

Leitfähigkeit sehr dünner Cäsiumschichten  
auf Silizium

Diplom - Arbeit  
von  
Eckhard Suliga

Institut für Experimentalphysik  
der  
Technischen Universität Clausthal

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

Clausthal - Zellerfeld, den 1. 12. 1977

## Inhalt

Einleitung	1
1. Theorie	
1.1 Leitfähigkeit in Oberflächenzuständen	3
1.2 Leitfähigkeit innerhalb der Raumladungsschicht	7
1.3 Volumeneigenschaften von golddotiertem Silizium	15
2. Experimenteller Aufbau	
2.1 Vakuumsystem	25
2.2 Präparations- und Reinigungsverfahren der Kristalle	25
2.3 Diffusion von Gold in Silizium	28
2.4 Der Cäsiumverdampfer	29
2.5 Bestimmung der Cäsiumschichtdicke	31
2.6 Die Kühlvorrichtung	38
2.7 Anordnung zur Leitwert- und Temperaturmessung	39
2.8 Kontaktierung des Siliziumkristalles	44
2.9 Anwendbarkeit des Meßprinzips	44
3. Experimentelle Ergebnisse	
3.1 LEED - Untersuchungen	53
3.2 Leitfähigkeitsuntersuchungen	55

4.	Deutung der Meßergebnisse	
4.1	Ladungstransport in der Raumladungsschicht	69
4.2	Ladungstransport innerhalb der Oberflächen- zustände	85
4.3	Leitfähigkeit innerhalb der Cäsiumschicht	91
	Schluß	96
	Zusammenfassung	98
	Literaturverzeichnis	100

## Einleitung

Leitfähigkeitsveränderungen durch die Adsorption sehr dünner Schichten lassen Rückschlüsse zum einen auf den Ladungstransport innerhalb des Adsorbates und zum anderen auf den Leitungsmechanismus an der Oberfläche der Unterlage zu. In meiner Arbeit kommt es mir vornehmlich darauf an, Informationen über den Leitungsmechanismus an der Oberfläche zu gewinnen. Als Unterlage wählte ich die (111) - Fläche eines Siliziumkristalls. Der Ladungstransport an der Oberfläche kann entweder innerhalb der Oberflächenzustände oder der Raumladungsschicht erfolgen. Die Oberflächenleitfähigkeit, d. h. der Ladungstransport in der Raumladungsschicht, ist bisher so gut untersucht worden, daß man sie auch quantitativ verstanden hat. Deshalb kommt es mir primär darauf an, Aussagen über die Größe der Oberflächenzustandsleitfähigkeit, d. h. über den Transport innerhalb der Oberflächenzustände, zu machen.

Bisher konnte noch kein direkter Nachweis der Oberflächenzustandsleitfähigkeit erbracht werden, obwohl die Existenz von Oberflächenzuständen an der Silizium (111) - Fläche gesichert ist. Aspnes und Handler haben erstmals ein Experiment konzipiert, um die Oberflächenzustandsleitfähigkeit nachzuweisen. Aus ihren Meßergebnissen konnten sie lediglich folgern, daß die Oberflächenzustandsleitfähigkeit kleiner als  $3 \cdot 10^{-10} \text{ A/V}$  bei 300 K und  $1 \cdot 10^{-12} \text{ A/V}$  bei 100 K sein muß. Daß der Effekt so gering war, kann unter anderem auf die äußerst geringe Beweglichkeit in den Oberflächenzuständen an der stark gestörten Silizium (111) Spaltfläche, an der sie ihre Experimente vornahmen, zurückgeführt werden. Um von vornherein derartige Beeinträchtigungen zu vermeiden, verwende ich in meinen Versuchen durch Ionenbeschuß und anschließendes Tempern ( 900 - 1000° C) gereinigte Kristalle, da beim Heizen auf über 800° C der größte Anteil der Oberflächenstörungen, wie zum Beispiel Stufen, ausgeht.

Daß ich Silizium als Träger für die Cäsiumschicht benutze, hat zweierlei Gründe. Zum einen ist bekannt, daß auf der

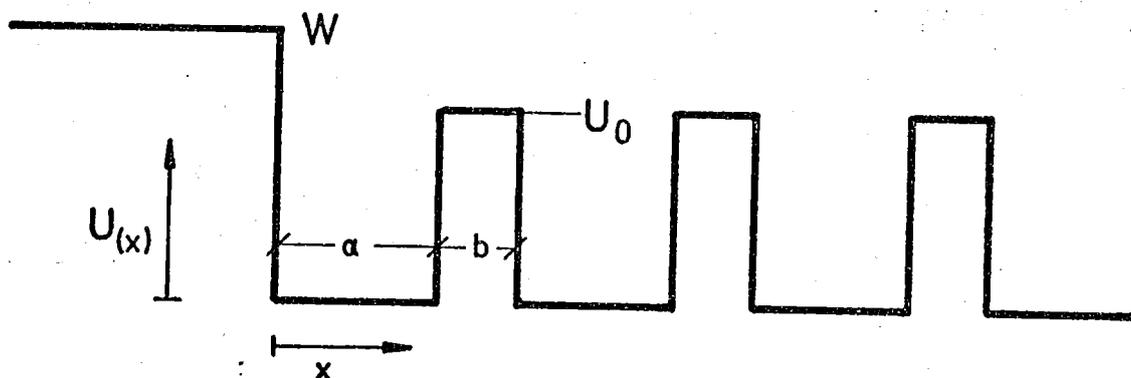
Silizium (111) - Fläche eine große Anzahl von Oberflächenzuständen existiert, so daß der Nachweis einer Oberflächenzustandsleitfähigkeit erfolgreicher als an anderen Oberflächen erscheint. Zum anderen ist bekannt, daß in Silizium durch Golddotierung tiefe Störstellen erzeugt werden. Die tiefen Störstellen des Goldes, deren energetische Lage bekannt ist, bewirken eine relativ starke Verminderung der Oberflächen- und Volumenleitfähigkeit. Sowohl die noch vorhandene Oberflächen- als auch die Volumenleitfähigkeit beschränken den Nachweis der Oberflächenzustandsleitfähigkeit.

Die Wahl des Adsorbates fiel auf Cäsium, weil Cäsium zumindest bei geringen Bedeckungen gleichmäßig an der Siliziumoberfläche adsorbiert ist, was aufgrund von Augerspektren nachgewiesen worden ist. Außerdem gibt Cäsium relativ leicht sein Valenzelektron ab, so daß deshalb stärkere Veränderungen der Leitfähigkeit an der Siliziumoberfläche erwartet werden können, als dies bei anderen Adsorbaten der Fall wäre.

# 1. Theorie

## 1.1 Leitfähigkeit in Oberflächenzuständen

Die Existenz von Oberflächenzuständen läßt sich schon an einem sehr einfachen Modell nachweisen. Als erster hat TAMM die Wellenfunktionen und Energien für einen endlich ausgedehnten Kristall errechnet, wobei er zur Beschreibung der Potentialfunktion ein modifiziertes KRONIG - PENNEY - Modell benutzte.



$$\lim_{\substack{U_0 \rightarrow \infty \\ b \rightarrow 0}} U_0 \cdot b = \text{const.}$$

Bild 1: Von TAMM benutztes Modell zur Beschreibung eines endlich ausgedehnten Kristalls

In diesem Modell ergeben sich die Lösungen der Schrödinger-Gleichung außerhalb des Kristalls zu exponentiell abfallenden Wellenfunktionen,

$$\psi(x) = C \cdot \exp(\eta x) \text{ für } x < 0$$
$$\eta = \frac{2m(W-E)}{\hbar}^{1/2}$$

innerhalb des Kristalls zu Blochfunktionen

$$\psi_{k_x}(x) = u_{k_x}(x) \cdot \exp(ik_x \cdot x) \quad \text{für } x \geq 0$$

Mit den Randbedingungen für die Wellenfunktionen an der Oberfläche, d. h. für einen stetigen Übergang der Wellenfunktion selbst als auch ihrer Ableitung ist es verträglich, daß der k-Vektor senkrecht zur Oberfläche komplexwertig ist. In diesem Fall ist die einem Elektron zugeordnete Wellenfunktion sowohl nach innen als auch nach außen exponentiell abfallend, so daß das Elektron an der Oberfläche lokalisiert bleibt. Einen derartigen Zustand bezeichnet man als Oberflächenzustand. Da die Gitterperiodizität parallel zur Oberfläche nicht gestört ist, treten in diesen Richtungen ausschließlich reelle k-Vektoren auf. Somit erhält man schon in diesem groben Modell eine Bandverteilung der Oberflächenzustände, die sowohl in den erlaubten Volumenbändern als auch in der verbotenen Zone liegen können. Nur wenn die Oberflächenzustände innerhalb einer verbotenen Zone liegen, sind sie experimentell nachweisbar, da die Volumeneigenschaften der Ladungsträger die der Oberfläche um viele Größenordnungen übertreffen. Inzwischen konnten Rechnungen für die Si (111) - Fläche mit realistischeren Modellen zur Beschreibung des Potentialverlaufs vorgelegt werden (APPELBAUM J.A., BARAFF G.A., SCHLÜTER M., HO K.M., MARVIN L.C.).

Es zeigt sich, daß man pro Oberflächenatom einen Oberflächenzustand erhält. Die Lage der Oberflächenzustände hängt dabei wesentlich sowohl von der Gitterkonstanten als auch von der Anordnung der Atome in der obersten Atomlage ab, so daß durch Störungen der Oberfläche, sei es durch ein Adsorbat, sei es durch Stufen oder sei es durch Punktdefekte, die Zustandsverteilung wesentlich verändert wird. Außerdem ist zu vermuten, daß derartige Störungen die Beweglichkeit an der Oberfläche beeinflussen. Bei meinen Experimenten wurden Störungen der Oberflächenzustände durch Cs-Adsorption hervorgerufen.

Die Oberflächenleitfähigkeit ist analog wie im Volumen definiert, als Proportionalitätsfaktor zwischen Stromdicht und Feldstärke:

$$j = \sigma \cdot E$$

Während im Volumen die Leitfähigkeit als der Leitwert durch eine Flächeneinheit pro Länge definiert ist, bezeichnet man die Oberflächenleitfähigkeit als den Leitwert einer beliebigen aber quadratischen Oberfläche. Die Oberflächenleitfähigkeit hat somit die Einheit Amper pro Volt. Bisher ist noch kein direkter Nachweis einer Leitfähigkeit innerhalb der Oberflächenzustände gelungen. Da die Anzahl der Oberflächenzustände pro Flächeneinheit der der Oberflächenatome entspricht, also etwa  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , lassen sich mit der Kenntnis der Zustandsdichte, d. h. der Anzahl der Zustände pro Flächen- und pro Energieeinheit, Abschätzungen für die Oberflächenzustandsleitfähigkeit angeben. Die Zustandsdichte in einem zweidimensionalen Band ist nahe an der Bandkante energieunabhängig und beträgt für die Si (111) - Fläche schätzungsweise etwa  $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  (HENZLER, 1975). Die Größe der auf diese Weise abgeschätzten Oberflächenzustandsleitfähigkeit hängt von der Lage des Fermi-niveaus ab. Falls das Fermi-niveau in einem Oberflächenzustandsband liegt, also metallische Leitfähigkeit vorliegt, ergibt sich ein Wert von  $(10^{-3} - 10^{-5}) \text{ A/V}$ . Dabei wurde angenommen, daß die Beweglichkeit in den Oberflächenzuständen von derselben Größenordnung ist wie im Volumen eines Metalles. Auf der Si  $7 \times 7$  - Fläche existieren zwei Oberflächenzustandsbänder, die 0,22 eV auseinanderliegen (CLABES, 1977). Mit der Annahme, daß das Fermi-niveau in der Bandlücke liegt, ergibt sich eine Oberflächenzustandsleitfähigkeit von  $(10^{-3} - 10^{-6}) \text{ A/V}$  bei 300 K bzw.  $(10^{-3} - 10^{-11}) \text{ A/V}$  bei 100 K, wobei die Beweglichkeit wie im Volumen eines Halbleiters verwendet wurde. Die Abschätzungen berücksichtigen nicht die speziellen Streumechanismen, die an der Oberfläche vermutet werden und die Beweglichkeit in den Oberflächenzuständen möglicherweise stark reduzieren. So sollte man erwarten, daß zweidimensionale Störungen der Oberfläche, wie z. B. Stufen, einen vergleichbaren Effekt auf die Beweglichkeit haben, wie es durch Korngrenzen im Dreidimensionalen bei polykristallinen Halbleitern der Fall ist, da sie ganze Oberflächenbereiche voneinander trennen. Ist die Stufendichte sehr hoch, könnte eine Analogie zum amorphen Halbleiter zutreffender sein.

Deshalb könnte der Leitwert einer monoatomaren Schicht von polykristallinem oder amorphem Silizium ein Vergleichswert für die Oberflächenzustandsleitfähigkeit sein. In diesem Modell ergibt sich eine Leitfähigkeit von  $(10^{-8} - 10^{-13})$  A/V. bei 300 K bzw. von  $(10^{-11} - 10^{-16})$  A/V bei 100 K. Die Ergebnisse von ASPNES und HANDLER sind also nur verständlich, wenn die Oberfläche starke Störungen aufweist. Gelänge es jedoch, Störungen der Oberfläche zu vermindern, so sollte eine Leitfähigkeit innerhalb der Oberflächenzustände nachweisbar sein.

## 1.2 Leitfähigkeit innerhalb der Raumladungsschicht

Je nach Lage des Fermi-niveaus sind die Oberflächenzustände positiv oder negativ geladen, so daß sich wegen der Ladungsneutralität im Kristall eine entgegengesetzt geladene Raumladungsschicht bildet. Sind also die Oberflächenzustände nicht gerade bis zum Neutralniveau besetzt, so findet gleichzeitig ein Transport von Ladungen in den Oberflächenzuständen und in der Raumladungsschicht statt. Um den Transport innerhalb der Oberflächenzustände beobachten zu können, ist es erforderlich, die Leitfähigkeit innerhalb der Raumladungsschicht möglichst gering zu halten. Zu diesem Zweck müssen die Kristalle tiefe Störstellen aufweisen, wie sie z. B. durch Gold verursacht werden. Gold erzeugt sowohl ein Akzeptor- als auch ein Donatorniveau, die je nach Lage des Fermi-niveaus geladen sein können, so daß dadurch die Konzentration der beweglichen Ladungsträger in der Raumladungsschicht verringert wird. In meinen Experimenten verwendete ich golddotierte Si-Kristalle. Um sicherzustellen, ob die aus einer Änderung in den Oberflächenzuständen resultierende Leitfähigkeitsänderung ein Effekt der Oberflächenzustandsleitfähigkeit ist, muß die Leitfähigkeit in der Raumladungsschicht berechnet werden.

Für die Konzentration der beweglichen Ladungsträger, d. h. für die Überschußladung pro Flächeneinheit, gilt (GOLDSTEIN et al. 1965):

$$\Delta N = \int_0^{\infty} (n(z) - n_b) dz = \int_0^{\infty} (n(v) - n_b) \frac{dz}{dv} dv \quad (1,1)$$

$$\Delta P = \int_0^{\infty} (p(z) - p_b) dz = \int_0^{\infty} (p(v) - p_b) \frac{dz}{dv} dv \quad (1,2)$$

$$v = \frac{E_{ib} - E_i}{KT}$$

- Z Ortskoordinate senkrecht zur Oberfläche  
 n bzw. b Elektronen- bzw. Löcherkonzentration  
 T Temperatur in Kelvin  
 K Boltzmannkonstante  
 E<sub>i</sub> Eigenleitungsniveau  
 v Bandverbiegung in Einheiten von KT  
 v<sub>s</sub> Bandverbiegung v an der Oberfläche  
 Der Index 'b' bezeichnet den Volumenwert der jeweils verwendeten Größe.

Zur Berechnung der Ladungsträgerkonzentration in der Raumladungsschicht muß  $\frac{dv}{dz}$  bestimmt werden, was durch Integration der Poissongleichung möglich ist.

$$\frac{d^2v}{dz^2} = \frac{-\rho}{K \cdot T \cdot \epsilon \cdot E_0} S(v) \quad (1,3)$$

- S Ladungsdichte  
 E<sub>0</sub> Influenzkonstante  
 ε Dielektrizitätskonstante

Die Ladungsdichte in der Raumladungsschicht wird durch die freien Überschlußladungen und durch die von den Goldniveaus rekombinierten Ladungsträger bestimmt, so daß für einen

golddotierten Kristall gilt:

$$S = q (p-p_b) - (n-n_b) + N^{\text{Au}} [(f_D^+ - f_{D,b}^+) - (f_A^- - f_{A,b}^-)] \quad (1,4)$$

$f_D^+$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Donatorniveau positiv geladen ist;

$f_A^-$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Akzeptorniveau negativ geladen ist;

$N^{\text{Au}}$  ist die Konzentration der substitutionell gelösten Goldatome.

