

6 Diskussion

Aus den optischen Messungen an Au/Si wurde das Absorptionsvermögen A_{Au} der Au - Schichten, sowie die mittleren Filmdicken d (siehe Abb. 4.2) absolut bestimmt. Bei dünnen Au - Filmen ($d < 25$ nm) erhöht sich $A_{\text{Au}}(d)$ mit abnehmender Schichtdicke und weicht damit erheblich (bis Faktor 7) von den Berechnungen ab, denen die optischen Konstanten $n(h\nu)$ und $k(h\nu)$ des massiven Au zugrunde liegen (siehe Abb. 4.8). Dies wird im Rahmen des „optical - size effect“ [Kao66] in Kap. 6.1 diskutiert .

An Au/Si und CoSi_2/Si Heterostrukturen wurde die innere Quantenausbeute $Y(h\nu, d)$ quantitativ experimentell bestimmt. Mit abnehmender Schichtdicke steigt $Y(d)$ bei beiden Metall/Halbleiter Systemen stark an. Dieses Ergebnis wurde sowohl bei Au/n-Si (Elektronenemission), einem System mit hoher Schottky - Barriere $E_B \approx 0.8$ eV , als auch bei Au/p-Si (Löcheremission) mit $E_B \approx 0.3$ eV gefunden (siehe Abb. 5.3 bzw. 5.11). Die Erhöhung der inneren Quantenausbeute wird in Kap. 6.2 quantitativ auf Streuprozesse angeregter Ladungsträger im Metallfilm zurückgeführt. Die Rechnungen (nach Fowler, Kane - Dalal und Monte - Carlo Simulation) beinhalten nur bekannte Materialgrößen. Für den Vergleich wurde der dotierungsunabhängige Emissionskoeffizient $C_0(d)$ absolut bestimmt. Er steigt analog zu $Y(d)_{h\nu=1\text{eV}}$ mit abnehmender Schichtdicke (Faktor 4 - 5 bei Au/n-Si mit $40 \text{ nm} > d > 5 \text{ nm}$). Er ist bei Au/n-Si im Rahmen der Meßgenauigkeit bei Si(111) und Si(100) Substraten gleich groß und damit auch unabhängig von der Si - Orientierung (siehe Abb. 5.9), also eine metallspezifische Größe.

An $\text{CoSi}_2/\text{n-Si}$ Heterostrukturen wurde eine Erhöhung von C_0 bei polykristallinen Filmen gegenüber einkristallinen gefunden. Dies weist auf den Einfluß der Trägerstreuung an Korngrenzen im Metallfilm hin.

Die Konsequenzen für die E_B - Bestimmung werden in Kap. 6.3 diskutiert. Die schichtdickenunabhängige Fowlerbarriere E_{FB} von Au/n-Si ist bei (111) orientierten Substraten etwa 30 meV höher als bei (100), was mit einer Genauigkeit von ± 5 meV gemessen wurde (siehe Abb. 5.4). Die Höhe der Schottky - Barriere E_B einer Probe wird durch Vergleich mit den jeweiligen theoretischen Modellen ermittelt, wobei E_B so gewählt wird, daß E_{FB} im Fowler plot mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.

Bei Au/n-Si steigt $E_{FB}(T)$ mit sinkender Temperatur (60 - 65 meV bei $295\text{ K} > T > 95\text{ K}$), ebenso wie die simultan optisch bestimmte Bandlücke des Si ($\Delta E_G(T) \approx 40\text{ meV}$) (siehe Abb. 5.5). Noch nicht bekannt ist, daß die temperaturabhängige Verschiebung zwischen $E_{FB}(T)$ und $E_G(T)$ mit der Differenz zwischen E_B und $E_{FB}(T)$ in der Theorie korreliert, was hinsichtlich der Fixierung der Fermienergie E_F an der Metall/Halbleiter Grenzfläche diskutiert wird.

6.1 Erhöhtes Absorptionsvermögen $A(d)$ dünner Au/Si Filme (optical - size effect)

Bei den untersuchten Au - Filmen ($5\text{ nm} < d < 40\text{ nm}$) ist die Eindringtiefe des Lichts größer als die Schichtdicke ($\delta > d$). Dadurch kann der „optical - size effect“ wirksam werden, wenn die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen im Volumen $l > d$ ist, und die Ladungsträger an den Grenzflächen des Films diffus streuen. Die optischen Konstanten $n(h\nu, l, d)$ und $k(h\nu, l, d)$ hängen dann nach Kao auch von der Schichtdicke ab [Kao66]. Ursache dafür ist der zunehmende Einfluß der diffusen Trägerstreuung an den Grenzflächen des Films auf die elektrische Leitfähigkeit $\sigma(l, d)$, wenn d gegen 0 geht (size effect) [Met53],[Zim60]. Bei einer rein gerichteten Grenzflächreflexion hätte die Filmdicke dagegen keinen Einfluß auf σ . Im Fall der optischen Anregung muß die komplexe elektrische AC Leitfähigkeit $\sigma(h\nu, l, d)$ betrachtet werden, die wiederum in die optischen Konstanten n und k eingeht.

Für einen 5 nm dicken Au - Film ergibt sich bei senkrechtem Lichteinfall nach Kao bei den optischen Konstanten ($h\nu = 0.9\text{ eV}$) eine Erhöhung im Brechungsindex $n(d)$ gegenüber den Werten des massiven Au ($n(d) \approx 3n$), während sich $k(d) \approx k$ nur unwesentlich ändert. $n(d)$ bewirkt im Absorptionsvermögen $A(d)$ ebenfalls eine Erhöhung um etwa den Faktor 3 [Bra97], was den gemessenen Anstieg von $A(d)$ (siehe Abb. 4.8) tendentiell erklärt (Faktor 7 bei $d = 5\text{ nm}$). Die raue Oberfläche der polykristallinen Au - Filme (siehe Abb. 3.4) vergrößert den Einfluß der Grenzfläche auf die Trägerstreuung im Metall, was qualitativ die Wirkung des „optical - size effect“ verstärkt. Ein weiterer Grund für die Abweichung des gemessenen $A(d)$ vom Kao Resultat (s.o.), kann im schrägen Lichteinfall (30° Einfallswinkel) beim Experiment liegen, wodurch der elektrische Feldvektor im Metall zusätzlich eine Komponente senkrecht zur Grenzfläche erhält.

Im Bereich $h\nu > E_G$, ist die berechnete Änderung des Reflexionsvermögens $R(h\nu, d)$ von Au/Si, bei Verwendung der schichtdickenabhängigen optischen Konstanten $n(h\nu, d)$ und $k(h\nu, d)$ nach Kao, bei $d = 5$ nm kleiner als 1 %. Insofern ergibt sich keine signifikante Änderung der optisch bestimmten Au Filmdicken. Es besteht die Möglichkeit aus den gemessenen Reflexions $R(h\nu, d)$ - und Transmissionsspektren $Tr(h\nu, d)$, für $h\nu > E_G$ die Schichtdickenabhängigkeit der optischen Konstanten $n(h\nu, d)$ und $k(h\nu, d)$, polykristalliner Au - Filme zu bestimmen. Darauf mußte jedoch aus Zeitgründen, im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet werden.

