Deze metingen geven informatie over de lokale barrièrehogte in plaats van over de SBH die uitgemiddeld wordt over het volledige contactoppervlak, zoals dit het geval was bij de I/V- en C/V-metingen uit de vorige paragrafen. Aan de hand van deze metingen kunnen inhomogeniteiten in de barrièrehogte op nanometerschaal bestudeerd worden. Het principe van deze meettechniek werd reeds in de vorige hoofdstukken besproken zodat hier de nadruk zal gelegd worden op de bekomen resultaten van het BEEM-onderzoek. Alle hierna vermelde BEEM-distributies zijn opgebouwd uit minstens 200 meetpunten.

De histogrammen en de gefitte distributies van barrièrehogtes voor de 5 nm dunne Au/n-GaAs diodes worden voor de verschillende voor- en nabehandelingen getoond in figuren IV.6 (a) tot en met (e) op de volgende bladzijden. De resultaten van de BEEM-metingen worden samengevat in tabel IV.2. Hierin staan de waarden van  $\Phi_{B,m}$  en  $\sigma$  voor de diverse N<sub>2</sub>- en H<sub>2</sub>-behandelingen.

Zowel voor de diodes die voor de metallisatie uitgegloeid werden in H<sub>2</sub> als de referentiediodes die in N<sub>2</sub> uitgegloeid werden komen uit de BEEM-metingen dezelfde tendensen naar voor als tijdens de I/V-metingen: de gemiddelde barrièrehogte  $\Phi_{B,m}$  van de Gaussiaanse verdeling begint af te nemen na een nabehandeling in N<sub>2</sub>-atmosfeer op 150 °C. Een ander belangrijk verschijnsel dat tezelfdertijd optreedt, is het feit dat de standaarddeviatie  $\sigma$  van de verdeling breder wordt. Dit is duidelijk merkbaar vanaf het moment dat de uitgloeitemperatuur in de N<sub>2</sub>-atmosfeer 200 °C bereikt. Dit duidt er op dat de Au/n-GaAs diodes meer inhomogeen worden wanneer ze na de metallisatie nog uitgegloeid worden in een N<sub>2</sub>-atmosfeer.

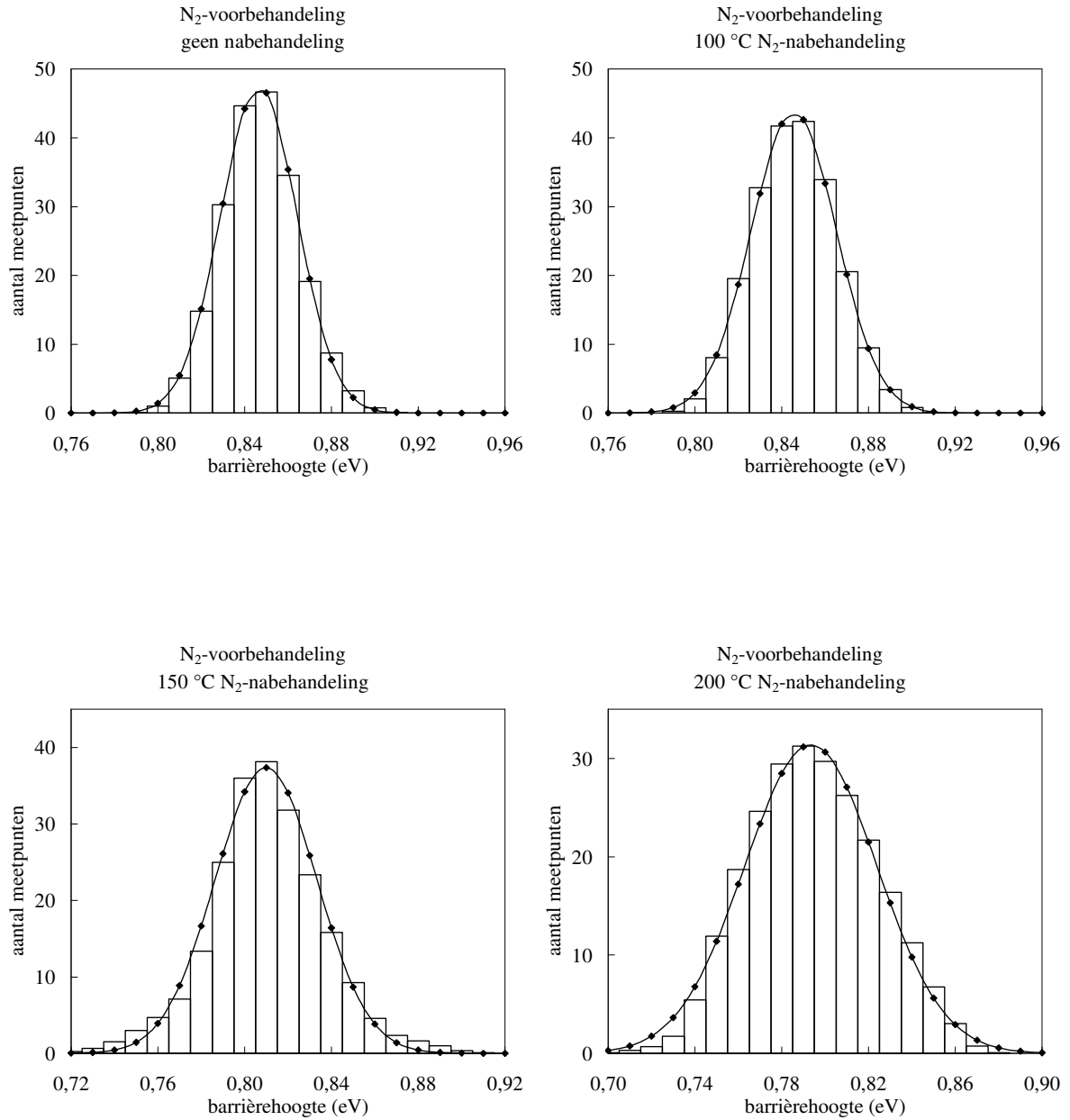
Net zoals bleek uit de resultaten van de I/V-metingen voor de dunne Au/n-GaAs diodes, tonen de BEEM-resultaten dat een voorbehandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer op verscheidene temperaturen (variërend tussen 35 °C en 300 °C) niet leidt tot een verlaging van de SBH. Uit de meetresultaten van tabel IV.2 blijkt integendeel dat de barrièrehogte licht toeneemt wanneer de uitgloeitemperatuur van de H<sub>2</sub>-atmosfeer stijgt. De standaarddeviatie  $\sigma$  blijkt daarnaast nagenoeg onafhankelijk van de soort voorbehandeling (uitgloeien in N<sub>2</sub> of H<sub>2</sub> op diverse temperaturen) en de grootte ervan is van dezelfde orde (variërend tussen 18 en 21 meV) voor de diverse voorbehandelingen.

Op de dunne Ti/n-GaAs diodes waren geen BEEM-metingen mogelijk: de oorzaak hiervoor is de kleinere ballistische golflengte voor de zogenaamde ‘hot electrons’ bij het transport door de Ti-laag in vergelijking met deze in de Au-laag [13].

| $\Phi_{B,m}$<br>$\sigma$<br>(meV)                        | behandeling voor de metallisatie |                                 |                                |                                |                                |                                |
|--|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|  |                                  | N <sub>2</sub> 10 min<br>300 °C | H <sub>2</sub> 10 min<br>35 °C | H <sub>2</sub> 10 min<br>150°C | H <sub>2</sub> 10 min<br>250°C | H <sub>2</sub> 10 min<br>300°C |
| N <sub>2</sub> -<br>behandeling<br>na de<br>metallisatie | geen                             | 847<br>18                       | --                             | 859<br>21                      | 874<br>20                      | 895<br>18                      |
|  | 10 min<br>100°C                  | 846<br>20                       | 856<br>17                      | 864<br>16                      | 877<br>20                      | 898<br>18                      |
|  | 10 min<br>150°C                  | 810<br>23                       | 807<br>17                      | 812<br>18                      | 822<br>19                      | 876<br>18                      |
|  | 10 min<br>200°C                  | 793<br>31                       | 792<br>24                      | 757<br>26                      | 763<br>34                      | 803<br>19                      |

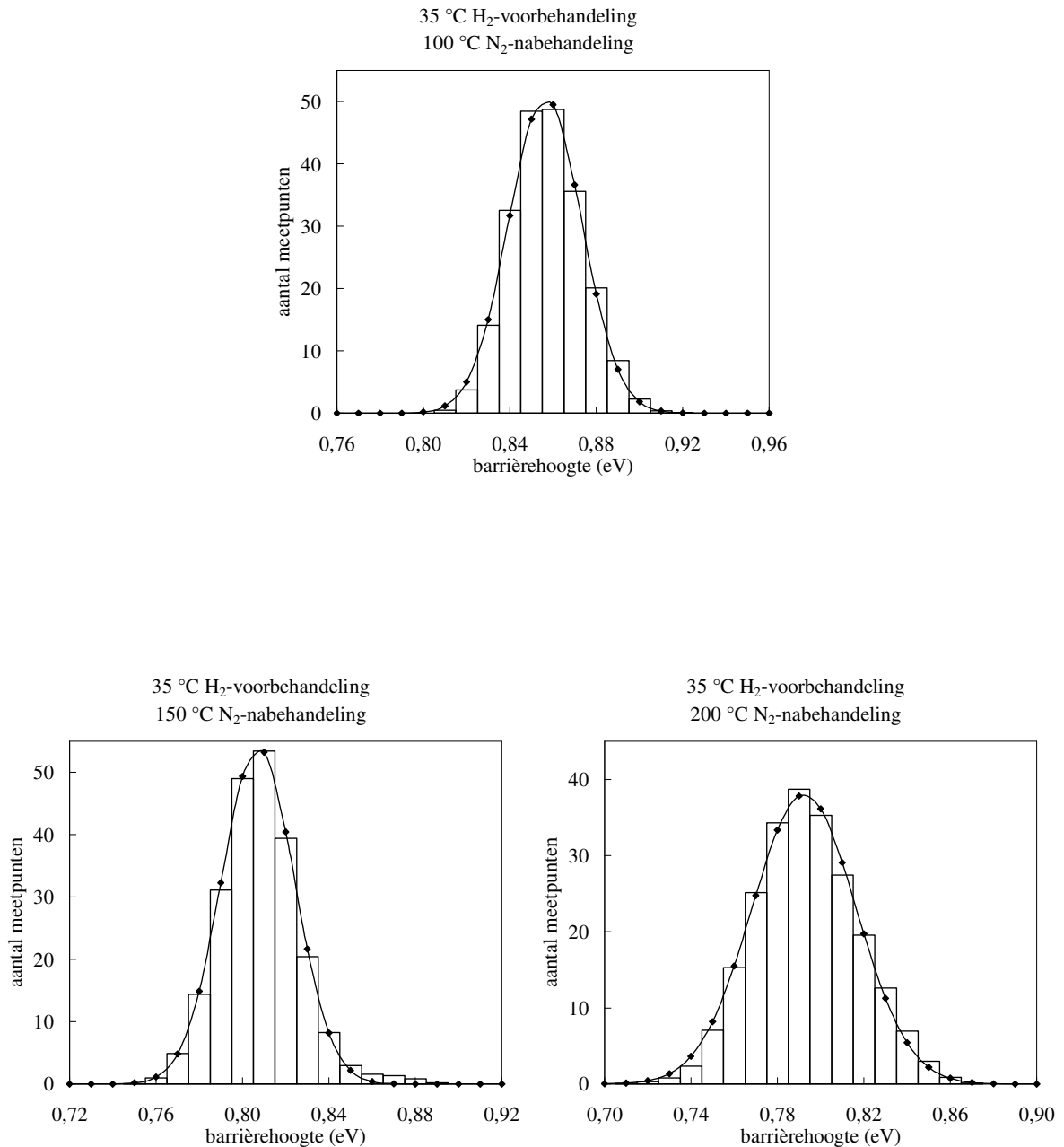
Tabel IV.2

Gemiddelde barrièrehogte  $\Phi_{B,m}$  en standaarddeviatie  $\sigma$  afgeleid uit de BEEM-metingen op dunne Au (5 nm)/n-GaAs diodes met of zonder H<sub>2</sub>-voorbehandeling en N<sub>2</sub>-nabehandeling bij verschillende uitgloeitemperaturen.



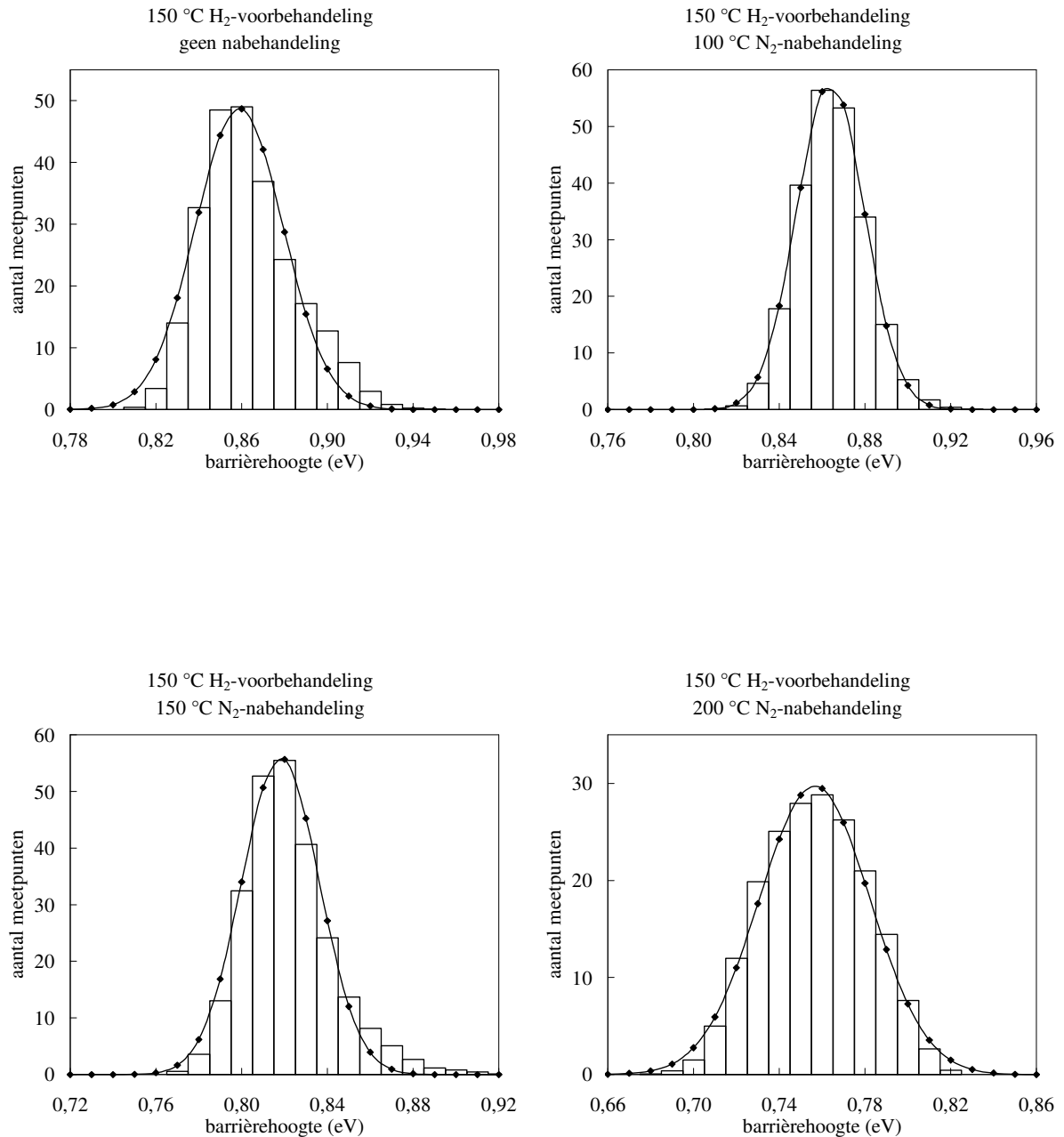
Figuur IV.6 (a)

Distributies bekomen uit BEEM-metingen op dunne (5 nm) Au/n-GaAs diodes die een behandeling in N<sub>2</sub>-atmosfeer ondergingen voor de metallisatie. De grafieken tonen de resultaten bekomen na behandelingen in N<sub>2</sub>-atmosfeer na de metallisatie: geen nabehandeling, op 100 °C, 150 °C en 200 °C.



Figuur IV.6 (b)

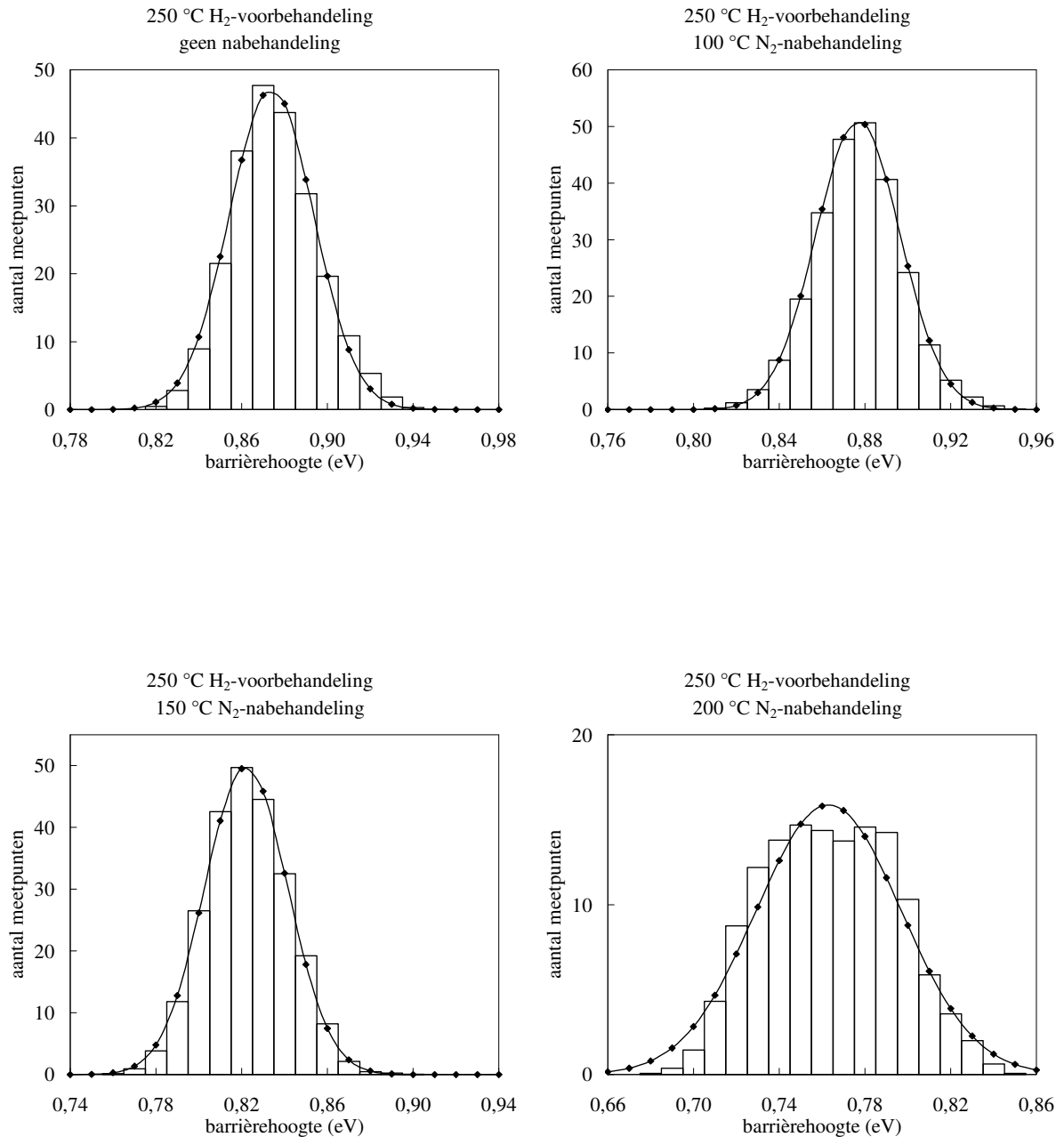
Distributies bekomen uit BEEM-metingen op dunne (5 nm) Au/n-GaAs diodes die een behandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer bij 35 °C ondergingen voor de metallisatie. De grafieken tonen de resultaten bekomen na behandelingen in N<sub>2</sub>-atmosfeer na de metallisatie: op 100 °C, 150 °C en 200 °C.



Figuur IV.6 (c)

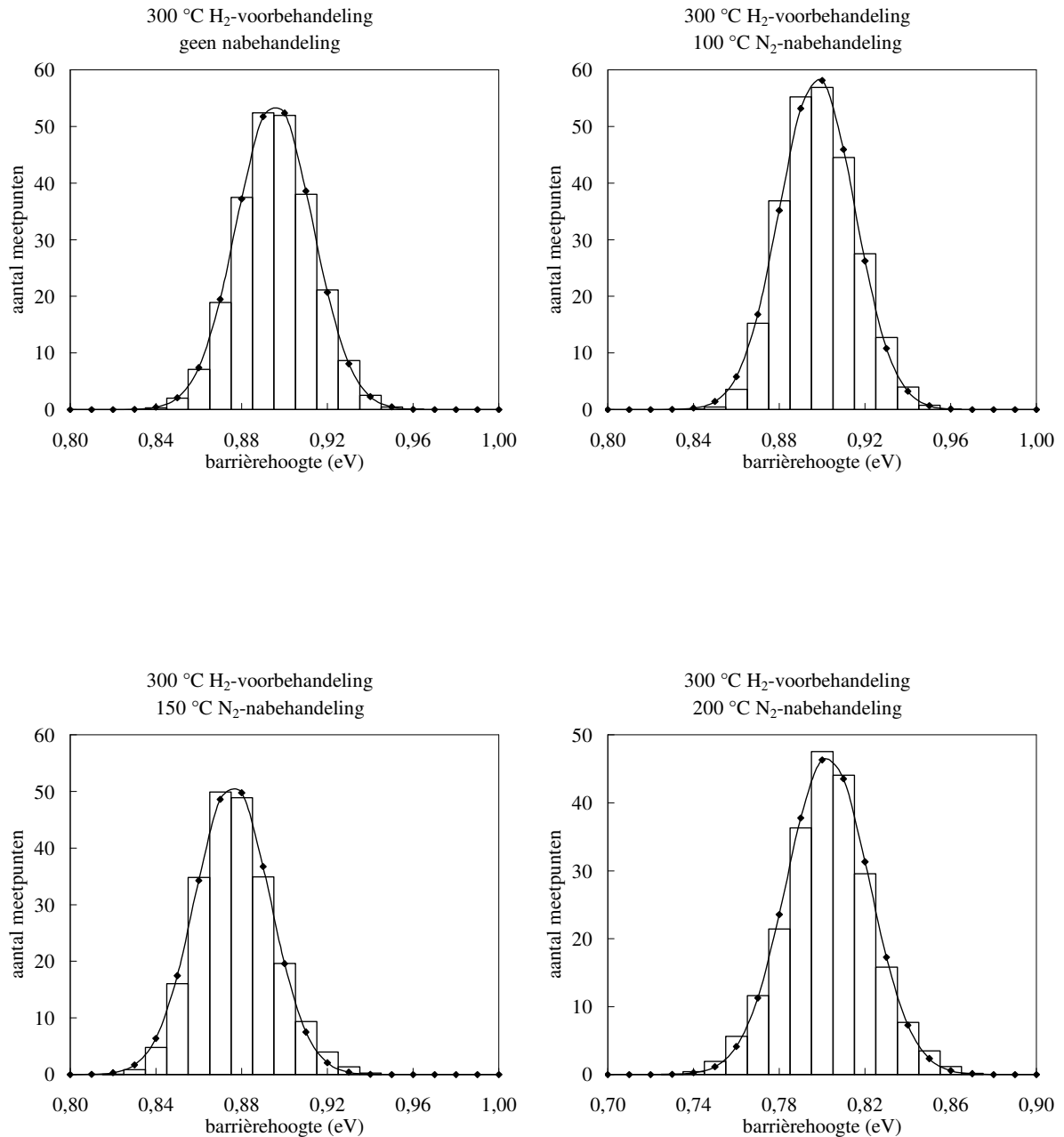
Distributies bekomen uit BEEM-metingen op dunne (5 nm) Au/n-GaAs diodes die een behandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer bij 150 °C ondergingen voor de metallisatie. De grafieken tonen de resultaten bekomen na behandelingen in N<sub>2</sub>-atmosfeer na de metallisatie: geen nabehandeling, op 100 °C, 150 °C en 200 °C.





Figuur IV.6 (d)

Distributies bekomen uit BEEM-metingen op dunne (5 nm) Au/n-GaAs diodes die een behandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer bij 250 °C ondergingen voor de metallisatie. De grafieken tonen de resultaten bekomen na behandelingen in N<sub>2</sub>-atmosfeer na de metallisatie: geen nabehandeling, op 100 °C, 150 °C en 200 °C.



Figuur IV.6 (e)

Distributies bekomen uit BEEM-metingen op dunne (5 nm) Au/n-GaAs diodes die een behandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C ondergingen voor de metallisatie. De grafieken tonen de resultaten bekomen na behandelingen in N<sub>2</sub>-atmosfeer na de metallisatie: geen nabehandeling, op 100 °C, 150 °C en 200 °C.

### 3.2 Oppervlakonderzoek van de diodes: AFM-metingen

Net zoals tijdens het vorige hoofdstuk kunnen de topografische eigenschappen van de verschillende Au/n-GaAs diodes bestudeerd worden met de op het labo aanwezige AFM.

Zoals reeds opgemerkt werd in het vorige hoofdstuk (zie paragraaf 3.3.1) wijzigen de topografische eigenschappen van de goudoppervlakken van de Au/n-GaAs diodes niet na een thermische uitgløeibehandeling in een N<sub>2</sub>-atmosfeer. Ook de Ti-oppervlakken vertoonden geen verschil na deze behandelingen.