Die einzelnen Ausdrücke in (1,4) bedeuten explizit:

$$f_D^+ - f_{D,b}^+ = \frac{1}{1 + \text{Exp}(E_{DF})} - \frac{1}{1 + \text{Exp}(E_{DF} - v)} \quad (1,5)$$

$$E_{DF} = \frac{E_D - E_F}{KT}$$

$$f_A^- - f_{A,b}^- = \frac{1}{1 + \text{Exp}(-E_{AF})} - \frac{1}{1 + \text{Exp}(-E_{AF} + v)} \quad (1,6)$$

$$E_{AF} = \frac{E_A - E_F}{KT}$$

$$n = n_i \text{Exp}(u_b + v) = n_b \text{Exp}(v) \quad (1,7)$$

$$p = n_i \text{Exp}(-u_b - v) = p_b \text{Exp}(-v) \quad (1,8)$$

- $n_i$  Eigenleitungskonzentration
- $E_A$  Lage des Akzeptorniveaus bzgl. der Valenzbandkante
- $E_D$  Lage des Donatorniveaus bzgl. der Valenzbandkante
- $E_F$  Lage des Fermi-niveaus bzgl. der Valenzbandkante

Somit gilt für (1,3) unter Berücksichtigung von (1,4), (1,5), (1,6), (1,7) und (1,8):

$$\frac{d^2v}{dz^2} = \frac{-q^2}{K.T.\epsilon.E_0} \left\{ p_b (\text{Exp}(-v)-1) - n_b (\text{Exp}(v)-1) + \right.$$

$$\left. N^{Au} \left[ \frac{1}{1+\text{Exp}(E_{DF})} - \frac{1}{1+\text{Exp}(E_{DF}-v)} - \frac{1}{1+\text{Exp}(-E_{AF})} + \frac{1}{1+\text{Exp}(-E_{AF}+v)} \right] \right\}$$

Multipliziert man beide Seiten mit  $2\frac{dv}{dz}$ , so erhält man mit den Anfangsbedingungen  $v = 0$ ,  $\frac{dv}{dz} = 0$  für  $Z \rightarrow \infty$

$$\frac{dv}{dz} = \mp \frac{\sqrt{2}}{L} \left\{ \frac{\cosh(u_b+v)}{\cosh(u_b)} - v \cdot \tanh(u_b) - 1 + \frac{N^{Au}}{n_b+p_b} \left[ v \left( \frac{1}{1+\text{Exp}(E_{DF})} - \frac{1}{1+\text{Exp}(-E_{AF})} \right) \right. \right.$$

$$\left. \left. + \ln \left( \frac{\text{Exp}\left(\frac{E_D-E_A}{KT}\right) + \text{Exp}(E_{DF}-v) + \text{Exp}(-E_{AF}+v) + 1}{\text{Exp}\left(\frac{E_D-E_A}{KT}\right) + \text{Exp}(-E_{AF}) + \text{Exp}(E_{DF}) + 1} \right) \right] \right\}^{1/2} \quad (1,9)$$

$$u = \frac{E_F - E_i}{KT}$$

$$L = \left[ \frac{q^2 \cdot (n_b + p_b)}{K.T.\epsilon.E_0} \right]^{-1/2} \quad (1,9 a)$$

In (1,9) steht das '-' Zeichen bei  $v > 0$  und das '+' Zeichen bei  $v < 0$ .

Für die Leitfähigkeit innerhalb der Raumladungsschicht gilt unter Berücksichtigung von (1,1) und (1,2)

$$= q \left( \frac{\mu_p}{p} \Delta p + \frac{\mu_n}{n} \Delta n \right) = Lq \left( \frac{\mu_p}{p_b} \int_{\frac{1}{2}}^0 \frac{\text{Exp}(-v)-1}{F^{Au}} dv + \frac{\mu_n}{n_b} \int_{\frac{1}{2}}^0 \frac{\text{Exp}(v)-1}{F^{Au}} dv \right) \quad (1,10)$$

$$F^{Au} = \pm L \cdot \frac{dv}{dz}$$

In Gleichung (1,10) wurden die Volumenbeweglichkeiten des golddotierten Si-Kristalls verwendet, obwohl die Beweglichkeiten in Anreicherungs- und Inversionsschichten reduziert sind (HENZLER, 1975). Bei der Ableitung von (1,10) wurde vorausgesetzt, daß die flachen Störstellen im Volumen und an der Oberfläche vollständig ionisiert sind. Da die von mir verwendeten Proben keine extrem hohe Konzentration an flachen Störstellen aufwiesen - bei allen Kristallen war sie geringer als  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  - und da die tiefste Temperatur, bei der noch gemessen wurde, 170 K betrug, kann ich davon ausgehen, daß diese Voraussetzung erfüllt ist. Weiter verwendete ich für die Besetzung des Valenz- und Leitungsbandes die Boltzmannnäherung. Solange sich das Fermi-niveau in der Bandlücke befindet, ist die Näherung zulässig. Außerdem ließ ich unberücksichtigt, daß die effektive Zustandsdichte an der Oberfläche nicht exakt mit der im Volumen übereinstimmt. Diese Einschränkung ist nur bei entarteten Oberflächen von Bedeutung (HENZLER, 1975), so daß bei der Rechnung für die Si (111) - Fläche eine derart bedingte Abweichung vernachlässigt werden kann. Die gravierendste Einschränkung der Rechnung ist dadurch bedingt, daß die Zustände sowohl in der Inversions- als auch in der Anreicherungsschicht quantisiert sind.

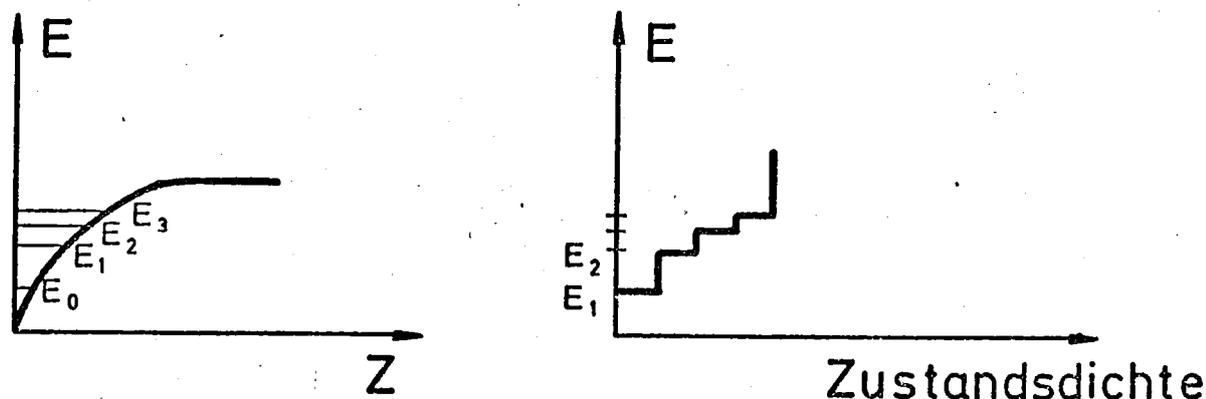


Bild 2: Qualitative Anordnung der Zustände in einer n-leitenden Oberflächenschicht

Bei einer vorgegebenen Bandverbiegung hat die Quantisierung zur Folge, daß die untersten Niveaus energetisch nicht dort liegen, wo die Bandverbiegung am stärksten ist, so daß die Besetzung der Zustände nicht so groß ist, wie dies bei einer kontinuierlichen Zustandsverteilung der Fall wäre. Also ist für eine vorgegebene Bandverbiegung die Konzentration der Ladungsträger verringert, wenn man die Quantisierung der Zustände berücksichtigt.

Bei der Herleitung von (1,10) wurde nicht berücksichtigt, daß ein Teil der Goldatome interstitiell gelöst ist. Die interstitiellen Goldstörstellen erzeugen ein Donatorniveau 0,41 eV über dem Valenzband, das aber bereits nach kurzem Heizen des Kristalles auf 550° C ausgeheilt ist (E. SCHEIBE, 1977), so daß nicht auszuschließen ist, daß durch das Tempern der Probe auf (900 - 1000)° C bereits der wesentliche Anteil dieser Störstellen ausgeheilt ist. Wären neben den substitutionellen Störstellen noch interstitielle vorhanden, so bedeutete dies, daß  $F^{\text{Au}}$  in (1,10) größer würde und somit die ohne Berücksichtigung der interstitiellen Störstellen errechnete Oberflächenleitfähigkeit einen zu hohen Wert angibt. Die weiteren Vereinfachungen, die in (1,10) von der Größe her das errechnete Ergebnis am stärksten beeinflussen - die Verwendung von Volumenbeweglichkeiten und die Vernachlässigung von quantisierten Zuständen in der Raumladungsschicht - haben allesamt zur Folge, daß die Rechnung einen größeren Wert der Leitfähigkeit in der Raumladungsschicht liefert, als dies tatsächlich der Fall ist.

Die explizite Berechnung der Integrale in (1,10) erfolgte mit Hilfe der 'großen Trapezformel', wobei das vorgegebene Intervall in fünfhundert Schritten unterteilt wurde. Die Schrittweite wurde deshalb so gering gewählt, damit der maximale Fehler, der bei der numerischen Integration gemacht wird, in jedem Fall unter 10 % liegt.

Mit Hilfe von Gleichung (1,9) läßt sich die Gesamtladung in der Raumladungsschicht berechnen. Für die Anzahl der Ladungen pro  $\text{cm}^2$   $Q_{\text{sc}}$  ergibt sich :

$$Q_{sc} = \varphi \cdot E_o \frac{dV_s}{dz} = \varphi \cdot E_o \cdot \frac{KT}{q} \frac{dv}{dz}$$

$$= \pm q(n_b + p_b) \cdot L \cdot F^{Au} \quad (1,11)$$

Mit (1,9) und (1,9 a) ergibt sich:

$$Q_{sc} \sim T^{1/2} \left\{ (n_b + p_b) \left[ \frac{\cosh(u_s)}{\cosh(u_b)} - v \tanh(u_b) - 1 \right] \right.$$

$$+ N^{Au} \left[ v \left( \frac{1}{1 + \text{Exp}(E_{DF})} - \frac{1}{1 + \text{Exp}(-E_{AF})} \right) \right.$$

$$\left. \left. + \ln \left( \frac{\text{Exp}\left(\frac{E_D - E_A}{KT}\right) + \text{Exp}(E_{DF} - v) + \text{Exp}(v - E_{AF}) + 1}{\text{Exp}\left(\frac{E_D - E_A}{KT}\right) + \text{Exp}(-E_{AF}) + \text{Exp}(E_{DF}) + 1} \right) \right] \right\}^{1/2}$$

Berücksichtigt man, daß folgende Beziehungen gelten,

$$\text{Exp}(E_{DF}) \ll 1 \quad \text{Exp}(-E_{AF}) \ll 1$$

$$\text{Exp}\left(\frac{E_D - E_A}{KT}\right) \ll \text{Exp}(E_{DF} - v)$$

$$\text{Exp}\left(\frac{E_D - E_A}{KT}\right) \ll \text{Exp}(-E_{AF}) \ll \text{Exp}(E_{DF}) \ll 1$$

$$\frac{\cosh(u_s)}{\cosh(u_b)} \gg v \tanh(u_b)$$

so folgt mit recht guter Genauigkeit:

$$Q_{sc} \sim T^{1/2} \left\{ (n_b + p_b) \frac{\cosh(u_s)}{\cosh(u_b)} + N^{Au} \ln(\text{Exp}(E_{DF} - v) + \text{Exp}(v - E_{AF}) + 1) \right\}^{1/2}$$

Ist  $v \cdot KT < 0,085 \text{ eV}$ , so überwiegt im Argument der Logarithmusfunktion  $\text{Exp}(E_{DF} - v)$  die übrigen Summanden. Ist  $v \cdot KT > 0,085 \text{ eV}$  so überwiegt  $\text{Exp}(v - E_{AF})$  die übrigen Summanden, so daß mit hinreichender Genauigkeit gilt:

$$Q_{sc} \sim T^{1/2} \left\{ (n_b + p_b) \frac{\cosh(u_s)}{\cosh(u_b)} + N_{Au} \frac{(v - E_{AF})}{KT} \right\}^{1/2} \quad (1,12)$$

Für  $|u_s| \cdot K \cdot T \leq 0,35 \text{ eV}$ ,  $u_b \cdot KT = 0,15 \text{ eV}$  beträgt bei 300 K der erste Summand in der geschweiften Klammer etwa  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , während der zweite Summand etwa  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  beträgt. Mit abnehmender Temperatur wird der erste Summand kleiner, da sich die Ladungsträgerkonzentration im Volumen stärker vermindert als  $\cosh(u_s) / \cosh(u_b)$ ; der zweite Summand dagegen wird geringfügig größer, so daß sich die Konzentration in der Raumladungsschicht, wenn man nicht bis unter 100 K abkühlt, weniger als um den Faktor 10 ändert.

Kurven, die nach Gleichung (1,10) berechnet wurden, zeigt z. B. Bild 27, Kurven, die nach (1,11) berechnet wurden, zeigt Bild 33.

### 1.3 Volumeneigenschaften von golddotiertem Silizium

Um die Leitfähigkeit innerhalb der Raumladungsschicht explizit angeben zu können, ist es notwendig, die Konzentration der gelösten Goldatome, die Energien der Störstellenniveaus, die Lage des Fermi-niveaus und die Bandverbiegung zu kennen.

Gold erzeugt in Silizium tiefe Störstellen, und zwar sowohl Akzeptor- als auch Donator-niveaus, die 0,62 eV (für das Akzeptor-niveau) bzw. 0,35 eV (für das Donator-niveau) über dem Valenzband liegen (CARLSON et al., 1957). Bei den Experimenten von CARLSON et al. trat in der Konzentration von Akzeptor- und Donator-niveau kein nachweisbarer Unterschied auf. Diese Niveaus werden von substitutionell gelöstem Gold verursacht. In verschiedenen Arbeiten konnte nachgewiesen werden (CARLSON et al., 1957; SCHEIBE, E., 1977), daß die energetische Lage der Störstellenniveaus temperaturabhängig ist, und zwar gilt in

#### 1.1. Näherung

$$E^{\text{Au}} = E_{(T=0\text{K})}^{\text{Au}} + \lambda kT$$

$$\lambda = - 2$$

Die Wirkungsweise des Goldes im Silizium ist abhängig von der Lage des Fermi-niveaus. Liegt das Fermi-niveau unterhalb beider Störstellenniveaus (Bild 4 (a)), so gibt das Donator-niveau sein Elektron an das Valenzband ab und ist positiv geladen, während das Akzeptor-niveau neutral bleibt. Wenn das Fermi-niveau über dem Donator- aber unter dem Akzeptor-niveau liegt, sind beide Niveaus neutral. Liegt jedoch das Fermi-niveau über dem Akzeptor- und über dem Donator-niveau, so wird das Akzeptor-niveau durch ein Elektron des Leitungsbandes negativ geladen, während das Donator-niveau neutral bleibt (Bild 4 (c)).

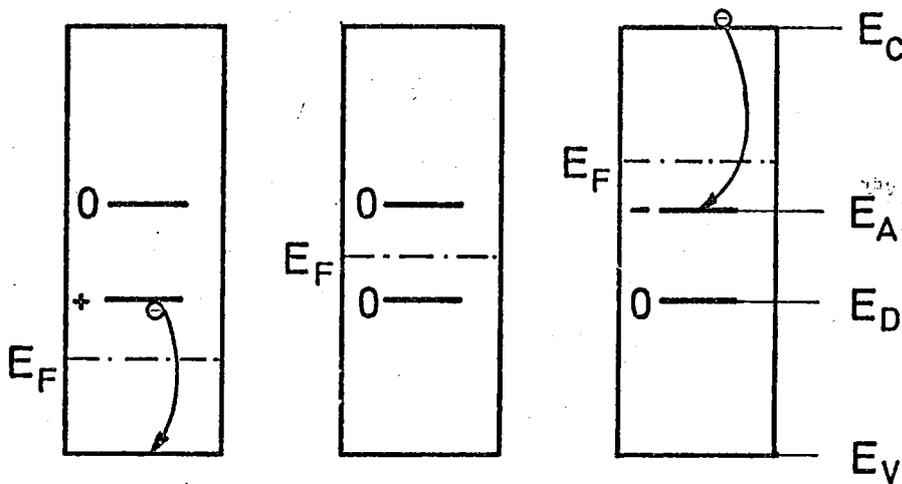


Bild 4: Schema zur Veranschaulichung des Ladungszustandes der Goldstörstellen in Abhängigkeit von der Lage des Fermi-niveaus

Sowohl bei n-, als auch bei p-leitenden Proben werden die beweglichen Ladungsträger im Leitungs- bzw. Valenzband durch die Goldniveaus reduziert, so daß sich der Probenleitwert verringert. Für n- leitendes Material setzt sich die Elektronenkonzentration aus der Konzentration der flachen Donatorniveaus plus der Anzahl der positiv geladenen Golddonatoren minus der Anzahl der negativ geladenen Goldakzeptoren zusammen. Die Konzentration der positiv geladenen Golddonatoren ergibt sich aus der Goldkonzentration multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, daß ein Donatorniveau unbesetzt ist. Die Konzentration negativ geladener Akzeptoren ergibt sich aus der Goldkonzentration multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, daß ein Akzeptorniveau besetzt ist.

$$n = N_D + N^{Au} (f_D^+ - f_A^-) \quad (2,1)$$

$N_D$  Konzentration der flachen Donatorniveaus

Für die Besetzungswahrscheinlichkeit der Goldniveaus ergibt sich (SHOCKLEY et al., 1957):

$$f_D^+ = \frac{\text{Exp} \left( \frac{-E_F + E_D}{KT} \right)}{2Z} \quad (2,2)$$

$$f_A^- = \frac{\text{Exp} \left( \frac{-E_A + E_F}{KT} \right)}{2Z} \quad (2,3)$$

'Z' ist die Zustandssumme des 'Systems Goldatom', für die gilt:

$$Z = 1 + 1/2 \text{Exp} \left( \frac{-E_A + E_F}{KT} \right) + 1/2 \text{Exp} \left( \frac{-E_F + E_D}{KT} \right) \quad (2,4)$$

Der Faktor '1/2' in (2,2), (2,3) und (2,4) gibt die Spinartung des Akzeptor- und Donatorniveaus an (SCHEIBE, E., 1977). Für die Löcherdichte in einem p-leitenden Kristall ergibt sich dann ganz analog wie für (2,1):

$$p = N_A - N^{Au} (f_D^+ - f_A^-) \quad (2,5)$$

$N_A$  Konzentration der flachen Akzeptoren

Für n-leitende Proben liegt das Fermi-niveau in der Nähe des Goldakzeptorniveaus, so daß gilt:

$$\text{Exp} \left( \frac{E_D - E_F}{KT} \right) \ll \text{Exp} \left( \frac{E_F - E_A}{KT} \right)$$

„amit läßt sich (2,1) folgendermaßen ausdrücken:

$$n = N_D - N^{Au} \frac{1}{2 \exp \left( \frac{E_A - E_F}{KT} \right) + 1} \quad (2,6)$$

Berücksichtigt man, daß gilt,

$$n = N_L \exp \left( \frac{E_F - E_C}{KT} \right)$$

$N_L$  Effektive Zustandsdichte im Leitungsband

so erhält man für (2,6), wenn man voraussetzt, daß

$$n \text{ und } 2N_L \exp \left( \frac{E_A - E_C}{KT} \right) \ll N^{Au} - N_D,$$

was bei hohen Goldkonzentrationen und Temperaturen unter 300 K gewährleistet ist:

$$n = \frac{N_D}{N^{Au} - N_D} 2N_L \exp \left( \frac{E_A - E_C}{KT} \right) \quad (2,7)$$

Für Temperaturen über 350 K bleibt das Fermi-niveau nicht mehr konstant auf einem Niveau, sondern strebt zum „Eigenleitungs-niveau. Dann wird jedoch der Nenner in (2,6) groß, so daß  $n \rightarrow N_D$ . Der exponentielle Anstieg von  $n$   $\left( \frac{1}{T} \right)$ , wie er aus (2,7) ersichtlich ist, sollte also bei  $\left( \frac{1}{T} \right)$  höheren Temperaturen abflachen. Da jedoch bei diesen Temperaturen die Eigenleitung nicht mehr vernachlässigbar ist und die Eigenleitungsgerade eine ähnliche Steigung hat, wie wenn sich der Kristall noch in der Störstellenreserve befände, ist bei  $n$ -leitendem Material kein Abflachen der Geraden erkennbar.