Die Erhöhung des Absorptionsvermögens $A_{Au}(d)$ mit abnehmender Au - Schichtdicke (siehe Abb. 4.8) kann nicht für die Erklärung der steigenden inneren Quantenausbeute $Y(d)$ mit abnehmender Filmdicke (siehe Abb. 5.3) herangezogen werden, da $Y \propto \frac{1}{A}$ ist (siehe Gl. 2.9) und der „optical - size effect“ dem gemessenen Verlauf von $Y(d)$ entgegenwirkt. Dafür zeigt sich im „optical - size effect“ bereits der Einfluß der diffusen Ladungsträgerstreuung an der Metallgrenzfläche, was für die Erklärung der erhöhten inneren Quantenausbeute eine zentrale Rolle spielt (siehe Kap. 6.2).

6.2 Einfluß der Trägerstreuung auf den Emissionskoeffizienten $C_0(d)$

Die innere Quantenausbeute $Y(d)$ und der Emissionskoeffizient $C_0(d)$ dünner Metall/Halbleiter Heterostrukturen steigen mit abnehmender Schichtdicke d . Dieses Ergebnis wurde durch systematische Untersuchungen an Au/n-Si, Au/p-Si und $CoSi_2/n-Si$ erzielt (siehe Kap. 5). Um die Schichtdickenabhängigkeit zu erklären, werden zunächst die Prozesse beschrieben, die einen Einfluß auf den Transport optisch angeregter Ladungsträger haben.

Zu den elastischen Prozessen zählen die isotrope Streuung bzw. diffuse Reflexion an den beiden Grenzflächen des Metallfilms (vgl. Kap. 6.1) und die Stöße mit neutralen Störstellen (Defekte). Bei der Phononen - Streuung eines heißen Ladungsträgers kann entweder ein Phonon emittiert oder absorbiert werden. Im Mittel ergibt sich ein Energieverlust pro Stoß, der viel kleiner ist, als die mögliche Überschussenergie des Ladungsträgers $\langle \Delta E_{e-p} \rangle \ll h\nu - E_B$, so daß dieser Prozeß als quasielastisch bezeichnet wird. Bei einem inelastischen Stoß mit einem relaxierten (kalten) Elektron, wird im Mittel die Hälfte der Anregungsenergie E_A übertragen, so daß für $E_A < 2E_B$ keiner der beiden Stoßpartner genügend Energie besitzt, um die Barriere

zu überwinden. Für $E_A > 2E_B$ besteht auch die Möglichkeit, daß nach einem Elektron - Elektron Stoß beide Ladungsträger emissionsfähig sind (Stoßionisation).

Gäbe es gar keinen Energieverlust bei den Streuprozessen, würden alle Ladungsträger, die auf eine Energie $E_{A0} > E_B$ angeregt wurden, letztendlich über die Barriere gelangen, unabhängig vom zurückgelegten Weg im Metallfilm und der Schichtdicke. Denn irgendwann, wenn gerade die Impulskomponente senkrecht zur Barriere hin $p_{0\perp} \geq \sqrt{2m^* \cdot E_B}$ ist, wird der Ladungsträger nicht wieder durch einen erneuten Streuprozess abgelenkt, und er wird über die Schottky - Barriere emittiert. Der Emissionskoeffizient erreicht dann einen Sättigungswert C_0^{\max} , der nur noch von der Anregungswahrscheinlichkeit im Metall $W_A(E)$ abhängt (siehe Gl. 2.7). Der Energieverlust, der bei quasielastischen Stößen mit Phononen und inelastischen mit kalten Elektronen eintritt, bewirkt eine Verringerung der Emission gegenüber dem Maximalwert $C_0(l_e, l_p) < C_0^{\max}$.

Der Einfluß der unterschiedlichen Streuprozesse auf den Emissionskoeffizienten $C_0(d)$ wurde mit dem Monte - Carlo Programm (siehe Kap. 2.2.3) untersucht. Die Tendenzen, die sich aus der Monte - Carlo Rechnung ergeben, werden im Folgenden anschaulich erklärt. Der Verlust eines Teils der Anregungsenergie bei quasielastischen und inelastischen Stößen bewirkt, daß der Emissionskoeffizient $C_0(d, l_e, l_{ph}, l_{st})$ empfindlich von der Schichtdicke d abhängt, sowie von den mittleren freien Weglängen für die verschiedenen Streuprozesse im inneren des Metallfilms (mit Elektronen l_e , Phononen l_p und Störstellen l_{st}). Nur solange die Schichtdicke $d < l_e$ ist, kann ein nicht verschwindender Teil der heißen Ladungsträger den Film mehrfach durchqueren. Dadurch haben sie öfter die Chance, in den Halbleiter zu emittieren, bevor sie thermalisiert sind. Je dünner die Schicht ist, desto häufiger treffen die Ladungsträger auf die Barriere, was den steigenden Emissionskoeffizienten $C_0(d)$ mit abnehmender Schichtdicke tendenziell erklärt. Die isotrope Streuung im Film an Phononen und Störstellen (3) erhöht zum einen die Emission, weil heiße Ladungsträger, die sich parallel zur Grenzfläche bewegen, aus dieser Richtung abgelenkt werden können, bevor sie inelastisch mit einem Elektron stoßen (siehe Abb. 6.1).

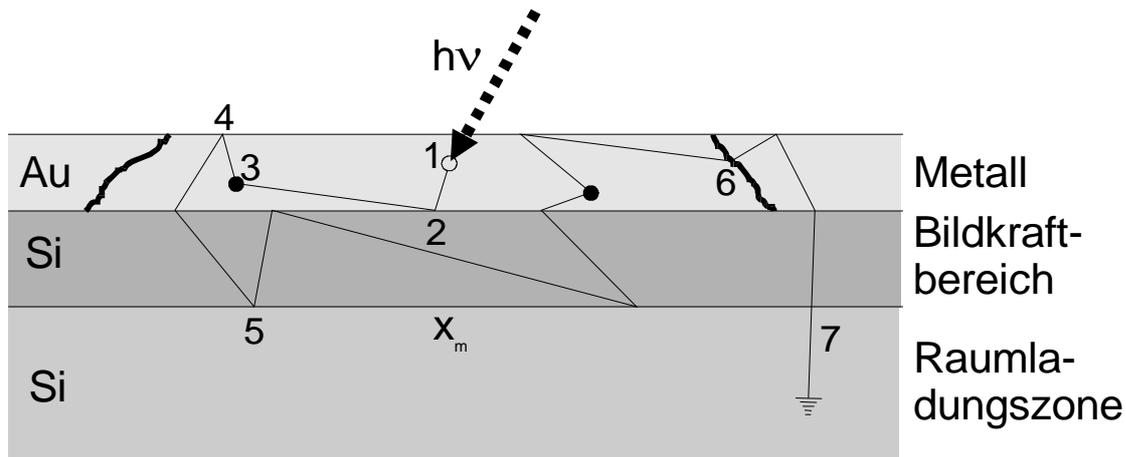


Abb. 6.1: Möglicher Weg eines heißen Ladungsträgers, von der optischen Anregung im Metall (1), bis zur quantenmechanischen Transmission (Emission) über das Barrierenmaximum x_m im Si (7). Die verschiedenen Streuprozesse (2) - (6) sind im Text erläutert.