De eventuele invloed van de voorbehandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer op de topografische eigenschappen van de diverse diodes kan het best bestudeerd worden door met de AFM rechtstreeks het GaAs-substraat te onderzoeken direct na de 10 minuten durende uitgløeistap in de H<sub>2</sub>-atmosfeer.

Er worden voor alle specimens opnieuw gebiedjes van 1 μm × 1 μm (200 × 200 punten) uitgemeten in de contact-mode met behulp van een tip 'Pyramid Topo' met krachtconstante 32 mN/m. In figuren IV.7 (a), (b) en (c) op de volgende bladzijden worden de AFM-opnames voorgesteld van GaAs-substraten die volgende voorbehandelingen ondergingen:

- (a): geen H<sub>2</sub>-behandeling: referentiesubstraat
- (b): H<sub>2</sub>-behandeling gedurende 10 minuten op kamertemperatuur (35 °C)
- (c): H<sub>2</sub>-behandeling<sup>62</sup> gedurende 10 minuten op 350 °C

In deze figuren worden telkens een (x, y, z)-beeld en het bijhorende bovenaanzicht ((x, y)-beeld) samen met een aantal lijnprofielen afgebeeld. De waarden van de ruweheidsparameters  $R_{rms}$  (voor het volledige gebied),  $R_m$  (de uiterste waarden voor de 3 lijnen worden gegeven) en  $R_a$  (voor beide) die uit de AFM-metingen volgen, zijn samengevat in tabel IV.3.

Uit de resultaten van tabel IV.3 blijkt dat de substraten een relatief vlakke structuur blijven behouden na de H<sub>2</sub>-voorbehandelingen: in tegenstelling met de elektrische karakterisatie is er geen duidelijke invloed merkbaar van deze uitgløeistappen.

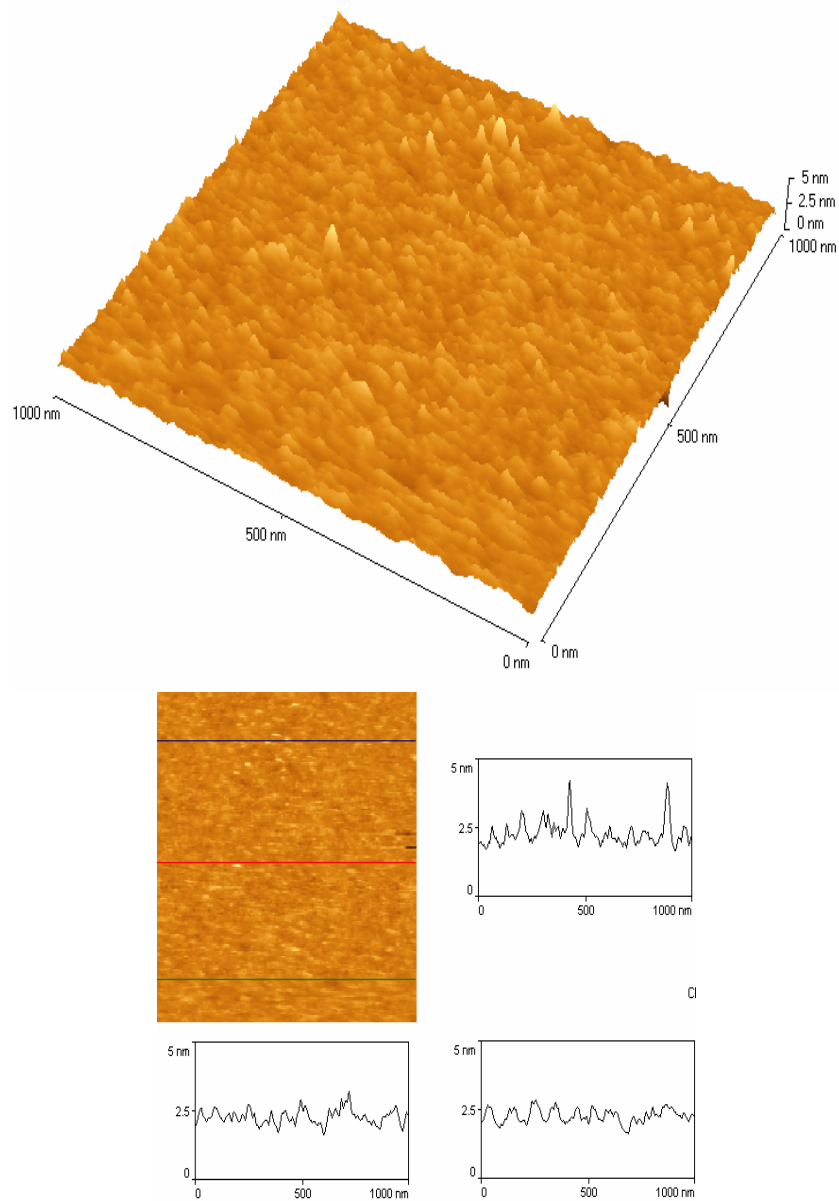
---

<sup>62</sup> Deze hoge temperatuur werd gekozen om duidelijk de invloed van de behandeling te zien, ofschoon de verschillende metaal/n-GaAs diodes geen goede diodekarakteristieken meer vertonen na deze behandeling. De nadruk ligt hier op de topografische gevolgen van de H<sub>2</sub>-behandeling.

| <i>AFM-metingen</i>            | gebiedsparameters (in nm) |           | lijnparameters (in nm) |             |
|--------------------------------|---------------------------|-----------|------------------------|-------------|
| behandeling                    | $R_a$                     | $R_{rms}$ | $R_a$                  | $R_{tm}$    |
| referentiesubstraat            | 0.22                      | 0.29      | 0.20 - 0.31            | 0.78 - 1.59 |
| 10 min H <sub>2</sub> - 35 °C  | 0.46                      | 0.60      | 0.48 - 0.50            | 2.44 - 2.90 |
| 10 min H <sub>2</sub> - 350 °C | 0.18                      | 0.24      | 0.13 - 0.18            | 0.59 - 0.78 |

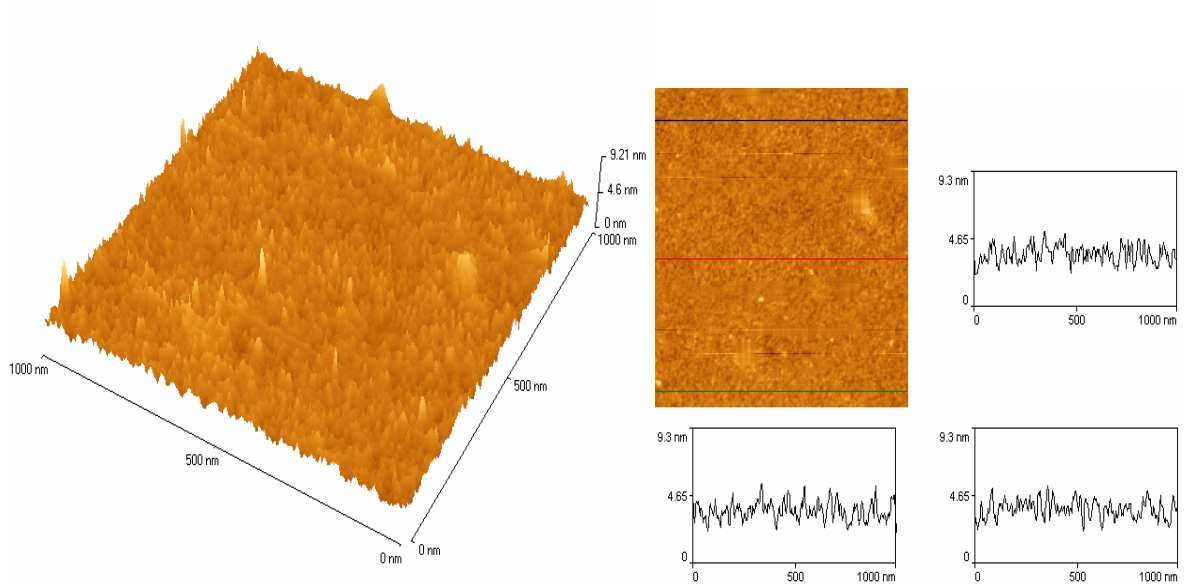
Tabel IV.3

Ruwheidsparameters bekomen uit AFM-metingen van n-GaAs diodes na diverse H<sub>2</sub>-voorbehandelingen.

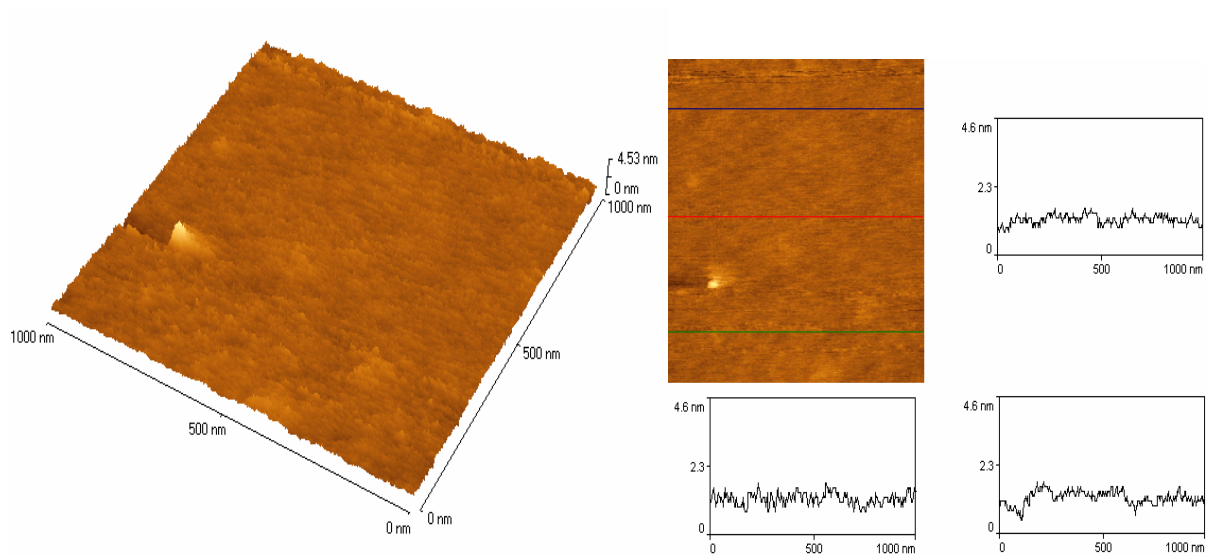


Figuur IV.7 (a)

Resultaten van AFM-metingen op een referentie GaAs-substraat:  
(x, y, z)-beeld en bijhorend (x, y)-beeld met profielen van de aangeduide lijnen.



**Figuur IV.7 (b)**  
 Resultaten van AFM-metingen op een GaAs-substraat na 10 min H<sub>2</sub>-behandeling bij 35 °C:  
 (x, y, z)-beeld en bijhorend (x, y)-beeld met profielen van de aangeduide lijnen.



**Figuur IV.7 (c)**  
 Resultaten van AFM-metingen op een GaAs-substraat na 10 min H<sub>2</sub>-behandeling bij 350 °C:  
 (x, y, z)-beeld en bijhorend (x, y)-beeld met profielen van de aangeduide lijnen.

## 4 Bespreking

Het belangrijkste resultaat uit de metingen die in de vorige paragraaf voorgesteld werden, is zonder twijfel de lagere waarde voor de barrièrehogte in het geval van 70 nm dikke Au/n-GaAs diodes wanneer deze gedurende 10 minuten op een temperatuur van (ongeveer) 300 °C uitgegloeid worden in een H<sub>2</sub>-atmosfeer voor de metallisatie. Daarentegen blijft de SBH-waarde ongewijzigd op de referentiewaarde van ongeveer 0.85 eV [10] in het geval dat een identieke voorbehandeling wordt toegepast bij 5 nm dunne Au/n-GaAs diodes en bij dikke en dunne Ti/n-GaAs diodes.

In de meeste studies – zoals bijvoorbeeld in [14][15] – wordt waterstof in de diodes geïncorporeerd gedurende een plasmabehandeling op typisch 100 °C, terwijl tijdens dit onderzoek RTA-processen op een hogere temperaturen (tot 350 °C) gebruikt worden. In beide gevallen lijkt het echter aannemelijk dat waterstof dat door toedoen van deze processen aanwezig is aan het metaal/halfgeleidergrensvlak, de waarde van de barrièrehogte kan beïnvloeden.

Om deze fenomenen te verklaren werden vroeger reeds verschillende modellen naar voor geschoven die steunen op diverse theorieën die de vorming van de Schottkybarrière bespreken. De eerste modellen – zoals het Bardeen-model [16] – gaan uit van de veronderstelling dat het grensvlak tussen metaal en halfgeleider een uniforme structuur heeft. Dit betekent dat de barrièrehogte een eigenschap is van het volledige contactoppervlak en dat deze een constante waarde heeft. Veranderingen van de SBH-waarde worden bij deze modellen verklaard door de graad van optreden van pinning van het Fermi-niveau (Fermi Level Pinning) van de metaal/halfgeleider-contacten. Het ontstaan van FLP wordt toegeschreven aan de toestand van de halfgeleider ter hoogte van het grensvlak, die het metaal/halfgeleider-contact beïnvloedt. Deze toestand kan bijvoorbeeld ontstaan als gevolg van extra energieniveaus in de verboden zone die geïnduceerd worden door het metaal (zogenaamde MIGS, Metal Induced Gap States [17]) of als gevolg van stoichiometrische effecten.

Gedurende de laatste vijftien jaar werden nieuwe onderzoekstechnieken ontwikkeld die een SBH-bepaling toelaten met een goede ruimtelijke resolutie. Een van de bekendste technieken is BEEM; deze wordt ook in dit werk gebruikt. Met de komst van deze verbeterde technieken werden meer details over de SBH-vorming bekend en werden nieuwe modellen naar voor geschoven, waarin lokale inhomogeniteiten ingevoerd werden. Het meest recente model is de Bond Polarization theorie (BPT) van Tung [6] waarin het concept van de grensvlakdipool werd ingevoerd en de invloed ervan op de barrièrehogte wordt besproken. In dit model wordt verondersteld dat – net zoals bij moleculen – een chemische binding gevormd wordt tussen atomen van het metaal en deze van de halfgeleider (of van een ander aanwezig element) aan het grensvlak tijdens de vorming van het metaal/halfgeleidercontact. Hierbij treedt een herverdeling van de aanwezige ladingen op en op deze wijze ontstaat een dipool laag ter hoogte van het grensvlak. Deze dipool laag kan de SBH-waarde beïnvloeden naargelang de grootte en de oriëntatie van de aanwezige dipolen. Als gevolg van de structurele variaties die optreden bij deze dipolen, zullen lokale verschillen in de SBH-waarde ontstaan langs het metaal/halfgeleidercontact. Het niet in rekening brengen van de invloed van het metaal op deze grensvlakbindingen was de belangrijkste tekortkoming van de vroegere modellen die de SBH-vorming beschrijven. Deze modellen waren gebaseerd op het FLP-fenomeen, waarbij enkel de halfgeleider een belangrijke rol speelt. Voor een meer uitgebreide bespreking van de BPT wordt verwezen naar hoofdstuk I; hier worden enkel de grote lijnen van dit model uiteengezet.

In zijn Pinch-Off model [3] beschrijft Tung het effect van lokale variaties van de potentiaal op de karakteristieken van de barrièrehoogte. In [3] werd een model ontwikkeld dat gebaseerd is op de veronderstelling dat het grensvlak bestaat uit een statistische verdeling van kleine cirkelvormige gebiedjes die allemaal hun eigen lagere SBH-waarde hebben<sup>63</sup>. Indien de afmetingen van deze gebiedjes van dezelfde grootte-orde zijn als deze van de depletiezone, zal het Pinch-Off effect optreden en zal de barrièrehoogte lokaal beïnvloed worden door de buurgebieden met een hogere SBH-waarde. Dit Pinch-Off effect leidt tot een wijziging van de I/V-karakteristiek.

In de Pinch-Off theorie is de gebiedsparameter  $\gamma$  een belangrijke grootte die gedefinieerd wordt als:

$$\gamma = 3(R_0^2 \Delta / 4)^{1/3} \quad (\text{IV.1})$$

met:

- $R_0$ : de straal van het cirkelgebiedje
- $\Delta$ : de verlaging van de barrière van het gebiedje ter hoogte van het grensvlak in vergelijking met de homogene SBH-waarde  $\Phi_B^0$

Indien er uitgegaan wordt van een Gaussiaanse verdeling van de gebiedsparameter  $\gamma$  volgens

$$C(\gamma) = \frac{\rho_p}{\sqrt{2\pi}\sigma_{po}} \exp\left(-\frac{\gamma^2}{\sigma_{po}^2}\right) \quad (\text{IV.2})$$

met:

- $\rho_p$ : de totale oppervlaktichtheid van de gebiedjes
- $\sigma_{po}$ : de standaarddeviatie van de verdeling

kan de totale stroom  $I_{\text{totaal}}$  door de diode benaderd worden door volgende uitdrukking [3][18]:

$$I_{\text{totaal}} = AA^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B^0}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{q(V - R_s I_{\text{totaal}})}{kT}\right) - 1 \right] \times \left[ 1 + \frac{8\pi\rho_p \sigma_{po}^2 \eta^{1/3}}{9(\Phi_B^0 - V_n - V + R_s I_{\text{totaal}})} \exp\left(\frac{q^2 \sigma_{po}^2 (\Phi_B^0 - V_n - V + R_s I_{\text{totaal}})^{2/3}}{2(kT)^2 \eta^{2/3}}\right) \right] \quad (\text{IV.3})$$

Hierin zijn:

- $\eta = \epsilon_{\text{GaAs}} \epsilon_0 / (qN_D)$
- $V_n = (kT/q) \ln(N_C / N_D)$

met  $N_C$  de effectieve toestandsdichtheid in de conductieband van GaAs en  $\epsilon_{\text{GaAs}} \epsilon_0$  de permittiviteit van GaAs.

<sup>63</sup> Het Pinch-Off model van Tung beschrijft het potentiaalverloop aan het halfgeleidergrensvlak wanneer een gebiedje met een lagere barrièrehoogte ingebed is in een gebied met een hogere SBH-waarde. Het reële Schottkycontact bestaat dan uit een aantal van deze gebieden. Afhankelijk van de parameters van elk gebied en de dichtheid van deze gebieden zal de I/V-karakteristiek van het contact telkens iets anders zijn. In [3] bespreekt Tung verschillende situaties als gevolg van het Pinch-Off effect. Hier wordt uitgegaan van een statistische verdeling van kleine gebiedjes over het contact. In het volgende hoofdstuk worden nog diverse andere configuraties (bijvoorbeeld de invloed op de I/V-karakteristieken van een beperkt aantal gebieden met een lagere barrièrehoogte) besproken.

In tabel IV.2 van dit hoofdstuk werden deze lokale variaties in de barrièrehoogte reeds onderzocht met BEEM in het geval van 5 nm dunne Au/n-GaAs diodes voor diverse voor- en nabehandelingen. De diodes waarop een 70 nm dikke Au-laag opgedampt werd, kunnen echter niet met deze techniek onderzocht worden. Om toch meer details te bekomen over de graad van (in)homogeniteit van deze dikke metaal/halfgeleidercontacten kan een fitting volgens vergelijking (IV.3) toegepast worden op de I/V-metingen. Hierbij kunnen  $\Phi_B^0$ ,  $\rho_p$ ,  $\sigma_{po}$  en  $R_s$  als aanpasbare fitparameters gebruikt worden.

De krommen die op deze manier berekend worden, zijn door middel van de streepjeslijnen getoond in figuur IV.2 (a) voor de Au (70 nm)/n-GaAs die een referentiebehandeling in N<sub>2</sub>-atmosfeer ondergingen voor de metallisatie en in figuur IV.2 (b) voor de Au (70 nm)/n-GaAs diodes die een voorbehandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer bij 300 °C ondergingen. In beide figuren worden ook de I/V-karakteristieken die bekomen werden na de diverse nabehandelingen in N<sub>2</sub>-atmosfeer op dezelfde wijze gefit. Zoals uit beide figuren kan opgemaakt worden, komen de gefitte krommen goed overeen met de experimentele gegevens opgemeten bij alle voor- en nabehandelingen. De serieweerstand  $R_s$  is klein en nagenoeg constant: deze schommelt tussen 1 en 5 Ω. De waarden die uit de fitting bekomen worden voor de andere parameters  $\Phi_B^0$ ,  $\rho_p$ ,  $\sigma_{po}$  worden samengevat in tabel IV.4.

| temperatuur<br>N <sub>2</sub> -nabehandeling<br>(10 min)             | --    | 100°C | 150°C | 200°C | 250°C | 300°C |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1. voorbehandeling in N <sub>2</sub> -<br>atmosfeer                  |       |       |       |       |       |       |
| $\Phi_B^0$ (eV)  | 0.858 | 0.859 | 0.829 | 0.790 | 0.718 | 0.710 |
| $\rho_p$ (10 <sup>6</sup> cm <sup>-2</sup> )                         | 210   | 218   | 145   | 429   | 2040  | 7     |
| $\sigma_{po}$ (10 <sup>-5</sup> V <sup>1/3</sup> cm <sup>2/3</sup> ) | 6.38  | 6.31  | 6.45  | 5.79  | 5.53  | 8.76  |
| 2. voorbehandeling in H <sub>2</sub> -<br>atmosfeer op 300 °C        |       |       |       |       |       |       |
| $\Phi_B^0$ (eV)  | 0.859 | 0.850 | 0.835 | 0.829 | 0.755 | 0.596 |
| $\rho_p$ (10 <sup>6</sup> cm <sup>-2</sup> )                         | 2     | 3     | 9     | 65    | 94    | 3     |
| $\sigma_{po}$ (10 <sup>-5</sup> V <sup>1/3</sup> cm <sup>2/3</sup> ) | 10.34 | 10.06 | 9.49  | 8.70  | 7.63  | 9.45  |

Tabel IV.4

Waarden voor de fitparameters  $\Phi_B^0$ ,  $\rho_p$ ,  $\sigma_{po}$  van de 70 nm dikke Au/n-GaAs diodes die voor de metallisatie gedurende 10 minuten uitgedroogd werden in:

1. N<sub>2</sub>-atmosfeer
2. H<sub>2</sub>-atmosfeer op 300 °C

en na de metallisatie uitgedroogd worden in N<sub>2</sub>-atmosfeer gedurende 10 minuten op verschillende temperaturen.



Uit tabel IV.4 kan opgemaakt worden dat de waarden voor de standaarddeviatie  $\sigma_{p_0}$  van de gebiedsparameter  $\gamma$  groter zijn wanneer de GaAs-substraten voor de metallisatie uitgedloeid worden in een H<sub>2</sub>-atmosfeer. Volgens vergelijking (IV.1) zijn bijgevolg ook standaarddeviaties van de straal van het cirkelvormige gebiedje  $R_0$  en deze van de verlaging van de barrièrehoogte  $\Delta$  groter.

Een ander belangrijk resultaat is het feit dat de oppervlaktichtheid van de gebiedjes  $\rho_p$  veel lager ligt bij diodes die vooraf in H<sub>2</sub> uitgedloeid worden. Dit betekent dat de totale stroom na een waterstofbehandeling voornamelijk vloeit via een klein aantal gebieden met een grote gebiedsparameter  $\gamma$ . Zonder voorafgaande uitgloeistap in een H<sub>2</sub>-atmosfeer zijn een veel groter aantal gebiedjes met een kleine gebiedsparameter  $\gamma$  verantwoordelijk voor de stroom.

Daarnaast is het opmerkelijk dat de waarde voor de homogene<sup>64</sup> barrièrehoogte  $\Phi_B^0$  nagenoeg gelijk is voor beide soorten specimens en dus onafhankelijk van de behandeling voor de metallisatie blijkt te zijn. Dit lijkt vreemd aangezien de SBH-waarden die in het begin van het hoofdstuk bepaald werden volgens vergelijking (II.2) aanzienlijk lager liggen na een uitgloeistap in een H<sub>2</sub>-atmosfeer. De reden hiervoor moet gezocht worden in het feit dat volgens de thermionische emissie theorie het grootste deel van de stroom vloeit door de gebieden met een lage SBH-waarde. De waarde voor de barrièrehoogte die bepaald wordt aan de hand van het TE-model  $\Phi_{B,I-V}$  ligt dus lager dan de waarde voor de homogene barrièrehoogte  $\Phi_B^0$  die bekomen wordt uit het PO-model.

Uit tabel IV.4 kan eveneens afgeleid worden wat het effect is van de uitgloeibehandelingen in N<sub>2</sub>-atmosfeer na de metallisatie. Na het uitgloeien blijkt de oppervlaktichtheid  $\rho_p$  immers te stijgen. Bij de laagste temperaturen is nagenoeg geen verandering merkbaar maar dit verschijnsel wordt zeer duidelijk bij uitgloeitemperaturen van 200 °C en 250 °C. Dit geldt zowel voor specimens die voor de metallisatie uitgedloeid werden in H<sub>2</sub>-atmosfeer als voor de referentiespecimens. Onafhankelijk van de voorbehandeling blijkt dus dat als gevolg van de N<sub>2</sub>-behandeling na de metallisatie een diode gevormd wordt die minder homogeen wordt. Deze resultaten worden schematisch voorgesteld in figuur IV.8.

Terwijl de Au/n-GaAs diodes dus minder homogeen worden als gevolg van deze uitgloeistap na de metallisatie, blijkt tegelijkertijd de waarde voor de homogene barrièrehoogte  $\Phi_B^0$  af te nemen bij stijgende uitgloeitemperatuur.