Bei der Ableitung von (2,1) und (2,5) wurden folgende Näherungen gemacht:

- a) die Eigenleitung ist vernachlässigbar
- b) alle flachen Störstellen sind ionisiert
- c) Boltzmannnäherung für die Besetzung von Valenz- und Leitungsband

Um die Konzentration der flachen Donatoren zu bestimmen, muß Gleichung (2,1) bei Temperaturen unter 300 K an die Kurve in Bild 5 angepaßt werden.

Für p- leitende Proben erhält man aus (2,5) mit der gleichen Argumentation, die zu (2,6) führte:

$$p = N_A - N^{Au} \frac{1}{2 \exp\left(\frac{E_F - E_D}{KT}\right) + 1} \quad (2,8)$$

Für Temperaturen über 350 K gilt:  $p \rightarrow N_A$

Bei p- leitenden, golddotierten Kristallen ist das 'Abknicken' der Kurve

$$p = \frac{N_A}{N^{Au} - N_A} 2N_V \exp(-E_D/KT)$$

wie sie sich aus (2,8) mit den gleichen Näherungen, die zu (2,7) führten, ergibt, stärker ausgeprägt als bei n- leitendem, golddotiertem Silizium. Das liegt daran, daß die Löcherkonzentration schon bei Temperaturen, bei denen die Eigenleitung noch nicht so stark ins Gewicht fällt, der der flachen Akzeptoren gleicht.

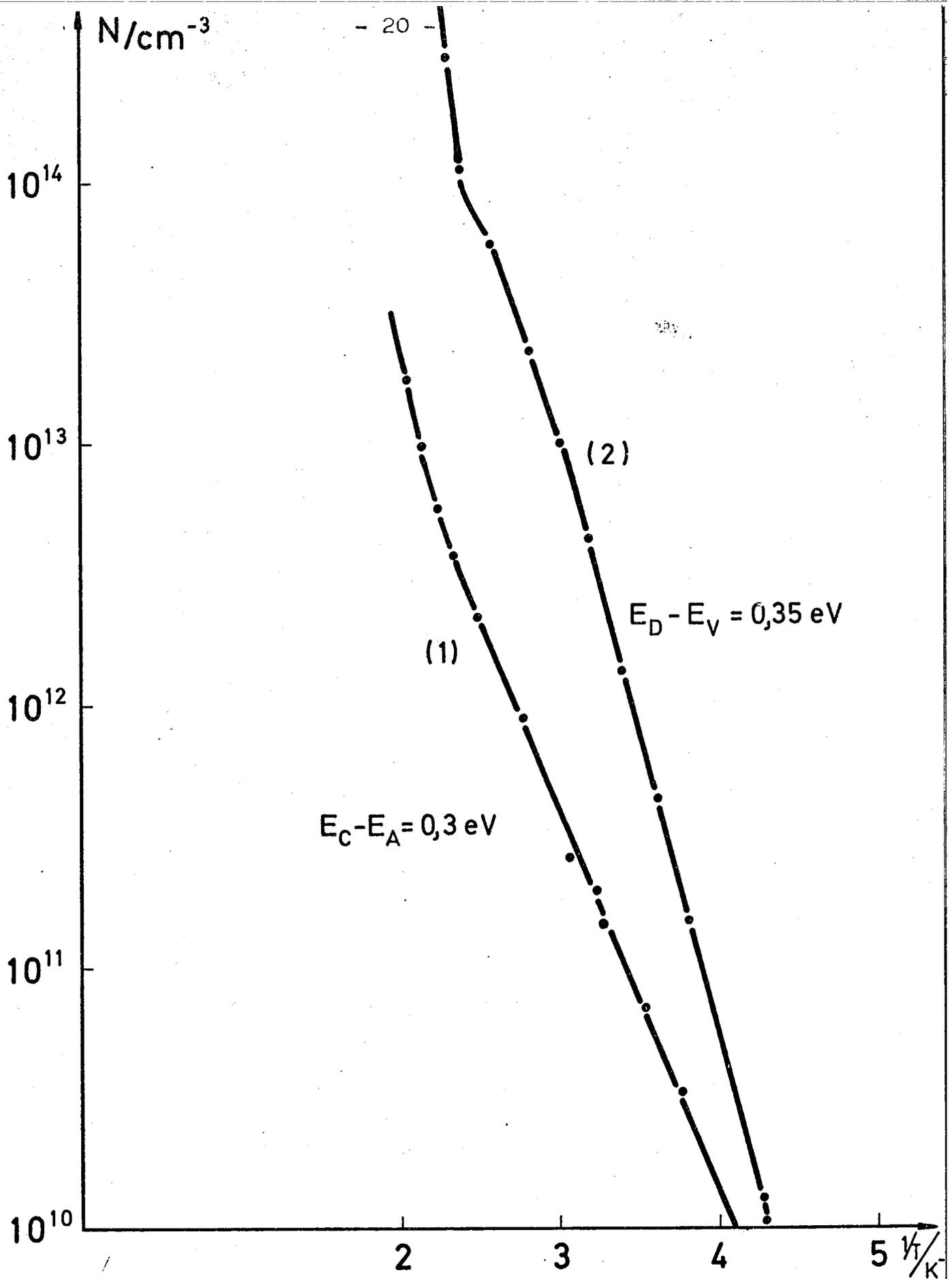


Bild 5: Mit Halleffektmessungen bestimmte Ladungsträgerkonzentration als Funktion der reziproken Temperatur. (1) n-leitend:  $N_D \approx 7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N^{Au} = 1,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ; (2) p-leitend:  $N_D = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N^{Au} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Mit Hilfe von (2,1) bzw. (2,5) lassen sich also aus der Abhängigkeit der Elektronen- bzw. Löcherkonzentration von der Temperatur für n- und p- leitendes Silizium die Konzentration der flachen und der Goldstörstellen ermitteln.

Die Elektronen- und Löcherkonzentration im Volumen konnte ich für einige Proben aus Messungen des Halleffektes direkt über die Hallkonstante bestimmen.

$$n(T) = \frac{r_{Hn}(T)}{R_H(T) q}$$

$$p(T) = \frac{r_{Hp}(T)}{R_H(T) q}$$

$R_H(T)$  Hallkonstante

Untersuchungen von MESSIER et al., 1963, haben gezeigt, daß im Temperaturbereich von (100 - 400) K gilt:

$$r_{Hn}(T) = 0,11 T^{0,44}$$

$$r_{Hp}(T) = 2,8 T^{-0,21}$$

Mit Hilfe der Hallkonstanten und der Leitfähigkeit  $\sigma$  läßt sich die Löcher- bzw. Elektronenbeweglichkeit in golddotierten Si-Kristallen bestimmen.

$$\mu_p = \sigma \frac{R_H(T)}{r_{Hp}(T)}$$

$$\mu_n = \frac{R_H(T)}{r_{Hp}(T)}$$

Das Fermi-niveau läßt sich aufgrund folgender Beziehungen ermitteln:

$$E_F = -KT \ln \left( \frac{p}{N_v} \right) \quad \text{für p-leitende Proben}$$

$$E_F = E_C + KT \ln \left( \frac{n}{N_L} \right) \quad \text{für n-leitende Proben}$$

Bis auf die Bandverbiegung können somit alle Größen bestimmt werden, die notwendig sind, um die Leitfähigkeit innerhalb der Raumladungsschicht nach (1,10) zu berechnen. Eine experimentelle Anordnung, die es gestattet hätte, eine Aussage über die Bandverbiegung zu machen, konnte nicht aufgebaut werden. Deshalb wurde die Leitfähigkeit in der Raumladungsschicht als Funktion von  $u_s$  berechnet. Aufgrund dieser Kurve wurde dann ermittelt, wie groß die Bandverbiegung sein müßte, um den gemessenen Effekt als Leitfähigkeit innerhalb der Raumladungsschicht zu interpretieren. Vergleiche mit von anderen Autoren gemessenen Bandverbiegungen an der Si- (111) - Fläche gestatteten dann auszusagen, wie wahrscheinlich die angegebene Deutung ist.

Für die Proben, an denen keine Halleffektmessungen vorgenommen wurden, ermittelte ich die Konzentration der Ladungsträger aus Leitfähigkeitsmessungen über die Beziehung:

$$n(T) = \frac{\sigma(T)}{q \mu_n(T)}$$

$$p(T) = \frac{\sigma(T)}{q \mu_p(T)}$$

Dabei benutzte ich die Elektronen- bzw. Löcherbeweglichkeit, wie sie an anderen golddotierten Siliziumproben über Halleffektmessungen bestimmt wurde (Bild 6).

Für den n- leitenden Kristall weicht der Kurvenverlauf erheblich von in der Literatur angegebenen Kurven ab. Trotzdem übernahm ich den Beweglichkeitswert bei Zimmertemperatur zur Berechnung der Oberflächenleitfähigkeit, da dieser Wert wenig von denen abweicht, die in der Literatur für n- leitendes Silizium angegeben sind.

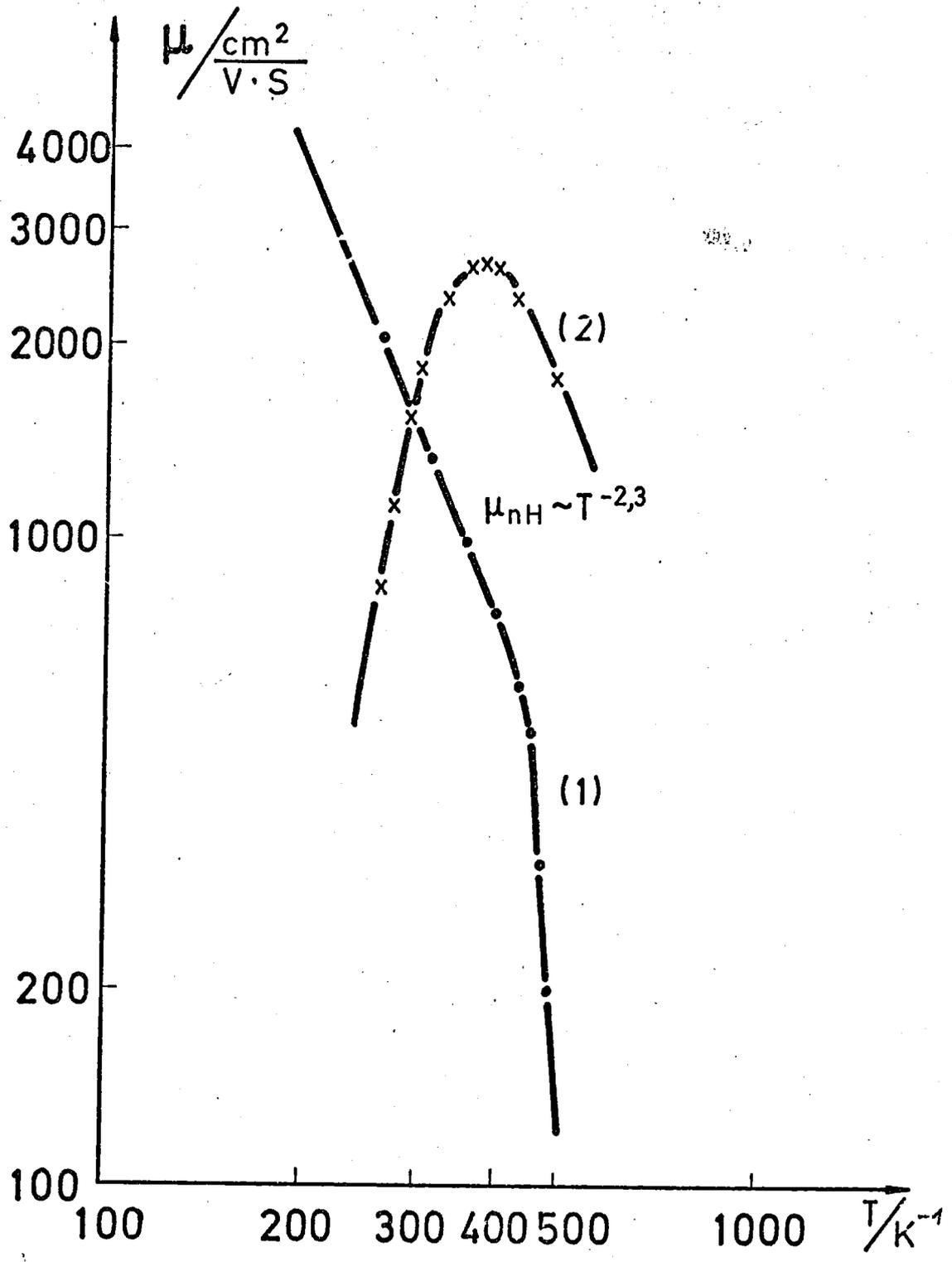


Bild 6: Hallbeweglichkeiten als Funktion der Temperatur für golddotiertes Silizium; (1) Probe 4, p-leitend:  $y_{nH} T^{-2,3}$   
 $N^{\text{Au}} = 5,8 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ; (2) Probe 7, n-leitend:  $N^{\text{Au}} = 1,2 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$

## 2. Experimenteller Aufbau

### 2.1 Vakuumsystem

Das Vakuumsystem besteht aus einem Edelstahlrezipienten sowie einer 125 l Ionen-Getter-Pumpe des Types Peg 1000 von Riber. Diese Pumpe ist mit einer eingebauten Titansublimationspumpe mit maximaler Saugleistung von 1000 l/s versehen. Die Ionen-Getter-Pumpe konnte mittels eines Plattenventils gegenüber dem Rezipienten verschlossen werden, so daß bei einem Umbau im Rezipienten die Ionen-Getter-Pumpe nicht mit belüftet wurde.

Zur Erzeugung des Vorvakuums benutzte ich eine Turbomolekularpumpe, die mit Drehschieberpumpe versehen ist. Zur Erzeugung des Vorvakuums von  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr wurde weniger als eine Stunde benötigt. Die gesamte Dauer bis zum Erreichen eines Druckes unter  $10^{-9}$  Torr betrug einen Tag, wozu die Apparatur ca. 15 Std. bis zu  $250^{\circ}$  C ausgeheizt wurde.

Zur Bestimmung des Restgasdruckes steht neben der Messung des Pumpenstroms eine UHV-Penning Meßröhre zur Verfügung. Gegen Ende der Arbeit wurden die Messungen mit dem UHV-Penning durch ein Ionisationsvakuummeter (LEYBOLD - HERAEUS, JONJVAC IM 51) überprüft. Dabei ergab sich, daß im Druckbereich von  $(1-10) \cdot 10^{-10}$  Torr die Anzeige durch das Penning um den Faktor 6 - 10 geringer war als die durch das Ionisationsvakuummeter. Bei einem Druck unter  $10^{-8}$  Torr stimmten die Anzeigen beider Meßsysteme überein.

### 2.2 Präparations- und Reinigungsverfahren der Kristalle

Die orientierten Si (111) - Proben wurden mit einer Diamantscheibe ( $50 \mu$  Körnung, 0,2 mm Blattstärke) aus gezogenen Stäben von Siliziumeinkristallen herausgeschnitten, so daß sie  $(25 \times 4 \times 0,6) \text{ mm}^3$  stark waren. Anschließend wurden sie mit Gold dotiert und daraufhin auf Aluminiumoxydpulver einer (1-3) starken Körnung geläppt. Danach wurden sie im Ultraschallbad zunächst mit Tetrachlorkohlenstoff, dann mit Methanol von Verunreinigungen befreit, um sie anschließend in  $\text{C}_p 6$  zu ätzen.