Dieser Effekt wird wirksam wenn $l_{p,st} \approx d$ ist. Wird $l_{p,st} \ll d$, verlängert sich der durchschnittliche Weg des angeregten Ladungsträgers in der Schicht, durch häufige Richtungsänderungen. Der emissionsfähige Träger kommt dadurch seltener an die Barriere, wodurch sich C_0 wieder verringert.

Bei polykristallinen Filmen wachsen die Korngrenzen überwiegend senkrecht zu Grenzfläche. Die elastische Streuung an Korngrenzen (6) lenkt daher eher Ladungsträger ab, die sich parallel zur Grenzfläche bewegen. Richtungen senkrecht zur Barriere hin bzw. weg werden weniger beeinflusst. Die Korngrenzenstreuung wirkt sich daher verstärkend auf die innere Quantenausbeute aus.

Die Frage ob, und unter welchen Bedingungen angeregte Ladungsträger an der Grenzfläche streuen, ist zur Zeit noch ungeklärt [Lud93],[Lee91],[Gar96]. Damit ein Elektron mit minimaler Energie die Barriere überwindet, muß es in eins der Leitungsbandminima im Si gelangen. Diese Minima formen Rotationsellipsoide, die im Si in $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$ Richtung liegen (siehe Abb. 6.2).

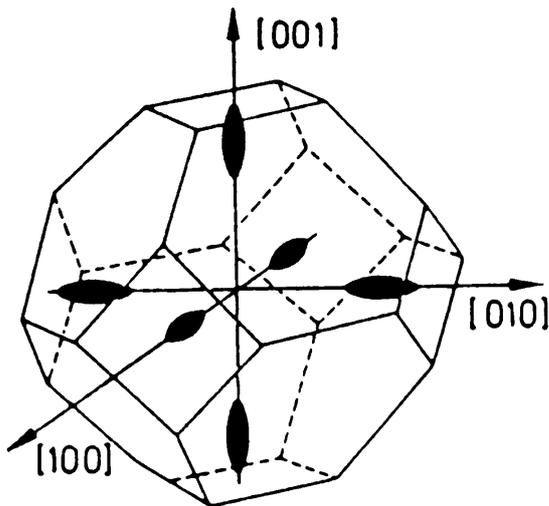


Abb. 6.2: Damit ein angeregtes Elektron ins Si emittieren kann, muß es in eins der Rotationsellipsoide um die Leitungsbandminima im Si gelangen, die mit den entsprechenden Kristallrichtungen verknüpft sind [Kop89].

Auf Si(100) Substraten haben Elektronen, die sich senkrecht zur Barriere hin bewegen, die richtige Richtung, um im Si ins Leitungsbandminimum zu gelangen. Auf Si(111) Substraten hingegen können sie in die 4 Minima im Winkel von 39° zur Normalen emittieren. Es wäre zu vermuten, daß sich dieser Unterschied auf C_0 auswirkt. Tatsächlich zeigt sich im Vergleich zweier Au/n-Si Serien auf (100) und (111) orientierten Substraten, daß sich $C_S(d)$ beider Orientierungen quantitativ kaum unterscheidet (siehe Abb. 5.6). Beide Serien waren gleich dotiert, so daß der Vergleich der Schottkoeffizienten $C_S(d)$ bezüglich der Substratorientierung auch für den Emissionskoeffizienten $G(d)$ gültig ist.

Die angenommene isotrope Impulsverteilung der angeregten Ladungsträger bei der inneren Photoemission kann erklären, daß die Leitungsbandminima im Si trotz unterschiedlicher Kristallrichtung etwa gleich stark besetzt werden.

Ähnlich wie bei der inneren Photoemission, werden auch bei BEEM heiße Ladungsträger aus dem Metall in den Halbleiter emittiert. Im Unterschied zur optischen Anregung, tunneln bei BEEM die Ladungsträger aus der Spitze des Tunnelmikroskops ins Metall, wobei die Anregungsenergie durch die Tunnelspannung $eU_T = E_{A0}$ eingestellt werden kann. Das Verhältnis des Kollektorstroms I_C zum Tunnelstrom I_T entspricht der inneren Quantenausbeute

$Y(h\nu) \cong \frac{I_C(e \cdot U_T)}{I_T(e \cdot U_T)}$. Im Zusammenhang mit BEEM werden ebenfalls die Streuprozesse heißer

Ladungsträger in der Metallschicht diskutiert, im Hinblick auf die laterale Auflösung der Schottky - Barriere. BEEM Untersuchungen an Au/n-Si(111) und (100) von Schowalter und Lee ergaben ein nahezu identisches Spektrum für beide Substratorientierungen [Sch91]. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch von Ludecke et. al. bei Pd/n-Si gefunden [Lud93]. Dies wurde jeweils auf die isotrope Streuung der heißen Ladungsträger an der Metall/Halbleiter Grenzfläche zurückgeführt, da man bei BEEM eher von einer gerichteten Impulsverteilung der heißen Ladungsträger in der Metallschicht ausgeht [Pri95].

Garcia - Vidal et.al. konnten zeigen, daß sich heiße Elektronen im Au, vorzugsweise in Impulskegeln bewegen, im 20° und etwa 35° Winkel zur Au <111> Richtung liegen [Gar96]. Bei einem angenommenen typischen Vorzugswachstum des Au Films in <111> Richtung [Our79],[Gre76], überlappen sowohl bei Si(100) als auch bei Si(111) Substraten, einige der Impulskegel im Au mit den Ellipsoiden der Leitungsbandminima im Si. Berücksichtigt man die Bandstruktur von Au und Si, so läßt sich das orientierungsunabhängige BEEM Spektrum bei Au/n-Si nach Garcia - Vidal et. al. auch ohne Grenzflächenstreuung erklären. Wenn sich die optisch angeregten Ladungsträger im Au nur in den erlaubten Impulskegeln bewegen können, hat dies wiederum einen Einfluß auf G_0 .

Im Folgenden werden die experimentell bestimmten Emissionskoeffizienten C_0 quantitativ mit Rechnungen verglichen, denen verschiedene Modelle zugrunde liegen. Bei der inneren Quantenausbeute $Y_F(h\nu)$ im Fowler Modell (Gl. 2.11), auf die die konventionelle Auswertung der inneren Photoemission im Fowler plot zurückgeht, werden sämtliche Streuprozesse der angeregten Ladungsträger vernachlässigt. $Y_F(h\nu)$ ist lediglich der Anteil der heißen Ladungsträger, die unmittelbar nach der Anregung aus der Fermi See des Metalls einen genügend großen Impuls $p_i \geq \sqrt{2m^* \cdot E_B}$ senkrecht zur Barriere hin besitzen, um diese zu überwinden (siehe Kap. 2.2.1).

Eine Rechnung die Streuprozesse angeregter Ladungsträger im Metallfilm berücksichtigt, geht auf Kane (random walk Modell) [Kan66] und Dalal [Dal71] zurück (siehe Kap. 2.2.2). Elastische und inelastische Stöße im Film gehen ebenso in die innere Quantenausbeute $Y_{KD}(h\nu, l_p, l_e, d)$ ein, wie die diffuse Reflexion der heißen Ladungsträger an den Grenzflächen der

Schicht. Die resultierende analytische Gleichung (siehe Gl. 2.18) ergibt im wesentlichen dann eine Erhöhung von $Y_{KD}(h\nu, d)$ mit abnehmender Schichtdicke, wenn $d \ll \lambda$ wird.