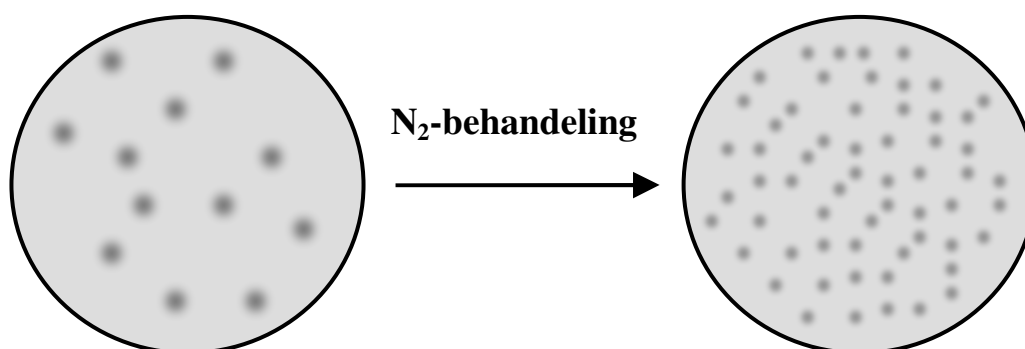
De tendensen die uit deze resultaten naar voren komen – een lagere en minder uniforme SBH bij toenemende N<sub>2</sub>-behandelingstemperatuur – werden ook waargenomen bij de BEEM-metingen op de 5 nm dunne Au/n-GaAs diodes in tabel IV.2. Dit ligt in de lijn der verwachtingen aangezien met de BEEM-techniek eveneens de homogene SBH-waarde bepaald wordt.

Uit tabel IV.4 blijkt tot slot nog dat de oppervlaktichtheid  $\rho_p$  terug sterk afneemt na het uitgloeien op een temperatuur van 300 °C in de N<sub>2</sub>-atmosfeer. Tegelijkertijd stijgt ook de standaarddeviatie  $\sigma_{p_0}$  opnieuw. Deze verschijnselen treden op voor beide voorbehandelingen en zijn waarschijnlijk het gevolg van de degradatie<sup>65</sup> van de specimens bij deze nabehandeling op 300 °C. In dit geval ‘klonteren’ vele kleine gebiedjes met geringe SBH-verlaging (met kleine  $R_0$  en  $\Delta$ ) samen tot een beperkt aantal grotere gebieden met een sterkere SBH-afname (met grotere  $R_0$  en  $\Delta$ ).

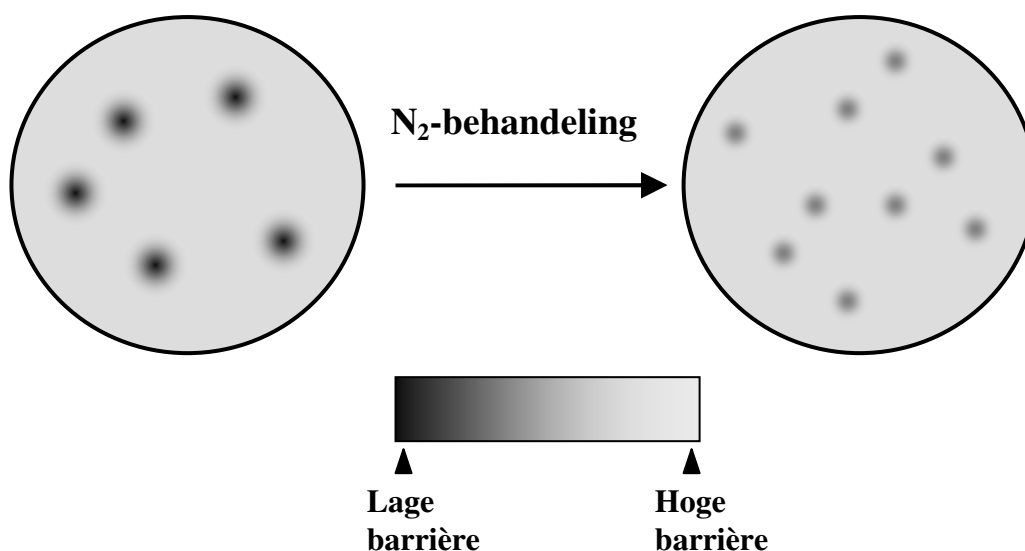
<sup>64</sup> Strikt genomen is de benaming ‘homogene barrièrehoogte’ niet correct aangezien de waarde van de SBH over het contact niet constant is, maar volgens een distributie van lokale barrièrehoogtes verloopt. De benaming ‘gemiddelde barrièrehoogte’ is correcter.

<sup>65</sup> Ook uit de I/V-metingen – zie figuren IV.2 en IV.3 – blijkt immers dat de idealiteitsfactoren sterk toenemen als gevolg van deze nabehandeling.

**Geen H<sub>2</sub>-behandeling voor metallisatie (referentie):**



**Met H<sub>2</sub>-behandeling voor metallisatie:**



Figuur IV.8

Schematische voorstelling van de resultaten bekomen uit de fittings volgens het PO-model.

Het gedrag van de diodes die een H<sub>2</sub>-behandeling ondergingen voor de metallisatie kan verklaard worden door rekening te houden met de passivatie van het halfgeleideroppervlak. Waterstof is een element dat vaak gebruikt wordt tijdens standaardprocessen in de halfgeleidertechnologie en het is bekend dat het aanleiding kan geven tot heel wat effecten in zowel metalen als halfgeleiders. Waterstof werd reeds in verscheidene configuraties met een verschillende ladingstoestand – zowel H<sup>+</sup>, H<sup>0</sup> als H<sup>-</sup> zijn mogelijk – aangetroffen. De mogelijkheid ervan om de elektrische activiteit van onzuiverheidstoestanden – deze kunnen zowel diepe niveaus in de bulk van de halfgeleider als bindingen aan het oppervlak zijn – te passiveren, werd reeds vaak gedemonstreerd in het geval van diverse metaal/Si en metaal/GaAs combinaties [14][15] en het mag duidelijk zijn dat dit kan leiden tot veranderingen in de SBH van het metaal/halfgeleidergrensvlak.

Uit de resultaten van deze studie uit tabel IV.4 blijkt dat waterstof de gebiedsdichtheid aan het GaAs-oppervlak reduceert. Hierbij ontstaan ter hoogte van het grensvlak een aantal

gewijzigde toestanden, zodat het bijgevolg zeer waarschijnlijk is dat de SBH in de buurt van deze toestanden erdoor beïnvloed wordt. In modellen die gebaseerd zijn op het concept van FLP, wordt geopperd dat de passivatie van de grensvlaktoestanden aan het oppervlak voor een opheffing van de gepinde toestand zorgt, waardoor wijzigingen in de SBH-waarde zullen ontstaan. Volgens deze zienswijze wordt de invloed van het metaal op de SBH-vorming genegeerd. Uit de diverse metingen op Ti/n-GaAs diodes die in dit hoofdstuk werden voorgesteld en die dezelfde voor- en nabehandelingen ondergingen als de Au/n-GaAs diodes zodat deze dus enkel verschillen door een andere opgedampte metaalsoort, blijkt echter dat bij deze Ti/n-GaAs contacten geen effecten ten gevolge van de H<sub>2</sub>-behandeling optreden. Klaarblijkelijk speelt de aanwezigheid van het metaal dat op de halfgeleider werd afgezet, toch een belangrijke rol. Daarnaast blijkt uit de AFM-metingen dat de structuur van de GaAs-substraten niet wijzigt als gevolg van de H<sub>2</sub>-voorbehandelingen: ook dit is een aanduiding dat het metaal een belangrijke invloed heeft op de vorming van de Schottkybarrière.

Volgens de Bond Polarization theorie is de dichtheid van de grensvlaktoestanden een maat voor de hoeveelheid chemische reactiviteit van het oppervlak. Een hogere toestandsdichtheid zal resulteren in een meer reactief oppervlak, waaraan gemakkelijker chemische bindingen gevormd worden met andere elementen. Zonder een uitgloeistap in H<sub>2</sub>-atmosfeer voor de metaaldepositie zal het Au bindingen vormen met het GaAs-oppervlak. Dit leidt tot waarden voor de barrièrehoogte van ongeveer 0.85 eV. In dit geval wordt de aard van de Au-GaAs bindingen bepaald door defecten aan het grensvlak [14].

Wanneer de GaAs-substraten voor de metaaldepositie echter wel een H<sub>2</sub>-behandeling ondergaan, worden alle GaAs-bindingen aan het oppervlak gesatureerd met waterstof. Dit resulteert in een chemisch inert oppervlak. In dit geval zal er meer energie vereist zijn om een aantal van deze reeds gevormde bindingen te verbreken en vervolgens nieuwe bindingen met het opgedampte Au te vormen. De voorafgaande H<sub>2</sub>-uitgloeistappen leiden dus tot een afname van het aantal Au-GaAs bindingen ter hoogte van het grensvlak. Het hangt vervolgens af van de polarisatie van de nieuwe bindingen of de nieuwe situatie zal leiden tot een stijging of een afname van de barrièrehoogte. In het geval van de hier besproken Au/n-GaAs diodes leidt de vorming van bijvoorbeeld een Au<sup>-</sup>-H<sup>+</sup> dipool tot een afname van  $\Phi_B$  zoals waargenomen werd tijdens de metingen in dit hoofdstuk.

De drijvende kracht bij de vorming van deze dipool kan toegeschreven worden aan de sterke neiging van Au om aan het grensvlak elektronen aan te trekken als gevolg van de sterke elektronegativiteit van dit metaal. Een belangrijk nadeel van de meettechnieken die in deze studie gebruikt worden, is het feit dat een exacte fysische karakterisatie van de aard van deze dipolen moeilijk blijft. Andere kandidaten kunnen niet zomaar uitgesloten worden wanneer ze voldoen aan de belangrijkste voorwaarde, namelijk het feit dat de dipolen de juiste polariteit bezitten. (Hier moet dus de meest negatieve kant van de dipool naar het metaal gericht zijn, terwijl de meest positieve kant naar de halfgeleider georiënteerd moet zijn.)

De afname van de barrièrehoogte na een uitgloeistap in een N<sub>2</sub>-atmosfeer na de metallisatie kan eveneens aan de hand van dit model verklaard worden. Uit de meetresultaten van de tabellen IV.2 en IV.4 kan opgemaakt worden dat deze nabehandelingen een minder homogeen contact produceren. Dit kan toegeschreven worden aan de reactivatie van defecten die aanwezig zijn aan het grensvlak en die gepassiveerd waren door het aanwezige waterstof. Tijdens de N<sub>2</sub>-uitgloeistappen in de RTA-oven wordt immers extra energie aangevoerd, waardoor de eerder gevormde Au<sup>-</sup>-H<sup>+</sup> dipolen kunnen gebroken worden. Vervolgens kunnen nieuwe, andere dipolen gevormd worden. Deze laatste kunnen een verschillende sterkte hebben dan de eerste dipolen, aangezien er andere defecten kunnen geactiveerd zijn na de N<sub>2</sub>-nabehandelingen. Deze nieuwe dipolen kunnen dan leiden tot een lagere homogene barrièrehoogte  $\Phi_B^0$ .

In het geval van de 5 nm dunne Au/n-GaAs diodes blijken de Au<sup>-</sup>-H<sup>+</sup> dipolen die bij specimens met een 70 nm dikke Au-laag aanwezig zijn, terug te verdwijnen. Omwille van de 5 nm dunne Au-laag lijkt het aannemelijk dat waterstof kan ontsnappen doorheen de dunne film door thermische diffusie langs bijvoorbeeld korrelgrenzen<sup>66</sup>.

Ook in het geval van de Ti/n-GaAs diodes werd geen verandering in de waarde voor  $\Phi_B$  vastgesteld. Dit fenomeen is onafhankelijk van de dikte van de Ti-laag en blijkt zowel uit de I/V- (figuren IV.4 (a) en IV.4 (b)) als uit de C/V-metingen (figuur IV.5) voor de 5 nm dunne en voor de 70 nm dikke Ti/n-GaAs diodes. Bijgevolg geven deze metingen geen redenen om de vorming van Ti-H<sup>+</sup> dipolen te veronderstellen na het afzetten van de Ti-laag op het GaAs-substraat. In de literatuur kon evenmin een aanwijzing gevonden worden voor het bestaan van zulke dipolen. Een mogelijke verklaring voor dit verschillende gedrag van de Ti/n-GaAs diodes is het feit dat Ti minder elektronegatief is dan Au, waardoor er minder neiging is tot dipoolvorming. Volgens [15] zal de waterstof niet elektrisch gebonden zijn aan Ti-atomen, maar zal het daarentegen het grensvlak verlaten en binnendringen in de bulk van het GaAs-substraat. Dit fenomeen zou ook een mogelijke verklaring kunnen zijn voor het feit dat de barrièrehoogte nagenoeg constant blijft na de uitgloeistappen in een N<sub>2</sub>-atmosfeer na de metallisatie: wanneer het Ti afgezet wordt op het GaAs-substraat kan het daar sterke bindingen vormen met GaAs. Zo blijkt TiAs een mogelijke verbinding te zijn [19],[20]. Ondertussen verplaatst de aanwezige waterstof zich ook hier ofwel naar buiten doorheen de Ti-laag langs de korrelgrenzen ofwel naar de bulk van het GaAs. De gevormde sterke Ti-GaAs bindingen zouden dan eveneens inert zijn voor de N<sub>2</sub>-nabehandelingen (die hier op relatief lage temperaturen gebeuren) waardoor er geen verandering van de barrièrehoogte optreedt na deze processen.

---

<sup>66</sup> Uit AFM-metingen op de Au/n-GaAs diodes (deze metingen na de metaalafzetting worden in dit hoofdstuk niet getoond; hier werden enkel de metingen op de GaAs-substraten vermeld) blijkt immers dat de Au-lagen een korrelstructuur vertonen. Deze structuur is identiek aan deze die getoond werd aan de hand van AFM- en STM-metingen in het vorige hoofdstuk van dit werk. De Au-korrels hebben een typische diameter van ongeveer 15 nm, deze grootte is onafhankelijk van eventuele voor- of nabehandelingen.

## 5 Besluit

In dit hoofdstuk werd een vergelijkende studie gemaakt tussen Au/n-GaAs en Ti/n-GaAs contacten. Hierbij werd de invloed van verscheidene parameters onderzocht:

- de metaalsoort: Au of Ti
- de dikte van de metaallaag: 5 nm of 70 nm
- de voorbehandeling in N<sub>2</sub>- of H<sub>2</sub>-atmosfeer bij verschillende uitgloeitemperaturen
- de nabehandeling in N<sub>2</sub>-atmosfeer bij verschillende uitgloeitemperaturen

De verschillende diodes worden elektrisch gekarakteriseerd door middel van I/V-, C/V- en BEEM-metingen met het doel om meer te weten te komen over de manier waarop de Schottkybarrières gevormd worden. Daarnaast volgt nog een topografische karakterisatie aan de hand AFM-metingen uitgevoerd.

Uit de meetresultaten op de Au/n-GaAs diodes blijkt dat een uitgloeibehandeling van de GaAs-substraten in H<sub>2</sub>-atmosfeer voor de depositie van de Au-laag de structuur van het metaal/halfgeleidergrensvlak duidelijk wijzigt. Aan de hand van BEEM-metingen op de specimens met een dunne Au-laag werd een verhoogde graad van inhomogeniteit van de diodes waargenomen. Op specimens met een dikke Au-laag waren geen BEEM-metingen mogelijk, maar ook in dit geval kon door middel van een fitting volgens het Pinch-Off model de toegenomen inhomogeniteit van de barrièrehoogte bevestigd worden.

De uitgloeibehandelingen na de metallisatie in een inerte N<sub>2</sub>-atmosfeer leiden tot een afname van de waarde voor de homogene barrièrehoogte bij zowel de 70 nm dikke als de 5 nm dunne Au/n-GaAs diodes.

Uit de meetresultaten de Ti/n-GaAs diodes met verschillende diktes van de Ti-laag blijkt noch de voorbehandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer noch de nabehandeling in N<sub>2</sub>-atmosfeer een invloed te hebben op de barrièrehoogte.

De verschillende resultaten kunnen verklaard worden aan de hand van de recent ontwikkelde Bond Polarization theorie. Volgens dit model kunnen de variaties van de barrièrehoogte toegeschreven worden aan de aanwezigheid van dipolen. In dit onderzoek zijn deze dipolen afkomstig van H-groepen die ter hoogte van het grensvlak bindingen vormen met Au. Daardoor wijzigt lokaal de barrièrehoogte en bijgevolg neemt ook de homogeniteit van het metaal/halfgeleidercontact af.

Uit de resultaten van het AFM-onderzoek blijkt dat de H<sub>2</sub>-voorbehandelingen de structuur van de GaAs-substraten niet wijzigen: in tegenstelling met de elektrische karakterisatie is er geen duidelijke invloed merkbaar van deze uitgloeistappen.

## Referenties

- [1] Song YP, Van Meirhaeghe RL, Laflère WH, Cardon F, Solid State Electron 1986; 29(6):633
- [2] Ohdomari I, Tu KN, J Appl Phys 1980; 51(7):3735
- [3] Tung RT, Phys Review B 1992; 45(23):13509
- [4] Zhu SY, Van Meirhaeghe RL, Forment S, Ru GP, Li BZ, Solid State Electron 2004; 48(1):29
- [5] Tung RT, Phys Review B 2001; 64(20):205310
- [6] Tung RT, Materials Science and Engineering R 2001; 35(1-3):1
- [7] Li YZ, Aastuen DJW, Seo JM, Ayyala US, Weaver JH, Surface Science 1991; 254(1-3):201
- [8] Leon RP, Newman N, Liliental-Weber Z, Weber ER, Washburn J, Spicer WE, J Appl Phys 1989; 66(2):711
- [9] Rhoderick EH, Williams RH, Metal-Semiconductor Contacts, 2<sup>nd</sup> ed Oxford Clarendon Press 1988
- [10] Waldrop JR, J Vac Sci Technol B 1984; 2(3):445
- [11] Newman N, Petro WG, Kendelewicz T, Pan SH, Eglash SJ, Spicer WE, J Appl Phys 1985; 57(4):1247
- [12] Chen TP, Liu YC, Fung S, Beling CD, J Appl Phys 1995; 77(12):6724
- [13] Prietsch M, Physics Reports 1995; 253(4):163
- [14] Van Meirhaeghe RL, Laflère WH, Cardon F, J Appl Phys 1994; 76(1):403
- [15] Jin SX, Wang HP, Yuan MH, Song HZ, Wang H, Mao WL, Qin GG, Reng Z-Y, Li B-C, Hu X-W, Sun G-S, Appl Phys Lett 1993; 62(21):2719
- [16] Bardeen J, Phys Rev 1947; 71:717
- [17] Heine V, Phys Rev 1965; 138(6A):1689

[18] Schmitsdorf RF, Kampen TU, Mönch W, J. Vac. Sci. Technol. B 1997; 15(4):1221

[19] Han Q, Schmidfetzner R, Metall 1992; 46(1):45

[20] Liang Y, Kulik J, Eschrich TC, Droopad R, Yu Z, Maniar P, Appl Phys Lett 2004; 85(7):1217





# Hoofdstuk V: Een studie van de inhomogeniteiten van Ni-silicide/n-Si en $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}$ contacten

## 1 Inleiding

Hoewel tijdens dit werk meestal onderzoek verricht werd naar metaal/n-GaAs contacten, blijven de daarvoor gebruikte onderzoekstechnieken en -methoden natuurlijk ook van toepassing op Schottkycontacten gebaseerd op andere halfgeleiders. In het bijzonder worden in dit hoofdstuk de elektrische eigenschappen van Ni silicide/n-Si(100) en van ternaire  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}(100)$  contacten besproken.

Silicides [1]-[3] zijn stoichiometrische verbindingen tussen silicium en een metaal. Ze spelen een belangrijke rol in de IC-technologie, waar ze onder andere gebruikt worden om de actieve gebieden van de transistoren op een Si-chip te contacteren (bijvoorbeeld bij MOSFET's). Bij de silicideproductie wordt een dunne metaalfilm op een Si-substraat aangebracht, waarna het specimen opgewarmd wordt en een silicidefase gevormd wordt: dit is de zogenaamde silicidatie.

Ook nikkelsilicide vertoont dit gedrag. In het eerste deel van dit hoofdstuk wordt de invloed nagegaan van de uitgloeitemperatuur op Ni-silicide/n-Si(100) contacten. Vervolgens worden eveneens de eigenschappen van  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}(100)$  contacten bestudeerd. Een belangrijk voordeel bij het Schottkybarrière-onderzoek van silicide/Si contacten is het feit dat de silicidatie de grenslaag opschuift naar de bulk van het Si toe, zodat imperfecties aan het oorspronkelijke oppervlak minder invloed hebben op de diode-eigenschappen. In dit hoofdstuk zal de nadruk gelegd worden op de invloed van de verschillende fasen op de elektrische eigenschappen van deze diodes; voor de details in verband met de structurele eigenschappen van de Ni-silicide/Si contacten wordt verwezen naar ander werk verricht binnen onze onderzoeksgroep [4].

De laatste jaren heeft NiSi als contacteringsmateriaal aan belang gewonnen ten koste van  $\text{CoSi}_2$  omdat:

1. NiSi een even lage resistiviteit als  $\text{CoSi}_2$  bezit;
2. NiSi een lagere vormingstemperatuur en een kleiner Si-verbruik heeft dan  $\text{CoSi}_2$ .

De reacties van het Ni-Si systeem en de karakteristieken van het Ni-silicide/Si grensvlak werden vroeger reeds grondig bestudeerd [5][6]. Zo is geweten dat Ni diffundeert in het Si bij de silicidevorming tijdens het uitgloeien. De eerst gevormde fase is  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ; deze vormt zich vanaf 200-300 °C. Bij verdere opwarming heeft een faseovergang naar NiSi plaats. Deze fase blijft stabiel tot ongeveer 600°C. Rond 750-800 °C tenslotte wordt de laatste silicidefase gevormd, het hoogresistieve  $\text{NiSi}_2$  [7].

De Schottkybarrièrehoogte (SBH) van Ni silicide/Si contacten blijkt meer afhankelijk te zijn van de grensvlakeigenschappen dan van de silicidefase. Zo vonden Ho *et al.* [8] een hoge SBH van 0.78 eV voor een 'zuiver' epitaxiaal Ni-silicide grensvlak terwijl een minimaal aantal onzuiverheden reeds de barrière doen terugvallen tot 0.66 eV. In de literatuur zijn nog tal van dergelijke voorbeelden terug te vinden [9]. Hieruit blijkt zowel vanuit technologisch als vanuit wetenschappelijk gezichtspunt het belang van een studie van het verband tussen de Ni silicide/Si SBH en de vormingsomstandigheden van dit contact. Vanzelfsprekend is ook reeds in dit geval gebleken dat de barrièrehoogte over het Schottkycontact inhomogeniteiten vertoont. Deze kunnen zich uiten in kleine gebieden met lagere barrièrehoogte, die voor afwijkingen zorgen van de I/V-karakteristieken ten opzichte van het klassieke thermionische

emissie (TE) model, dat uitgaat van een homogeen contact [10]. Deze afwijkingen treden meer naar voor tijdens lage temperatuursmetingen [11][12]. Net zoals bij vroegere meetresultaten binnen onze onderzoeksgroep [13][14] worden I/V- en C/V-metingen – verricht tussen 100 K en kamertemperatuur – gebruikt om de aard van de kleine gebiedjes te analyseren aan de hand van het Pinch-Off model [10]. Hieruit blijkt een duidelijk verband tussen de uitgloeitemperatuur van het nikkelsilicide en de aard van deze gebiedjes.

De hoge resistiviteit van de NiSi<sub>2</sub>-fase, die zich vormt rond 750-800 °C, veroorzaakt één van de grootste nadelen van de NiSi verbindingen, namelijk de matige thermische stabiliteit. Om dit probleem op te lossen heeft men de laatste tijd de eigenschappen van het ternaire silicide Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> onderzocht met als doel de voordelen van NiSi te combineren met deze van CoSi<sub>2</sub> [15][16]. Door toevoeging van Ni aan CoSi<sub>2</sub> kon men een Co-Ni ternair silicide vormen met enerzijds een goede geleidbaarheid (een resistiviteit van 16-20 μΩ cm) bij een lagere temperatuur dan deze bij CoSi<sub>2</sub> en anderzijds een stabiliteit bij hogere temperaturen dan deze gevonden bij NiSi [17]. Hoedanook rest nog veel onderzoek te doen naar de silicidatiereactie van de Ni/Co/Si laag en naar de invloed van de Ni-concentratie. In dit werk worden Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>/n-Si diodes met verscheidene Ni-concentraties  $x$  gevormd op verschillende uitgloeitemperaturen. Vervolgens wordt de I/V-karakteristiek bij verschillende meettemperaturen tussen 100 en 300 K bepaald en geanalyseerd met behulp van de verschillende modellen. Inhomogeniteiten in de barrièrehoogte spelen opnieuw een belangrijke rol bij de veranderende eigenschappen van de diodes.

## 2 Experimenteel

### 2.1 Ni silicide/n-Si

We gebruikten (100) n-Si wafers met een resistiviteit van 5-8  $\Omega\text{cm}$ . In Fudan University, China<sup>67</sup>, worden eerst rechthoekige patronen met oppervlaktes variërend van 0.001  $\text{cm}^2$  tot 0.04  $\text{cm}^2$  op het substraat aangebracht via een standaard lithografieproces bestaande uit thermische oxidatie, lithografie, diffusie en nat etsen van de specimens. Langs de rugzijde wordt een  $n^+$  laag gevormd door fosfordiffusie; dit is nodig om langs deze zijde een goed ohms contact te bekomen.