Die Ätzlösung ließ ich so lange einwirken, bis die Oberfläche vollständig glänzend war. Daraufhin spülte ich die Proben unter fließendem, entionisiertem Wasser etwa eine Minute und rauhte danach die Flächen, an denen die elektrischen Kontakte angebracht werden sollten, mit einem Sandstrahlgebläse auf. Vor dem Aufdampfen der Kontakte wurden die Proben abermals im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurden sie in die Vakuumapparatur eingebaut. Die Reinigung im Vakuum erfolgte mittels Ionenbeschuß. Dazu wurde in den Rezipienten Argon bis etwa  $10^{-4}$  Torr eingelassen, wobei die Verbindung zur Ionen-Getter-Pumpe vorher abgeschlossen wurde. Der Ionenbeschuß erfolgte schräg von oben. Dabei war der Kristall so angeordnet, daß ausgeschlossen werden konnte, daß Teilchen von Bauelementen im Rezipienten auf den Kristall gesputtert wurden.

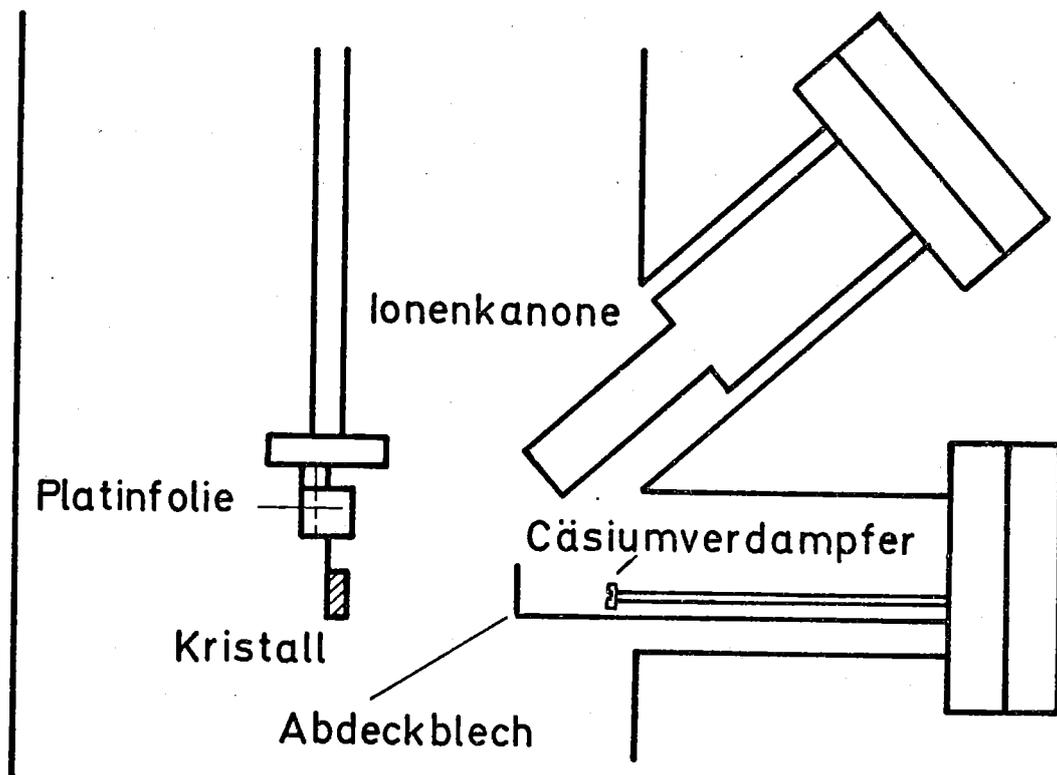


Bild 7: Schematische Meßanordnung im Rezipienten

Die Beschußdauer währte so lange, bis etwa  $(3-4)\mu$  vom Kristall abgetragen worden war, wobei die abgetragene Menge über den Strom, der während des Beschusses zwischen Kristall und Erde floß, bestimmt wurde. Der gemessene Strom betrug  $(10 - 15)\mu\text{A}$ . Nachdem der Druck im Rezipienten wieder unter  $10^{-9}$  Torr gesunken war, was bis zu 12 Stunden dauerte, wurde der Kristall direkt auf  $(900 - 1000)^\circ\text{C}$  geheizt. Durch das Heizen sollte zum einen das in den Kristall hineingeschossene Argon wieder herausdiffundieren, zum anderen sollten die durch den Beschuß verursachten Gitterstörungen ausgeheilt werden, was bei etwa  $900^\circ\text{C}$  fast vollständig der Fall ist (Wulfert, 1976).

### 2.3 Diffusion von Gold in Silizium

Bevor die Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt wurden, dotierte ich die Siliziumkristalle, die vor der Dotierung p-leitend waren, mit Gold. Die Löslichkeit von Gold in Silizium steigt bis  $1200^\circ\text{C}$  exponentiell mit der Temperatur (COLLIN et al., 1957). Der Diffusionsvorgang erfolgte in einem mit verdünnter Flußsäure ( $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$ ) gereinigtem Quarzrohr, das mit Hilfe einer Diffusionspumpe evakuiert wurde. Während der Diffusion war der Druck im Quarzrohr immer geringer als  $10^{-5}$  Torr. Bevor ich die quaderförmigen  $(4 \times 25 \times 0,6) \text{ mm}^3$  starken, in Cp6 geätzten Proben ins Quarzrohr schob, bedampfte ich die beiden großen Seitenflächen mit Gold. Anschließend heizte ich den Teil des Rohres, in dem die Kristalle lagen, bis  $1150^\circ\text{C}$ , wobei ich die Temperatur mit einem PtRh-Pt-Thermoelement maß. Bis auf  $\pm 30^\circ\text{C}$  konnte ich die Temperatur konstant halten. Die aufgedampfte Goldmenge bemaß ich so, daß sie die Löslichkeitskonzentration von Gold in Silizium, die laut COLLIN et al.  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bei  $1150^\circ\text{C}$  beträgt, um mindestens den Faktor 50 überstieg.

Die Goldmenge bestimmte ich, indem ich eine abgewogene Menge eines Golddrahtes um einen Wolframdraht wickelte und diese dann heizte, bis sich ein Goldtröpfchen bildete, das ich nun durch weiteres Heizen des Wolframdrahtes verdampfte. Aus der Entfernung Kristall-Goldkugelchen konnte ich die Schichtdicke auf dem Si-

litzium abschätzen, die ich mit einem Interferometer anschließend überprüfte. Die Diffusionszeit legte ich aufgrund der Beziehung

$$t = \frac{(d/2)^2}{D} \quad (1)$$

d Dicke des Kristalls

D Diffusionskoeffizient bei 1150°C

fest.

Entwickelt man die Lösung der Diffusionsgleichung in eine Reihe, so ergibt sich unmittelbar, daß die Konzentration von Goldatomen an der Stelle  $d/2$  nach einer Zeit, wie sie aufgrund von Gleichung (1) festgelegt wurde, größer als das 0,43-fache der maximal möglichen Konzentration ist. Da die Diffusion von zwei sich gegenüberliegenden Flächen aus erfolgte und da die Diffusionszeit doppelt so groß gewählt wurde wie die Zeit, die man aufgrund von (1) erhält, konnte ich davon ausgehen, daß die Verteilung von Gold in Silizium homogen ist. Nachdem der Diffusionsvorgang beendet war, zog ich den Ofen vom Quarzrohr ab, um zu erreichen, daß die Kristalle möglichst schnell in einen Temperaturbereich unter 550° C gelangten, da sich das interstitiell gelöste Gold bei 550° C und das substitutionell gelöste Gold bei 650° C ausscheidet.

#### 2.4 Der Cäsiumverdampfer

Um Cäsium aufzudampfen, benutzte ich einen kommerziellen Verdampfer der Firma S.A.E.S. Getters S.P.A., der die Form eines 25 mm langen Röhrens hat. Im Röhren, das aus einer Nickel-Chrom-Legierung besteht, ist ein Chrom-Cäsium-Pulver eingebettet. Für die Cäsiumemission ist im Röhren ein länglicher Schlitz vorgesehen, vor dem ein Nickel-Chrom-Draht angebracht ist, der laut Hersteller verhindert, daß während des Verdampfens verunreinigende Gase emittiert werden.

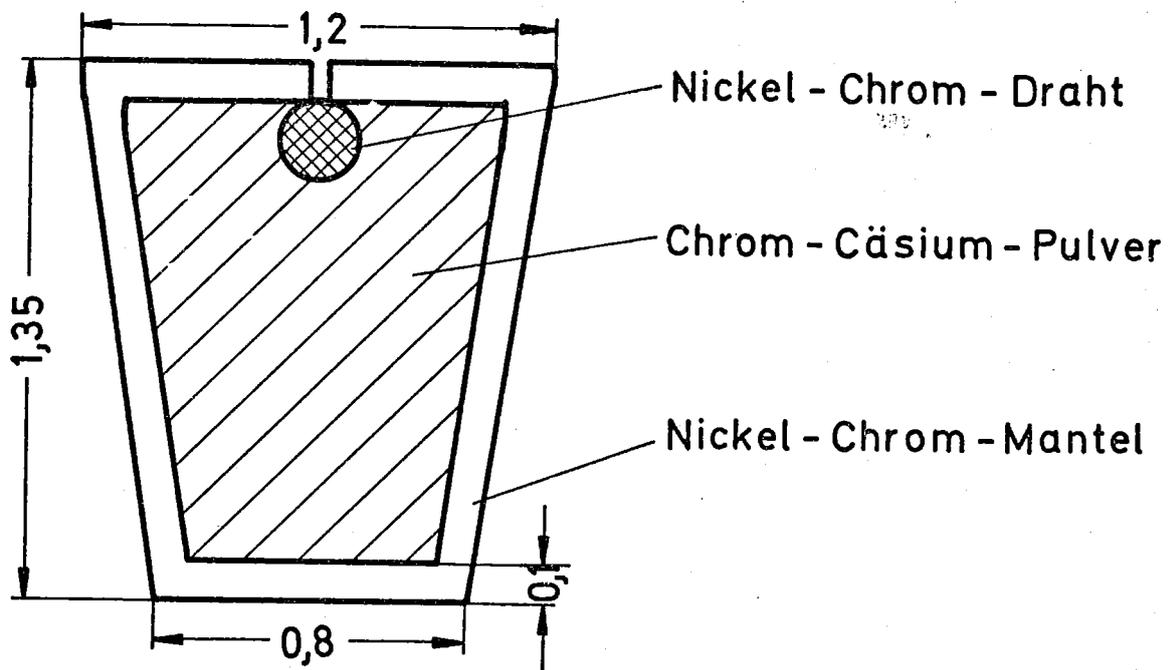


Bild 8: Schnitt durch den Cäsiumverdampfer

Die Emission des Cäsiums geschah, indem der Verdampfer direkt geheizt wurde, d. h. mittels eines Stromes, der durch das Röhrchen floß. Zum Verdampfen war (4,5 - 7) A notwendig, jenachdem wie erschöpft der Cs - Vorrat war und wie groß die Verdampfungsrate, d. h. die Anzahl der pro Sekunde emittierten Teilchen, sein sollte. Die Reinheit der Cäsiumquelle überprüfte ich, indem ich etwa  $8 \cdot 10^{13}$  Atome/cm<sup>2</sup> auf den Siliziumkristall dampfte und anschließend ein Auger-Spektrum der Oberfläche aufnahm. Dabei war erkennbar, daß neben dem Cäsium geringfügige Spuren von Sauerstoff auf der Siliziumoberfläche hafteten. Der Sauerstoff, der mit dem Cäsium auf die Oberfläche gelangte, war nicht in jedem dieser Experimente sichtbar. Jedoch muß ich davon ausgehen, daß bei einigen Leitfähigkeitsmessungen die Cäsiumschicht geringfügig mit Cäsiumoxyd durchsetzt war.

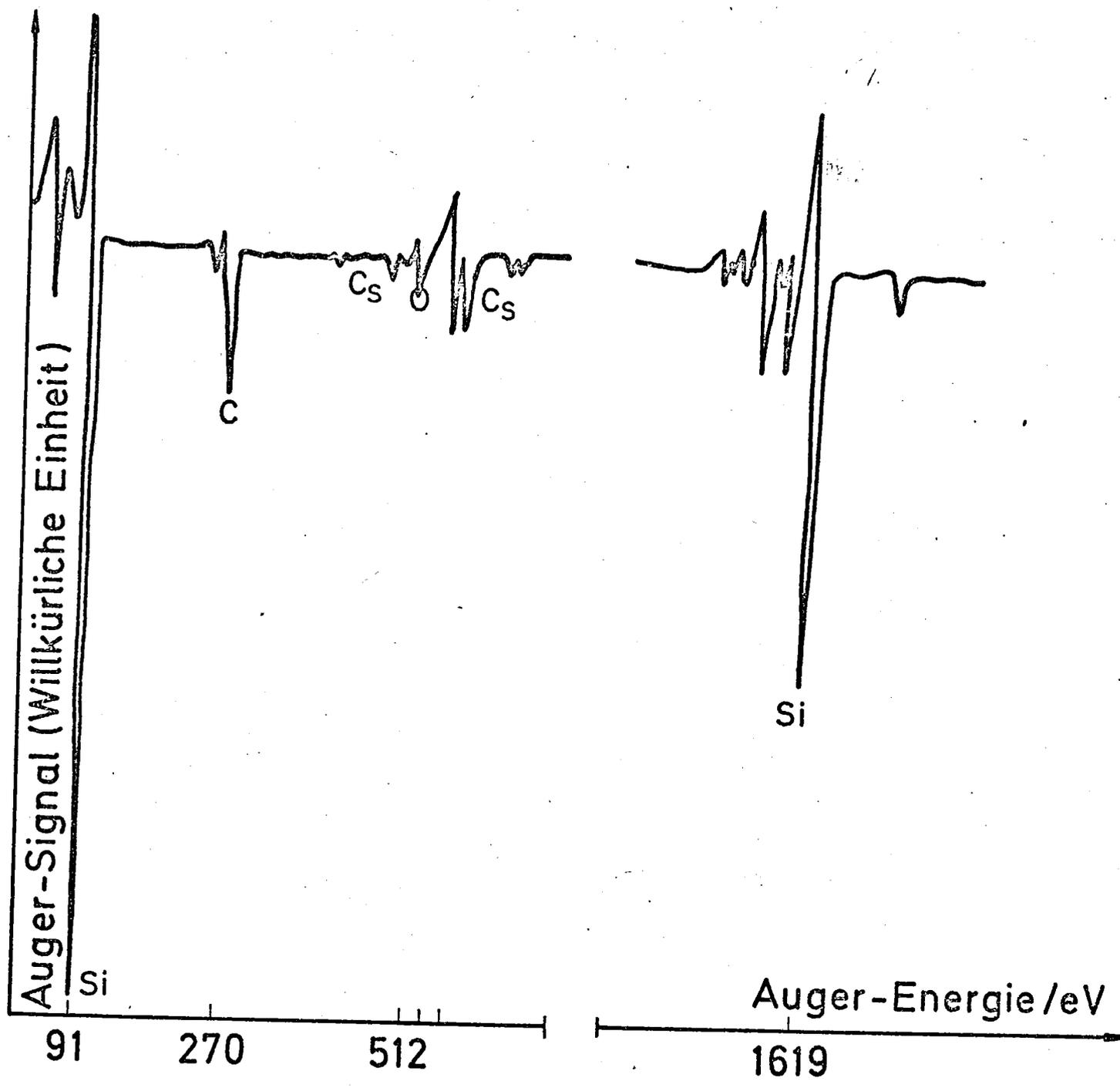


Bild 9: Auger-Spektrum einer Si (111) - Fläche mit einer Bedeckung von 0,2 Monoschichten

## 2.5 Bestimmung der Cäsiumschichtdicke

Um die aufgedampfte Cäsiummenge zu bestimmen, nutzte ich die Tatsache aus, daß Cäsiumatome, die von einer Platinfolie desorbieren, nicht als neutrale Atome, sondern als Ionen verdampfen. Die Anzahl der verdampfenden  $C_s$ -Ionen ergibt sich zu (MEYER, 1950):

$$s_+ = s_x \frac{1}{1+2 \exp\left(\frac{q(I - \emptyset)}{KT}\right)} \quad (4,1)$$

- $s_+$  Anzahl der verdampfenden Ionen
- $s_x$  Anzahl der Atome auf Platinfolie
- $I$  Ionisierungspotential von Cäsium
- $\emptyset$  Austrittsarbeit der reinen Platinoberfläche

Da das Ionisierungspotential von Cäsium 3 V und die Austrittsarbeit von Platin 6 eV beträgt, so sollte nach (4,1) die desorbierte Cäsiummenge vollständig ionisiert sein. Formel (4,1) wurde von HILLEKE, 1967, im Temperaturbereich von  $(900 - 1000)^\circ C$  bestätigt.

Zur Schichtdickenbestimmung ordnete ich direkt über dem Siliziumkristall eine Platinfolie an und bedampfte gleichzeitig Kristall und Folie. Die 0,015 mm dicke Pt-Folie, die durch Punktschweißen an zwei Molybdänstäben befestigt war, hatte ich so gefaltet, daß eine wohldefinierte Fläche von  $(80 - 150) \text{ mm}^2$  dem Teilchenstrahl ausgesetzt war.

