

Kapitel 2

Elektronische Bandanpassung von Heterostrukturen

2.1 Einleitung

Halbleiterbauelemente bestehen in der Regel aus mehreren Komponenten, die unterschiedliche Funktionen erfüllen. Eine Solarzelle besteht z.B. mindestens aus einem Rückkontakt, einem Absorber sowie einem transparenten und leitenden Fenstermaterial. Für ihre Funktion ist nicht nur die gute Leitfähigkeit des Fenstermaterials und der hohe Absorptionskoeffizient des Absorbers wichtig, sondern auch, daß keine unerwünschte elektronische Barriere den Transfer von Ladungsträgern über die Grenzflächen behindert. Die Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten, d.h. die elektronische Bandanpassung an der Grenzfläche ist daher ebenso entscheidend für die Funktion von Halbleiterbauelementen.

Bislang gibt es jedoch keine Modelle, die eine zuverlässige Vorhersage der Banddiskontinuitäten erlauben. Dadurch kommt ihrer experimentellen Bestimmung, die in Abschnitt 3.1.5 des folgenden Kapitels beschrieben wird, eine große Bedeutung zu.

In diesem Kapitel werden die elektronischen Eigenschaften von Halbleiteroberflächen und einige Modelle zur Erklärung der Bandanpassung vorgestellt. Im besonderen werden die bisher gewonnenen Ergebnisse zur Bandanpassung von Schichtgitterheterostrukturen und die daraus abgeleiteten Modelle zu ihrer Vorhersage beschrieben.

2.2 Elektronische Struktur von Oberflächen

Die ideale, chemisch vollständig abgesättigte (001)-Oberfläche von Schichtgittern führt in der Regel zu einer gegenüber dem Halbleitervolumen unveränderten Position des Fermi-niveaus in der Bandlücke. Man nennt dies Flachbandsituation. Die dreidimensionalen Halbleiter sind dagegen an der Oberfläche durch die gebrochenen Bindungen in ihrer Kristallstruktur und dadurch auch in ihrer elektronischen Struktur gestört. Es entstehen unter Umständen durch die gebrochenen Bindungen, die an der Halbleiteroberfläche vorliegen, Zustände in der Bandlücke. Die mögliche Besetzung dieser Zustände beeinflusst die Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche. Im Gegensatz zur Flachbandsituation kann eine Bandverbiegung an der Oberfläche auftreten. Dies sei am Beispiel der Si(111)-7×7-Oberfläche erläutert. In Abbildung 2.1 sind die Größen Austrittsarbeit ϕ , Ionisationsenergie I und Elektronenaffinität χ in das Banddiagramm einer Oberfläche eingezeichnet. Die Austrittsarbeit ist definiert als der Abstand zwischen Fermi-niveau und Vakuumniveau (E_{Vak}) und die Ionisationsenergie als Abstand zwischen Valenzbandmaximum (E_{VB}) und Vakuumniveau. Die Elektronenaffinität unterscheidet sich um den Betrag der Energielücke E_{gap} von der Ionisationsenergie. Diese drei Werte (χ , ϕ und I) sind für Si(111)-7×7-Proben

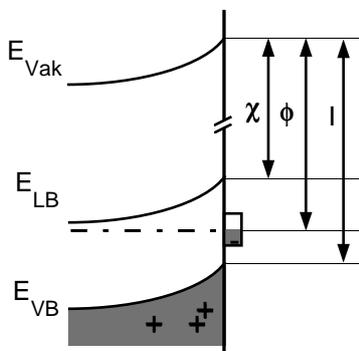


Abb. 2.1 Bandschema am Beispiel einer Si(111)-7×7-Oberfläche:
 χ : Elektronenaffinität,
 ϕ : Austrittsarbeit,
 I : Ionisationsenergie.