In Gent ondergaan deze substraten een standaard RCA reiniging om onzuiverheden aan het oppervlak weg te etsen, waarna nog een dip in een verdunde waterstoffluoride (HF) oplossing volgt om ook het ondertussen gevormde oxidelaagje van het oppervlak te verwijderen. Hierna worden de gereinigde Si-substraten in onze opdampklok geladen en op de voorzijde wordt onder een vacuüm van  $\sim 7 \times 10^{-5}$  Pa een 15nm dikke Ni-film afgezet met behulp van elektronenbundel opdamping. De dikte van de opgedampte lagen wordt opgevolgd met een kwartskristaloscillator. De silicidatie van de Ni-film treedt op na een uitgloeistap in het AST rapid thermal annealing (RTA) systeem. De specimens worden telkens gedurende 60 s uitgloeid in een  $\text{N}_2$ -atmosfeer op 350, 450, 550, 650, 700 en 800  $^\circ\text{C}$ . Na de silicidatie wordt het overtollige, niet-gereageerde metaal selectief weggeëtst [18]. Om een goed ohms contact te vormen wordt 100 nm Ti opgedampt op de achterzijde van de specimens. Hierna kunnen de I/V- en C/V-metingen bij verschillende temperaturen op de aldus gevormde contacten uitgevoerd worden met de opstelling die in hoofdstuk II besproken werd. De temperatuursvariatie gedurende de gekoelde metingen bedraagt  $\sim 3$   $^\circ\text{C}$ . Als aanvulling werd de laagweerstand ('sheet resistance') van de silicidefilmen bepaald met een vierpuntsmeting, terwijl de fasekarakterisatie van de filmen gebeurde door middel van  $\theta$ -2 $\theta$  X-stralen diffractie met  $\text{Cu K}_\alpha$  straling.

### 2.2 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}$

Er wordt vertrokken van dezelfde n-Si wafers als hierboven in paragraaf 2.1. De voorbehandelingen zijn eveneens identiek, maar na de HF-dip worden nu achtereenvolgens Co en Ni opgedampt in de opdampklok; dit gebeurt in één sessie waarbij het vacuüm dus niet verbroken wordt. De dikte van de Co- en Ni-lagen varieert tussen 5 en 20 nm. Ook hier worden de specimens gedurende 60 s uitgloeid in het RTA-systeem onder een  $\text{N}_2$ -atmosfeer op temperaturen<sup>68</sup> tussen 350 en 900  $^\circ\text{C}$ . Hierdoor ontstaat een vaste-stofreactie van de Co/Ni-dubbellaag met het Si van het substraat. Ook hier wordt niet-gereageerd metaal weggeëtst.

---

<sup>67</sup> Dit deel van het onderzoek gebeurde immers in het kader van een bilateraal onderzoeksproject met Fudan University, China en imec, België.

<sup>68</sup> Hier wordt dus tot 900  $^\circ\text{C}$  (in plaats van tot 800  $^\circ\text{C}$  bij de Ni-silicides) uitgloeid gezien de grotere thermische stabiliteit van Co-silicides.

## 3 Resultaten en bespreking Ni-silicide/n-Si

### 3.1 Resultaten

Om te beginnen worden de faseovergangen van het Ni-silicide als functie van de uitgloeitemperatuur bestudeerd. Het specimen dat opgewarmd wordt tot 350 °C heeft een laagweerstand van 9.1  $\Omega/\square$  voor de selectieve ets; na het etsen loopt deze waarde sterk op. Uit de Ni-pieken van XRD-metingen bleek dat voor het etsen nog een grote hoeveelheid ongereageerd Ni achtergebleven was en dat het Ni<sub>2</sub>Si aanwezig was aan het grensvlak. De laagweerstand van specimens die uitgloeid werden tussen 450 en 700 °C bedraagt ongeveer 4.3  $\Omega/\square$ . Aangezien er 33 nm NiSi kan gevormd worden uit een 15 nm dikke Ni laag, ligt de resistiviteit rond 14  $\mu\Omega$  cm, wat goed overeenkomt met de literatuurwaarde voor NiSi [19]. XRD-spectra tonen hier duidelijke NiSi-pieken. Deze verdwijnen echter als de uitgloeitemperatuur stijgt naar 800 °C, terwijl de laagweerstand stijgt tot 7.3  $\Omega/\square$ . Hier gaat men ervan uit dat alle NiSi omgezet is in NiSi<sub>2</sub> zodat de laagdikte 54 nm is en de resistiviteit 39  $\mu\Omega$  cm bedraagt, wat overeenkomt met de verwachte waarde volgens eerder onderzoek [7][19].

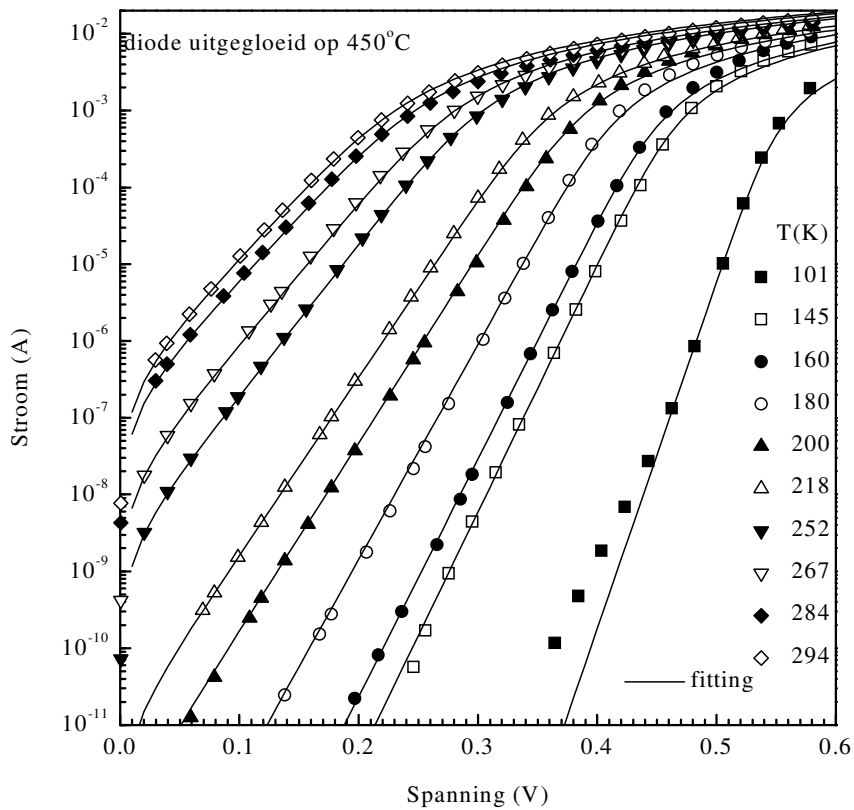
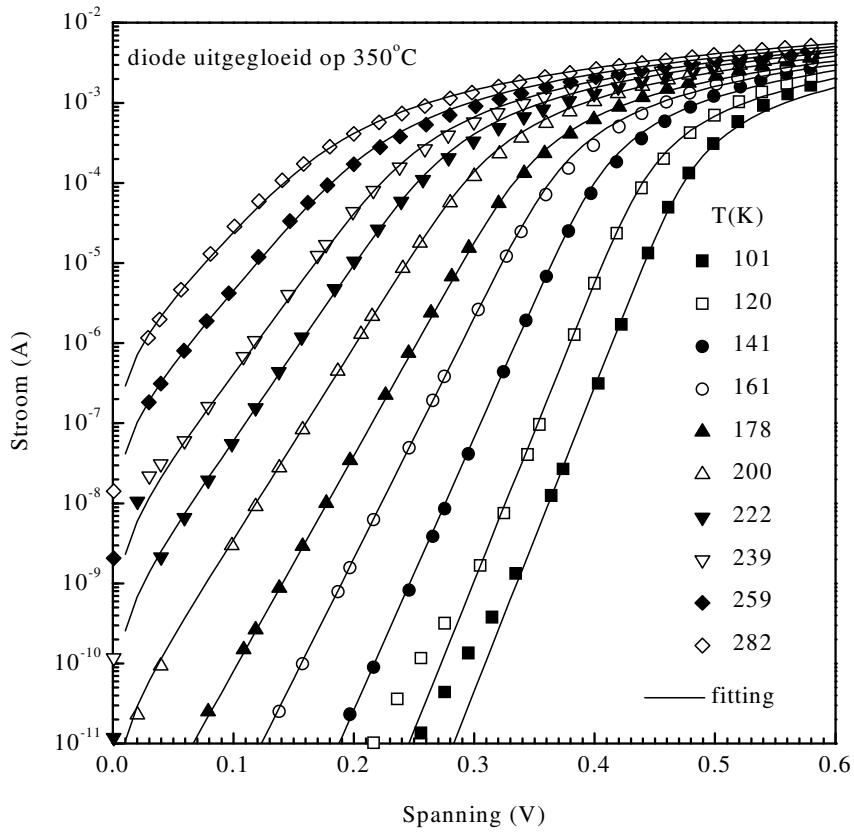
Het bovenstaande onderzoek naar de faseovergangen gebeurde in samenwerking met het Department of Microelectronics aan Fudan University, China; voor deze aspecten van het onderzoek wordt verder verwezen naar het werk van D. Deduytsche *et al.* [4]. In dit hoofdstuk wordt vooral aandacht besteed aan de gedetailleerde elektrische karakterisatie van de gevormde diodes met behulp van klassieke stroom/spannings (I/V)- en capaciteit/spannings (C/V)-metingen.

Deze metingen gebeuren bij verschillende temperaturen en de resultaten van de I/V-metingen in het voorwaartse gebied voor de diodes die uitgloeid werden op 350, 550, 650 en 700 °C worden getoond in de volgende figuren V.1. Op deze figuren zijn ook de best passende krommen te zien. Bij de bespreking worden deze straks in detail ontleed. Alle diodes hebben een oppervlakte van  $A = 0.01$  cm<sup>2</sup>. Uit de metingen bleek de grootte van de gebiedjes geen invloed te hebben voor geen enkele diode. De karakteristieken van de diodes die uitgloeid werden op 800 °C worden hier niet getoond, want deze hebben een zeer grote lekstroom, van de orde 1 A/cm<sup>2</sup> bij een spanning van -3 V. Bijgevolg vertonen deze diodes geen gelijkrichtend gedrag en kan geen relevante barrièrehoogte bepaald worden uit I/V- of C/V-gegevens.

Uit de verschillende figuren blijkt dat de vorm van de I/V-krommen grote variaties vertoont afhankelijk van zowel de uitgloeitemperatuur als van de meettemperatuur. In eerste instantie worden deze resultaten geanalyseerd volgens het klassieke thermionische emissie (TE) model volgens vergelijking (II.2), zie Hoofdstuk II. Hierbij worden uit de fitting aan de experimentele I/V-data waarden voor de barrièrehoogte  $\Phi_{B,I-V}$ , de idealiteit  $n$  en de serieweerstand  $R_s$  bekomen. Voor de diodes die uitgloeid werden op 350 en 450 °C blijkt uit de eerste twee figuren dat de I/V-data over het volledige spanningsbereik goed kunnen gefit worden. De gefitte krommen zijn hierop aangeduid met een volle lijn. De diodes die opgewarmd worden tot 550 en 650 °C hebben een afwijkende karakteristiek: bij de laagste meettemperaturen<sup>69</sup> verschijnen nu plateaugebieden bij stromen tussen circa 10<sup>-7</sup> en 10<sup>-5</sup> A, terwijl enkel het deel van de curves bij grote spanningen nog met het TE-model beschreven kan worden (in de figuren ditmaal aangeduid met de stippellijnen). Bij lagere spanningen overstijgt de gemeten stroom ruimschoots de waarde die hiervoor voorspeld wordt door het

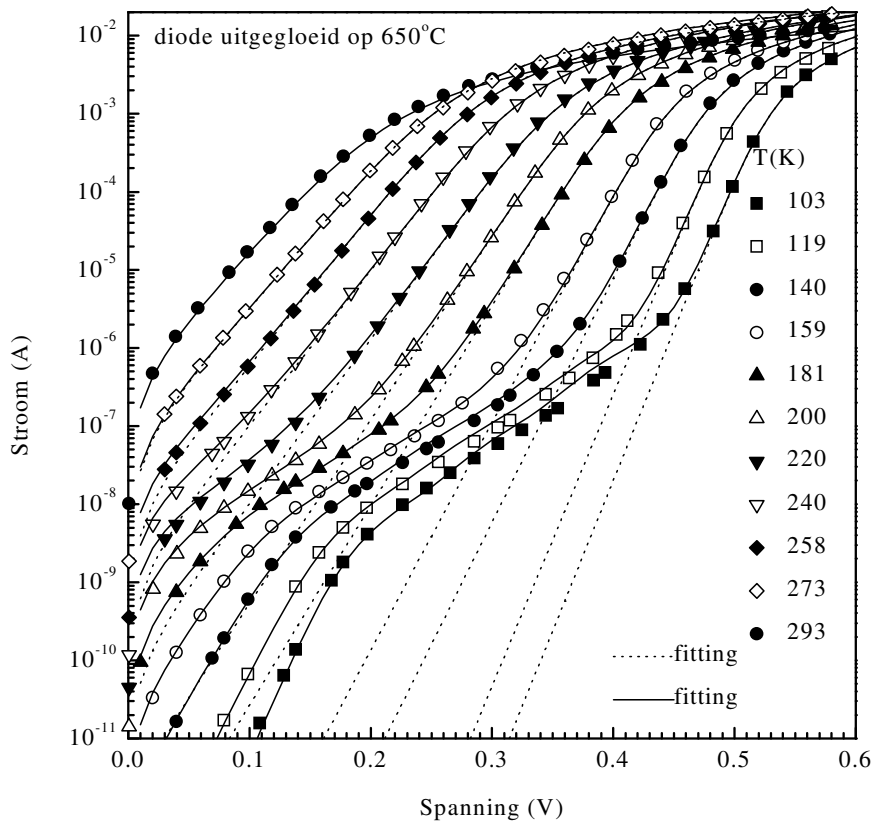
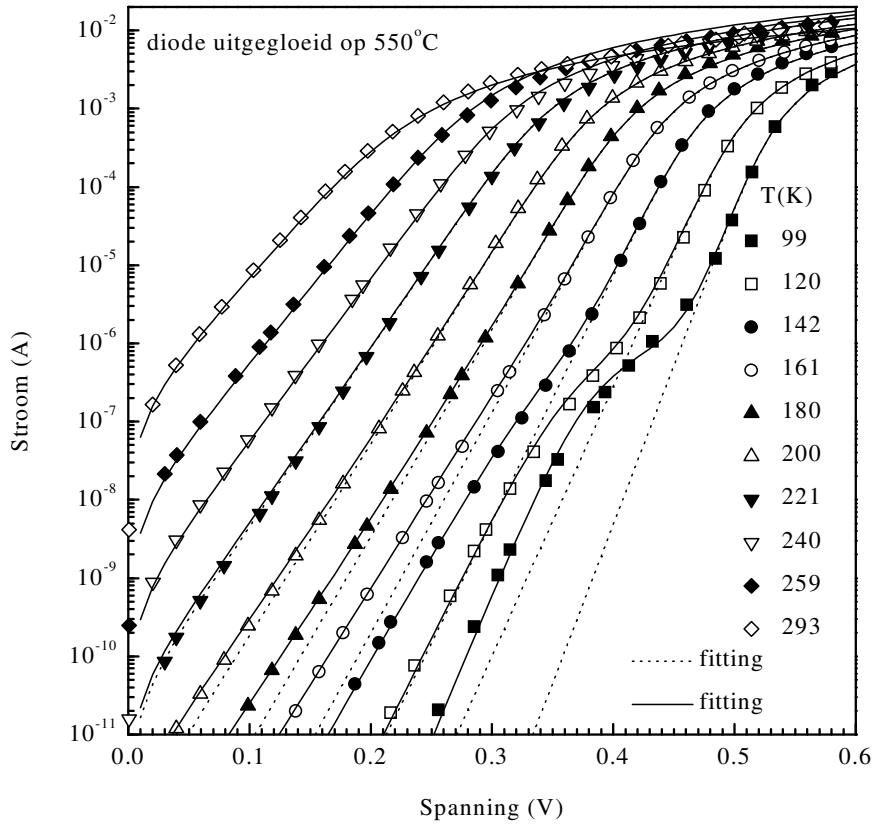
---

<sup>69</sup> Bemerkt dat er bij de laagste meettemperaturen (rond 100 K) bij de diodes uitgloeid op 350 en 450 °C ook al een kleine aanzet tot plateauvorming in de I/V-curves te zien is in figuur V.1. Bij lage meettemperaturen daalt de thermionische bijdrage tot de stroom en gaan andere mechanismen zoals Pinch-Off van gebiedjes met lokaal lage SHB (zie verder voor gedetailleerde uitleg) of tunneling door de barrière een belangrijke rol spelen.



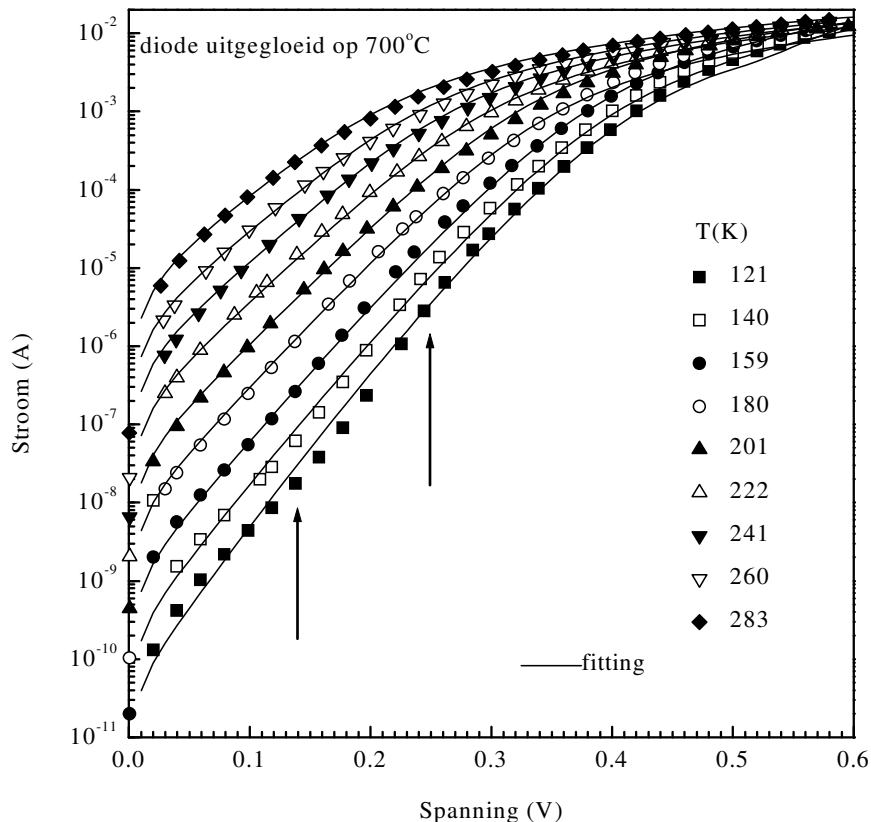
Figuur V.1 (a), (b)

Voorwaartse I/V(T) karakteristieken van de Ni-silicide/n-Si (100) diodes uitgegløeid op 350 en op 450 °C. Volle lijnen duiden de fitting aan volgens het TE-model.



Figuur V.1 (c), (d) - vervolg

Voorwaartse I/V(T) karakteristieken van de Ni-silicide/n-Si (100) diodes uitgeglouid op 550 en op 650 °C. Stippellijnen duiden de fitting aan volgens het TE-model, volle lijnen volgens het PO-model.



Figuur V.1 (e) - vervolg

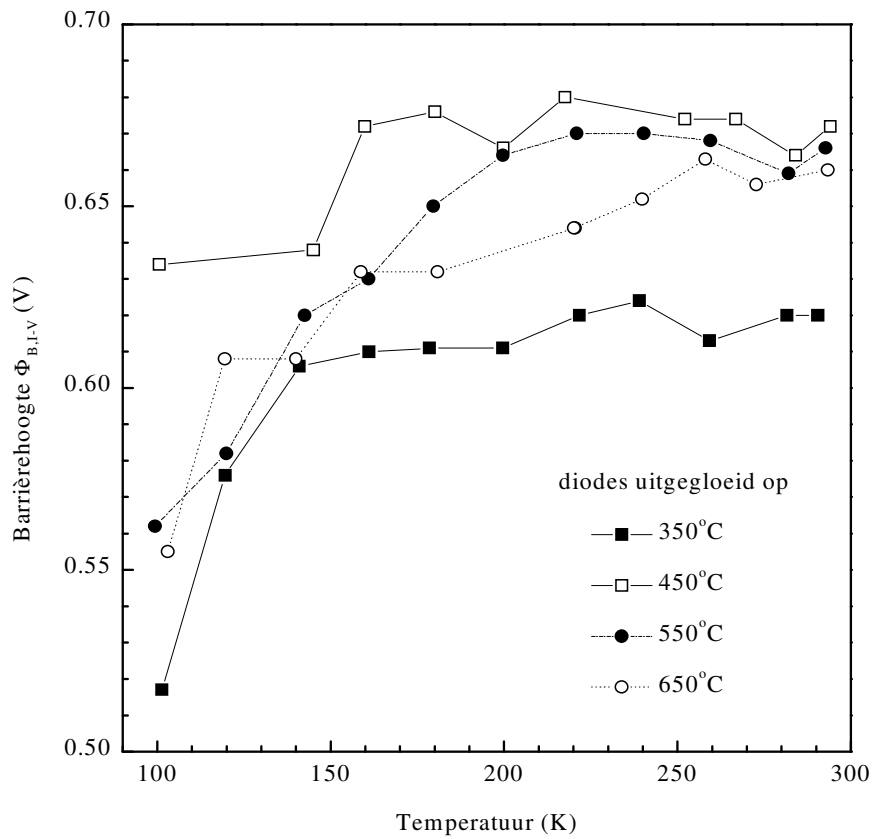
Voorwaartse  $I/V(T)$  karakteristieken van de Ni-silicide/n-Si (100) diodes uitgegloeid op 700 °C. Volle lijnen duiden de fitting aan volgens het PO-model. De pijltjes duiden 2 kleine knikken aan bij de  $I/V$ -krommen bij lage temperatuur. Deze worden verder in dit hoofdstuk besproken. (zie blz 162)

TE-model. In het geval van de diode die op 700 °C wordt uitgegloeid, blijkt deze fitting bij lage meettemperaturen zelfs niet meer toepasbaar over het volledige bereik van de aangelegde spanning, terwijl bij hogere meettemperaturen het TE-model een vrij grote idealiteit van 1.46 en een kleine barrièrehoogte  $\Phi_{B,I-V}$  van 0.59 eV oplevert, wat erop duidt dat de aldus afgeleide waarden niet relevant zijn.

De volgens het TE-model afgeleide waarden voor de barrièrehoogte  $\Phi_{B,I-V}$  voor de diodes die uitgegloeid worden op 350, 450, 550 en 650 °C, zijn grafisch afgebeeld in figuur V.2. Uit deze figuur blijkt dat deze SBH nagenoeg onafhankelijk van de meettemperatuur zijn boven 200 K. De bijbehorende idealiteitsfactoren variëren tussen 1.00 en 1.09, terwijl de serieweerstanden tussen 10 en 65  $\Omega$  liggen. Deze laatste twee grootheden zijn quasi onafhankelijk van de meettemperatuur.

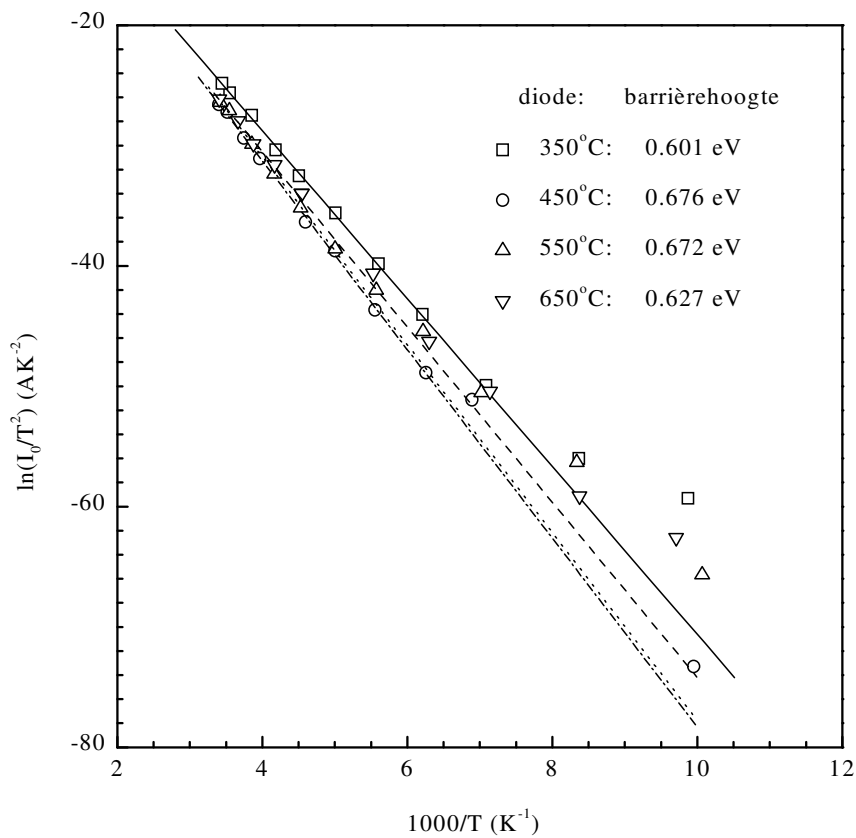
Volgens vergelijking (II.2) kan de barrièrehoogte eveneens bepaald worden uit een zogenaamde Richardsongrafiek, waarin  $\ln(I_0/T^2)$  in functie van  $1/T$  wordt uitgezet. Deze grafiek wordt getoond in figuur V.3 en daaruit blijkt inderdaad een lineair verband tussen beide grootheden te bestaan. Uit de helling van de bekomen rechte<sup>70</sup> volgt dan een waarde voor  $\Phi_{B,I-V}$ . De waarden die aldus bekomen worden zijn 0.601, 0.676, 0.672 en 0.627 eV voor de specimens die uitgegloeid worden bij de respectievelijke temperaturen.