Mit der Monte - Carlo - Methode werden die verschiedenen Streuprozesse angeregter Ladungsträger voneinander entkoppelt, und sie wirken statistisch in zeitlicher Abfolge (siehe Kap. 2.2.3). Über das Kane - Dalal Modell hinaus wird im verwendeten Monte - Carlo Programm [MCP97] auch der Energieübertrag bei quasielastischen Stößen berücksichtigt, wenn ein Phonon der Energie $k_B\theta_{\text{Debye}}$ bzw. $k_B T$ (für $T < \theta$) emittiert oder absorbiert wird. Die quantenmechanische Reflexion an der Schottky - Barriere für $E_A > E_B$ wird ebenfalls simuliert, sowie auch die Stoßionisation heißer Ladungsträger, die für $h\nu > 2E_B$ eine Rolle spielt (siehe Kap. 2.2.3). Bei polykristallinen Filmen wird auch eine elastische isotrope Streuung an Korngrenzen, und bei Au/Si auch an der Grenzfläche simuliert.

Die Bestimmung des theoretischen Emissionskoeffizienten $C_0^{\text{th}}(d)$ erfolgte analog zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse $C_0^{\text{exp}}(d)$ im Fowler plot, wobei jeweils derselbe Energiebereich verwendet wurde.

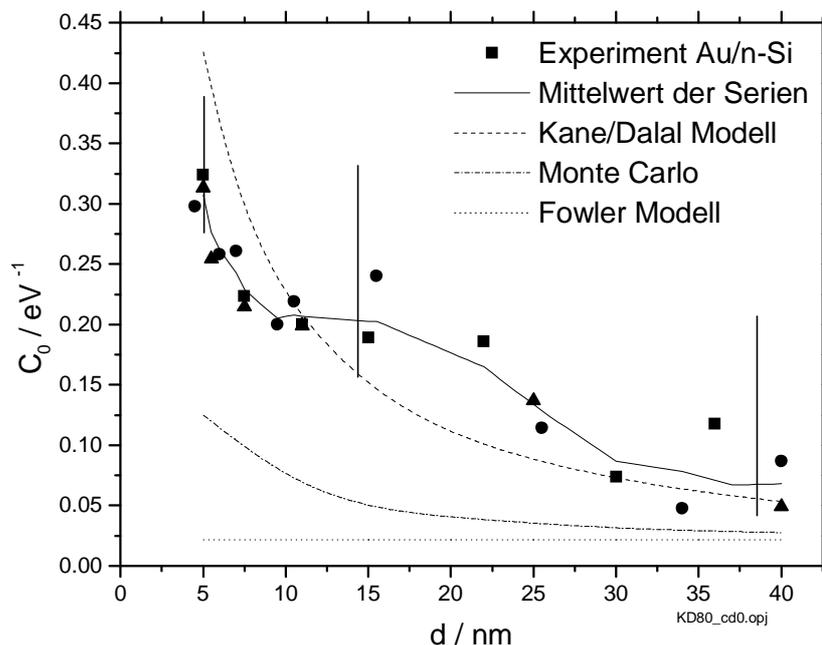


Abb. 6.3: Emissionskoeffizient $C_0(d)$ als Funktion der Schichtdicke d von Au/n-Si Serien bei $T = 295$ K, im Vergleich mit verschiedenen Rechnungen (Fowler, Kane/Dalal und Monte Carlo). Verwendete Parameter: $m_{\text{Au},e}^* = 0.32 m_e$ [Coo65], $m_{\text{Si},e}^* = 0.33 m_e$ [Sze81], $r_s = 3 a_0$ [Wea90] $\theta_{\text{Debye,Au}} = 150$ K [Jac83], $D_{\text{ac}} = 8.53$ eV [Jac83], $u_1 = 3240$ m/s [Wea90], $\gamma = 19.3$ g/cm³, $E_F = 5.5$ eV [Wea90], $l_{\text{st}} = 50$ nm, $r_K = 20$ nm, $E_B = 0.8$ eV.

Die durchgezogene Kurve in Abb. 6.3 bildet den Mittelwert der drei dargestellten Au/n-Si Serien, an denen der Emissionskoeffizient $C_0(d)$ bei $T = 295$ K experimentell bestimmt wurde (vgl. Abb. 5.9). Die Fehlerbalken entsprechen der Ungenauigkeit des gemessenen Absorptionsvermögens $\Delta A = \pm 0.02$ nach Gl. (3.4).

Im Fowler Modell (gepunktet) ist C_0 konstant und liegt einen Faktor 3 - 16 tiefer als die experimentellen Werte (je nach Filmdicke). Eine völlig gerichtete Reflexion heißer Ladungsträger an den Grenzflächen des Metallfilms würde den Emissionskoeffizienten C_0 genau um den Faktor 2 erhöhen, aber die gemessene Schichtdickenabhängigkeit von $C_0(d)$, ist damit noch nicht zu erklären. Es würden lediglich jene Ladungsträger zusätzlich emittiert, deren Impulskomponente senkrecht zur Barriere zwar groß genug wäre, um diese zu überwinden, die sich jedoch in entgegengesetzter Richtung, von der Metall/Halbleiter Grenzfläche weg bewegen.

Erst die isotrope Neuverteilung der Impulsrichtung $\rho_{e,h}$, durch elastische oder quasielastische Trägerstreuung im Metallfilm und an den Grenzflächen, bewirkt die Erhöhung des Emissionskoeffizienten $C_0(d)$ mit abnehmender Metallfilmdicke d . Dies resultiert sowohl aus der analytischen Rechnung von Kane und Dalal (gestrichelte Kurve) als auch aus der Monte - Carlo Simulation (strichpunktierte Kurve).

Obwohl keine Anpassungsparameter verwendet wurden, stimmen die Berechnungen nach dem Kane - Dalal Modell und der Monte - Carlo Simulation für Au/Si auch quantitativ mit den Messungen innerhalb eines Faktors 2 - 3 überein. Das Resultat der analytischen Näherung (Gl. 2.18) liegt für Au/Si sogar innerhalb des Faktors 1.3 um die experimentellen Werte (siehe gestrichelte und durgezogene Kurve in Abb. 6.3).

Das Monte - Carlo Programm ergibt Werte für $C_0(d)$, die für alle Schichtdicken systematisch etwa einen Faktor 2 - 3 geringer sind als die experimentellen, aber der Anstieg von $C_0(d)$ ist jeweils gleich. Die Kane/Dalal Werte für $C_0(d)$ wachsen dagegen deutlich stärker mit abnehmender Schichtdicke. Obwohl die Resultate der Kane/Dalal - Rechnung für Au/n-Si näher an den gemessenen Ergebnissen liegen als die Monte - Carlo Simulation, wird letztere für die Beschreibung des Transports angeregter Ladungsträger favorisiert. Die Behandlung der Trägerstreuung erfolgt bei der Monte - Carlo Simulation genauer als beim Kane - Dalal Modell (siehe Kap. 2.2.2 und 2.2.3). Zudem ist eine genauere quantitative Übereinstimmung als ein Faktor 2 zwischen Theorie und Experiment, bei den verschiedenen noch ungeklärten

systematischen Einflüssen auf die Bestimmung von C_0 (Bandstruktur, Grenzflächenstreuung, Zwischenschicht, Festladungen im Halbleiter) nicht zu erwarten.