mit verschiedener Dotierung konstant [51, 52], d.h. das Fermi-niveau liegt bei allen Proben an der Oberfläche 0,7 eV über dem Valenzbandmaximum, also etwas oberhalb der Mitte der Bandlücke ($E_{gap}^{Si} = 1,1$ eV). Dieses Verhalten wird als „fermi level-pinning“ bezeichnet. Bei mittlerer Dotierung (sowohl n als auch p) weicht diese Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche erheblich von der Lage des Fermi-niveaus im Volumen ab. Wird das Fermi-niveau als Referenz genommen und als gerade Linie in das Bandschema eingezeichnet, erscheinen alle anderen Bänder verbogen (Abbildung 2.1). Die Entleerung des an die Oberfläche angrenzenden Bereiches von Elektronen und die damit verbundene Ausbildung einer positiven Raumladungszone ist für die n -dotierte Probe aus der Abbildung 2.1 abzulesen. Da für den Halbleiter Ladungsneutralität gilt, muß die Raumladungszone durch eine ebenso große Ladung an der Oberfläche kompensiert werden. Eine große Anzahl von Oberflächenzuständen, sowohl mit donatorischem als auch mit akzeptorischem Charakter, kann die Ladungsneutralität für jede Dotierung des Halbleitervolumens aufrechterhalten. Die Ausdehnung d der Raumladungszone ist:

$$d = \sqrt{\frac{\Phi_0 \epsilon_0}{2\pi\rho}} \quad (2.1)$$

mit Barrierenhöhe Φ_0 und Ladungsdichte ρ . Daraus ergeben sich typische Werte in der Größenordnung von $d \approx 10 - 100$ nm [53].

Im oben beschriebenen Beispiel der Si(111)-7×7-Oberfläche werden die Oberflächenzustände den gebrochenen Bindungen der Oberflächenrekonstruktion zugeschrieben. Darüber hinaus können Oberflächenzustände auch durch adsorbierte Fremdatome verursacht werden. Die Bindungen zwischen Substrat und Adsorbat haben, je nach der Elektronegativität der beteiligten Elemente, einen ionischen Anteil [54]. Es entsteht dadurch ein Dipolpotential an der Oberfläche, welches die Elektronenaffinität

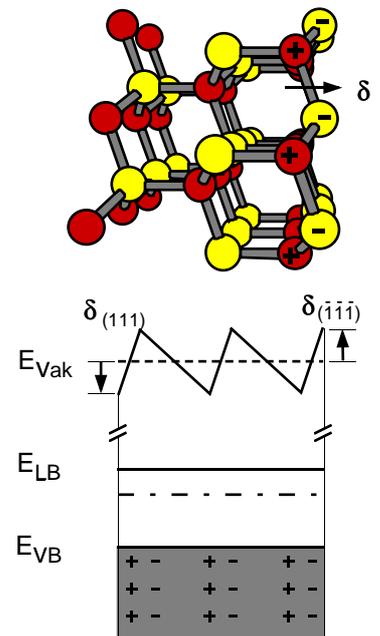


Abb. 2.2 Strukturdipol δ am Beispiel der polaren (111)-Flächen der Zinkblendstruktur

beeinflusst. Die daraus entstehende Veränderung der Elektronenaffinität wird als Oberflächendipol δ bezeichnet (Abb.2.2).

Die Ladungsverteilung an der Oberfläche, und damit die Elektronenaffinität, hängt bei Verbindungshalbleitern mit ionischem Anteil von der Orientierung der Oberfläche ab [55]. Dies ist in Abbildung 2.2 schematisch für die polare $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Oberfläche eines Halbleiters mit Zinkblendestruktur gezeichnet. Das Anion ist in der rechten Seite der skizzierten Oberfläche (obere Bildhälfte) außen. Dies verursacht einen nach seinem Ursprung aus der Kristallstruktur sogenannten „Struktur dipol“ an der Oberfläche (untere Bildhälfte), der die Elektronenaffinität verringert. An der gegenüberliegenden, vom Kation terminierten (111) -Oberfläche kehrt sich die Richtung des Dipolpotentials um, und die Elektronenaffinität wird dementsprechend verringert.