<sup>70</sup> Ook uit figuur V.3 blijkt dat er een kleine afwijking is van het thermionisch gedrag bij de laagste meettemperaturen (lager dan 120 K) waardoor een kleine afwijking van het lineaire gedrag te zien is in de grafiek. Omwille van dit feit bedraagt de fout op de aldus bepaalde waarden voor  $\Phi_{B,I-V}$  ongeveer 0.020 eV.



Figuur V.2

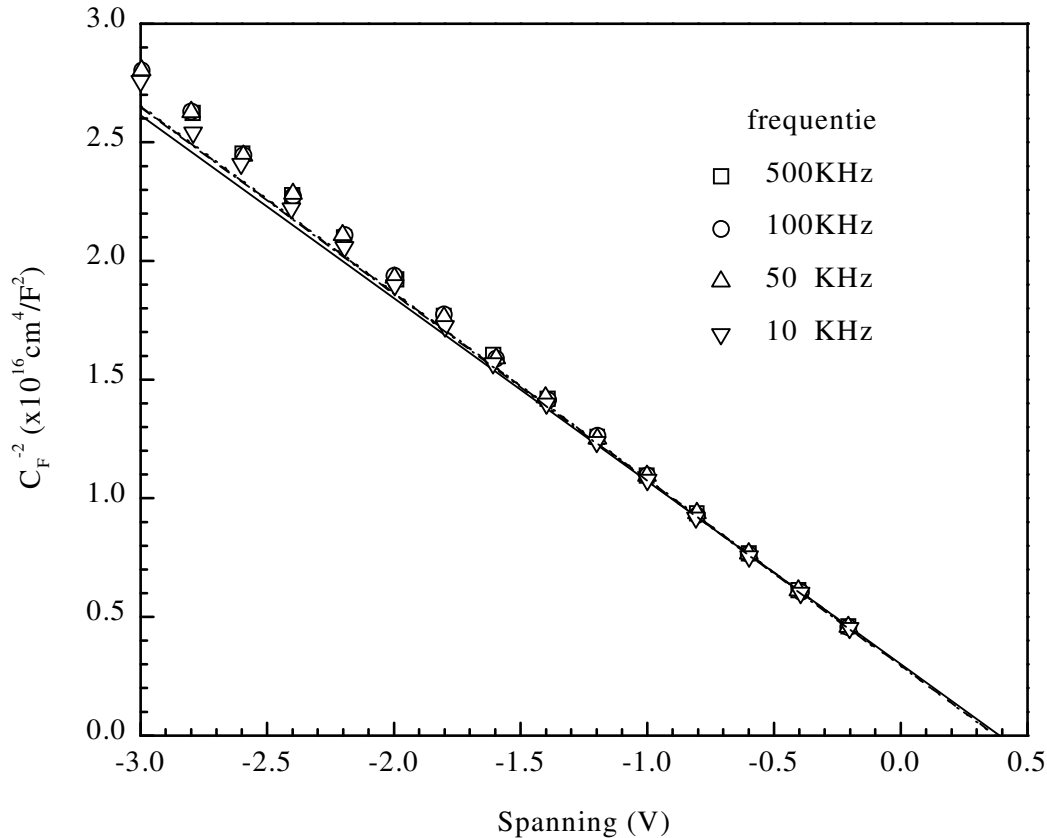
De SBH afgeleid uit I/V-metingen in functie van de meettemperatuur.



Figuur V.3

Richardsonplot om de barrièrehoogte van de onderzochte Ni-silicide/Si diodes te bepalen.



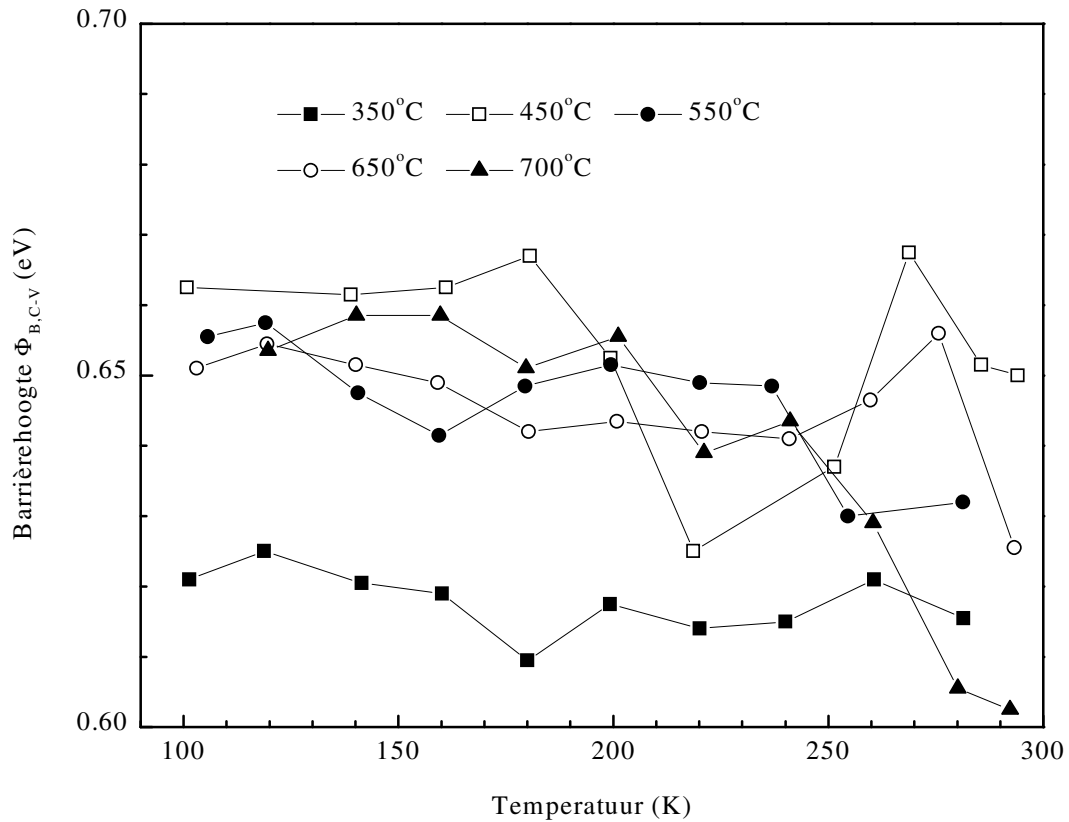


Figuur V.4

Mott-Schottkygrafiek:  $1/C^2$  in functie van sperspanning om de barrièrehogte te bepalen. Hier is de meting bij kamertemperatuur van de diode uitgegloeid op 550 °C weergegeven. De meetfrequenties zijn 10, 50, 100 en 500 kHz.

Naast de I/V-metingen gebeuren ook C/V-metingen op de gevormde diodes. De capaciteiten worden bij de verschillende temperaturen gemeten voor frequenties van 10, 50, 100 en 500 kHz. In figuur V.4 wordt een typische Mott-Schottkygrafiek getoond waarin  $1/C^2$  volgens vergelijking (II.4) wordt uitgezet in functie van de aangelegde sperspanning. Deze figuur toont enkel de resultaten gemeten bij kamertemperatuur voor de diode die uitgegloeid werd op 550 °C. De grafieken van de andere diodes gemeten bij andere temperaturen vertonen gelijkaardige karakteristieken. Bij de bepaling van de barrièrehogte  $\Phi_{B,C-V}$  worden enkel de meetresultaten bij kleine sperspanningen gebruikt [20], waardoor deze waarden een redelijke foutmarge kunnen hebben. Van de aldus bekomen waarden voor de barrièrehogtes van de verschillende diodes wordt het gemiddelde genomen over de verschillende meetfrequenties en deze gemiddelde barrièrehogtes  $\Phi_{B,C-V}$  staan grafisch voorgesteld in figuur V.5. Uit deze grafiek blijkt dat de SBH voor alle diodes nagenoeg onafhankelijk zijn van de meettemperatuur. (De schaal op figuur V.5 is immers zeer gevoelig gekozen.)

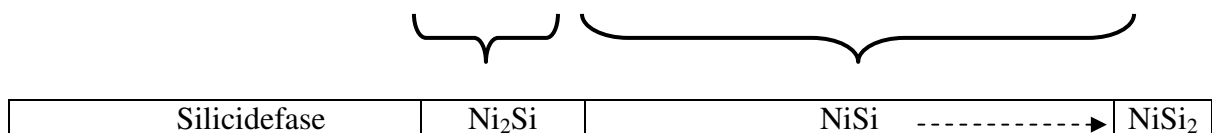
De belangrijkste resultaten van het SBH-onderzoek aan de hand van de I/V- en C/V-metingen staan samengevat in tabel V.1, waar voor de waarde van  $\Phi_{B,C-V}$  het gemiddelde over de verschillende meettemperaturen genomen wordt (gezien de geringe afhankelijkheid ervan) en voor de waarde van  $\Phi_{B,I-V}$  deze bekomen uit de Richardsongrafiek. Wanneer de inleidende studie van de overgangen tussen de verschillende Ni-silicidefasen gecombineerd wordt met de waarden voor de barrièrehogte in tabel V.1 kan besloten worden dat de gemiddelde barrièrehogte van het volledige grensvlak ongeveer 0.61 eV bedraagt voor het Ni<sub>2</sub>Si/Si-contact en ongeveer 0.66 eV voor het NiSi/Si-contact.



Figuur V.5

Barrièrehogtes van de verschillende diodes afgeleid uit C/V-metingen als functie van de meettemperatuur uitgemiddeld over de verschillende meetfrequenties. Bemerk dat de schaal zeer gevoelig gekozen is, waardoor de variaties op de figuur groter lijken dan ze in werkelijkheid zijn: de barrièrehoogte varieert nauwelijks als functie van de meettemperatuur.

| Uitgloeitemperatuur                      | 350 °C | 450 °C | 550 °C | 650 °C | 700 °C |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\Phi_{B,I-V}$<br>(Richardson, in eV)    | 0.60   | 0.68   | 0.67   | 0.63   | --     |
| $\Phi_{B,C-V}$<br>(Mott-Schottky, in eV) | 0.62   | 0.65   | 0.65   | 0.65   | 0.64   |
| Resistiviteit                            | hoog   | laag   |        |        |        |



Tabel V.1

Overzicht en samenhang van de belangrijkste resultaten van onderzoek naar faseovergang en naar barrièrehoogte.

### 3.2 Bespreking

De meest opvallende fenomenen van bovenstaande meetresultaten zijn de plateauachtige gebieden in de I/V-karakteristieken in figuur V.1 bij de diodes die opgewarmd worden tot 550 of 650 °C. Dit afwijkende stroomgedrag van het TE-model kan verschillende oorzaken hebben, waarvan de meest voor de hand liggende hier overlopen worden.

Bij lage temperatuursmetingen krijgen tunneleffecten doorheen de barrière relatief gezien een belangrijker aandeel in de stroom, maar hier kan dit uitgesloten worden wegens de lage doperingsconcentratie van de gebruikte Si-substraten.

Ook lekstromen langs de rand spelen hier geen rol, aangezien metingen op specimens met een verschillende oppervlakte/omtrek-verhouding geen effect ten gevolge van gewijzigde dimensies naar voor brengen.

Als derde mogelijke oorzaak kan hier recombinatie van ladingsdragers in de ruimteladingszone een rol spelen wegens de lagere meettemperaturen en de kleine voorwaartse spanningen, die dit fenomeen bevorderen. Hier kan dit mechanisme echter niet aangewend worden als mogelijke verklaring aangezien uit de C/V-metingen (zie figuur V.4) blijkt dat de capaciteit onafhankelijk is van de frequentie van het wisselspanningssignaal gesuperponeerd op de aangelegde sperspanning. Andere redenen om dit mechanisme hier te verwerpen zijn de idealiteiten van de metingen: de hoogste idealiteit<sup>71</sup> in de curve bij 99 K voor de diode opgewarmd tot 550 °C in figuur V.1 (c) bedraagt 1.43 terwijl met een recombinatiestroom een idealiteit van ~2 geassocieerd wordt [21]. Ook de duidelijk aanwezige knik bij 10<sup>-9</sup> - 10<sup>-8</sup> A in de kromme bij 103 K voor de diode opgewarmd tot 650 °C in figuur V.1 (d) kan niet verklaard worden aan de hand van een recombinatiestroom.

Bovenstaande oorzaken, die falen als mogelijke verklaring van de plateaugebieden, gaan allemaal uit van een homogeen metaal/halfgeleidercontact, terwijl er geen reden is om dit aan te nemen. Deze abnormale I/V-karakteristieken kunnen echter wel verklaard worden door rekening te houden met de inhomogeniteit van de Schottkybarrière [10]-[12]. Indien het contact een aantal cirkelvormige gebieden met een lagere barrièrehoogte bevat, wordt volgens het Pinch-Off model van Tung [10] de stroom door één gebiedje gegeven door vergelijking (V.1):

$$I_{\text{gebiedje}} = A^{**} T^2 \left[ \frac{4\pi kT \eta^{2/3}}{9q[\Phi_B^0 - V_n - (V - IR_{sr})]^{2/3}} \right] \times \exp \left[ -\frac{q\Phi_B^0}{kT} + \frac{q\eta[\Phi_B^0 - V_n - (V - IR_{sr})]^{1/3}}{kT\eta^{1/3}} \right] \quad (\text{V.1})$$

met  $V_n = (kT/q) \ln(N_C / N_D)$

$$\eta = \varepsilon_{Si} \varepsilon_0 / (qN_D)$$

$$\gamma = 3(R_0^2 \Delta / 4)^{1/3} : \text{de gebiedsparameter}$$

$$R_{sr} = \rho_s / (4\pi R_0) : \text{de lokale serieweerstand}$$

<sup>71</sup> De I/V-kromme is bij de kleinste spanningen een superpositie van een stroomcomponent afkomstig van TE waarvan de idealiteit het beste (dus kleinste) is en van een stroomcomponent afkomstig van een (eventueel ander) mechanisme met een slechtere (grotere) idealiteit. Bij de hoogste spanningen domineert de TE-stroom en verbetert (verkleint) de idealiteit. Hier bedraagt de slechtste idealiteit (dus bij de laagste spanningen in het eerste deel van de kromme bij 99K) 1.43. In het geval van recombinatie komt daar een idealiteit van ongeveer 2 mee overeen [21]. Het mechanisme met de grotere idealiteit is hier dus zeker geen recombinatie, maar eveneens een thermionische stroom door gebiedjes met een lagere lokale barrièrehoogte, beschreven door vergelijking (V.1).

Hierbij is  $N_C$  de effectieve toestandsdichtheid in de conductieband van Si,  $\epsilon_{Si}\epsilon_0$  de permittiviteit van Si (zie Appendix, tabel A.II),  $R_0$  de straal van het cirkelgebiedje,  $\Delta$  de verlaging van de barrière van het gebiedje ter hoogte van het grensvlak en  $\rho_s$  de lokale resistiviteit rond het gebiedje. De totale stroom door een diode  $I_{\text{totaal}}$  is de som van de stroom door het volledige contactoppervlak  $I_{TE}$  en de stroom doorheen alle gebiedjes  $I_{\text{gebiedje}}$ , beschreven door vergelijking (V.1):

$$I_{\text{totaal}} = I_{TE} + \sum_i C_i I_{\text{gebiedje}}(\gamma_i) \quad (\text{V.2})$$

met  $C_i$  het aantal gebiedjes met gebiedsparameter  $\gamma_i$ .

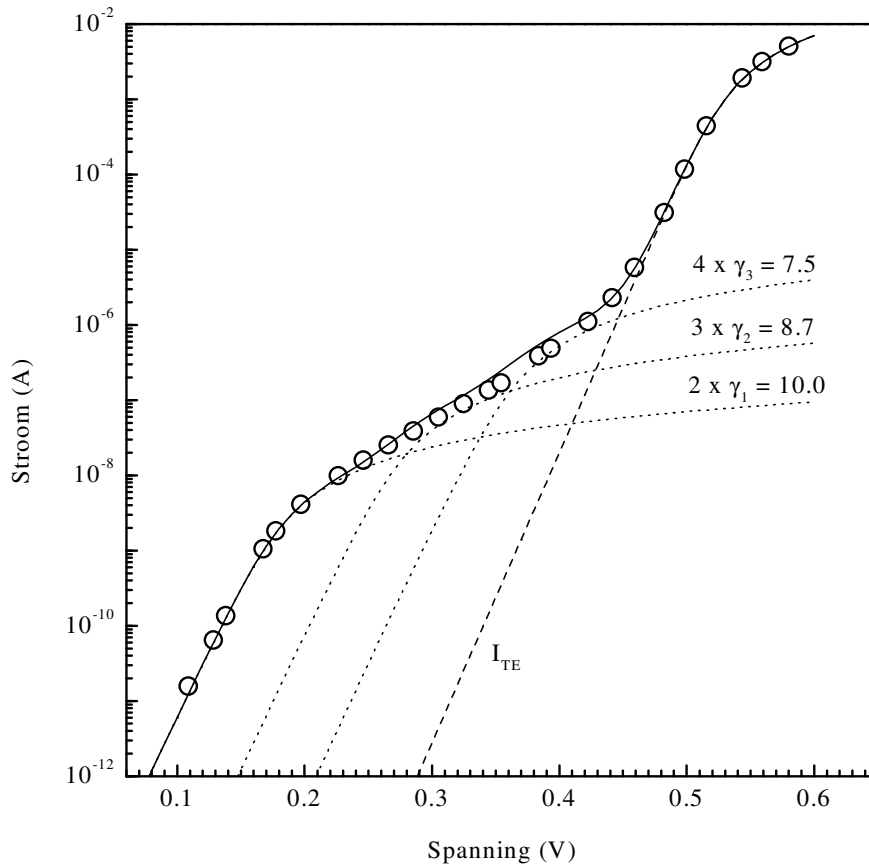
In het geval van de diodes die uitgedoofd zijn op 550 en 650 °C wordt voor  $\Phi_B^0$  de waarde 0.67 eV uit tabel V.1 genomen worden, terwijl  $\gamma$ ,  $C$  en  $R_{sr}$  niet gekend zijn en hier als fitparameters ingevoerd worden. Met behulp van een computerprogramma worden vervolgens de data van de diode uitgedoofd op 550 °C bij een meettemperatuur van 99 K gefit. Bij het gebruik van vergelijkingen (V.1) en (V.2) bestaat een grote vrijheid bij de keuze van het aantal fitparameters, maar voor de eenvoud wordt het aantal  $\gamma$ -waarden om een goede fitting te bekomen zo laag mogelijk gehouden. De berekende I/V-kromme wordt in figuur V.1 (c) getoond met een volle lijn en gebruikt de waarden voor de fitparameters die vermeld staan in tabel V.2 (a). Met dezelfde waarden voor deze parameters worden de krommen ook bij de hogere meettemperaturen gefit en uit de grafieken in figuur V.1 (c) blijkt dat de berekende krommen zeer goed overeenkomen met de experimentele gegevens.

| Gebiedsparameter $\gamma_i$                                      | Lokale serieweerstand $R_{sr,i}$    | Aantal gebiedjes $C_i$ |
|--|-------------------------------------|------------------------|
| $\gamma_1 = 7.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$ | $R_{sr,1} = 5.0 \times 10^4 \Omega$ | $C_1 = 2$              |

Tabel V.2 (a)

Fitparameters voor de diode uitgedoofd op 550 °C.

Eveneens van deze methode gebruik makend, worden vervolgens de I/V-karakteristieken van de diode die opgewarmd wordt tot 650 °C geanalyseerd. Uit figuur V.1 (d) kan opgemaakt worden dat het niet-thermionische aandeel van de stroom hier groter is dan bij de diode die tot 550 °C wordt opgewarmd. Dit heeft als gevolg dat een grotere gebiedsparameter  $\gamma$  nodig is om een goede fitting te bekomen. De fitparameters voor de kromme opgemeten bij 103 K, worden samengevat in tabel V.2 (b), terwijl de afzonderlijke bijdragen tot de stroom van de gebiedjes met een verschillende gebiedsparameter  $\gamma$  grafisch voorgesteld zijn in figuur V.6 als stippellijnen. De volle lijn, die de totale stroom volgens vergelijking (V.2) voorstelt, toont de passende fitting van de I/V-karakteristiek over het volledige spanningsgebied. Met dezelfde parameters worden opnieuw de krommen bij hogere meettemperaturen berekend. Uit figuur V.1 (d), waarin de gefitte krommen met de volle lijnen aangeduid zijn, blijkt opnieuw dat met deze fitparameters goedpassende krommen bekomen worden over het volledige meetbereik.



Figuur V.6

Voorwaartse I/V-karakteristiek van de diode uitgegloeid op 650 °C bij een meettemperatuur van 103 K. De stippellijnen stellen de stroombijdragen voor van de gebiedjes met elk een specifieke  $\gamma$ -waarde (uitgedrukt in  $10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$ ) en aantal  $C$  zoals vermeld in de grafiek. De streeplijn stelt de thermionische stroombijdrage  $I_{TE}$  voor doorheen het contact met een uniforme barrièrehogte. De volle lijn is de totale stroom als superpositie van alle berekende stromen.

| Gebiedsparameter $\gamma_i$                                       | Lokale serieweerstand $R_{sr,i}$   | Aantal gebiedjes $C_i$ |
|---|------------------------------------|------------------------|
| $\gamma_1 = 10.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$ | $R_{sr1} = 3.0 \times 10^6 \Omega$ | $C_1 = 2$              |
| $\gamma_2 = 8.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$  | $R_{sr2} = 5.0 \times 10^5 \Omega$ | $C_2 = 3$              |
| $\gamma_3 = 7.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$  | $R_{sr3} = 5.0 \times 10^4 \Omega$ | $C_3 = 4$              |

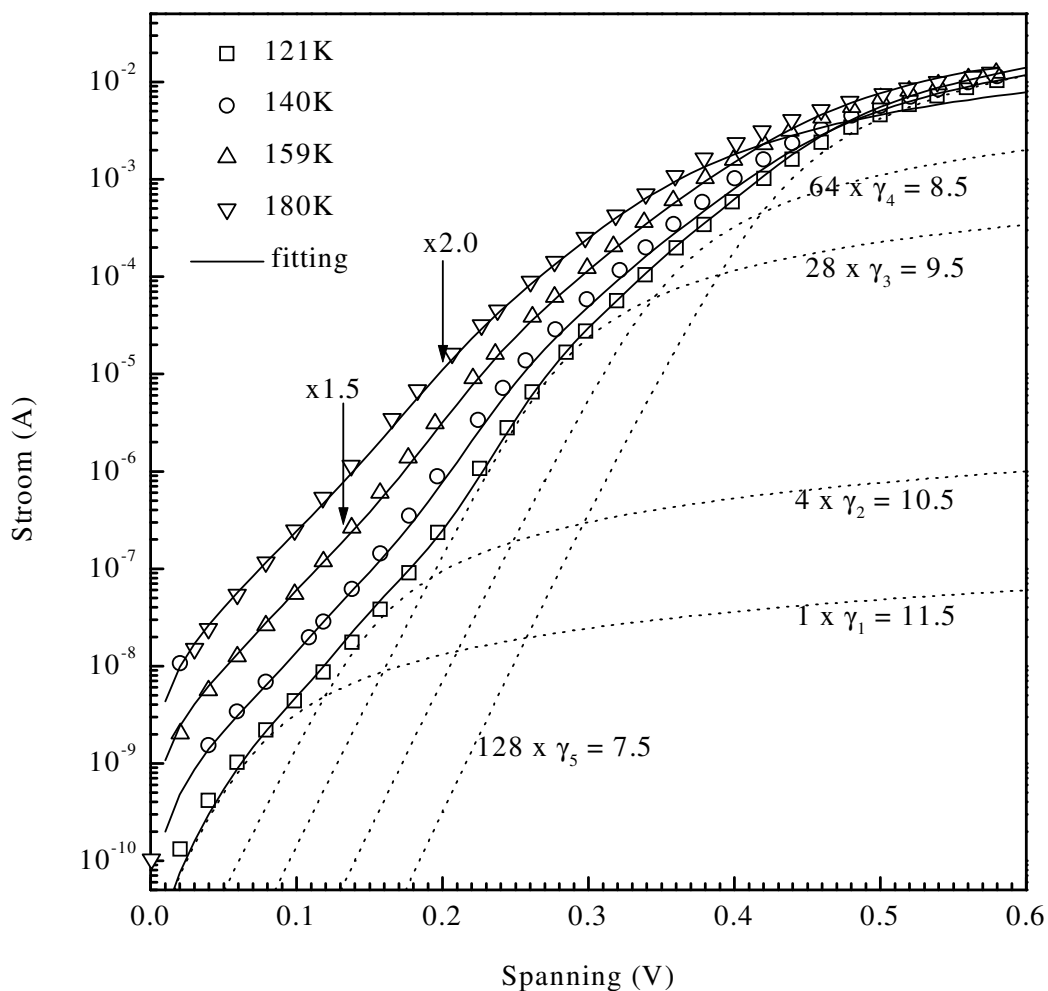
Tabel V.2 (b)

Fitparameters voor de diode uitgegloeid op 650 °C.

Uit de gegevens in tabel V.2 (b) blijkt dat een kleinere gebiedsparameter  $\gamma$  overeenkomt met een groter aantal  $C$  van deze gebieden en met een lagere lokale serieweerstand  $R_{sr,i}$ . Dit laatste fenomeen lijkt vreemd, maar valt te begrijpen aan de hand van het Pinch-Off model. Wegens het Pinch-Off effect zal het aantal vrije ladingsdragers rond het gebiedje sterk afnemen, waardoor de plaatselijke resistiviteit  $\rho_s$  veel groter wordt dan deze van de bulk van de halfgeleider. Dit verklaart waarom  $R_{sr}$  veel groter is dan de globale serieweerstand  $R_s$ . Een grotere  $\gamma$ -waarde heeft een groter depletie-effect en leidt dus tot een grotere  $R_{sr}$ . Dit resulteert eveneens in het ontstaan van plateaugebieden in de I/V-krommen omdat  $I_{gebiedje}$  enkel bij lage spanningen de dominante stroomcomponente is. Bij grotere stromen zinkt  $I_{gebiedje}$  weg ten opzichte van  $I_{TE}$  omwille van het grotere ohms effect. Daarnaast stijgt  $I_{TE}$  sneller dan  $I_{gebiedje}$

bij oplopende meettemperatuur. Als gevolg daarvan kan de totale stroom over het ganse spanningsgebied gedomineerd worden door  $I_{TE}$ , zoals dit het geval is vanaf circa 180 K voor de diode opgewarmd tot 550 °C en vanaf circa 260 K voor de diode opgewarmd tot 650 °C.