Bei Au/p-Si ist die Stoßionisation, wegen der niedrigen Barrierenenergie $E_B \approx 0.3$ eV mit zu berücksichtigen (s.o.). Mit der effektiven Löchermasse in Au $m_h^*(\text{Au}) = 2.65 m_0$ [Coo65], $E_B = 0.3$ eV und sonst gleichen Parametern, wie bei der Simulation von Au/n-Si (siehe Abb.6.3), liefert das Monte - Carlo Programm wiederum eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment innerhalb eines Faktors 2. Die gemessenen Werte für $C_0(d)$ liegen höher, als die berechneten, was auch schon bei Au/n-Si der Fall ist. Dies deutet auf einen noch nicht berücksichtigten systematischen Einfluß auf den Emissionskoeffizienten $C_0(d)$ von Au/Si, entweder bei der experimentellen Bestimmung, oder im theoretischen Modell. Ein Grund kann in der ungenauen Bestimmung der Lage des Barrierenmaximums x_m im Halbleiter liegen, die exponentiell in C_0 eingeht (siehe Gl. 2.13).

An $\text{CoSi}_2/\text{n-Si}(111)$ wurde die Schichtdickenabhängigkeit des Emissionskoeffizienten $C_0(d)$ ebenfalls nachgewiesen (siehe Abb. 5.14). Die Wirkung der Streuprozesse heißer Elektronen in der Metallschicht wurde damit neben Au/Si auch an einer weiteren Metall/Si Heterostruktur bestätigt. Der gemessene Emissionskoeffizient C_0 ist bei polykristallinen CoSi_2 Filmen auf n-Si(111) um etwa einen Faktor 2 höher als bei einkristallinen Schichten, in Übereinstimmung mit Roca et.al., die dieses Verhalten mit der Trägerstreuung an Korngrenzen erklären [Roc96]. Die Monte - Carlo Rechnung liefert eine ähnliche Erhöhung von C_0 , wenn die angeregten Elektronen zwar an den Korngrenzen, nicht aber an der Grenzfläche streuen. Nimmt man dagegen auch elastische Grenzflächenstreuung an, wie bei der Simulation von Au/Si, dann hebt diese erneute Umverteilung des Impulses die richtungsselektive Wirkung der Korngrenzen nahezu wieder auf, und der Einfluß auf C_0 wird gering.

Nach den vorgestellten theoretischen Modellen bewirken die elastischen und quasielastischen Streuprozesse heißer Ladungsträger im Metallfilm und an den Grenzflächen, den charakteristischen Anstieg des Emissionskoeffizienten $C_0(d)$ mit abnehmender Schichtdicke d . Wesentlich für diese Erhöhung ist, daß sich die Emissionskappe im Impulsraum (siehe Abb. 2.2) effektiv leert und durch isotropisierende Stöße wieder mit heißen Ladungsträgern aufgefüllt wird.

6.3 Bestimmung der Barrierenenergie E_B

Im Folgenden werden die Konsequenzen für die Bestimmung der Barrierenenergie E_B diskutiert, die sich aus den theoretischen Modellen (Fowler, Kane/Dalal, Monte-Carlo) ergeben.

Aus dem Einsatz des gemessenen Photostroms bei zunehmender Photonenenergie $I_{Ph}(h\nu)$, erhält man bereits einen Näherungswert für E_B . Im Fowler plot $\sqrt{Y \cdot h\nu}$ vs $h\nu$ ergeben sowohl $I_{Ph}(h\nu)$, als auch die innere Quantenausbeute $Y(h\nu)$, in etwa eine Gerade. Der Achsenabschnitt E_{FB} (Fowlerbarriere) wird dann der Barrierenenergie E_B der Probe gleichgesetzt $E_{FB} = E_B$ [Che95],[Chi96]. Da für die Bestimmung von E_{FB} der Anstieg von $I_{Ph}(h\nu)$ bzw. $Y(h\nu)$ eine untergeordnete Rolle spielt, wurde der quantitativen Messung der inneren photoelektrischen Quantenausbeute, bisher wenig Bedeutung beigemessen. Der Einfluß der Streuprozesse auf den Transport heißer Ladungsträger im Metallfilm, und damit auch auf die Bestimmung von E_B , wird erst durch die absolute Messung der inneren Quantenausbeute Y bzw. des Emissionskoeffizienten G_0 deutlich (s.o.).

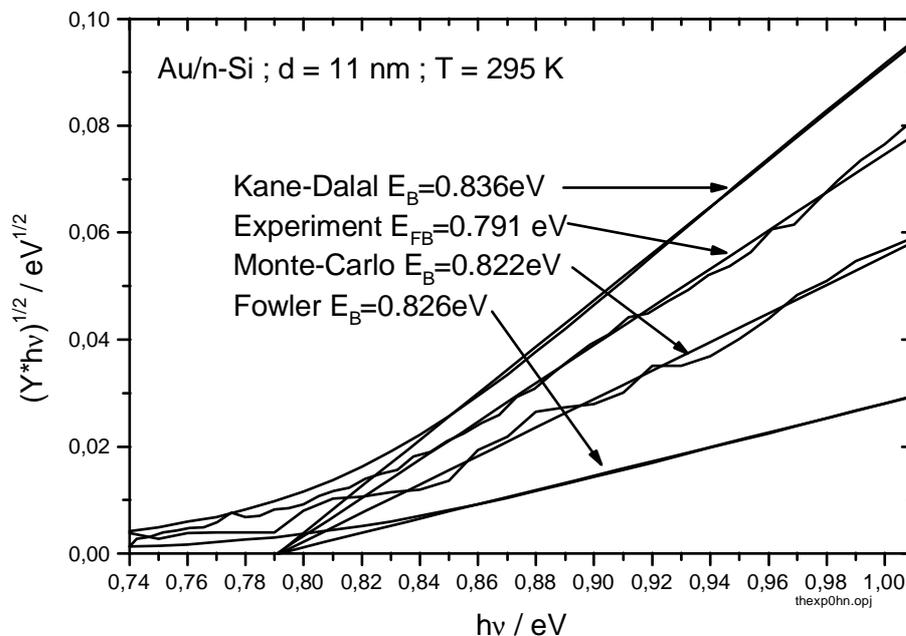


Abb. 6.4 : Gemessene innere Quantenausbeute $Y(h\nu)$ an Au/n-Si(111) ($d = 11\text{nm}$, $\rho_{Si} = 4-8 \Omega\text{cm}$, $T = 295\text{ K}$), im quantitativen Vergleich mit verschiedenen theoretischen Modellen. Die

Barrierenenergie E_B wurde bei den Rechnungen jeweils so gewählt, daß die Fowlerbarrieren E_{FB} dem experimentellen Wert übereinstimmt $E_{FB}^{th} = E_{FB}^{exp} = 0.791 \text{ eV}$.