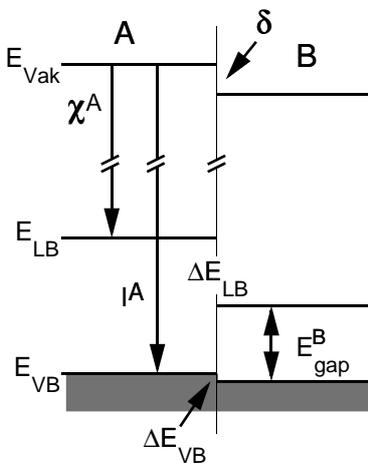


Abb. 2.3 Bandanpassung von Halbleiter B auf A (E_{gap} : Bandlücke)

2.3 Bandanpassung von vdWE-Heterostrukturen

Die Vielzahl an unterschiedlichen Einflüssen auf die Bandanpassung macht eine präzise Vorhersage bisher unmöglich. Dennoch existiert eine Reihe von Modellen die z.B. in dem Übersichtsartikel von Yu et al. [53] und in Mönch: „Semiconductor Surfaces and Interfaces“ [56] ausführlich beschrieben werden.

Die Kristall- und elektronische Struktur von Schichtgitterverbindungen bleiben auch an der Oberfläche weitgehend unverändert. Ein Heterosystem aus unterschiedlichen Schichtgittern hat somit eine Grenzfläche, in der ein abrupter Wechsel der Volumenstrukturen stattfindet. Heterostrukturen mit halbleitenden Schichtgitterverbindungen sind daher interessante Modellsysteme für die Untersuchung der elektronischen Bandanpassung.

Eine Gruppe von Theorien versucht ein materialspezifisches

Referenzniveau des Halbleitervolumens für beide Materialien A und B zu identifizieren, das bei Kontaktbildung B/A über die Grenzfläche hinweg konstant bleibt. Dies sind sog. „lineare Modelle“ die Kommutativität und Transitivität der Valenzbanddiskontinuitäten ΔE_{VB} erwarten lassen:

$$\Delta E_{VB}^{B/A} = -\Delta E_{VB}^{A/B} \quad (2.2)$$

$$\Delta E_{VB}^{B/A} + \Delta E_{VB}^{C/B} = -\Delta E_{VB}^{A/C}. \quad (2.3)$$

Die Forderung ist am Beispiel des ältesten und einfachsten dieser Modelle, der „Elektronenaffinitätsregel“ (EAR) von Anderson [57] in Abbildungen 2.4 verdeutlicht. Das Referenzniveau der EAR ist das Vakuumniveau E_{Vak} . Dieses erfährt bei Kontaktbildung also keinen Sprung (Grenzflächendipol $\delta \equiv 0$). Das hat sich im Experiment für eine große Zahl von Heterostrukturen als nicht zutreffend erwiesen.

Ein anderer linearer Ansatz nimmt als Ausgangspunkt die elektronische Struktur der Oberflächen [53]. Zentrale Annahme in diesem Modell ist die Ausbildung einer hohen Zahl von Grenzflächenzuständen an der Phasengrenze. Die Zustände in der Bandlücke an der Oberfläche sind bis zu einer bestimmten Höhe, dem Ladungsneutralitätsniveau (charge neutrality level, CNL), besetzt. Analog zum Fermi-niveau bei Metallen, gleichen sich die CNLs der Oberflächen bei Kontaktierung an:

$$\Delta E_{VB}^{B/A} = E_{VB-CNL}^B - E_{VB-CNL}^A. \quad (2.4)$$

Die Schwierigkeit besteht in der Bestimmung des CNL. Dies wird von verschiedenen Autoren für dreidimensionale Halbleiter in unterschiedlicher Weise vorgenommen [53]. Für Schichtgitter liegen noch keine Rechnungen vor.

Bei der Kontaktbildung ist zu berücksichtigen, daß in der Regel an der Grenzfläche die Bandlücke des einen Halbleiters in

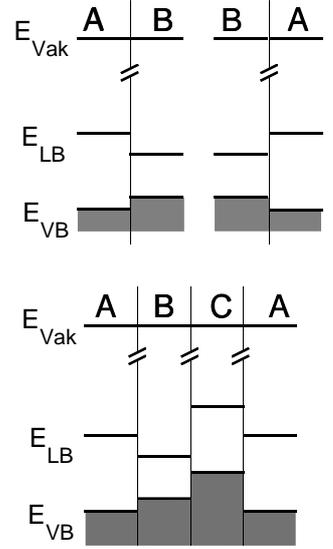


Abb. 2.4 Kommutativität und Transitivität der Bandanpassung im Anderson-Modell ($\delta \equiv 0$)