Nachdem ich Cäsium verdampft hatte, heizte ich die Folie und konnte über eine der Folie gegenüber angebrachte Sammelelektrode, die auf negatives Potential gelegt war, einen kurzzeitigen Stromstoß messen. Da jedoch nicht der Strom, sondern die Anzahl der desorbierten Ladungsträger die aufgedampfte Cäsiummenge angibt, mußte ich den kurzzeitig während des Desorptionsvorganges fließenden Strom aufintegrieren. Die Integration erfolgte mit Hilfe eines Operationsverstärkers.

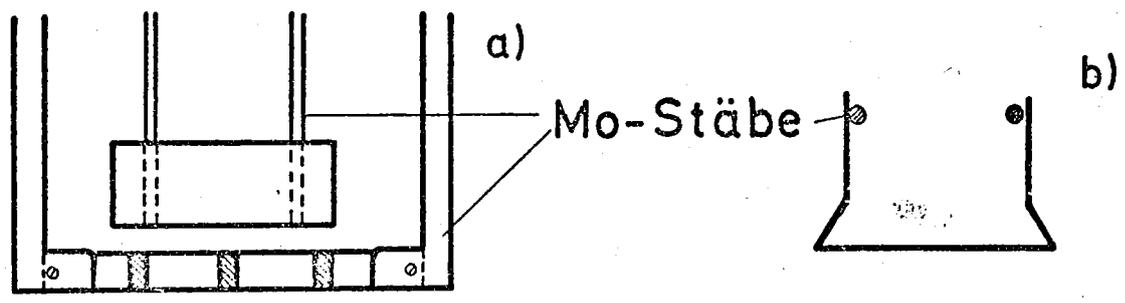


Bild 10: a) Schematische Anordnung von Folie und Kristall  
b) Gefaltete Pt-Folie in der Draufsicht

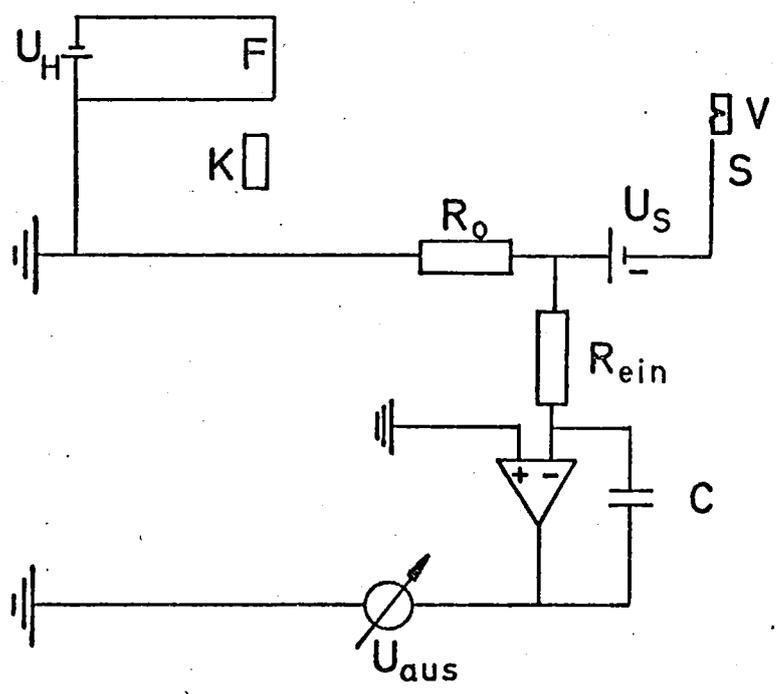


Bild 11: Anordnung zur Messung der desorbierten Ladung  
 $U_s$  Saugspannung;  $U_H$  Heizspannung; F Pt-Folie;  
K Kristall; S Sammelelektrode

Für die Spannung am Ausgang des Operationsverstärkers  $U_{\text{aus}}$  gilt:

$$U_{\text{aus}} = - \frac{1}{R_{\text{ein}} C} \int U_{\text{ein}}(t) dt \quad (4,2)$$

$U_{\text{ein}}(t)$  Spannung, die über dem Widerstand  $R_o$  abfällt

Mit

$$U_{\text{ein}}(t) = -R_o \frac{dQ}{dt}(t)$$

$Q(t)$  Ladung auf der Folie

ergibt sich für (4,2)

$$U_{\text{aus}} = - \frac{R_o Q(o)}{R_{\text{ein}} C} \quad (4,3)$$

Berücksichtigt man, daß für  $Q(o)$  gilt:

$$Q(o) = N q A$$

$N$  Anzahl der Cs - Atome auf der Folie pro  $\text{cm}^2$

$A$  Folienfläche

so ergibt sich:

$$N = - \frac{R_{\text{ein}} C}{R_o q t} \quad (4,4)$$

In meinen Experimenten verwendete ich:

$$\begin{aligned} R_o &= 9,055 \cdot 10^3 \\ R_{\text{ein}} &= 5,06 \cdot 10^5 \\ C &= 1,02 \cdot 10^{-8} \text{ F} \end{aligned}$$

Damit gilt für die Anzahl der Cs - Atome, wenn die Fläche der Folie  $1 \text{ cm}^2$  beträgt:

$$N = - 3,56 \cdot 10^{12} U_{\text{aus}} \quad (4,5)$$

Für eine hundertstel Monoschicht, die sich aus  $4,14 \cdot 10^{12}$  Atome/cm<sup>2</sup> zusammensetzt, erhält man somit am Integrator ein Ausgangssignal von - 1,16 V. Hierbei benutzte ich zur Definition einer Monoschicht die Anzahl der Atome, die sich in einer dichtest gepackten einatomaren Cäsiumschicht befinden. Als Bedeckung bezeichne ich die Anzahl der auf diese Weise definierten Monoschichten. Häufig wird als Monoschicht die Anzahl der Oberflächenatome des Trägers definiert. Bei der Si (111) - Fläche bestünde dann eine Monoschicht aus  $8 \cdot 10^{14}$  Atomen pro cm<sup>2</sup>, also doppelt so viel, wie dies aufgrund meiner Definition der Fall ist.

Da die Genauigkeit der Integratorausgangsspannung nur auf 0,1 V genau zu bestimmen war, konnte eine hundertstel Monoschicht noch mit einem Fehler von 9 % angegeben werden. Mit zunehmender Teilchenzahl verbesserte sich die Meßgenauigkeit linear, da der größte Meßfehler durch die Offset-Drift des Operationsverstärkers bedingt war. Die Schichtdickenbestimmung überprüfte ich experimentell mit einem Schwingquarz, den ich über die Pt-Folie montierte. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß sich die Eigenfrequenz des Quarzes proportional zur Schichtdickenbelegung ändert. Bei Zimmertemperatur haftet Cäsium nur bis etwa 0,3 Monoschichten auf dem Schwingquarz, so daß nur bei geringen Schichtdicken Vergleichsmessungen auszuführen waren. Der Schwingquarz ändert seine Frequenz

bei einer Bedeckung von einer Monoschicht Cäsium um 20,7 Hz, so daß die Vergleichsmessungen, da ich nur auf 1 Hz genau messen konnte, einen Fehler von 20 % aufwiesen. Innerhalb dieser Fehlermarge stimmten die Meßmethoden überein. Um sicher zu sein, daß auch alle Ionen, die von der Pt - Folie desorbiert wurden, über die Sammelelektrode flossen, variierte ich das negative Potential an der Elektrode und maß die abfließende Ladung bei konstant gehaltener aufgedampfter Cs - Menge.

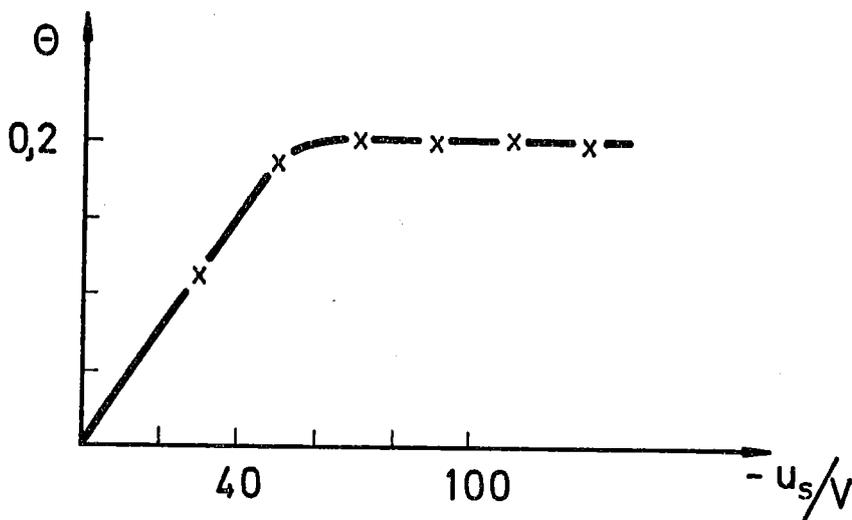


Bild 12: Mit der Sammelelektrode gemessene Bedeckung in Abhängigkeit von  $U_s$  bei gleichbleibend aufgedampfter Cs - Menge

Bei den Schichtdickenbestimmungen wählte ich  $-U_s$  größer als 100 V, so daß, wie aus Bild 12 ersichtlich ist, ich sicher sein konnte, alle desorbierten Ladungen auf der Sammelelektrode zu registrieren. Der Heizstrom durch die Pt - Folie, der notwendig war, damit die vollständige Ionisierung der verdampfenden Teilchen erfolgte, ermittelte ich, indem ich eine konstante Cs - Menge auf die Folie dampfte und bei der anschließenden Desorption den Heizstrom variierte.

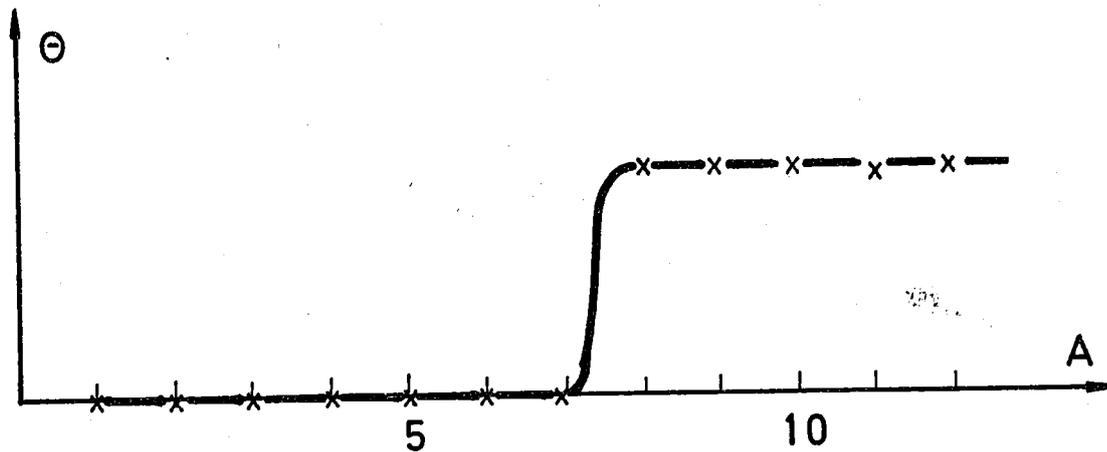


Bild 13: Mit der Sammelelektrode gemessene Bedeckung in Abhängigkeit vom Heizstrom durch eine  $(14 \times 8,5 \times 0,015) \text{mm}^3$  dicke Pt - Folie bei konstant aufgedampfter Cs - Menge

Den Heizstrom wählte ich dann 3 A größer als denjenigen, der notwendig war, damit die an der Sammelelektrode gemessene Bedeckung ihren Sättigungswert erreichte.

Bevor die Schichtdickenbestimmung erfolgte, war es notwendig, die Platinfolie gründlich zu reinigen. Eine ausreichende Reinheit der Folie war gegeben (HILLEKE, 1967), wenn die Folie zunächst einmal zwei Stunden an Luft bis zu schwacher Rotglut geheizt wurde, um den Kohlenstoff auf der Folie zu oxydieren. Nach dem Einbau in die Vakuumapparatur wurde die Folie dann etwa 1 min. bis zur hellen Weißglut geflascht. Obwohl die nach diesem Verfahren gereinigte Folie reproduzierbare Meßergebnisse liefert und die damit erzielte Schichtdickenbestimmung unverfälscht ist, konnte bei einer Oberflächenuntersuchung mit einem Auger-System noch ein geringfügiger Kohlenstoffanteil auf der Pt - Folie entdeckt werden.

Das Heizen der Pt - Folie, um die Schichtdicke des Cäsium zu bestimmen, bewirkte eine relativ starke Änderung des thermischen Gleichgewichtes in der Vakuumapparatur, wodurch die Leitfähigkeitsmessungen am Silizium stark gestört wurden.

Um dies zu vermeiden, ging ich dazu über, die Schichtdicke aufgrund der Verdampfungszeit bei fest eingestelltem Heizstrom durch den Verdampfer zu bestimmen. Da die verdampfte Cs - Menge proportional der Zeit ist (Bild 14), konnte ich die Schichtdicke direkt bestimmen, wenn ich für einen feststehenden Heizstrom durch den Verdampfer die Verdampfungsrate gemessen hatte. Die Ermittlung der Verdampfungsrate erfolgte jedesmal vor und nach den Leitfähigkeitsmessungen am Kristall.

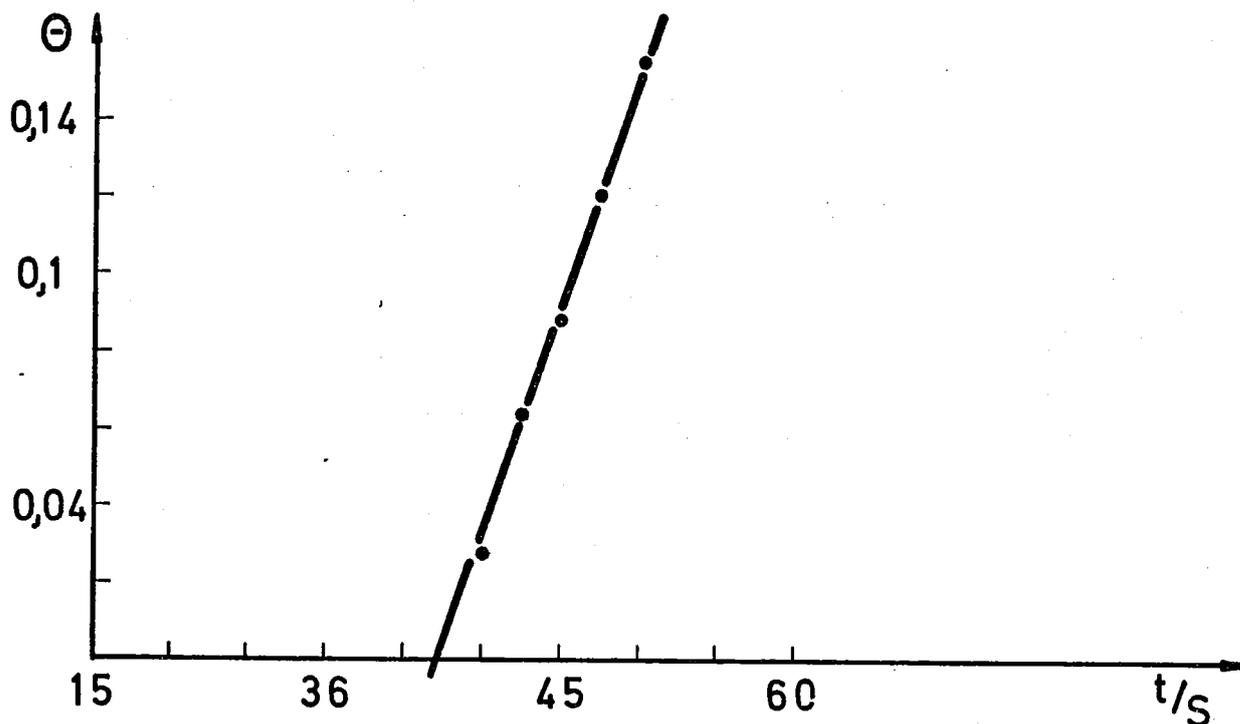


Bild 14: Schichtdicke in Abhängigkeit von der Verdampfungszeit bei fest eingestelltem Strom durch den Verdampfer von 4,2 A

Der Fehler, der bei der Schichtdickenbestimmung über die Verdampfungszeit zustandekommt, liegt erheblich höher, als wenn ich nach jedem Aufdampfvorgang die Schichtdicke unmittelbar durch

die Desorption von der Folie bestimmt hätte; denn wenn ich die Leitfähigkeitsuntersuchungen an Schichtdicken vornehme, die von Messung zu Messung um die gleiche Bedeckung dicker geworden sind, so ist der absolute Fehler um das Vielfache des Fehlers, der nach der ersten Messung vorhanden war, gewachsen. Der absolute Fehler steigt linear mit der Anzahl der Aufdampfvorgänge, jedoch bleibt der relative Fehler konstant. Für eine Monoschicht, die in Raten von  $1/10$  Monoschicht aufgedampft wurde, beträgt der Fehler etwa  $1/10$  Monoschichten.

## 2.6 Die Kühlvorrichtung

Bei meinen Experimenten mußte gewährleistet sein, daß der Volumenleitwert nicht um mehr als 2 - 3 Größenordnungen über dem Leitwert durch die Oberflächenschicht lag. Deswegen wurden zur Messung sehr dünne Proben ((0,4 - 0,8)mm)präpariert. Da sich der Leitwert bei golddotierten Proben exponentiell mit der Temperatur verringert, ist das Verhältnis von Volumen- zu Oberflächenleitfähigkeitswert bei tiefen Temperaturen günstiger als bei Zimmertemperatur. Um also die Nachweisbedingungen für eine Leitfähigkeit entlang der Oberfläche zu optimieren, habe ich die Proben gekühlt.