De diode die uitgegloeid wordt op 700 °C bevat meer gebiedjes dan deze die op 650 °C uitgegloeid wordt. De fitting van de I/V-karakteristiek opgemeten bij 121 K wordt getoond in figuur V.7 en de bijbehorende fitparameters staan vermeld in tabel V.2 (c). Voor deze diode is  $I_{gebiedje}$  dominant over het volledige spanningsbereik. De krommen bij andere meettemperaturen worden ook hier met dezelfde fitparameters berekend. Zoals blijkt uit figuur V.7, is er een goede overeenkomst met de experimentele data bij een meettemperatuur van 140 K. Voor hogere meettemperaturen is de berekende stroom echter kleiner dan de waargenomen stroom, waardoor deze fitwaarde met een extra factor moeten vermenigvuldigd worden om overeen te komen met de gemeten stroom. Bij 159 K bedraagt deze factor 1.5 ; bij 180 K is dit reeds 2.0 zoals ook vermeld staat in figuur V.7. Dit betekent dat er eigenlijk meer



Figuur V.7

Voorwaartse I/V-karakteristiek van de diode uitgegloeid op 700 °C bij verschillende meettemperaturen. De stippellijnen stellen de berekende stroombijdragen bij een meettemperatuur van 121 K voor van de gebiedjes met elk een specifieke  $\gamma$ -waarde (uitgedrukt in  $10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$ ) en aantal  $C$  zoals vermeld in de grafiek en in tabel V.2. (c). De volle lijn stelt de som van alle berekende stromen voor. De gegevens bij de meettemperaturen 140 K kunnen met deze fitparameters gefit worden, maar de gegevens bij 159 en 180 K moeten respectievelijk vermenigvuldigd worden met een factor 1.5 en 2.0 om overeen te komen met de gemeten waarden.

| Gebiedsparameter $\gamma_i$                                       | Lokale serieweerstand $R_{sr,i}$   | Aantal gebiedjes $C_i$ |
|---|------------------------------------|------------------------|
| $\gamma_1 = 11.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$ | $R_{sr1} = 8.0 \times 10^6 \Omega$ | $C_1 = 1$              |
| $\gamma_2 = 10.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$ | $R_{sr2} = 4.0 \times 10^5 \Omega$ | $C_2 = 4$              |
| $\gamma_3 = 9.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$  | $R_{sr3} = 8.0 \times 10^2 \Omega$ | $C_3 = 28$             |
| $\gamma_4 = 8.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$  | $R_{sr4} = 1.0 \times 10^2 \Omega$ | $C_4 = 64$             |
| $\gamma_5 = 7.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$  | $R_{sr5} = 12 \Omega$              | $C_5 = 128$            |

Tabel V.2 (c)

Fitparameters voor de diode uitgedooid op 700 °C op basis van de meting bij 121 K.

bijdragen van gebiedjes met een kleinere gebiedsparameter  $\gamma$  moeten meegeteld worden bij de totale stroom opdat de fitting zou kloppen. In het geval van de diodes die opgewarmd worden tot 550 en 650 °C bevat de thermionische component  $I_{TE}$  deze bijdragen: daar zijn  $\Phi_{B,I-V}$  en  $n$  temperatuursafhankelijk omwille van het feit dat het gedrag van een groot aantal gebiedjes met een heel kleine gebiedsparameter  $\gamma$  op een equivalente manier beschreven kan worden als een Gaussiaanse distributie van barrièrehoogten [13]. Bij de diode die opgewarmd wordt tot 700 °C zorgt de afwezigheid van de thermionische bijdrage  $I_{TE}$  ervoor dat de berekende stroom de gemeten waarde onderschat bij hogere meettemperaturen.

Anderzijds kan hier voor diodes behandeld bij 700 °C in het geval van een groot aantal gebiedjes met een brede verdeling van  $\gamma$ -waarden de totale stroom door de diode benaderd worden door volgende uitdrukking [10][22]:

$$I_{\text{totaal}} = AA^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B^0}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{q(V - R_s I_{\text{totaal}})}{kT}\right) - 1 \right] \times \left[ 1 + \frac{8\pi\rho_p \sigma_{po}^2 \eta^{1/3}}{9(\Phi_B^0 - V_n - V + R_s I_{\text{totaal}})} \exp\left(\frac{q^2 \sigma_{po}^2 (\Phi_B^0 - V_n - V + R_s I_{\text{totaal}})^{2/3}}{2(kT)^2 \eta^{2/3}}\right) \right] \quad (\text{V.3})$$

als er uitgegaan wordt van een Gaussiaanse verdeling van de gebiedsparameter  $\gamma$  volgens

$$C(\gamma) = \frac{\rho_p}{\sqrt{2\pi}\sigma_{po}} \exp\left(-\frac{\gamma^2}{\sigma_{po}^2}\right) \quad (\text{V.4})$$

met  $\rho_p$  de totale dichtheid van de gebiedjes en  $\sigma_{po}$  de standaard deviatie van de verdeling. De gemeten I/V-karakteristieken worden volgens bovenstaande vergelijking gefit met  $\rho_p$ ,  $\sigma_{po}$  en  $R_s$  als fitparameters, terwijl ook hier voor  $\Phi_B^0$  de waarde 0.67 eV uit tabel V.1 genomen wordt. De volle lijnen, in figuur V.1 (e) stellen de gefitte curven volgens deze vergelijking voor, die nu wel voor alle meettemperaturen een goede overeenkomst met het experiment vertonen. De fitwaarden voor de serieweerstand  $R_s$  zijn onafhankelijk van de meettemperatuur en variëren tussen 12 en 15  $\Omega$ , terwijl zowel  $\rho_p$  als  $\sigma_{po}$  stijgen bij oplopende meettemperatuur; deze waarden zijn vermeld in tabel V.3.

| Meet-Temperatuur (K)  | 121  | 140  | 159  | 180  | 201  | 222  | 241  | 260  | 282  |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\rho_p (\times 10^6 \text{ cm}^{-2})$                          | 0.6  | 2.0  | 5.0  | 10   | 16   | 20   | 25   | 27   | 30   |
| $\sigma_{po} (\times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3})$ | 2.10 | 2.17 | 2.22 | 2.28 | 2.32 | 2.37 | 2.42 | 2.46 | 2.50 |

Tabel V.3

Fitparameters  $\rho_p$  en  $\sigma_{po}$  voor de diode uitgloeid op 700 °C bij de verschillende meettemperaturen.

De temperatuursafhankelijkheid van  $\rho_p$  en  $\sigma_{po}$  kan als volgt begrepen worden. Bij de laagste meettemperaturen zijn enkel de gebieden met een grote  $\gamma$ -waarde (en dus laagste lokale SBH) belangrijk, terwijl de stroombijdrage van de gebieden met een kleinere  $\gamma$ -waarde belangrijker wordt bij stijgende meettemperatuur. Deze bijdrages moeten opgeteld worden bij de totale stroom, wat bijgevolg resulteert in een grotere standaarddeviatie  $\sigma_{po}$  en gebiedsdichtheid  $\rho_p$  bij hogere meettemperaturen.

Wanneer de grafiek V.1 (e) meer in detail bekeken wordt, vallen er 2 kleine knikken op in de experimentele I/V-karakteristiek bij lage temperaturen (121 en 140 K) ongeveer bij stromen  $I \sim 10^{-9}$  en  $10^{-6}$  A, terwijl de gefitte curven een meer afgevlakt verloop vertonen. Dit betekent dat de fitting de stroom onderschat in het stroombereik  $I \sim 10^{-10} - 10^{-9}$  A en overschat in het bereik  $I \sim 10^{-8} - 10^{-6}$  A. De reden waarom vergelijking (V.3) de stroom bij lage meettemperaturen niet in detail kan beschrijven, is het gebruik van één globale serieweerstand  $R_s$  in deze uitdrukking, terwijl in werkelijkheid met elk gebied met een bepaalde  $\gamma$ -waarde een verschillende lokale serieweerstand  $R_{sr}$  overeenkomt. Vergelijking (V.3) benadert goed de reële situatie bij hoge meettemperaturen wanneer de grootste bijdrage tot de totale stroom afkomstig is van een groot aantal gebiedjes met kleine  $\gamma$ -waarde waarvan de lokale serieweerstand  $R_{sr}$  niet veel groter is dan  $R_s$ . Bij lage temperaturen loopt de stroom  $I_{\text{totaal}}$  vooral via een klein aantal gebiedjes met grote  $\gamma$ -waarde en treden afwijkingen op van vergelijking (V.3). In dit geval beschrijft vergelijking (V.2) de I/V-karakteristiek beter, zoals reeds geïllustreerd werd in figuur V.7.

Uit bovenstaande analyse blijkt dat de NiSi/n-Si (100) contacten een duidelijke trend vertonen van toenemende inhomogeniteit van de barrièrehoogte bij een stijgende uitgloeitemperatuur. Vermoedelijk heeft de degradatie van de diode die opgewarmd wordt tot 800 °C te maken met de sterk toegenomen inhomogeniteit van het contact.

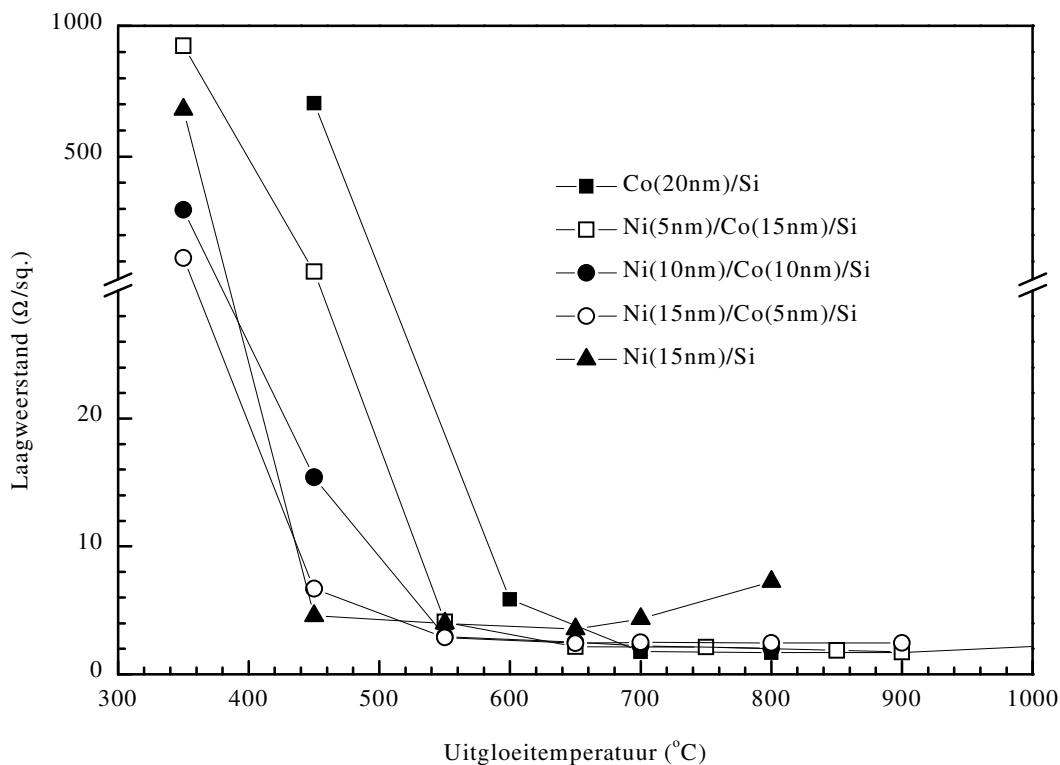
De aanwezigheid van gebiedjes met een lage Schottkybarrière ingesloten in het contact kunnen gerelateerd zijn aan grensvlakdefecten, zoals piramidale NiSi<sub>2</sub> afzettingen [5][19], alhoewel deze laatste niet konden waargenomen worden met laagweerstandsmetingen of XRD-onderzoek. Andere onderzoekstechnieken zoals transmissie elektronen microscopie (TEM), kunnen misschien meer duidelijkheid brengen over de structurele aard van de grensvlakdefecten. Niettegenstaande dit toont deze grondige studie aan dat heel wat belangrijke informatie over de kwaliteit van de Ni-silicide/Si contacten kan gehaald worden uit de analyse van temperatuursafhankelijke I/V-metingen.



## 4 Resultaten en bespreking $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}$

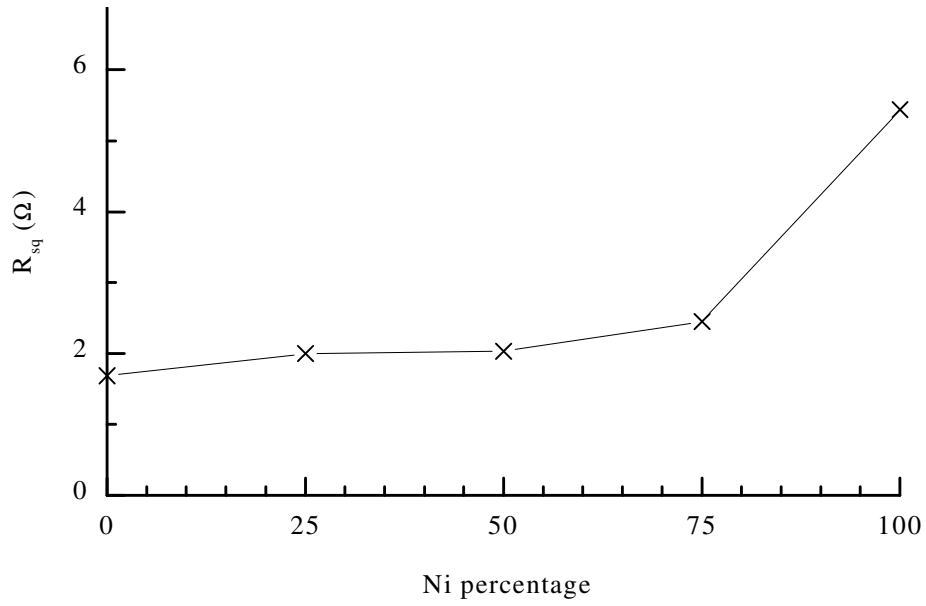
### 4.1 Ternaire reactie van de Ni/Co films op het silicium

Figuur V.8 toont de laagweerstand van de Co/Ni dubbellagen op het Si-substraat als functie van de uitgloeitemperatuur. Aangezien de atomaire dichtheden van nikkel ( $9.13 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) en cobalt ( $9.10 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) nagenoeg gelijk zijn, kan de onderlinge verhouding van de laagdikte gelijk gesteld worden aan de onderlinge atomaire verhouding. Het nikkelpercentage  $x$  varieert tussen 0% en 100%. Figuur V.8 illustreert duidelijk dat de toevoeging van Ni aan Co de nucleatie van het laagresistieve disilicide bevordert. Meer toevoegen van Ni leidt tot een daling van de nucleatietemperatuur. Een belangrijk voordeel van het ternaire silicide  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  is het feit dat de resistiviteit zeer laag blijft na opwarmen tot  $900^\circ\text{C}$ , net zoals dit het geval is voor  $\text{CoSi}_2$ . Uit de vorige paragraaf bleek dat dit niet het geval is voor zuiver Ni, waar de resistiviteit sterk toeneemt na opwarmen tot  $800^\circ\text{C}$  als gevolg van eilandvorming in de NiSi-laag en/of de fasetransformatie van NiSi tot het resistieve  $\text{NiSi}_2$ . Figuur V.9, waar de laagweerstand als functie van het Ni-percentage uitgezet wordt, illustreert dit eveneens. Deze resultaten bevestigen dat de Co/Ni-dubbellaag een lagere silicidatietemperatuur heeft dan  $\text{CoSi}_2$  en tegelijkertijd een hogere thermische stabiliteit dan NiSi, in overeenstemming met eerdere studies [17][23].



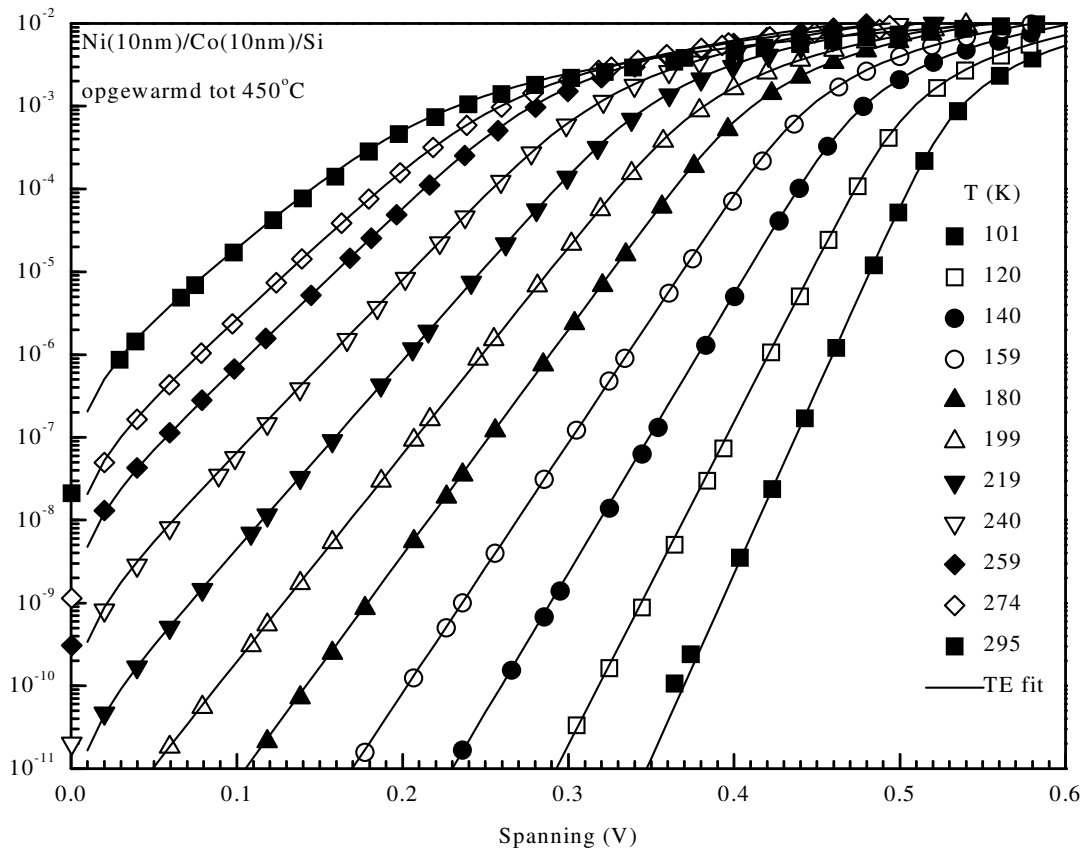
Figuur V.8

Laagweerstand van de silicidelagen die gevormd werden uit de reactie van de Ni/Co dubbellaag met het Si-substraat als functie van de uitgloeitemperatuur. De respectievelijke Ni-percentages bedragen 0%, 25%, 50%, 75% en 100%. Bemerkt de schaalovergang in de verticale as voor de hoogste waarden van de laagweerstand.



Figuur V.9

Laagweerstand van de Ni/Co dubbellaag die uitgedroogd werd tot 800 °C als functie van het Ni-percentage.



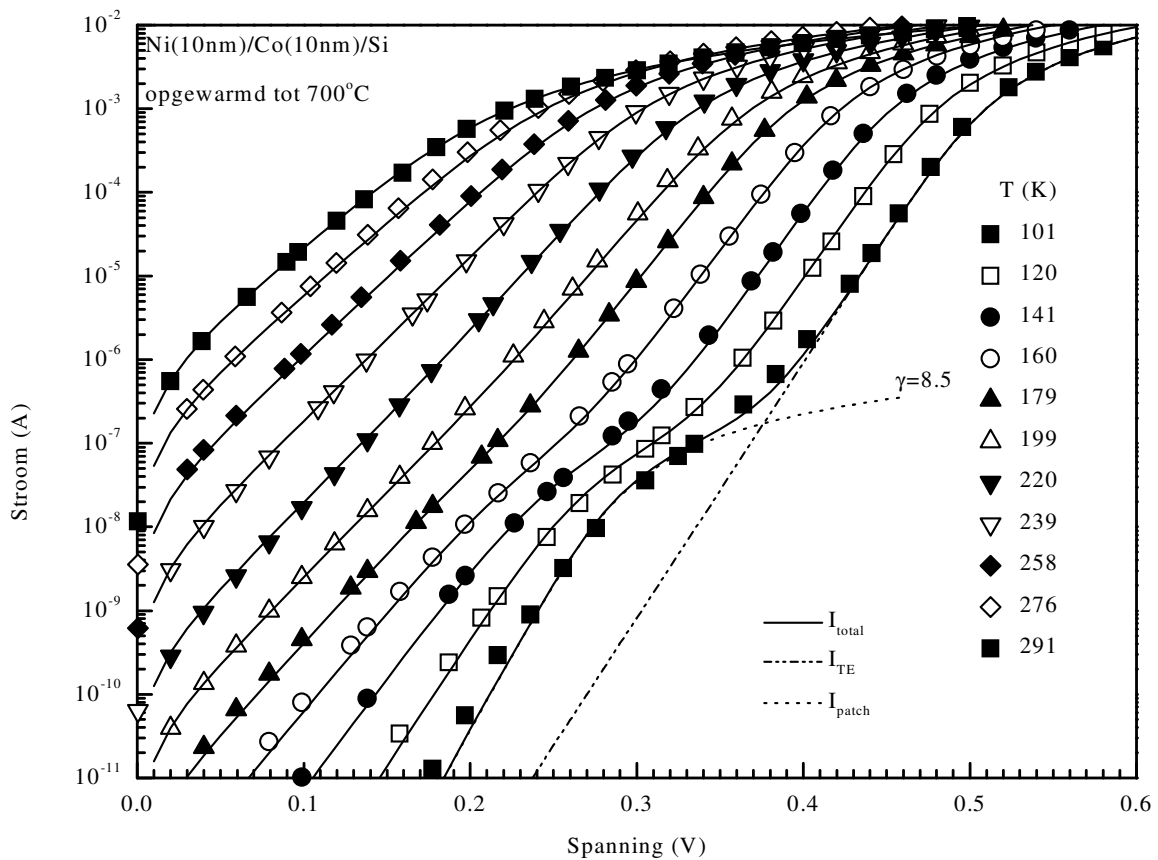
Figuur V.10 (a)

Voorwaartse I/V(T)-karakteristieken van de Ni(10 nm)/Co(10 nm)/n-Si (100) diode uitgedroogd op 450 °C. Volle lijnen duiden de fitting aan volgens het TE-model.

## 4.2 Analyse van de I/V-karakteristieken

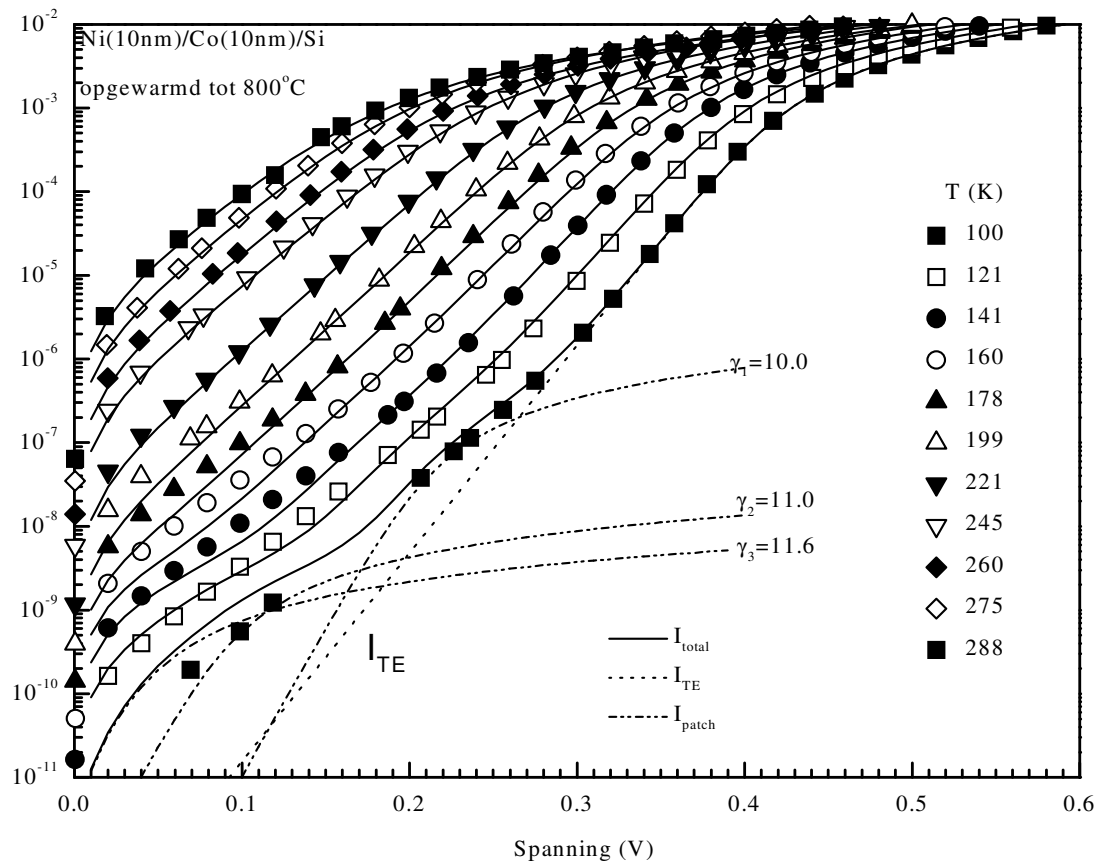
In figuur V.10 (a), (b), (c) worden 3 typische I/V-karakteristieken bij verschillende meettemperaturen getoond, waarbij opnieuw verschillende graden van inhomogeniteit van de Schottkybarrière optreden. De afgebeelde krommen komen van Ni(10 nm)/Co(10 nm)/n-Si speciemens die respectievelijk opgewarmd worden tot 450, 700 en 800 °C. De oppervlakte  $A$  van de diodes bedraagt telkens  $0.008 \text{ cm}^2$ .