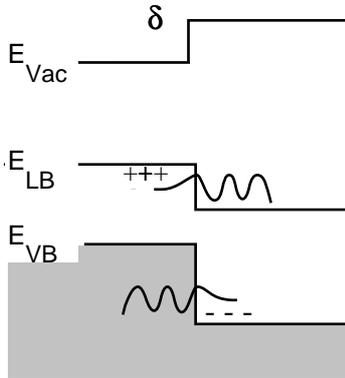


Abb. 2.5 Elektronischer Grenzflächendipol durch Tunnelprozesse an Heterogrenzflächen

Nachbarschaft zu besetzten oder unbesetzten Zuständen des anderen Halbleiters gerät. Von dort können Elektronen in virtuelle Zustände der Bandlücke (virtual gap states, ViGS) hineintunneln [58] (Abb. 2.5). Diesen allgemein gültigen Effekt berücksichtigend, haben Schlaf et al. [59] für vdWE-Heterosysteme eine lineare Korrektur zur EAR vorgeschlagen:

$$\Delta E_{VB} = \Delta E_{VB}(EAR) - K \cdot (\Delta E_{VB}(EAR) - \Delta E_{CB}(EAR)). \quad (2.5)$$

Die dimensionslose Konstante $K = 0,09$ wurde experimentell aus 13 Heterostrukturen bestimmt (Abb. 2.6).

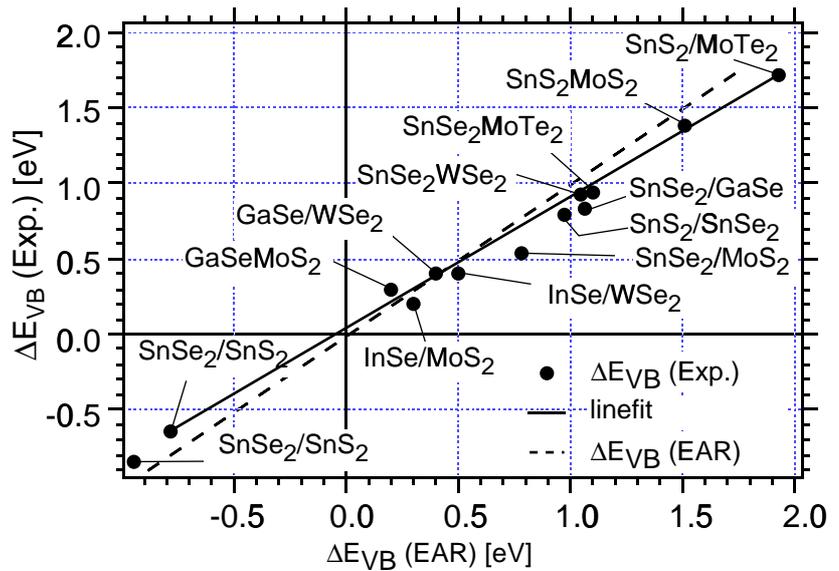


Abb. 2.6 Auftragung experimentell bestimmter Valenzbanddiskontinuitäten gegen die von der EAR vorhergesagten Werte nach Schlaf [59].

Mönch verfolgt einen anderen Ansatz zur Beschreibung der Banddiskontinuitäten von Schichtgitterverbindungen [60]. Die virtuellen Zustände in der Bandlücke haben am Valenzband donatorischen und am Leitungsband akzeptorischen Charakter.

Am „branch point“ (Verzweigungspunkt) Φ_{bp} wechselt der dominierende Charakter der Zustände. Die Bandanpassung ergibt sich aus der Verbindung der branch points an der Grenzfläche. Sofern kein Ladungstransfer an der Grenzfläche stattfindet, was bei Schichtgittern zu erwarten ist, entspricht der branch point dem Ladungsneutralitätsniveau. Die Valenzbanddiskontinuität $\Delta E_{VB}^{B/A}$ ist analog:

$$\Delta E_{VB}^{B/A} = \Phi_{bp}^B - \Phi_{bp}^A. \quad (2.6)$$

Auch die „branch point“ Energien sind für Schichtgitter bislang nicht berechnet. Mönch schließt sie aus experimentell bestimmten Schottky-Barrierenhöhen Φ_B :