Beim Vergleich zwischen Theorie und Experiment werden die berechneten Kurven durch die festzulegende Barrierenenergie E_B so angepaßt, daß die Fowlerbarriere E_{FB} mit dem experimentellen Wert übereinstimmt (siehe Abb. 6.4). Vergleicht man E_{FB} der berechneten Kurven $Y_{th}(h\nu)$ mit der eingesetzten Barrierenenergie E_B , dann zeigt sich für alle drei theoretischen Modelle (Fowler, Kane - Dalal, Monte Carlo; Kap. 2.2), daß bei den Parametern für Au/n-Si $E_B > E_{FB}$ ist. Die Differenz beträgt bei $T=295\text{K}$ etwa 30-45meV (je nach Modell) und hängt nur unwesentlich von der Filmdicke d ab.

Bei Au/n-Si kann die Fowlerbarriere E_{FB} mit $\pm 5 \text{ meV}$ Genauigkeit experimentell bestimmt werden. Dadurch können relative Verschiebungen der Barrierenenergie unterschiedlicher Proben desselben Materialsystems, bis hinunter in den meV - Bereich gemessen werden (siehe Abb. 5.4). Setzt man E_{FB} der Barrierenenergie E_B der Probe gleich, wird ein systematischer Fehler ΔE_{FB} gemacht, der je nach Materialparametern in der Größe einiger 10 meV liegt.

Die Differenz $E_B - E_{FB}(T) = \Delta E_{FB}(T)$ ist nach allen drei vorgestellten Modellen temperaturabhängig. Aus der Monte - Carlo Simulation für Au/n-Si folgt, daß sich im Bereich $295 \text{ K} > T > 95 \text{ K}$, $E_{FB}(T)$ mit abnehmender Temperatur um $\Delta E_{FB}(T) = 23 \text{ meV}$ an E_B annähert, welches konstant gehalten wird ($\Delta E_{FB}(T) = 21 \text{ meV}$ nach Fowler - bzw. 28 meV nach Kane/Dalal Rechnung). $k_B T$ verringert sich in demselben Temperaturbereich um $k_B \Delta T \approx 17 \text{ meV}$. Die Verschiebung der Fowlerbarriere E_{FB} zu niedrigeren Werten gegenüber E_B wurde bei allen drei vorgestellten Modellen in der Größenordnung von $k_B T$ gefunden (s.o.), ebenso wie die Temperaturabhängigkeit dieser Verschiebung $\Delta E_{FB}(T) \approx k_B \Delta T$, die insbesondere auch aus der Fowler - Rechnung resultiert (Vernachlässigung der Streuprozesse). **Daraus ist zu schließen, daß Verringerung der Fowlerbarriere E_{FB} gegenüber der tatsächlichen Barrierenhöhe E_B , ihre Ursache in der Fermi - Verteilung der Elektronen im Metall hat.**

Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta E_{FB}(T)$ wirkt sich auch auf die experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Barrierenenergie $\Delta E_B(T)$ aus. Mit der photoelektrischen Messung an einem Metall/Halbleiter System erhält man simultan Information über die Barrierenenergie E_B , und aus den optischen Daten auch über die Bandlücke des Halbleiters E_G .

Temperaturabhängige Messungen von $E_B(T)$ und $E_G(T)$ liefern Aufschluß darüber, wie sich das Fermi - Niveau E_F bezüglich der Bandkanten $E_{V,C}(T)$ des Halbleiters verschiebt, wenn sich die Energielücke ändert. Bei Au/n-Si(111) und (100) Serien wurde bei Temperaturänderung von 295 K auf 165 K festgestellt, daß die Fowlerbarriere $E_{FB}(T)$ mit sinkender Temperatur um etwa 60 ± 5 meV steigt (siehe Abb. 5.4). $E_{FB}(T)$ verläuft in der gleichen Richtung, wie die simultan optisch bestimmte Bandlücke $E_G(T)$ von Si. Dieses Ergebnis haben auch Chen et.al. an Au/n-Si mit innerer Photoemission gefunden [Che94],[Che95]. Sie schließen daraus auf die Fixierung des Fermi-niveaus E_F bezüglich des Valenzbandes E_V von Si $E_G(T) - E_B(T) = \text{const}$ (siehe Abb. 6.5).

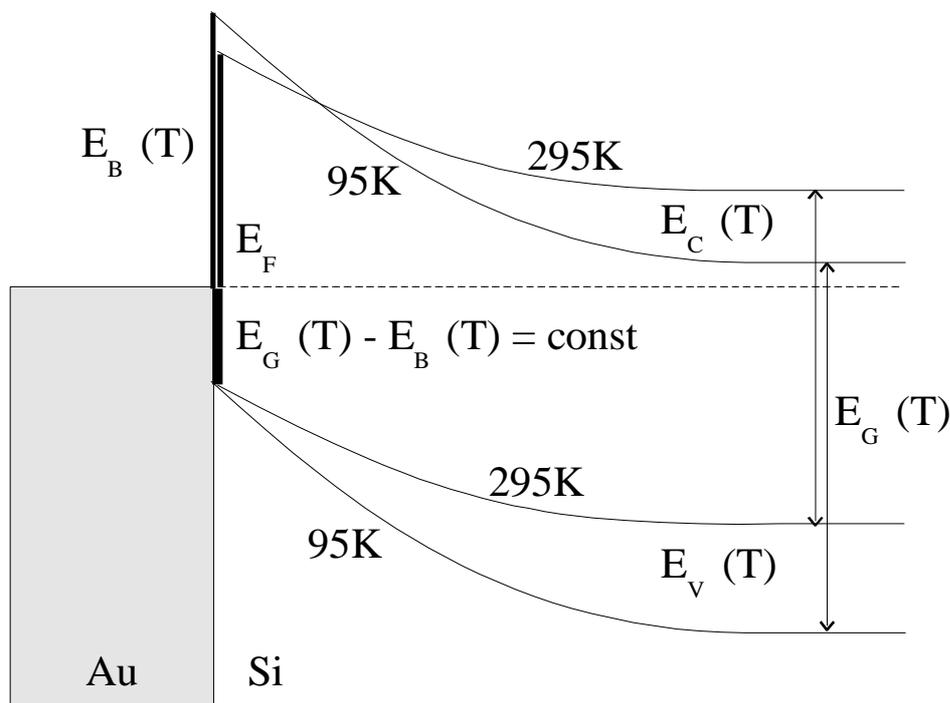


Abb. 6.5 : Bandverlauf von Au/n-Si ($\rho=75\text{-}125\Omega\text{cm}$) bei $T = 295$ K und $T = 95$ K, nach der Auswertung der temperaturabhängigen Messungen (siehe Abb. 5.5) mit der Monte - Carlo Simulation. Die Lage des Fermi - Niveaus E_F an der Grenzfläche ist in Bezug auf das Valenzband E_V temperaturunabhängig bei $E_G(T) - E_B(T) = 0.29 \pm 0.01$ eV fixiert.