Dazu verwendete ich ein abgeschlossenes Rohr, das ich in die Vakuumapparatur eintauchte und in das ich flüssigen Stickstoff einfüllte. Am Rohr befestigte ich Kupferkabel und führte diese dann an den Kristallhalter, an den ich die Kabel zwar wärmeleitend aber elektrisch isolierend anbrachte. Die mit dieser Methode erreichten Temperaturen waren maßgeblich bestimmt von wärmeleitenden Übergängen und variierten von (165 - 220) K.

### 2.7 Anordnung zur Leitwert- und Temperaturmessung

Um bei den Widerstandsmessungen am Silizium die Kontaktwiderstände zu kompensieren, bediente ich mich der Viersondenmethode, deren Meßprinzip darin beruht, daß neben den stromführenden Kontakten zusätzlich, separat, zwei Kontakte zur Spannungsmessung befestigt werden, so daß die Kontaktwiderstände vernachlässigbar sind, wenn in dem Meßkreis, in dem sich das Galvanometer befindet, nur ein sehr geringer Strom fließt.

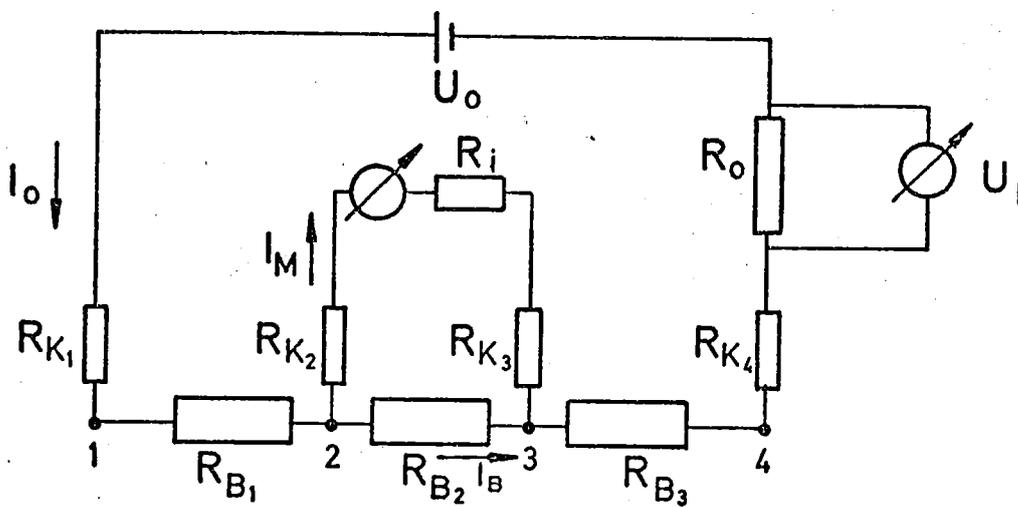


Bild 15: Ersatzschaltbild zur Viersondenmethode

Im Ersatzschaltbild zur Viersondenmethode repräsentieren die Widerstände  $R_{B_1}$ ,  $R_{B_2}$ ,  $R_{B_3}$  den Halbleiter, die Widerstände  $R_{K_1}$ , ...,  $R_{K_4}$  die Kontaktwiderstände und  $R_i$  den Eingangswiderstand des Voltmeters. Die zu messende Spannung  $U_{B_2}$  zwischen den Punkten 2 und 3 setzt sich zusammen aus:

$$U_{B_2} = U_i + U_{K_2} + U_{K_3}$$

Damit die am Voltmeter angezeigte Spannung auch mit der Spannung über dem entsprechenden Kristallsegment übereinstimmt, muß  $U_{K_2} \ll U_i$  und  $U_{K_3} \ll U_i$  sein. Mit der über dem Widerstand  $R_0$  gemessenen Spannung  $U_I$  wurde der Strom bestimmt. Um den Widerstand  $R_{B_2}$  authentisch zu messen, mußte gewährleistet sein, daß  $I_B \approx I_0$ , daß also  $I_M \approx 0$  ist. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn  $R_i \gg R_B$  ist. Damit die an den Eingangswiderstand des Voltmeters gestellten Forderungen auch bei Kristallwiderständen von  $10^{10}$  erfüllt sind, schaltete ich vor den Eingang des Voltmeters einen Impedanzwandler, dessen Eingangswiderstand  $10^{13} \Omega$  und dessen Ausgangswiderstand  $3 \cdot 10^3 \Omega$  beträgt.

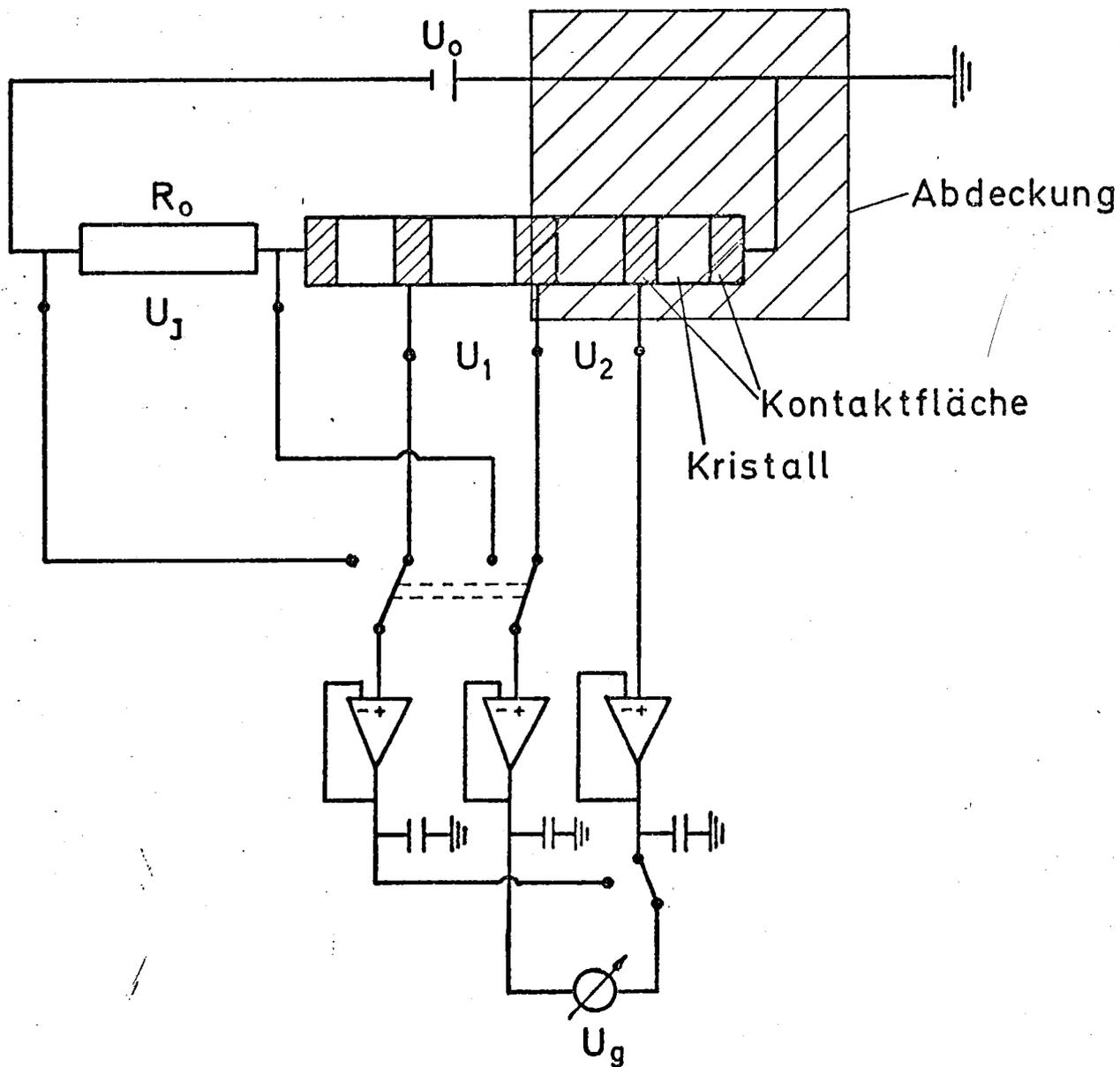


Bild 16: Schaltbild zur Strom- und Spannungsmessung

Zur Strom- und Spannungsmessung benutzte ich ein Digitalvoltmeter der Firma Neumüller (Data Precision 2530A1), dessen Eingangswiderstand größer als  $10^9 \Omega$  ist.

Den Widerstand  $R_0$ , über den ich die Spannung maß, um den Strom zu ermitteln, dimensionierte ich so, daß er mindestens um den Faktor zehn größer als der Kristallwiderstand war, so daß Veränderungen des Kristallwiderstandes sich vornehmlich als Spannungsänderung über dem betreffenden Kristallsegment bemerkbar machten.

Am Kristall wurden fünf Kontakte angebracht. Da sich die Widerstände zwei verschiedener Kristallsegmente bei Temperaturveränderungen nach der gleichen Gesetzmäßigkeit verhalten, sollte im thermischen Gleichgewicht das Verhältnis der Spannungen  $U_1$  und  $U_2$  über diesen Segmenten temperaturunabhängig sein. Im Experiment verdeckte ich eine Hälfte des Kristalls und bedampfte die andere mit Cäsium, so daß sich aus der Änderung des Verhältnisses von  $U_1$  zu  $U_2$  die Leitfähigkeitsänderung, die das Cäsium bewirkte, ermitteln ließ, unabhängig davon, ob sich der Widerstand des Kristalls durch Temperaturerhöhung während des Verdampfens veränderte. Die Leitfähigkeitsänderung ergibt sich zu:

$$\Delta \sigma = \sigma_s - \sigma_b + \Delta \sigma_{th}$$

wobei  $\sigma_s$  der Leitwert mit Cäsiumbedeckung,  $\sigma_b$  der Leitwert vor dem Verdampfen und  $\Delta \sigma_{th}$  die Leitwärtsänderung, bedingt durch Temperaturschwankungen des bedampften Flächensegmentes ist.

Für den Leitwert, ausgedrückt durch die Größen, die experimentell ermittelt wurden, gilt:

$$\sigma = \frac{1}{R_0} \frac{U}{U_1}$$

$\Delta \sigma_{th}$  bestimmte ich aufgrund der Leitwärtsänderung des nicht bedampften Flächensegmentes, indem ich annahm, daß die Leitfähigkeitsänderung, bedingt durch Temperaturveränderungen, auf beiden Flächen gleich groß ist.

Für  $\Delta \sigma_{th}$  ergibt sich:

$$\Delta \sigma_{th} = (\sigma_2^{nach} - \sigma_2^{vor}) Q$$

$\sigma_2^{nach}$ ,  $\sigma_2^{vor}$     Leitwert der unbedampften Fläche nach bzw. vor dem Verdampfen

Q                    Verhältnis der Leitwerte von bedampfter- zu unbedampfter Fläche

Wahrscheinlich war das Verhältnis  $\sigma_1 / \sigma_2$  wegen der inhomogenen Verteilung der Störstellen im Kristall nicht ganz temperaturunabhängig. Jedoch waren die Abweichungen des Quotienten bei den geringen Temperaturänderungen, die durch den Betrieb des Verdampfers bedingt waren, geringer als ein Prozent.

Um elektrische Anschlüsse am Kristall herzustellen, wurden Klammern aus Molybdän über die Kontaktstreifen des Kristalls geklemmt. An die Klammern wurden elektrische Leitungen angepunktet und aus der Vakuumapparatur hinausgeführt. Zur Temperaturmessung benutzte ich ein NiCr-Ni- oder Pt Rh - Pt - Thermoelement, daß hinter einer Molybdänklammer angepunktet war, und zwar so, daß das Thermomaterial keinen direkten Kontakt mit dem Silizium hatte. Dadurch wurde zwar bei hohen Temperaturen die Temperaturbestimmung ungenau, jedoch sollte dadurch verhindert werden, daß während des Heizens das Thermomaterial über die Oberfläche des Kristalls diffundiert. Die Temperaturmessung mit dem Thermoelement habe ich verglichen mit der durch ein Pyrometer. Dabei ergab sich, daß die mit dem Thermoelement gemessene Temperatur im Bereich von  $(800 - 1000)^\circ C$  um  $(100 - 200)^\circ C$  geringer war als die, die mit dem Pyrometer bestimmt wurde. Diese Differenz mußte beim Heizen des Kristalls berücksichtigt werden.

## 2.8 Kontaktierung des Siliziumkristalls

Für die elektrischen Messungen mußte der Siliziumkristall kontaktiert werden. Um die Sperrwirkung des Halbleiter-Metall-Überganges nicht noch zusätzlich zu vergrößern, mußte ein Metall gewählt werden, das, wenn es in den Kristall hineindiffundiert, nicht noch einen zusätzlichen p-n-Übergang erzeugt. Als Kontaktmaterial eignete sich Molybdän. Insgesamt wurden fünf Kontakte am Kristall angebracht, die in Form von Streifen von 1,5 mm Breite auf den Kristall aufgedampft wurden. Die Kontakte wiesen auch noch bei 170 K innerhalb des Meßbereichs, d. h. von (0 - 1) V, ein ohmsches Verhalten auf. Um einen innigen Kontakt vom Molybdän zum Silizium herzustellen, rauhte ich die zu bedampfenden Flächen vor dem Bedampfen mit einem Sandstrahlgebläse auf. Molybdän verdampfte ich, indem ich in einem Turbomolekularpumpstand einen Molybdänstab bis kurz vor den Schmelzpunkt erhitze. Dabei war die Verdampfungsrate des Molybdäns bereits so groß, daß sich innerhalb einer Minute ein metallisch leitender Molybdänfilm gebildet hatte. Der Druck im Pumpstand war während des Verdampfens geringer als  $10^{-5}$  Torr.

## 2.9 Anwendbarkeit des Meßprinzips

Bei der Ermittlung der Oberflächenleitfähigkeit bin ich davon ausgegangen, daß der Kristall durch zwei parallel geschaltete Widerstände repräsentiert wird: den Widerstand entlang der Oberfläche  $R_s$  und den Volumenwiderstand  $R_v$ . Dabei zog ich nicht in Erwägung, daß die Oberfläche und das Volumen elektrisch miteinander verbunden sind. Die elektrischen Kontakte am Kristall wurden so gewählt, daß der Widerstand zwischen dem Kontakt und dem Volumen möglichst gering war. Liegt nun beispielsweise an der Oberfläche p-, im Volumen aber n-Leitung vor, so entsteht zwischen dem Kontakt und der Oberfläche eine Sperrwirkung, so daß an diesem Kristallende die Oberfläche und das Volumen nicht auf dem gleichen Potential liegen. Dann fließt jedoch zwischen Oberfläche und Volumen ein Strom, so daß der Gesamtleitwert des Kristalles sich nicht mehr als Summe von Volumen- und Oberflächenleitwert beschreiben läßt.