Voor de diode die opgewarmd wordt tot 450 °C volgen de experimentele I/V-krommen in figuur V.10 (a) mooi het TE-model over het volledige spanningsbereik voor alle meettemperaturen volgens vergelijking (II.2). Een fitting levert opnieuw de waarden voor de barrièrehoogte  $\Phi_{B,I-V}$ , de idealiteit  $n$  en de serieweerstand  $R_s$  op in functie van de meettemperatuur.



Figuur V.10 (b) - vervolg

Voorwaartse I/V(T) karakteristieken van de Ni(10 nm)/Co(10 nm)/n-Si (100) diode uitgedooid op 700 °C. De verschillende lijnen duiden de fittings met de aandelen van het TE-model, het PO-model en de som van beiden.



Figuur V.10 (c) - vervolg

Voorwaartse I/V(T)-karakteristieken van de Ni(10 nm)/Co(10 nm)/n-Si (100) diode uitgedroogd op 800 °C. De verschillende lijnen duiden de fittings met de aandelen van het TE-model, het PO-model en de som van beiden.

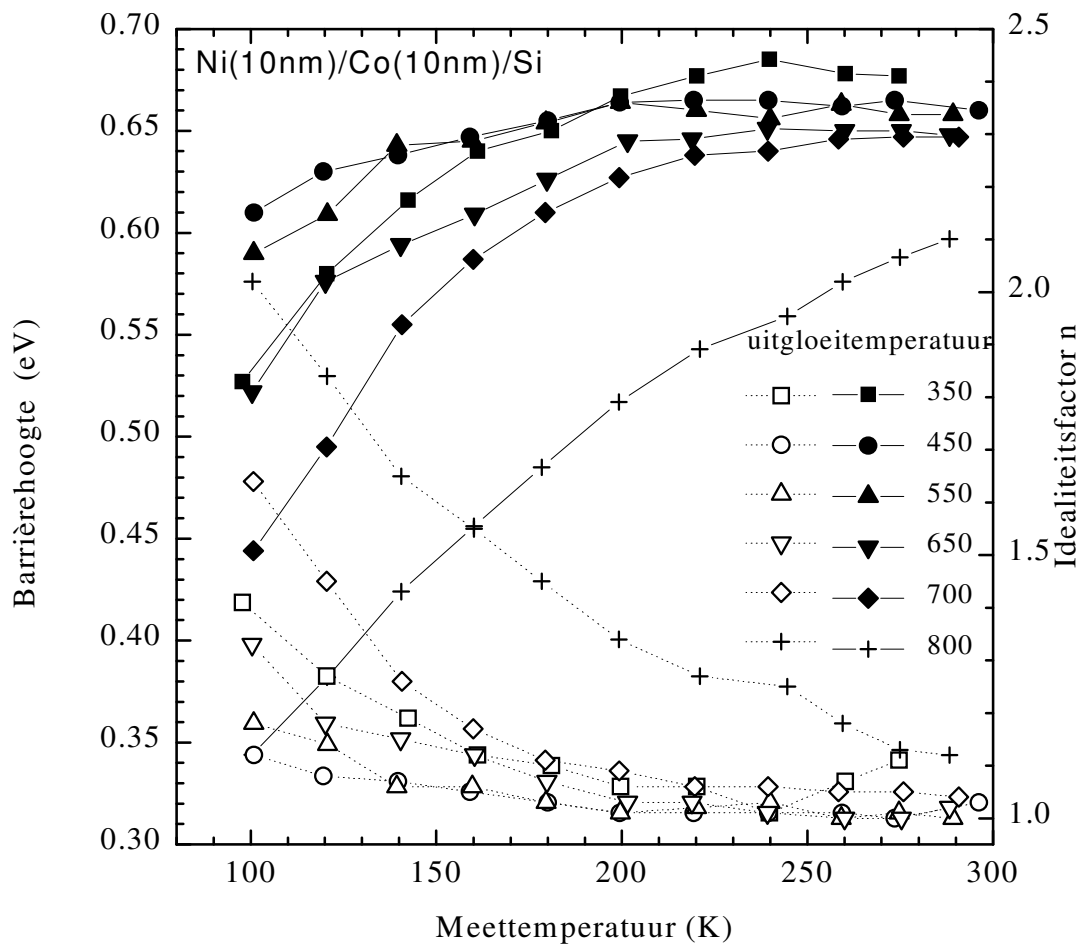
Bij de diode die opgewarmd wordt tot 700 °C verschijnen opnieuw knikken en plateaugebieden in de I/V-krommen van figuur V.10 (b) bij de laagste meettemperaturen. Ook hier komt de stroom bij grote waarden van de aangelegde spanning overeen met deze die het TE-model voorspelt en dit resulteert in aannemelijke waarden voor  $\Phi_{B,I-V}$  en  $n$ . Bij lage spanningen krijgt de stroom een extra component afkomstig van gebiedjes met een grote  $\gamma$ -waarde, die ook hier een maat is voor de inhomogeniteit van de SBH. De stroom door dit gebiedje met een lagere barrièrehoogte wordt gegeven door vergelijking (V.1) terwijl de totale stroom door het contact dan als een som van de verschillende bijdragen geschreven kan worden in vergelijking (V.2). Op dezelfde manier als bij de Ni-silicide/n-Si contacten kunnen de parameters  $\gamma$ ,  $C$  en  $R_{sr}$  van de verschillende gebiedjes bepaald worden uit de fittings. Figuur V.10 (b) toont de berekende krommen met volgende fitparameters:  $\gamma = 8.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$ ,  $R_{sr} = 4.0 \times 10^5 \text{ } \Omega$  en  $C = 1$ . De berekende totale stroom  $I_{totaal}$  komt goed overeen met de experimentele I/V-waarden bij alle meettemperaturen.

Na opwarmen tot 800 °C zijn ook hier meer gebiedjes met een grote  $\gamma$ -waarde nodig om een passende fitting te bekomen bij de laagste meettemperaturen. Daarnaast neemt ook de idealiteit  $n$  toe bij kamertemperatuur (1.12) en daalt de barrièrehoogte aanzienlijk (0.59 eV). Dit houdt in dat de stroom door de gebiedjes dominant wordt voor alle aangelegde spanningen en dat de SBH-bepaling volgens het TE-model geen betrouwbare waarde meer oplevert. Net zoals bij de Ni silicide/n-Si diodes wordt de stroom in dit geval opnieuw het best benaderd via

een som van een discreet aantal verschillende stroomgebiedjes met een grote  $\gamma$ -waarde en een groot aantal gebiedjes met een kleine  $\gamma$ -waarde. Ook een brede Gaussiaanse verdeling van de gebiedsparameter  $\gamma$  aan de hand van vergelijkingen (V.3) en (V.4) levert een goede benadering op die resulteert in een temperatuursafhankelijke waarde voor de barrièrehoogte  $\Phi_B$  en voor de idealiteit  $n$ . De eerste methode levert de beste resultaten bij de laagste meettemperaturen, terwijl de tweede methode de situatie beter beschrijft bij hogere meettemperaturen wanneer de lokale serieweerstand van de gebiedjes  $R_{sr}$  nagenoeg dezelfde is als de globale serieweerstand  $R_s$ . In figuur V.10 (c) wordt de  $I/V$ -karakteristiek gefit met een aantal gebiedjes met grote  $\gamma$ -waarde van  $\gamma = 11.6, 11.0$  en  $10.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$  terwijl de bijdrage van alle andere gebiedjes met kleine  $\gamma$ -waarde benaderd wordt door  $I_{TE}$ .

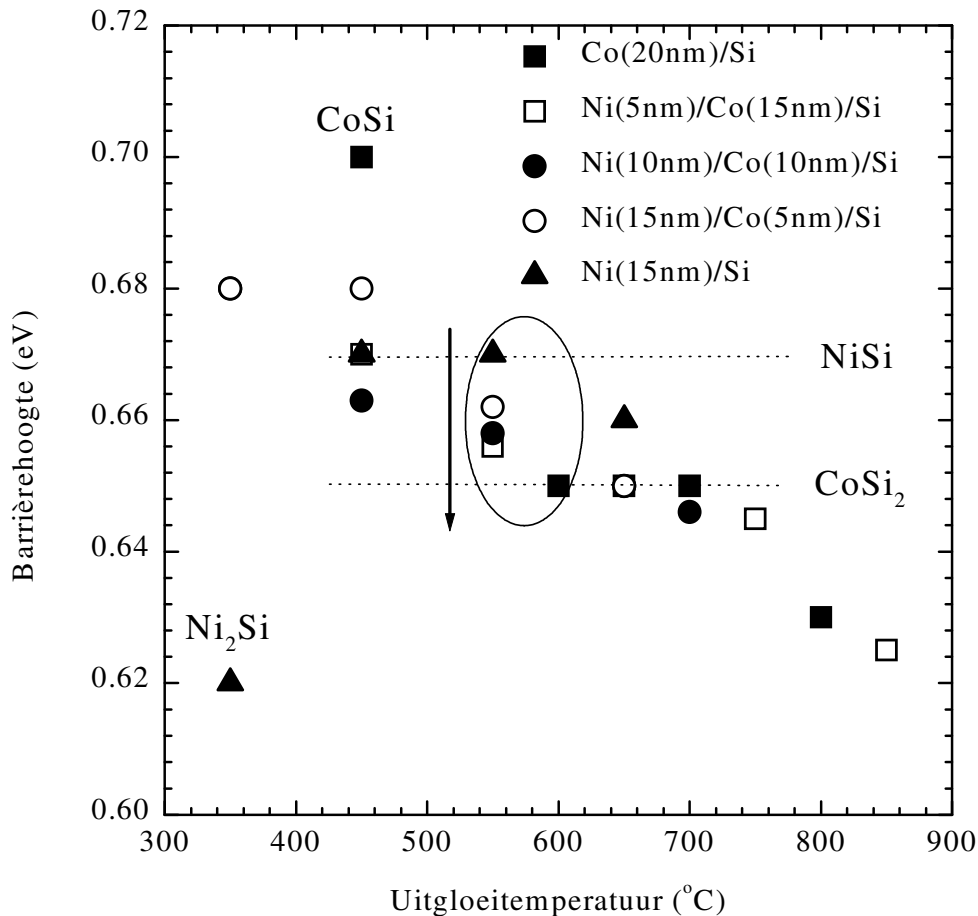
### 4.3 De Schottkybarrièrehoogte van de verschillende $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}(100)$ contacten

Figuur V.11 toont de waarden voor de barrièrehoogte  $\Phi_B$  en voor de idealiteit  $n$  afgeleid uit het klassieke TE-model volgens vergelijking (II.2) als functie van de meettemperatuur voor de Ni(10nm)/Co(10nm)/n-Si specimens die uitgedroogd worden op verschillende temperaturen. Met uitzondering van de diode die opgewarmd wordt tot 800 °C hebben alle andere diodes bij meettemperaturen hoger dan 200 K een barrièrehoogte die nagenoeg onafhankelijk is van de meettemperatuur terwijl de bijbehorende idealiteit  $n$  dicht bij 1 ligt. Om een meer betrouwbare waarde van de barrièrehoogte te bekomen, worden alle SBH-waarden die bepaald werden bij meettemperaturen hoger dan 200 K uitgemiddeld. Deze gemiddelde waarden zijn in figuur V.12 uitgezet in functie van de uitdroogtemperatuur voor de diverse diodes met verschillende Ni-concentraties. Deze figuur toont geen gegevens van I/V-karakteristieken met plateaugebieden die vervolgens met het Pinch-Off model geanalyseerd werden. De waarde voor de SBH bekomen volgens het TE-model is hier immers niet relevant.



Figuur V.11

Overzicht van de waarden van de barrièrehoogte  $\Phi_B$  (zwarte symbolen) en van de idealiteit  $n$  (witte symbolen) afgeleid uit het klassieke TE-model als functie van de meettemperatuur voor de Ni(10nm)/Co(10nm)/n-Si specimens die uitgedroogd worden op verschillende temperaturen.



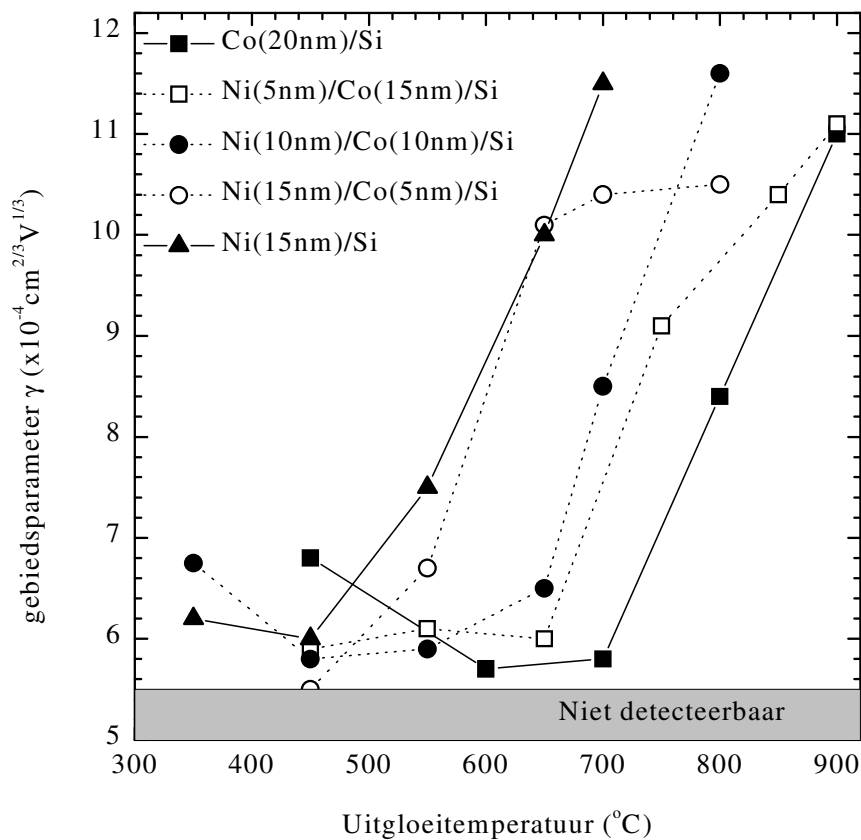
Figuur V.12

Overzicht van de barrièrehogte  $\Phi_B$ , uitgemiddeld over de verschillende SBH-waarden afgeleid uit de I/V-karakteristieken opgemeten bij meettemperaturen groter dan 200 K, als functie van de uitgloeitemperatuur voor de verschillende  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}$  diodes met diverse Ni-percentages. In het omcirkelde gebied bij een uitgloeitemperatuur rond 550 °C neemt de SBH monotoon af met dalend Ni-percentage.

Uit figuur V.12 komt de trend naar voor dat de barrièrehogte van de verschillende  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}$  diodes geleidelijk daalt bij toenemende uitgloeitemperatuur. Dit fenomeen kan toegeschreven worden aan de toenemende inhomogeniteit van de barrièrehogte. De SBH van diodes met een hoger Ni-percentage zakt iets sneller dan deze van diodes met een lager Ni-percentage. De barrièrehogte van 0.70 eV van het Co/n-Si specimen voor de diode opgewarmd tot 450 °C duidt erop dat het gevormde silicide CoSi is. Inmenging van nikkel reduceert de barrièrehogte tot de waarden van  $\text{CoSi}_2/\text{n-Si}$  en  $\text{NiSi}/\text{n-Si}$  diodes, wat duidt op de vorming van het ternaire disilicide bij deze uitgloeitemperatuur. Er kan dus gesteld worden dat de nucleatietemperatuur van de Ni/Co/Si-lagen afneemt als gevolg van de Ni-inmenging. Dit is consistent met de met de metingen van laagweerstand uit figuur V.8. Voor de specimens die uitgegloeid worden op 550 °C liggen de barrièrehogten van de diverse  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}$  diodes tussen deze van NiSi (0.67 eV) en  $\text{CoSi}_2$  (0.64 eV). Deze waarden van de SBH variëren bovendien monotoon met het Ni-percentage  $x$ . Dit is aangeduid in het omcirkelde gebied in figuur V.12. Mogelijk is er eerst nog een NiSi-fase aanwezig, waarbij het nikkel vervolgens diffundeert naar het grensvlak. De waarde van de barrièrehogte voor de diodes die opgewarmd werden tot hogere temperaturen liggen dicht bij deze van  $\text{CoSi}_2$ .

#### 4.4 De inhomogeniteit van de barrièrehoogte van verschillende $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}(100)$ contacten

Figuur V.13 toont de gebiedsparameter  $\gamma$  als functie van de opwarmtemperatuur voor de verschillende diodes. Hierbij moet eerst opgemerkt worden dat een sterk inhomogeen Schottkycontact in praktijk veel gebiedjes telt met allen verschillende  $\gamma$ -waarden terwijl in deze figuur enkel de grootste  $\gamma$ -waarde getoond wordt. Ter vereenvoudiging wordt hier enkel deze waarde genomen als maatstaf voor de uniformiteit van de contacten. Daarnaast zijn gebiedjes met een  $\gamma$ -waarde kleiner dan  $5.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/3} \text{ V}^{1/3}$  niet detecteerbaar omdat de stroom die door een dergelijk gebiedje vloeit steeds kleiner is dan de thermionische component  $I_{TE}$ , zelfs voor de laagste meettemperaturen. Dit gebied wordt aangeduid door de grijze strook onderaan in figuur V.13.



Figuur V.13

De grootste waarden voor de gebiedsparameter  $\gamma$  afgeleid uit de I/V-krommen bij lage meettemperatuur volgens het PO-model, in functie van de opwarmtemperatuur voor verschillende  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}$  diodes met diverse Ni-percentages. De  $\gamma$ -waarde wordt gebruikt als maatstaf van de inhomogeniteit van de barrière, welke kan gelinkt worden aan de eigenschappen van het silicide.



Uit figuur V.13 kan opgemaakt worden dat inhomogeniteit van de barrièrehoogte voor alle diodes met diverse Ni-percentages vrij gering is voor contacten die slechts tot op lage temperatuur uitgegloeid worden, terwijl de inhomogeniteit merkbaar toeneemt bij stijgende uitgloeitemperatuur.

Daarnaast blijkt voor de verschillende Ni-percentages telkens een kritische temperatuur te bestaan waarboven de inhomogeniteit veel sneller stijgt. De kritische temperatuur van de ternaire silicides  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2/\text{n-Si}$  ligt tussen deze van NiSi en deze van  $\text{CoSi}_2$  en ze daalt monotoon met stijgende Ni-percentages, met andere woorden hoe groter het Ni-percentage, hoe lager de kritische temperatuur.

Tenslotte blijkt uit figuur V.13 eveneens dat de contacten ook een zekere mate van inhomogeniteit vertonen vóór de vorming van een stabiele silicidefase, zoals blijkt voor het Co/Si-substraat dat opgewarmd wordt tot 450 °C en de Ni/Si- en Ni/Co/Si-substraten die opgewarmd worden tot 350 °C. Dit fenomeen kan te wijten zijn aan de aanwezigheid van verschillende silicidefases aan het grensvlak onder deze omstandigheden.

## 5 Besluit

In dit hoofdstuk werden eerst de elektrische karakteristieken van verschillende Ni silicide/n-Si (100) contacten aan een gedetailleerde studie onderworpen. I/V- en C/V-metingen bij verschillende temperaturen leverden volgens het traditionele TE-model een barrièrehogte op van ongeveer 0.62 eV voor Ni<sub>2</sub>Si/Si contacten en van 0.67 eV voor NiSi/Si contacten. De karakteristieken van diodes uitgegloeid op 350 en 450 °C kunnen perfect met het TE-model voor homogene contacten beschreven worden. Wanneer de uitgloeitemperatuur van de contacten stijgt, neemt tevens de inhomogeniteit van de Schottkybarrière toe terwijl de I/V-karakteristieken steeds meer afwijking van het TE-model vertonen. Om dit te verklaren moet rekening gehouden worden met de stroombijdragen van gebiedjes met een lagere lokale SBH. De eigenschappen van de gebiedjes bij de diodes die opgewarmd werden tot 550 en 650 °C werden afgeleid uit een fitting van de diverse I/V-karakteristieken. Als de opwarmtemperatuur verder toeneemt tot 700 °C moeten nog meer gebiedjes in rekening gebracht worden en kan de opgemeten I/V-karakteristiek beter beschreven worden door een Gaussiaanse verdeling van de gebiedsparameter  $\gamma$  in te voeren. Bij uitgloeien op 800 °C treden waarschijnlijk nucleatieverschijnselen of faseovergangen op binnen de diode en blijken haar gelijkrichtende eigenschappen nagenoeg verdwenen te zijn.

Vervolgens worden ook de I/V-karakteristieken van ternaire silicides Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>/n-Si met Ni-concentraties  $x$  variërend tussen 0 en 1 op dezelfde manier bestudeerd. De barrièrehogtes van de Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>/n-Si diodes liggen tussen deze van CoSi<sub>2</sub>/n-Si en NiSi/n-Si diodes. Met stijgende opwarmtemperatuur neemt tevens de inhomogeniteit van de barrièrehogte toe en hierbij bestaat een kritische temperatuur waarboven de inhomogeniteit zeer snel oploopt. Deze kritische temperatuur ligt lager voor diodes met een hoger Ni-percentages, wat erop wijst dat de thermische stabiliteit van de ternaire Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> films ligt tussen deze van CoSi<sub>2</sub> en NiSi. De contacten hebben eveneens een grotere SBH-inhomogeniteit vóór de vorming van een stabiele Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> disilicidefase. Voor de specimens die opgewarmd werden tot 450 °C verlaagt de Ni-inmenging zowel de waarde van de barrièrehogte van deze van CoSi tot deze van CoSi<sub>2</sub> en NiSi, als de inhomogeniteit van de barrièrehogte. Dit wijst erop dat de nucleatietemperatuur om een stabiel Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> disilicide te bekomen, verlaagt als gevolg van de Ni-inmenging. Deze resultaten zijn bovendien in overeenstemming met de metingen van de laagweerstand van de verschillende substraten.

## Referenties

- [1] Zhang SL, Ostling M, Rev Solid State Mater Sci 2003; 28(1):1
- [2] Zhu SY, Van Meirhaeghe RL, Forment S, Ru GP, Li BZ, Solid State Electron 2004; 48(1):29
- [3] Zhu SY, Van Meirhaeghe RL, Forment S, Ru GP, Qu XP, Li BZ, Solid State Electron 2004; 48(7):1205
- [4] Deduytsche D, *aanvaard voor publicatie*
- [5] Andrews JM, Phillips JC, Phys Rev Lett 1975; 35(1):156
- [6] Murarka SP, J Vac Sci Technol 1980; 17(4):775
- [7] Teodorescu V, Nistor L, Bender H, Steegen A, Lauwers A, Maex K, et al, J Appl Phys 2001; 90(1):167
- [8] Ho PS, Liehr M, Schmid PE, Legoues FK, Yang ES, Evans HL, et al, Surf Sci 1986; 168(1-3):184
- [9] Tung RT, Levi AFJ, Sullivan JP, Schrey F, Phys Rev Lett 1991; 66(1):72
- [10] Tung RT, Phys Rev B 1992; 45(23):13509
- [11] Zhu SY, Detavernier C, Van Meirhaeghe RL, Qu XP, Ru GP, Cardon F, et al, Semicond Sci Technol 2000; 15(4):349
- [12] Lahnor P, Seiter K, Schulz M, Dorsch W, Scholz R, Appl Phys A 1995; 61(4):369
- [13] Zhu SY, Van Meirhaeghe RL, Detavernier C, Cardon F, Ru GP, Qu XP, et al, Solid State Electron 2000; 44(4):663
- [14] Zhu SY, Ru GP, Qu XP, Li BZ, Van Meirhaeghe RL, Detavernier C, et al, Chin Phys 2002; 11(2):156
- [15] Alberti A, Bongiorno C, La Via F, Spinella C, J Appl Phys 2003; 94(1):231
- [16] Garcia-Mendez M, Elizondo-Villareal N, Farias MH, Hirata GA, Beamson G, Surf Rev Lett 2002; 9(5-6):1661

- [17] Li BZ, Qu XP, Mo HX, Ru GP, Liu J, in: 1998 VMIC Proceedings p 201-6
- [18] Zhu SY, Detavernier C, Van Meirhaeghe RL, Cardon F, Ru GP, Qu XP, et al, Solid State Electron 2000; 44(10):1807
- [19] Lauwers A, Steegen A, de Potter M Lindsay R, Satta A, Bender H, et al, J. Vac. Sci. Technol. B 2001; 19(6):2026
- [20] Van Meirhaeghe RL, in: Frontiers in Nanoscale Science of Micron/Submicron Devices, editors: Jauho AP, Buzaneva EV, NATO ASI Series E, Kluwer Academic Publishers 1996; p. 315-355
- [21] Rhoderick EH, Williams RH, Metal-Semiconductor Contacts, 2<sup>nd</sup> ed Oxford Clarendon Press 1988; p. 118-122
- [22] Schmitsdorf RF, Kampen TU, Mönch W, J. Vac. Sci. Technol. B 1997; 15(4):1221
- [23] d'Heurle FM, Tersoff J, Finstad TG, Cros A, J. Appl. Phys. 1986; 59:177





# Samenvatting en nabeschouwingen

## Samenvatting

In dit werk werd een fundamentele studie verricht van de inhomogeniteiten en dipoleffecten bij metaal/halfgeleider Schottkycontacten. Er werd onderzocht op welke manier een aantal typische productieprocesstappen deze inhomogeniteiten en dipoleffecten induceert ter hoogte van het grensvlak van een Schottkybarrière. De invloed van volgende productieprocesstappen werd bestudeerd:

- De metallisatie: thermisch opdampen of elektrochemisch afzetten van een Au-laag op n-GaAs specimens
- Een thermische voorbehandeling: opwarmen van n-GaAs specimens in N<sub>2</sub>- of H<sub>2</sub>-atmosfeer bij verschillende temperaturen.
- Een uitgloeiproces: uitgloeien van silicide/n-Si diodes bij verschillende temperaturen.