$$\Phi_B^{M/H} = \Phi_{bp}^H - S_X(X_M - X_H). \quad (2.7)$$

Der letzte Term berücksichtigt die Differenz der Elektronegativität $X_M - X_H$ von Metall und Halbleiter an der Grenzfläche und den daraus resultierenden Dipolanteil. Die Konstante S_X ist mit der Dielektrizitätskonstante verknüpft [56]:

$$\frac{A_X}{S_X} - 1 = \frac{(\epsilon_\infty - 1)^2}{10} \quad (2.8)$$

mit $A_X = 1,97$ eV/Paulingeeinheit. Mönch vergleicht die aus den „branch point“ Energien bestimmten Valenzbanddiskontinuitäten mit experimentell bestimmten Werten. Die experimentell bestimmten Schottky-Barrieren, die in die Bestimmung der „branch point“ Energien eingehen, variieren jedoch erheblich [4]. Diese Unsicherheiten macht eine abschließende Bewertung des Modells auf der Grundlage der verfügbaren Daten unmöglich.

2.4 Bandanpassung von qvdWE-Heterostrukturen

Auf qvdWE-Systeme läßt sich die von Schlaf modifizierte EAR nicht übertragen, da auch bei passivierter Oberfläche der dreidimensionalen Verbindung ein Struktur dipol zu berücksichtigen ist. Es sind bislang nur wenige experimentell bestimmte Bandanpassungen von Heterostrukturen von zwei und dreidimensionalen Halbleitern bekannt.

Eine systematische Untersuchung der II-IV-Halbleiter CdS und CdTe auf den Schichtgittersubstraten MoTe₂ und WSe₂ ist in [61] gegeben. Die Experimente zeigen für alle vier untersuchten Kombinationen zwei übereinstimmende Resultate. Erstens wächst die II-IV-Verbindung mit der hexagonalen metallterminierten Oberfläche zum Substrat, und die Oberfläche zum Vakuum ist folglich chalcogenterminiert. Zweitens zeigen alle Bandanpassungen einen großen Grenzflächendipol. Bemerkenswert ist dabei, daß die Größe dieses Grenzflächendipols von der II-IV-Verbindung abzuhängen scheint. Die Werte sind $\delta \approx 0,8$ für CdTe und $\delta \approx 1,1$ für CdS. Exakte Werte für die orientierungsabhängige Elektronenaffinität von CdS und CdTe sind nicht bekannt. Die Ergebnisse legen jedoch den Schluß nahe, daß der Grenzflächendipol von der Ionizität der II-IV-Verbindung abhängt. Qualitativ läßt sich dann die Bandanpassung durch eine Aufteilung des Dipols in zwei Anteile verstehen. Ein kleiner Grenzflächendipol δ_G und ein Struktur dipol δ_S addieren sich zum experimentell gefundenen Wert. Letzterer hängt folglich von dem Unterschied der Elektronenaffinitäten der polaren Flächen und damit von der Ionizität der II-IV-Verbindung ab. Dies ist in Abbildung 2.7 schematisch gezeigt. Berücksichtigt man den Struktur dipol, so kann für die Bandanpassung in den beschrie-

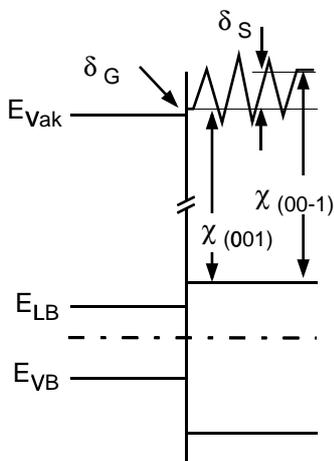


Abb. 2.7 Schema der elektronischen Bandanpassung zwischen Schichtgitter- und II-IV-Verbindung.

benen Fällen die EAR als gute Näherung betrachtet werden. Bei exakter Kenntnis des Struktur dipols kann dann möglicherweise analog zur *vdWE* eine Modifizierung der EAR aufgrund von Quantendipolen vorgenommen werden.