Im Bereich $295 \text{ K} > T > 95 \text{ K}$ vergrößert sich die Bandlücke um $\Delta E_G(T) = 40 \pm 5$ meV mit abnehmender Temperatur, wobei die Fowlerbarriere um $\Delta E_{FB}(T) = 63 \pm 5$ meV steigt (siehe Abb. 5.5). Setzt man $E_{FB} = E_B$, dann scheint sich das Fermi - Niveau mit sinkender Temperatur, dem Valenzband von Si um etwa 20 - 25 meV zu nähern. Diese Verschiebung konnte von Chen et.al. nicht erklärt werden [Che94]. Berücksichtigt man dagegen die

Temperaturabhängigkeit von $\Delta E_{FB}(T)$ nach der Monte - Carlo Simulation, dann beträgt die Verschiebung der Barrierenenergie $\Delta E_B(T) \approx 40$ meV. $E_B(T)$ vergrößert sich also genau um den gleichen Betrag wie $E_G(T)$, d.h. $E_G(T) - E_B(T) = \text{const} = 0.29 \pm 0.005$ eV. Dies untermauert die Annahme, daß **bei Temperaturänderung das Fermi - Niveau E_F an der Au/Si Grenzfläche, bezüglich dem Valenzband E_V fixiert ist.**

Ein einheitliches Modell, welches die Barrierenenergie einer Heterostruktur liefert, gibt es bis heute nicht. Physikalisch wird die Barrierenenergie durch die Lage des Fermi-niveaus in der Energielücke an der Grenzfläche bestimmt. Nach dem Neutralpunktmodell ist die zentrale Bedingung eine neutrale Grenzfläche im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Fermienergie E_F ist demnach als energetische Grenze festgelegt, bis zu der Zustände aufgefüllt werden müssen, um die Grenzflächenneutralität einzustellen. Der Neutralpunkt ergibt sich im Wesentlichen aus den intrinsischen Eigenschaften des Halbleiters, er wird aber auch von den Elektronenaffinitäten (Anderson Modell), Grenzflächenzuständen, metallinduzierten Gapzuständen (MIGS), sowie einer dünnen Zwischenschicht beeinflusst werden [Ter84.2],[Rho88],[Sze81].

Im idealen Halbleiter gibt es keine Energiezustände innerhalb der Bandlücke. Dies ist dadurch bedingt, daß der Wellenzahlvektor k der Bloch - Funktion ψ_{nk}^{ω} im Bereich der Bandlücken komplex wird. Die Amplitude der Wellenfunktion klingt dann exponentiell mit dem Imaginärteil von k ab und kann sich nicht ausbreiten.

$$\psi_{nk}^{\omega} \propto e^{-|\text{Im}(k)|r} \quad (6.2)$$

An der Metall - Halbleiter Grenzfläche hingegen können diese Zustände in der Energielücke mit Elektronen aus dem Metall besetzt werden, die entsprechend der Eindringtiefe $1 / \text{Im}(k)$ in den Halbleiter gelangen. Bei kovalenten Halbleitern (Si, Ge, GaAs) ergeben theoretische Berechnungen Eindringtiefen von 0.3 - 0.4 nm [Ter84.2]. In diesem Grenzflächenbereich von 1 bis 2 Atomlagen werden die metallinduzierten Gapzustände besetzt, bis der Neutralpunkt erreicht ist. Grenzflächenzustände, die durch die unterbrochene Periodizität des Halbleitergitters hervorgerufen werden, spielen beim Metall - Halbleiter Kontakt nach Tersoff eine untergeordnete Rolle, da die entsprechenden Ladungen an der Grenzfläche, durch die aus

dem Metall eindringende Elektronenwolke, weitgehend abgeschirmt wird. Nach diesem Ansatz hängt die Barrierenenergie E_B , im wesentlichen von den intrinsischen Halbleiter Eigenschaften ab. Für Si liegt der berechnete Neutralpunkt bei $E_n^{\text{th}} = 0.36 \text{ eV}$ über der Valenzbandkante [Ter84.10]. Die entsprechende theoretische Metall/n-Si Barrierenenergie $E_B = 0.76 \text{ eV}$ (bei $T = 300 \text{ K}$), stimmt mit den gemessenen Werten für mehrere Metalle (Au,Ag,Al,Mo,Pd,W) innerhalb $\pm 0.1 \text{ eV}$ überein, und nur bei Mg und Ti, ist die Abweichung größer als $\pm 0.2 \text{ eV}$ [Sze81]. Grenzflächenzustände und Defektzustände im Si in Grenzflächenähe, die nicht völlig durch die Elektronenwolke der MIGS abgeschirmt werden (s.o.), können entsprechend ihrer Zustandsdichten, eine Verschiebung gegenüber dem berechneten Neutralpunkt E_n^{th} bewirken. Adsorbate an der Grenzfläche, bis hin zu Zwischenschichten, verändern die Barrierenenergie ebenfalls. Dies kann durch Verringerung der Eindringtiefe der Elektronenwolke in den Halbleiter geschehen, und der damit verbundenen kleineren Dichte metallinduzierter gapzustände (MIGS), sowie durch den Einfluß eines zusätzlichen Grenzflächendipols.

Unter Berücksichtigung von ΔE_{FB} nach der Monte - Carlo Simulation, erhält man folgende Barrierenenergien E_B , für die untersuchten Probenserien Au/Si und $\text{CoSi}_2/\text{n-Si}(111)$.

Hetero- struktur	Au/n-Si (111)	Au/n-Si (100)	Au/n-Si (111)	Au/n-Si (111)	Au/n-Si (100)	Au/p-Si (111)	CoSi₂/n- Si(111)	CoSi₂/n- Si(111)
Dotierung [cm ⁻³]	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{14}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$
Bedingung	Rein- raum	Rein- raum	Labor- luft	Labor- luft	Labor- luft	Labor- luft	ein- kristallin	poly- kristallin
T/K	295	295	295	295	295	100	240	240
E_B/meV	804±10	779±5	819±5	829±10	797±5	290±50	545±15	635±15
T = 165 K	855±5	822±10						

Tab. 6.1: Durchschnittliche Barrierenenergie E_B der untersuchten Probenserien.

Bei Au/n-Si Probenserien, die unter Reinraumbedingungen präpariert wurden, war die Barrierenenergie E_B etwa 20 meV geringer als bei Vergleichsserien, deren Substrate beim

Einbau in die HV Anlage der Umgebungsluft ausgesetzt waren (siehe Kap. 5.1.2). Die Erhöhung der Barrierenenergie um 20 meV, kann ihre Ursache in der zusätzlichen Adsorbatbedeckung (Kohlenwasserstoffe aus der Luft) haben.

Vergleicht man bei simultaner Herstellung Au Filme auf n-Si(111) und n-Si(100) Substraten, dann ist bei $T = 295 \text{ K}$ E_B bei Au/n-Si(100) Proben jeweils 20 - 25 meV geringer als mit den (111) orientierten Substraten gleicher Dotierungskonzentration (siehe Abb. 5.4). Der Unterschied der Barrierenenergien bei (111) und (100) Substratorientierung bleibt auch bei den verschiedenen Präparationsbedingungen erhalten und ist somit nicht auf Verunreinigungen der Grenzfläche zurückzuführen. Die Grenzflächenzustandsdichte $D_{IT}(E)$ ist dagegen für beide Si Orientierungen verschieden und kommt daher als Erklärung, für die Verschiebung des Fermi Niveaus an der Grenzfläche (bzw. des Neutralpunkts) um 25 meV in Frage.