In het eerste hoofdstuk werd de recent ontwikkelde Bond Polarization Theory (BPT) in verband met de vorming van Schottkybarrières besproken. Hierbij werd uitgaande van een aantal elementaire vormingsmechanismen het concept van de Schottkydipolen geïntroduceerd en de verschillen met de eerder ontwikkelde modellen worden eveneens benadrukt. Volgens de BPT levert de Mott-Schottkybetrekking de basisvoorwaarde bij de vorming van een Schottkybarrière, terwijl het gedetailleerde verloop van de Schottkybarrière bepaald wordt door de minimalisatie van de grensvlakenergie. Uit dit model komt ook naar voor dat praktisch alle Schottkycontacten een zekere mate van inhomogeniteit vertonen: als gevolg van de ladingsherverdeling bij de vorming van de Schottkybarrière ontstaan lokale gepolariseerde bindingen.

In het volgende hoofdstuk werden de in dit werk aangewende onderzoekstechnieken summier besproken. Hierbij lag vooral de nadruk op de methodes om de diodes elektrisch te karakteriseren: de bepaling van de macroscopische Schottkybarrière gebeurde aan de hand van klassieke I/V- en C/V-metingen, terwijl de lokale barrièrehoogtes met behulp van BEEM-metingen bepaald werden.

In het eerste deel van het eigenlijke onderzoek werd een vergelijkende studie tussen elektrochemisch gevormde en thermisch opgedampte Au/n-GaAs Schottkybarrières uitgevoerd. Uit zowel I/V-, C/V- als BEEM-metingen bleek dat de barrièrehoogte bij het elektrochemisch afzetten van dunne (12 en 25 nm) Au-lagen op het n-GaAs vanuit een elektrolytoplossing met pH-waarde 14, groter is dan voor de thermisch opgedampte specimens. Aan de hand van de BEEM-metingen kon een distributie van barrièrehoogtes op nanometerschaal worden opgesteld voor beide soorten contacten: uit de grotere standaarddeviatie van deze verdeling bij de elektrochemisch gevormde diodes blijkt dat als

gevolg van de elektrochemische depositie van de Au-lagen meer inhomogeniteiten geïntroduceerd worden aan het Au/n-GaAs grensvlak.

In dit hoofdstuk werd ook uitgebreid aandacht besteed aan de invloed van de gebruikte meettechniek op de waarde van de barrièrehoogte. Omwille van de kleine standaarddeviaties vertonen de waarden voor de barrièrehoogte bekomen uit I/V-metingen nagenoeg geen verschil met deze bekomen uit BEEM-metingen. De waarden die afgeleid werden uit C/V-metingen verschillen echter van deze waarden als gevolg van het beeldladingseffect en tunneling doorheen de barrière.

De grotere barrièrehoogte bij elektrochemisch afgezette specimens kon verklaard worden met de Bond Polarization Theory door rekening te houden met de aanwezigheid van Schottkydipolen aan het grensvlak. Met XPS-metingen kon vastgesteld worden dat als gevolg van de elektrochemische afzetting zuurstof aanwezig is aan het grensvlak: hierdoor worden  $\text{Au}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  dipolen gevormd, waardoor de barrièrehoogte toeneemt.

Daarnaast werd de afhankelijkheid van de barrièrehoogte van de depositiepotentiaal voor afgezette Au-lagen met verschillende diktes meer in detail bestudeerd. Terwijl voor de dunne lagen steeds een hogere barrière teruggevonden werd, moet voor dikke Au-lagen een onderscheid gemaakt worden tussen twee potentiaalgebieden: bij de minst negatieve waarden voor de depositiepotentiaal wordt eveneens een hoge barrière gevonden, terwijl bij de meest negatieve waarden een lagere barrière teruggevonden wordt. Dit verschil kan verklaard worden door rekening te houden met een potentiaalafhankelijke samenstelling van het GaAs-oppervlak, waarbij al dan niet een  $\text{Au}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  dipool laag aanwezig is. Deze interpretatie wordt ondersteund door de resultaten die bekomen werden op Ag/n-GaAs diodes met een 150 nm dikke Ag-laag.

In het volgende deel van het experimentele luik van dit werk werd de invloed van verscheidene parameters bij het productieproces van Au/n-GaAs en Ti/n-GaAs diodes op het elektrische gedrag ervan bestudeerd. De onderzochte parameters waren de metaalsoort (Au of Ti), de dikte van de metaallaag (5 of 70 nm), een voorbehandeling in  $\text{N}_2$ - of  $\text{H}_2$ -atmosfeer en een nabehandeling in  $\text{N}_2$ -atmosfeer. De voor- en nabehandelingen gebeurden bij diverse uitgløeitemperaturen.

Ook hier gebeurt de elektrische karakterisatie met de apparatuur die aanwezig is binnen onze onderzoeksgroep: klassieke I/V- en C/V-metingen leveren een ‘macroscopische’ barrièrehoogte op, terwijl met BEEM-metingen meer informatie over de verdeling van de lokale ‘microscopische’ barrièrehoogtes bij de diodes met een dunne Au-laag bekomen wordt.

Uit de meetresultaten kon afgeleid worden dat een uitgløeibehandeling in  $\text{H}_2$ -atmosfeer vóór de depositie van de Au-laag de structuur van het grensvlak tussen het metaal en de halfgeleider duidelijk wijzigt. Daarnaast kon uit de BEEM-metingen op specimens met een dunne Au-laag een verhoogde graad van inhomogeniteit waargenomen worden, terwijl een fitting volgens het Pinch-Off model ook voor de specimens met een dikke Au-laag de toegenomen inhomogeniteit bevestigt.

Daarnaast bleek dat een uitgløeibehandeling in  $\text{N}_2$ -atmosfeer na de metallisatie zorgt voor een afname van de gemiddelde barrièrehoogte bij alle Au/n-GaAs diodes.

De Ti/n-GaAs diodes gedragen zich in alle opzichten meer inert: noch de voorbehandeling in  $\text{H}_2$ -atmosfeer, noch de nabehandeling in  $\text{N}_2$ -atmosfeer hebben een invloed op de barrièrehoogte. Dit verschijnsel is niet in overeenstemming met de klassieke modellen die de vorming van een Schottkybarrière beschrijven: in tegenstelling tot de Bond Polarization Theory negeren deze theorieën de invloed van het metaal op de vorming van de Schottkybarrière. Daarnaast bleek uit aanvullende AFM-metingen dat de structuur van de



GaAs-substraten niet wijzigt als gevolg van de H<sub>2</sub>-voorbehandelingen: ook dit is een aanduiding dat het metaal een belangrijke rol speelt.

De bekomen resultaten konden wel verklaard worden aan de hand van de Bond Polarization Theory waarbij de variaties van de barrièrehoogte toegeschreven werden aan de aanwezigheid van Schottkydipolen die ontstaan als gevolg van de polarisatie van grensvlakbindingen tussen de H-groepen enerzijds en Au anderzijds. Als gevolg van deze bindingen wijzigt lokaal de barrièrehoogte en neemt de inhomogeniteit van het Schottkycontact toe.

Tenslotte werd in het derde experimentele hoofdstuk van dit werk de invloed bestudeerd van het uitgloeiproces op de gelijkrichtende karakteristieken van Ni-silicide/n-Si en Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>/n-Si contacten. Hiertoe werden klassieke I/V- en C/V-metingen uitgevoerd bij verschillende temperaturen.

Uit de resultaten bleek dat de inhomogeniteit van Ni-silicide/n-Si diodes sterk toeneemt wanneer de uitgloeitemperatuur stijgt. Wanneer de uitgloeistap plaats vond op een lage temperatuur, werd de stroom door de diode vooral bepaald door thermionische emissie in een homogeen Ni-silicide/n-Si contact. Bij hogere uitgloeitemperaturen werden de contacten minder homogeen, trad een afwijking van het thermionische gedrag op en liep een belangrijk deel van de stroom door gebieden met een lokale lagere barrièrehoogte. Dit stroomgedrag kwam vooral tot uiting in de I/V-karakteristieken die opgenomen werden bij de laagste meettemperaturen en kon goed beschreven worden met behulp van het Pinch-Off model.

De ternaire Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>/n-Si contacten – met verschillende concentraties  $x$  die variëren tussen 0 en 1 – vertonen een gelijkaardig gedrag: de inhomogeniteit van de barrièrehoogte neemt toe met stijgende uitgloeitemperatuur. Daarnaast bestaat een kritische uitgloeitemperatuur waarboven de inhomogeniteit drastisch toeneemt en de kwaliteit van de diodes sterk afneemt. Uit de metingen bleek dat de inmenging van Ni de nucleatietemperatuur verlaagt waarbij een stabiele Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> bekomen wordt. Dit voordeel wordt echter gecompenseerd door het feit dat ook de kritische uitgloeitemperatuur afneemt met stijgende Ni-concentratie. Als gevolg van de Ni-inmenging treedt een verlaging op van zowel de onder- als de bovengrens van het temperatuursinterval waarbinnen de contacten uitgegloeid worden tot een stabiele ternaire Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>/n-Si diode. Ook in dit geval waren de inhomogeniteiten van de barrièrehoogtes van de diodes het meest zichtbaar bij de laagste meettemperaturen en konden de I/V-karakteristieken goed beschreven worden met het Pinch-Off model.

Uit de verschillende experimentele hoofdstukken bleek dat diverse behandelingen die tijdens het productieproces van de Schottkybarrières uitgevoerd worden, de waarde van de gemeten SBH grondig kunnen beïnvloeden. In het kader van de in dit werk besproken Bond Polarization Theory, kan gesteld worden dat elke behandeling de Schottkydipool en bijgevolg ook de bindingsconfiguratie van het grensvlak wijzigt. Dit leidt tot een verandering in de structuur van de specifieke grensvlakzone (ISR) en uiteindelijk ook tot een wijziging van de Schottkybarrière. Ofschoon eerdere modellen die vooral gebaseerd waren op het pinnen van het Fermi-niveau van de halfgeleider en die de invloed van het metaal negeren, reeds verschillende experimentele resultaten konden verklaren, suggereren de diverse invloeden van de in dit werk onderzochte processtappen op de SBH dat de ISR een meer bepalende rol speelt bij de vorming van een Schottkybarrière.

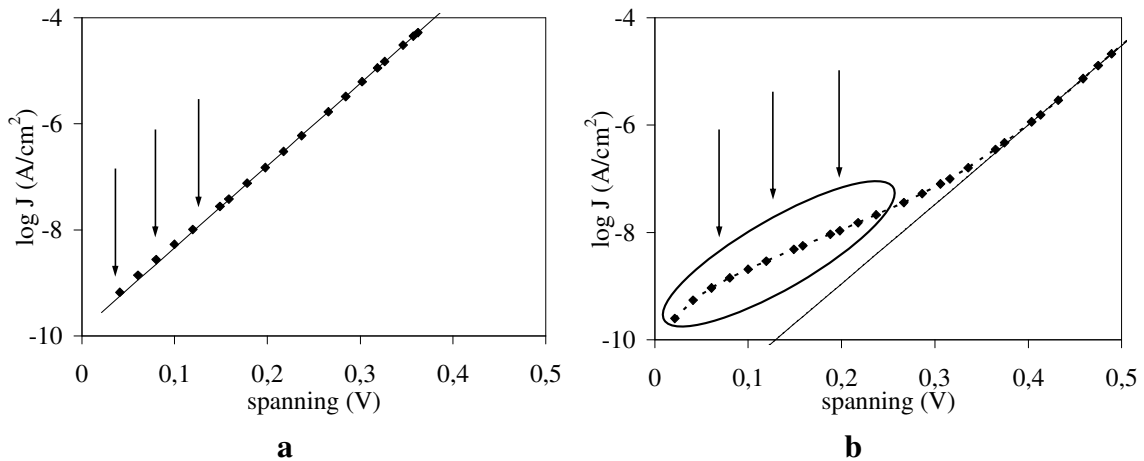
Voor een exacte berekening van de grensvlakenergie moet in principe de gedetailleerde atomaire structuur van het grensvlak bekend zijn. Via benaderingen kan echter het totale potentiaalverschil over de ISR bepaald worden. Dit potentiaalverschil ontstaat als gevolg van de gevormde dipoollagen en het is de enige elektronische eigenschap van de ISR die rechtstreeks de barrièrehoogte bepaalt.

Voor toepassingen is het vooropgestelde beeld van de vorming van een Schottkybarrière volgens de BPT zeer interessant. Bij verschillende toepassingen die gebaseerd zijn op de elektrische eigenschappen van metaal/halfgeleidergrensvlakken is het wenselijk dat de waarde van de SBH nauwkeurig kan afgeregeld ('getuned') worden. Volgens de oudere theorieën die gebaseerd zijn op het vastpinnen van het Fermi-niveau, waren zulke wijzigingen van de SBH nauwelijks uitvoerbaar. Het beeld dat de BPT theorie schetst, toont duidelijk aan dat de hoogte van de Schottkybarrière een controleerbare eigenschap is. De belangrijkste manier om de barrièrehoogte af te regelen gebeurt door de creatie van een dipool laag ter hoogte van het grensvlak tussen het metaal en de halfgeleider: in dit werk werd experimenteel aangetoond dat dit inderdaad mogelijk is.

## **Nabeschouwingen - Suggesties voor toekomstig onderzoek**

Aangezien de BPT een zeer recent ontwikkelde theorie is, laat dit nog veel mogelijkheden open voor een verfijning en een verdere ontwikkeling van dit model dat de vorming van Schottkybarrières beschrijft, zodat de waarde van de SBH nog nauwkeuriger kan voorspeld worden. Enkele aspecten die binnen dit model nog niet gedetailleerd besproken werden en die ter verfijning nog kunnen in rekening gebracht worden zijn zowel de aard als de geometrie van de grensvlakbindingen. Een nauwkeurige beschrijving van de ladingsdichtheden in de bulk van de halfgeleider zal leiden tot een nauwkeurigere kennis van de basisvoorwaarde, de Mott-Schottkybetrekking, bij de vorming van een Schottkybarrière.

Aangezien onderzoek per definitie nooit af is, kan voor elke in dit werk onderzochte productieprocesstap nog verder onderzoek verricht worden. Wat betreft de elektrochemische afzetting van de metaallagen op n-GaAs substraten uit hoofdstuk III van dit werk, kunnen eveneens klassieke I/V-metingen gebeuren bij verschillende meettemperaturen. In dit werk werden de inhomogeniteiten bij kamertemperatuur bestudeerd met behulp van BEEM-metingen. Ook uit de I/V-metingen die op kamertemperatuur gebeurden, bleek reeds de invloed van de inhomogeniteiten: de I/V-karakteristieken van de vacuüm opgedampte Au/n-GaAs diodes bezitten een lineair verloop over het volledige spanningsbereik, terwijl de aanloop van de I/V-karakteristieken van de elektrochemisch gevormde specimens een duidelijke afbuiging naar boven toe vertonen. De bedoelde I/V-krommen werden getoond in figuur III.5 en één van deze wordt hier nog eens getoond. Het afbuigende gebied wordt hierin aangeduid. Met het Pinch-Off model kan ook hier een kromme aan gefit worden. Vermoedelijk zal dit verloop bij lagere meettemperaturen nog meer uitgesproken zichtbaar worden, aangezien het thermionische aandeel van de stroom dan minder belangrijk wordt. Net zoals bij het onderzoek naar de silicidecontacten in het hoofdstuk V, lijkt het dus aangewezen om de invloed van inhomogeniteiten op de I/V-karakteristieken eveneens gedetailleerd te bestuderen bij lagere meettemperaturen.



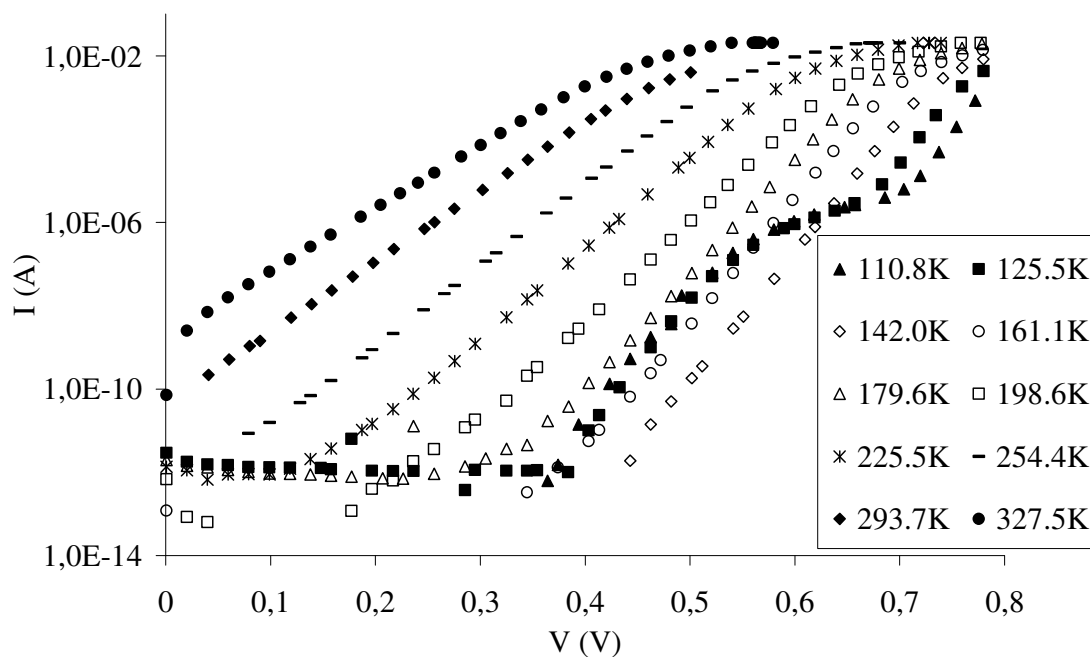
Figuur 1 (detail van figuur III.5)

I/V-karakteristiek van: a. een vacuüm opgedampte Au/n-GaAs diode

b. een elektrochemisch gevormde Au/n-GaAs diode

De invloed van de inhomogeniteiten is duidelijk merkbaar bij het elektrochemisch gevormde contact.

Ook bij de verschillende Au/n-GaAs en Ti/n-GaAs diodes uit hoofdstuk IV is een meer uitgebreide elektrische karakterisatie mogelijk. Een voorbeeld van de I/V-metingen bij lagere meettemperaturen wordt in onderstaande figuur getoond. Het betreft hier een GaAs-substraat dat een behandeling in H<sub>2</sub>-atmosfeer op een temperatuur van 200 °C onderging gedurende 10 min en waarop vervolgens een 70 nm dikke Au-laag werd opgedampt. Ook in dit geval vertonen de I/V-krommen plateauvormige gebieden bij de laagste meettemperaturen. Deze gebieden duiden op de aanwezigheid van inhomogeniteiten in de Schottky-barrière.



Figuur 2

I/V-krommen van een 70 nm Au/n-GaAs diode die voor de opdamming van de Au-laag een behandeling in een H<sub>2</sub>-atmosfeer onderging gedurende 10 minuten bij een temperatuur van 200 °C. Bij de laagste temperaturen zijn plateauvormige gebieden merkbaar. Deze duiden op de aanwezigheid van inhomogeniteiten in de Schottky-barrière.

Naast aanvullende I/V-metingen kan ook gezocht worden naar een methode om de dipool laag ter hoogte van het grensvlak tussen het metaal en de halfgeleider meer gedetailleerd te karakteriseren. Om de eventuele aanwezigheid van waterstof ter hoogte van het grensvlak te verifiëren lijkt IR-spectroscopie een mogelijke onderzoekstechniek.

Daarnaast kunnen talrijke parameters binnen dit onderzoeksluik gevarieerd worden: andere metalen in plaats van Au of Ti kunnen afgezet worden op het GaAs-substraat, de dikte van de metaallaag, de temperatuur, de duur en de atmosfeer van de voor- en nabehandelingen kunnen ook gewijzigd worden... Om de invloed van alle factoren te kennen, moet zeker nog aanvullend onderzoek gebeuren.

In het laatste hoofdstuk tenslotte gebeurde reeds een uitgebreide elektrische karakterisatie van de verschillende silicide/n-Si contacten aan de hand van klassieke I/V- en C/V-metingen. De gevormde silicidelagen waren iets te dik om eveneens BEEM-onderzoek mogelijk te maken. Door het aanbrengen van dunnere lagen lijkt een voldoende reductie van de laagdikte van de silicides haalbaar, waardoor een aanvullende karakterisatie op nanometerschaal door middel van BEEM-onderzoek mogelijk wordt.

Daarnaast kan aan de hand van DLTS-metingen (Deep Level Transient Spectroscopy) gekeken worden of eventuele diffusie van Ni tot in het n-Si-substraat optreedt. In het n-Si zou dit Ni immers een aantal defectniveaus kunnen introduceren, die een verklaring zouden kunnen zijn voor de experimenteel waargenomen degradatie van de kwaliteit van de Schottkybarrières wanneer deze uitgegloeid worden op hogere temperaturen.





# Appendix

**Tabel A.I: fysische constanten**

| <i>grootheid</i>              | <i>symbool</i> | <i>waarde</i>                                      | <i>eenheid</i> |
|-------------------------------|----------------|--|----------------|
| elementaire lading            | $q$            | $1.602 \times 10^{-19}$                            | C              |
| rustmassa elektron            | $m_0$          | $9.109 \times 10^{-31}$                            | kg             |
| permittiviteit van het vacuüm | $\epsilon_0$   | $8.854 \times 10^{-12}$                            | F/m            |
| constante van Planck          | $h$            | $6.626 \times 10^{-34}$<br>$4.136 \times 10^{-15}$ | J.s<br>eV.s    |
| constante van Boltzmann       | $k$            | $1.381 \times 10^{-23}$<br>$6.626 \times 10^{-34}$ | J/K<br>eV/K    |

Tabel A.I

**Tabel A.II: eigenschappen van GaAs en Si**

De belangrijkste eigenschappen van de halfgeleiders GaAs en Si – in dit werk worden Schottkycontacten op beide halfgeleiders bestudeerd – worden vermeld in tabel A.II op de volgende bladzijde.

| <b>Eigenschappen van GaAs en Si (bij 300 K)</b>               |                        |                        |                        |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|
| <i>grootheid</i>  | <i>eenheid</i>         | <i>GaAs</i>            | <i>Si</i>              |
| kristalstructuur  | ---                    | zinkblende             | diamant                |
| roosterconstante $a$  | Å                      | 5.6533                 | 5.4310                 |
| atomaire dichtheid ( $8/a^3$ )                                | cm <sup>-3</sup>       | 4.428×10 <sup>22</sup> | 4.994×10 <sup>22</sup> |
| massadichtheid $\rho$   | g/cm <sup>3</sup>      | 5.32                   | 2.33                   |
| lineaire thermische uitzettingscoëfficiënt $\alpha$           | K <sup>-1</sup>        | 6.4×10 <sup>-6</sup>   | 2.6×10 <sup>-6</sup>   |
| smeltpunt   | °C                     | 1238                   | 1415                   |
| breedte verboden zone $E_g$                                   | eV                     | 1.42                   | 1.12                   |
| effectieve elektronenmassa $m_e^*$<br>(laagste conductieband) | m <sub>0</sub>         | 0.067                  | 2.11                   |
| effectieve gatenmassa's $m_h^*$                               |                        |                        |                        |
| zware   | m <sub>0</sub>         | 0.502                  | 0.49                   |
| lichte  | m <sub>0</sub>         | 0.068                  | 0.16                   |
| effectieve toestandsdichtheden:                               |                        |                        |                        |
| $N_C$ (conductieband)   | cm <sup>-3</sup>       | 4.4×10 <sup>17</sup>   | 3.2×10 <sup>19</sup>   |
| $N_V$ (valentieband)  | cm <sup>-3</sup>       | 8.9×10 <sup>18</sup>   | 1.0×10 <sup>19</sup>   |
| elektronenmobiliteit<br>(lage doping)                         | cm <sup>2</sup> /(V.s) | 8500                   | 1400                   |
| gatenmobiliteit<br>(lage doping)                              | cm <sup>2</sup> /(V.s) | 400                    | 500                    |
| diëlektrische constanten:                                     |                        |                        |                        |
| $\epsilon_r$ (statisch)                                       | -                      | 13.1                   | 11.9                   |
| $\epsilon_\infty$ (hoogfrequent)                              | -                      | 10.9                   | 11.9                   |
| elektronenaffiniteit $\chi$                                   | eV                     | 4.07                   | 4.05                   |

Tabel A.II



De meeste gegevens van tabel A.II komen uit de volgende referenties:

[1] Schubert EF, Doping in III-V Semiconductors, Cambridge University Press, 1993

[2] Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Vol 17a: Physics of group IV elements and III-V compounds, Springer-Verlag, Berlin 1982

[3] Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Vol 22a: Intrinsic properties of group IV elements and III-V, II-VI and I-VII compounds Springer-Verlag, Berlin 1987

*Opmerkingen:*

- De effectieve elektronenmassa bij GaAs is richtingsonafhankelijk, bij Si is dit niet het geval: deze hangt af van de longitudinale en transversale effectieve massa's. De waarde voor Si die hier gegeven wordt, geldt voor de (100)-richting, aangezien in deze studie met (100) n-Si gewerkt wordt.
- Enkel bij ionaire halfgeleiders zoals GaAs is er een verschil merkbaar tussen de statische en de hoogfrequente permittiviteit.