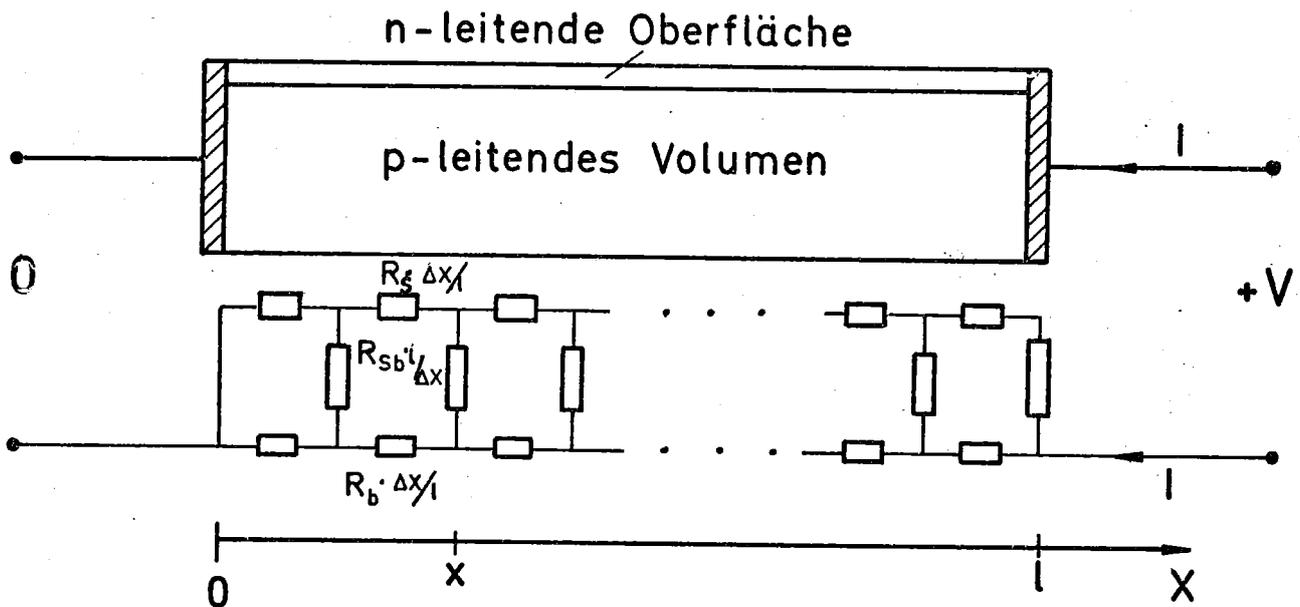


Bild 17: Darstellung eines p-leitenden Kristalles mit einer n-leitenden Oberfläche als Netzwerk von Widerständen

In Bild 17 wird der Kontakt zwischen Oberfläche und elektrischer Zuleitung als ein Gleichrichter betrachtet, so daß an einem Ende ( $x = 0$ ) ein geringer, am anderen Ende ( $x = l$ ) aber ein großer Übergangswiderstand existiert. Wendet man die KIRCHHOFF'schen Regeln auf die Knotenpunkte am Ort  $x$  an, so ergibt sich:

$$\frac{y_s(x + \Delta x) - y_s(x)}{R_s \cdot \frac{\Delta x}{l}} + \frac{y_s(x - \Delta x) - y_s(x)}{R_s \cdot \frac{\Delta x}{l}} + \frac{y_b(x) - y_s(x)}{R_{sb} \cdot \frac{l}{\Delta x}} = 0$$

Berücksichtigt man, daß gilt:

$$y_{s(x+\Delta x)} - y_{s(x)} = \pm \frac{dy_{s(x)}}{dx} \Delta x + \frac{d^2 y_{s(x)} (\Delta x)^2}{dx^2 2!} + \frac{d^3 y_{s(x)} (\Delta x)^3}{dx^3 3!} + \dots$$

so erhält man durch Grenzübergang  $\Delta x \rightarrow 0$ :

$$\frac{1}{R_s} \frac{d^2 y_{s(x)}}{dx^2} = - \frac{1}{R_{sb} l} (y_b(x) - y_s(x)) \quad (5,1)$$

Analog ergibt sich aus der Anwendung der KIRCHHOFF'schen Regeln auf die untere Widerstandsreihe:

$$\frac{1}{R_b} \frac{d^2 y_b(x)}{dx^2} = \frac{1}{R_{sb} l} (y_b(x) - y_s(x)) \quad (5,2)$$

$R_{sb}$  Widerstand zwischen Volumen und Oberfläche

$y_s(x)$  Potentialverteilung entlang der Oberfläche

$y_b(x)$  Potentialverteilung im Volumen

Die miteinander gekoppelten Differentialgleichungen (5,1) und (5,2) sind lösbar mit folgenden Randbedingungen:

$$y_b(0) = y_s(0) = 0$$

$$y_b(l) = V$$

$$I = \frac{1}{R_b} \frac{dy_b}{dx} \quad /x = l$$

Aus der Lösung von (5,1) und (5,2) ergeben sich die Potentialverteilungen an der Oberfläche und im Volumen (GOLDSTEIN et al., 1965). Daraus ergibt sich für den Widerstand  $R_i = \frac{V}{I}$ , den man experimentell ermittelt:

$$R_i = \frac{V}{I} = R \left( 1 - \frac{1}{\gamma} \tanh \gamma + R_b \frac{1}{\gamma} \tanh \gamma \right) \quad (5,3)$$

wobei gilt:

$$\gamma = \left( \frac{R_b + R_s}{R_{sb}} \right)^{1/2}$$

$$R = \frac{R_b \cdot R_s}{R_b + R_s}$$

Wenn  $\gamma \gg 1$ , dann ist  $R_i$  näherungsweise dem Widerstand  $R$ , der sich ergibt, wenn Volumen und Oberfläche durch zwei parallel geschaltete Widerstände repräsentiert werden. Für die Leitfähigkeit an der Oberfläche, wie sie experimentell bestimmt wird, gilt:

$$\Delta \sigma_i = g \left( \frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_b} \right)$$

g Geometriefaktor

Die relative Abweichung von der tatsächlichen Leitfähigkeit an der Oberfläche  $\sigma_s = g \frac{1}{R_s}$  ergibt sich mit (5,3) zu:

$$= \frac{\sigma_s - \Delta \sigma_i}{\Delta \sigma_i} = \frac{\frac{1}{\gamma} \tanh \gamma}{1 - \frac{1}{\gamma} \tanh \gamma} \left( 1 + \frac{R_b}{R_{sb}} \right) \approx \frac{\frac{1}{\gamma} \tanh \gamma}{1 - \frac{1}{\gamma} \tanh \gamma} \quad (5,4)$$

Die Näherung in (5,4) ist dadurch gerechtfertigt, daß bei fast allen Kristallen  $R_s$  um mindestens den Faktor 10 größer als  $R_b$  war.

Wenn  $\eta$  größer 10, ist der relative Fehler kleiner als 10 %, d. h. die Meßmethode wird erst entscheidend beeinträchtigt, wenn  $R_{sb}$  in der gleichen Größenordnung wie  $R_s$  liegt. Bei Anreicherungs- oder Verarmungsrandschichten liegt  $R_{sb}$  in der Größenordnung des Volumenwiderstandes, so daß dann kein erheblicher Fehler auftritt, da bei Silizium der Oberflächenwiderstand auch für dünne Proben den Volumenwiderstand um Größenordnungen übertrifft. Ist die Oberfläche p- und das Volumen n-leitend, so kann  $R_{sb}$  wesentlich größer als der Volumenwiderstand werden.  $R_{sb}$  läßt sich aus der Stromdichte für einen p-n-Übergang berechnen (GOLDSTEIN et al., 1965)

$$j = (j_{ps} + j_{ns}) \left[ \text{Exp} (q(y_s - y_b) / KT) - 1 \right] \quad (5,5)$$

$$= (j_{ps} + j_{ns}) (y_s - y_b) / KT$$

wobei gilt:

$$j_{ps} = \frac{q p_n D_p}{\sqrt{D_p \tau_p}}$$

$$j_{ns} = \frac{q n_p D_n}{\sqrt{D_n \tau_n}}$$

- $D_{n,p}$  Diffusionskoeffizient für Elektronen bzw. Löcher
- $n_p$  Elektronenkonzentration in p-leitender Kristallregion
- $\tau_{n,p}$  Lebensdauer für Elektronen bzw. Löcher
- $p_n$  Löcherkonzentration in n-leitender Kristallregion

Die Vernachlässigung höherer Glieder der Exponentialreihe in (5,5) ist deswegen zulässig, da bei den geringen Spannungen, bei denen die Messung erfolgte, die Potentialdifferenz zwischen Volumen und Oberfläche noch geringer war. Unter Verwendung der Einsteinbeziehung ergibt sich aus (5,5) für  $\eta^2$  (GOLDSTEIN et al., 1965):

$$\eta^2 \approx \frac{R_s}{R_{sb}} = \frac{\mu_p \cdot \mu_n}{(\mu_p + \mu_n)^2} \frac{l^2}{\sqrt{D_n} \tau_n} \frac{S}{\sigma_s S_i^2}$$

$S_i$  Spezifischer Eigenleitungswiderstand  
 $S$  Spezifischer Volumenwiderstand

Bei Zimmertemperatur ergibt sich für  $\eta^2$  mit den Werten für  $\mu_p, \mu_n$  aus Bild 6 und einer Diffusionslänge von  $2 \cdot 10^{-5}$  cm für Silizium bei einer Störstellenkonzentration von  $10^{15} \text{cm}^{-3}$  (WOLF, H, 1969)

$$\eta^2 = 3,7 \cdot 10^{-8} \frac{S}{\sigma_s} \Omega^{-2} \text{cm}^{-1} \quad (5,6)$$

Bei 200 K ergibt sich:

$$\eta^2 = 6 \cdot 10^{-12} \frac{S}{\sigma_s} \Omega^{-2} \text{cm}^{-1} \quad (5,7)$$

Mit Hilfe von (5,6), (5,7) und Bild 18 läßt sich bei jedem Kristall der prinzipielle Meßfehler angeben.

Mit der Kenntnis der Volumenleitfähigkeit und der Leitfähigkeit an der Oberfläche (s. Bild 22 und 24)  $\sigma_s$  ergeben sich im einzelnen für die Proben die prozentualen Fehler  $f$  zu:

Probe 1:

$$\begin{aligned}
 v &= 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\
 s &= 1,8 \cdot 10^{-7} \\
 2 &= 1,2 \cdot 10^3 \quad = \quad f \leq 4\%
 \end{aligned}$$

Probe 2:

$$\begin{aligned}
 v &= 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\
 s &= 0,9 \cdot 10^{-7} \\
 2 &= 6 \cdot 10^2 \quad = \quad f \leq 7\%
 \end{aligned}$$

Probe 3:

$$\begin{aligned}
 v &= 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \\
 s &= 3,5 \cdot 10^{-9} \\
 2 &= 4 \cdot 10^3 \quad = \quad f \leq 3\%
 \end{aligned}$$

Probe 4:

$$\begin{aligned}
 v &= 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \\
 s &= 1,95 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \\
 2 &= 6 \cdot 10^2 \quad = \quad f \leq 7\%
 \end{aligned}$$

Probe 5:

$$\begin{aligned}
 v &= 9,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \\
 s &= 1,4 \cdot 10^{-8} \\
 2 &= 4,6 \cdot 10^2 \quad = \quad f \leq 7\%
 \end{aligned}$$

Probe 6:

$$\begin{aligned}
 v &= 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \\
 s &= 2 \cdot 10^{10} \\
 2 &= 5 \cdot 10^6 \quad = \quad f \leq 1\%
 \end{aligned}$$

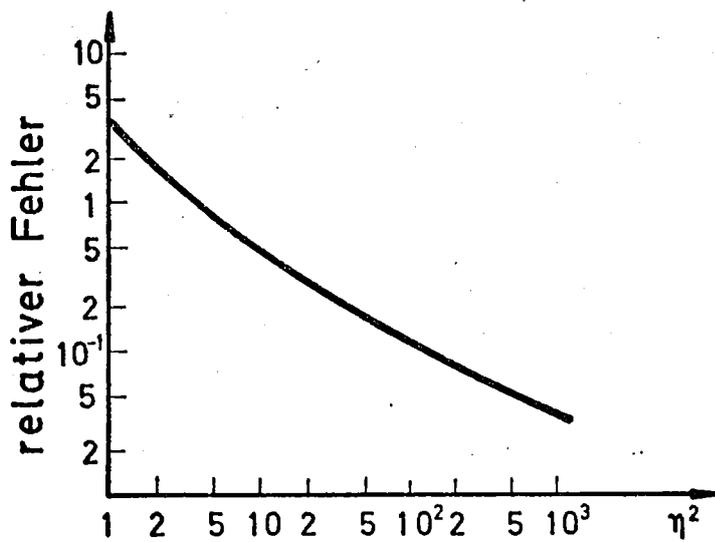


Bild 18: Relativer Fehler in Abhängigkeit von  $\eta^2$  (GOLDSTEIN et al.)

### 3. Experimentelle Ergebnisse

#### 3.1 L E E D - Untersuchungen

Neben den Leitfähigkeitsmessungen untersuchte ich sowohl die mit Cäsium bedampfte als auch die unbedampfte Oberfläche mit LEED. Auf der unbedampften Fläche war die  $7 \times 7$ -Überstruktur nur "andeutungsweise" ganz schwach sichtbar. Nachdem ich 0,11 Monoschichten Cäsium aufgedampft hatte, war die  $7 \times 7$ -Überstruktur gänzlich verschwunden, und die Intensität der Reflexe verringerte sich merklich, wobei sich jedoch die Halbwertsbreite nicht veränderte (Bild 19). Nachdem ich weitere 0,11 Monoschichten aufgedampft hatte, verringerte sich die Reflexintensität weiter. Daraufhin heizte ich den Kristall auf  $300^{\circ} \text{C}$ . Es war weder eine Änderung im Reflexprofil noch in der Struktur sichtbar. Jedoch vergrößerte sich die Reflexintensität deutlich, nachdem der Kristall auf  $400^{\circ} \text{C}$  geheizt worden war. Nach einer weiteren Erhöhung der Heiztemperatur auf  $500^{\circ} \text{C}$  war die gleiche Intensität wie vor dem Aufdampfen beobachtbar. Danach vergrößerte ich die Verdampfungsrate und die verdampfte Menge. Auch wenn ich das Angebot an Cäsium verdoppelte und verdreifachte, konnte in keinem Fall eine durch das Cäsium bedingte Überstruktur beobachtet werden. Bei einer Bedeckung von (0,3 - 0,4) Monoschichten konnte ich keinen Reflex mehr beobachten.

Die Tatsache, daß die  $7 \times 7$ -Überstruktur, wenn überhaupt, nur äußerst schwach sichtbar war, ist dadurch erklärbar, daß der Kristall, obwohl er mit Ionenbeschuß gereinigt und anschließend auf  $(900 - 1000)^{\circ} \text{C}$  geheizt worden war, immer noch Verunreinigungen aufwies (Bild 21). Neben Kohlenstoff war im Augerspektrum noch geringfügig Sauerstoff sowie manchmal etwas Nickel erkennbar. Das Nickel kann nur vom Thermoelement während des Heizens auf den Kristall diffundiert sein. Da die  $7 \times 7$ -Überstruktur durch eine Fernordnung bedingt ist, ist es verständlich, daß schon geringe Verunreinigungen die Anordnung der Oberflächenatome verändern.

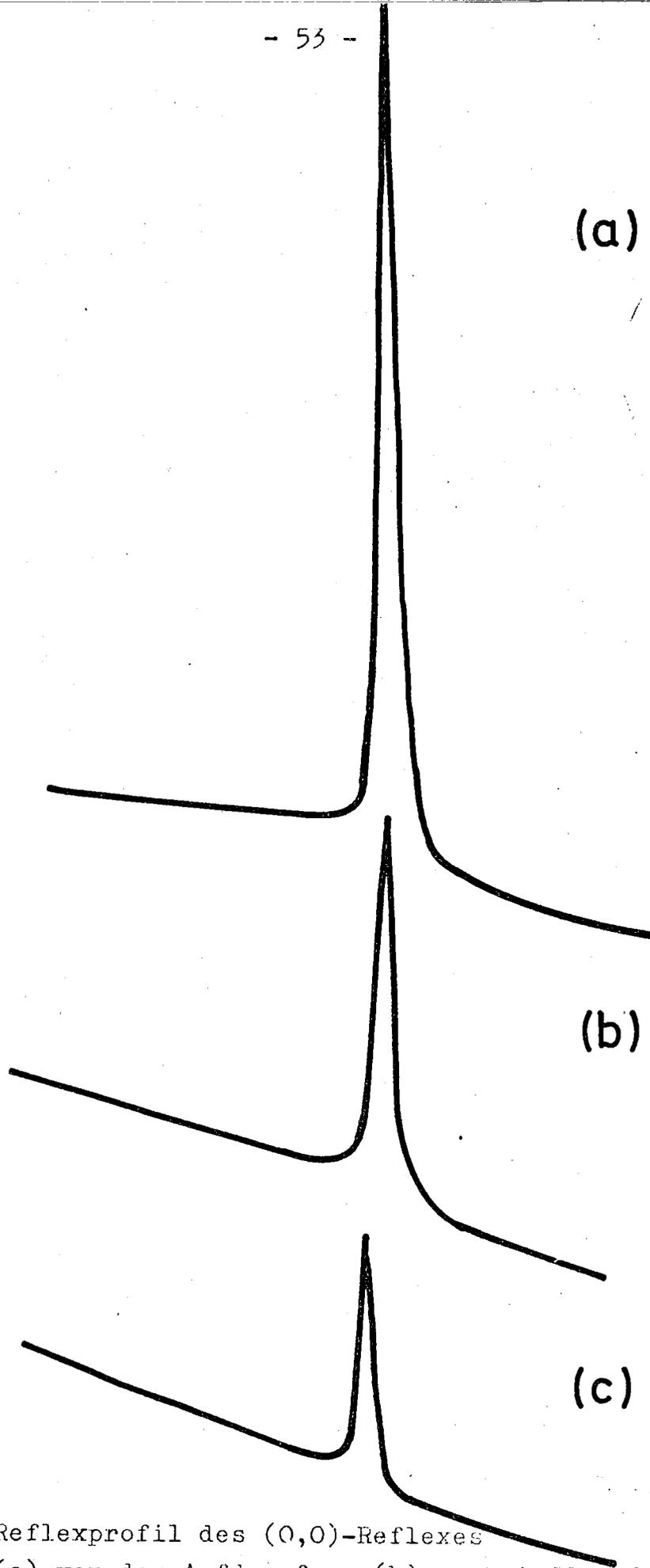


Bild 19: Reflexprofil des (0,0)-Reflexes  
(a) vor dem Aufdampfen; (b) nach Aufdampfen von  
0,11 Monoschichten; (c) nach weiterem Aufdampfen  
von 0,11 Monoschichten