Das Fixierungsniveau $E_G(T) - E_B(T) = 0.29 \pm 0.01 \text{ eV}$ (siehe Abb. 6.5) fällt genau mit einem Störstellenniveau von Au im Si zusammen [Sze81]. Dies deutet darauf hin, daß die Interdiffusion von Au und Si, mit einer hohen Störstellenkonzentration in der Nähe der Grenzfläche, die Lage des Neutralpunkts bei Au/Si entscheidend mitbestimmt (s.o.). Die mögliche Interdiffusion rechtfertigt auch, daß die isotrope Streuung heißer Ladungsträger an der Au/Si Grenzfläche angenommen wurde, nicht jedoch bei CoSi_2/Si (siehe Kap. 6.2).

Während bei Au/n-Si E_{FB} auf $\pm 5 \text{ meV}$ genau aus der inneren Quantenausbeute $Y(h\nu)$ bestimmt wurde, und Verschiebungen des Neutralpunkts $\Delta E_n \approx 20 \text{ meV}$ durch Adsorbatbedeckung oder unterschiedliche Substratorientierung aufgelöst werden konnte, sind die Aussagen über die Barrierenenergie von Au/p-Si, mit $E_B \approx 0.3 \text{ eV}$ wesentlich ungenauer. Schon bei $\text{CoSi}_2/\text{n-Si}$ mit $E_B \approx 0.54 \text{ eV}$, macht sich die Energieabhängigkeit, der mittleren freien Weglänge für inelastische Elektron - Elektron Stöße $l_e \propto E^{-2}$ (siehe Gl. 2.16), bereits bemerkbar. Der berechnete Kurvenverlauf im Fowler plot wird dadurch mit zunehmender Energie flacher (siehe Abb. 6.6). Wenn die Messungen den Bereich $E_B < h\nu < E_B + 0.3 \text{ eV}$ nicht erfassen, wie in der vorliegenden Arbeit bei Au/p-Si, dann wird die Fowlerbarriere E_{FB} aus dem flacheren Kurvenstück im Fowler plot bestimmt. Dadurch kann sich eine deutliche Verschiebung von E_{FB} zu niedrigeren Werten (bis etwa 100 meV) gegenüber E_B ergeben. Die gemessene schichtdickenabhängigkeit $E_{FB}(d)$ an dünnen Filmen ($5 \text{ nm} < d < 15 \text{ nm}$) bei Au/p-Si (siehe Abb. 5.12), kann dadurch tendentiell erklärt werden.

Während bei Au/n-Si nach der Monte Carlo Simulation $E_{FB} < E_B$ war, kann bei großer effektiver Masse ($m_h^*(\text{Au}) = 2.65 m_0$) $E_{FB} > E_B$ werden, unabhängig von der Barrierenenergie. Die Verschiebung von $E_{FB}(m^*)$ geht auf die quantenmechanische Transmissionswahrscheinlichkeit $T_M(m^*, hv)$ nach Gl. (2.22) zurück.

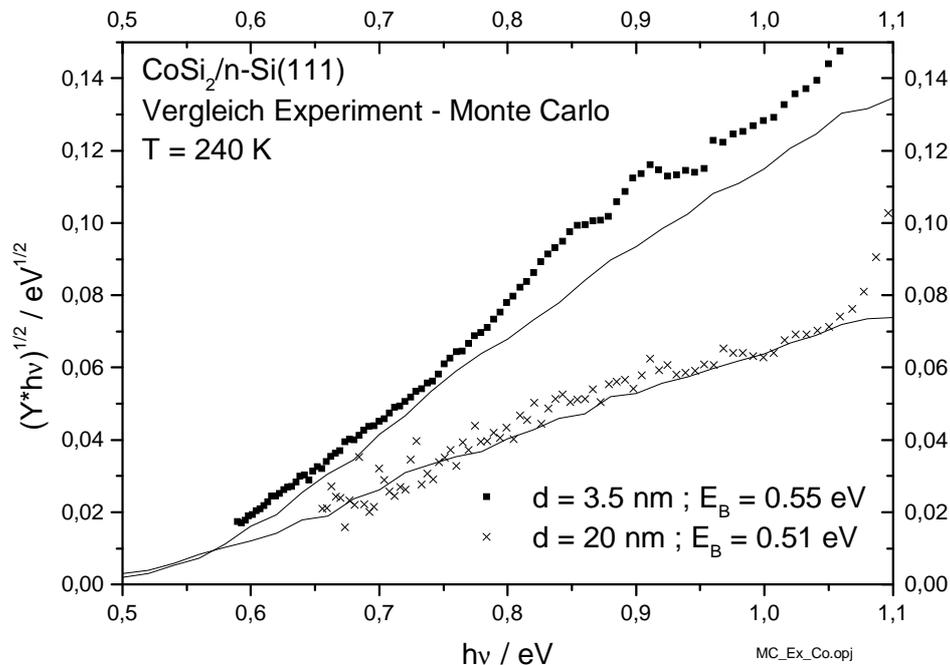


Abb. 6.6: Vergleich zwischen Experiment und Monte - Carlo Simulation, der inneren Quantenausbeute $Y(hv)$ im Fowler plot, an polykristallinen $\text{CoSi}_2/\text{n-Si}(111)$ Filmen bei $T = 240 \text{ K}$. Bei der Simulation wurden folgende Parameter verwendet: $m_{\text{CoSi}}^* = 1.34 m_e$ [Mat88], $r_s = 3.59 a_0$ [Lee95], $\theta_{\text{Debye}} = 430 \text{ K}$ [All93], $l_p(240\text{K}) = 8.0 \text{ nm}$ [All93], $E_F = 3.21 \text{ eV}$ [Lee95], $l_{\text{St}} = 1 \text{ mm}$, $r_K = 20 \text{ nm}$ bei polykristallinen Filmen bzw. $r_K = 1 \text{ mm}$ bei einkristallinen Schichten.

Aus den vorliegenden Messungen ergibt sich bei Au/p-Si für dickere Filme ($15\text{nm} < d < 32\text{nm}$) die Barrierenenergie $E_B = 0.3 \pm 0.05 \text{ eV}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem Fixierungsniveau der Fermi Energie E_F an der Grenzfläche überein ($E_n = 0.29 \pm 0.005 \text{ eV}$), das an Au/n-Si gemessen wurde (siehe Abb. 6.5). Die Einstellung des Fermi Niveaus an der Grenzfläche hängt bei Au/Si also nicht vom Leitungstyp des Halbleiters ab.

Im Energiebereich $E_{FB} < hv < E_{FB} + 0.3 \text{ eV}$ kann E_{FB} mit $\pm 5 \text{ meV}$ Genauigkeit aus dem Fowler plot bestimmt werden. Die Fermi - Verteilung der Elektronen im Metall bewirkt eine

Verringerung der Fowlerbarriere in der Größenordnung von $\Delta E_{\text{FB}} \approx k_{\text{B}}T$ gegenüber der Barrierenenergie E_{B} der Probe. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von $\Delta E_{\text{FB}}(T)$ zeigt der Vergleich mit der optisch bestimmten Energielücke $E_{\text{G}}(T)$, daß der Neutralpunkt des Systems Au/Si relativ zum Valenzband von Si fixiert ist $(E_{\text{G}}(T) - E_{\text{B}}(T) = \text{const})$.