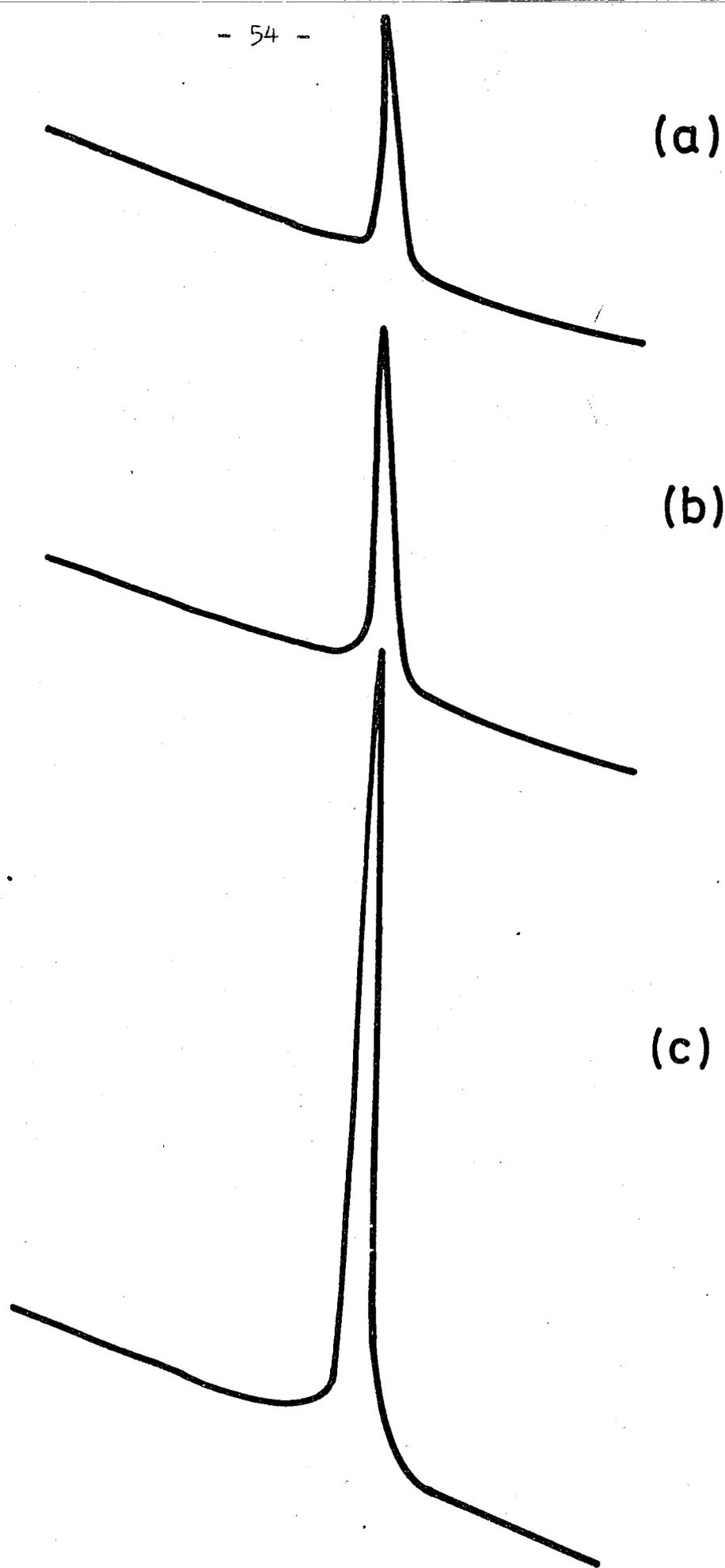


Bild 20: Reflexprofil des (0,0) Reflexes, nachdem 0,22 Monoschichten Cs aufgedampft und (a) die Probe auf 300° C, (b) auf 400° C sowie (c) auf 500° C geheizt worden war

Die Tatsache, daß die Reflexintensität bei gleichbleibender Halbwertsbreite nach Cs-Bedampfen sich verringerte, läßt den Schluß zu, daß das Cäsium völlig ungeordnet an der Oberfläche adsorbiert ist.

### 3.2 Leitfähigkeitsuntersuchungen

Bei Temperaturen von 300, 200 und 170 K wurde die Leitfähigkeitsänderung des Kristalls mit der in 2,7 erläuterten Anordnung in Abhängigkeit von der Cäsiumbedeckung gemessen. Vor den Messungen, die bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden, konnte die Reinheit des durch Ionenbeschuß gereinigten Kristalles (s. 2.2) anhand eines Augerspektrums überprüft werden.

Es zeigte sich, daß neben Kohlenstoff noch etwas Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbiert war. Da alle Kristalle nach dem gleichen Verfahren gereinigt wurden, nehme ich an, daß auf der Oberfläche der übrigen Kristalle, an denen die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten, zumindest Kohlenstoff, wenn nicht auch noch Sauerstoff haftete.

Die Leitfähigkeitsmessung konnte an Probe 1 und 2 nur bis zu einer Schichtdicke von 0,3 Monoschichten durchgeführt werden (Bild 22). Durch weiteres Aufdampfen gelang es zunächst nicht, eine Änderung des Effektes zu bewirken, da offenbar die Verdampfungsrate des Cäsiums auf dem Silizium ab 0,3 Monoschichten so groß ist, daß in der Zeit zwischen Aufdampf- und Meßvorgang die neu aufgebrachte Cs-Menge wieder desorbiert ist. Erst durch Steigerung der Aufdampfrate und durch Verkürzung der Zeit, die zwischen Aufdampfen und Messen lag, gelang es, eine Änderung des Effektes zu erzielen, so daß der betragsmäßig größte meßbare Effekt bei Probe 1  $\zeta_s = -2,6 \cdot 10^{-7} \frac{\text{A}}{\text{V}}$  betrug. An diesen Kristallen konnten keine Halleffektmessungen vorgenommen werden, um die unbekannteten Volumenparameter zu bestimmen. Da die Proben 1 und 2 die gleiche Vorbehandlung wie Probe 4 erfahren hatten, nahm ich an, daß diese Proben die gleiche Gold- und Löcherkonzentration aufwiesen wie Probe 4, an der diese Größen aufgrund von Halleffektmessungen bestimmt werden konnten (s. 1.3),

so daß mit Hilfe von Gleichung (1,10) die Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von  $u_s$  bestimmt werden konnte.

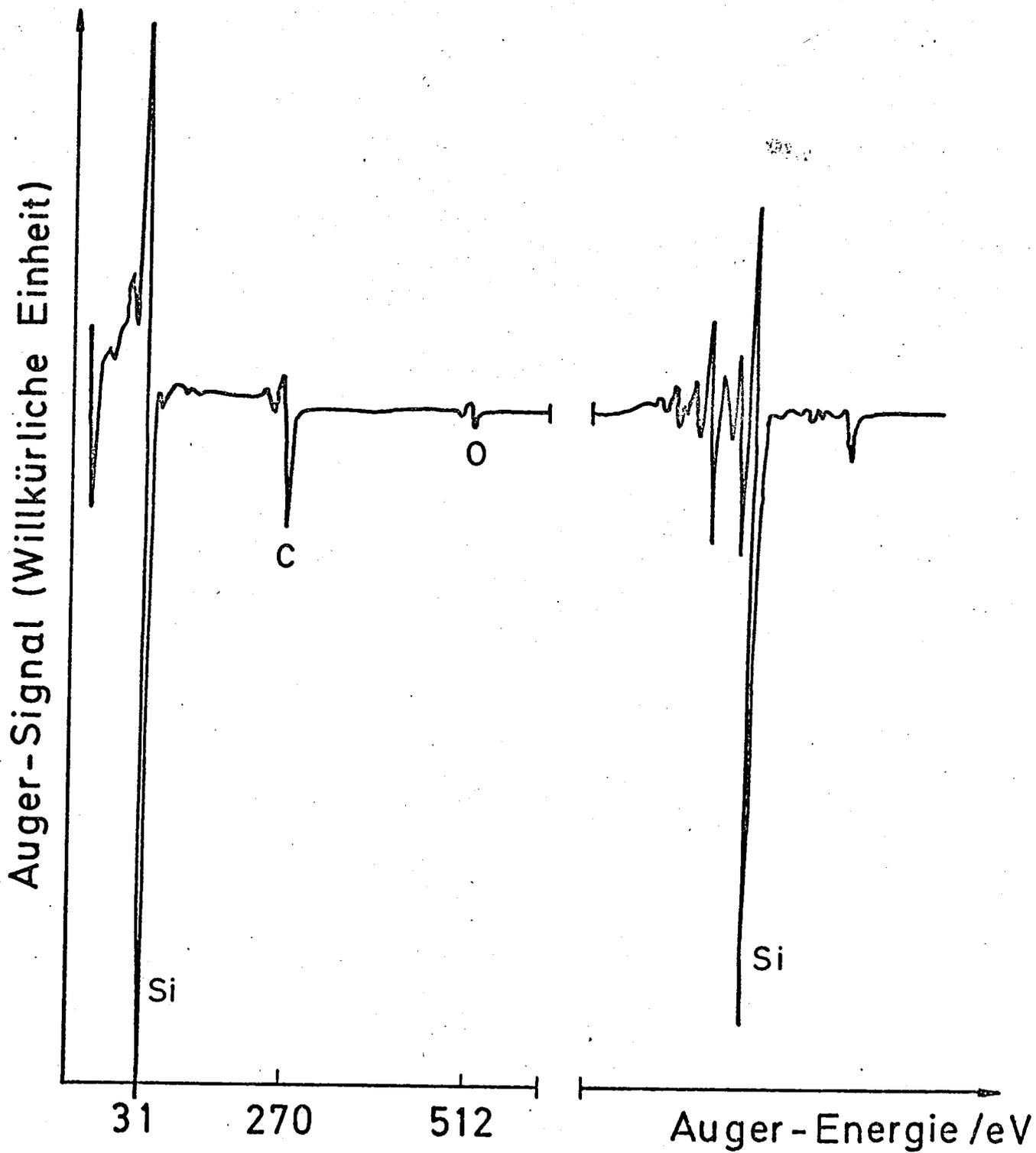


Bild 21: Augerspektrum der gereinigten Probe 1 vor dem Verdampfen

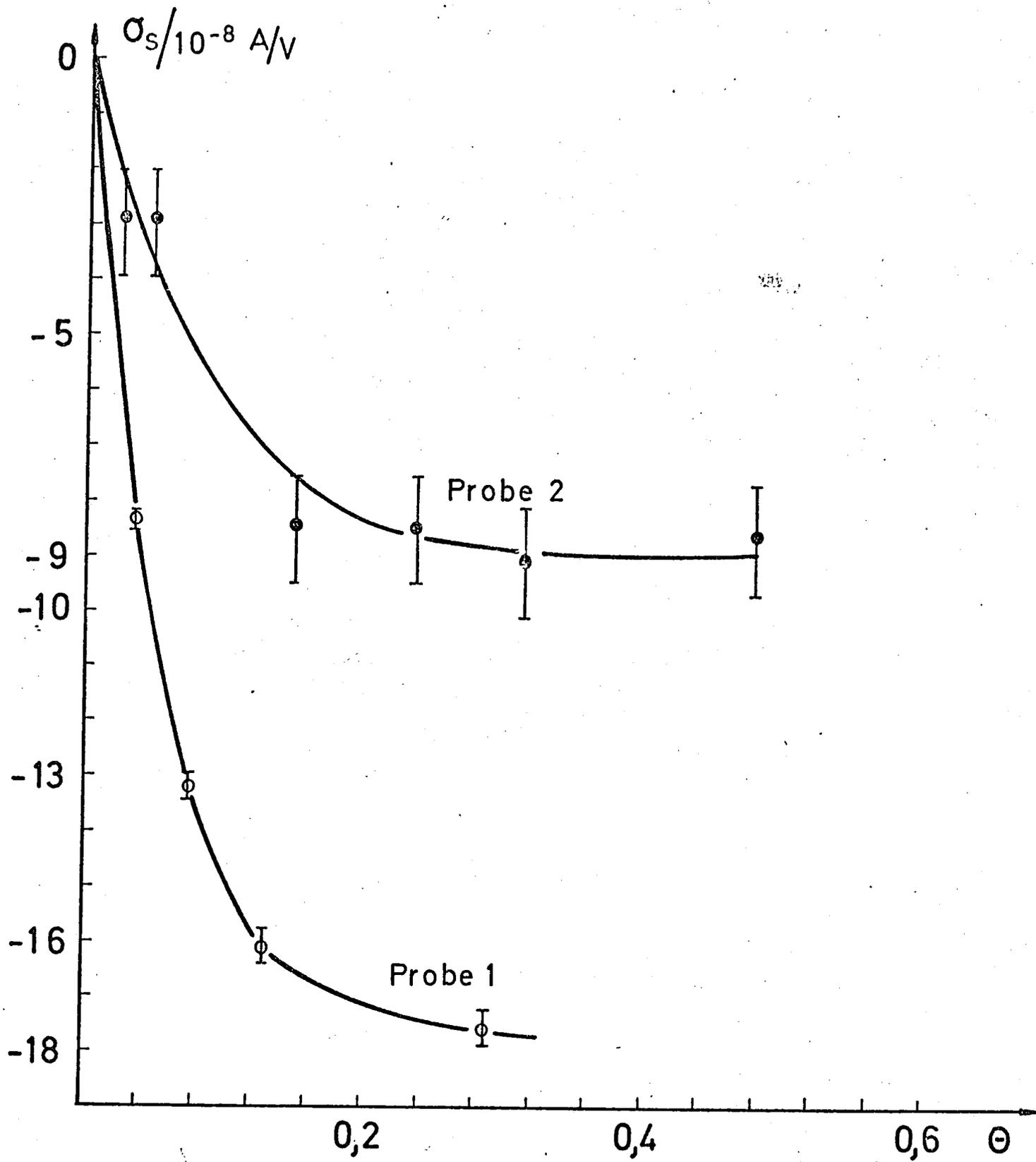


Bild 22: Leitfähigkeit an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Cäsiumbedeckung für Probe 1 und 2

Probe 1:  $T = (303 \pm 1) \text{ K}$ , Volumenleitwert =  $1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{A}}{\text{V}}$

Probe 2:  $T = (295 \pm 1) \text{ K}$ , Volumenleitwert =  $1,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{A}}{\text{V}}$

Mit der Löcherkonzentration und der Beweglichkeit bei 303 K, wie sie an Probe 4 gemessen wurden, ergibt sich für die Proben 1 und 2 eine Leitfähigkeit, die innerhalb einer Fehlermarge von 5 % mit der übereinstimmt, wie ich sie direkt an dieser Probe gemessen habe.

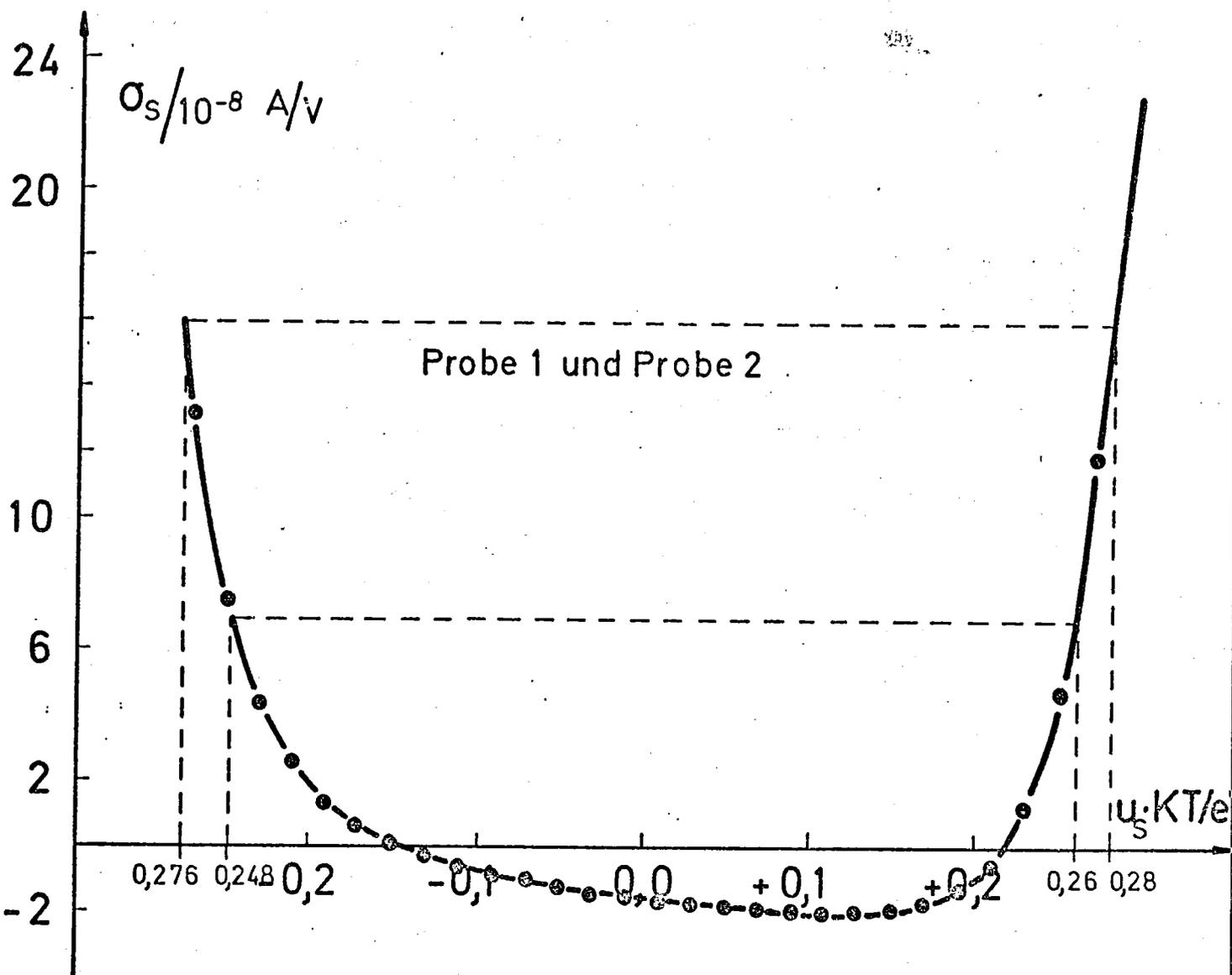


Bild 23: Nach (1,10) errechnete Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von  $u_s \cdot K \cdot T$ . Für:  $T = 303$ ,  $N^{Au} = 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $u_p \cdot KT = - 0,14 \text{ eV}$

Bei den übrigen Kristallen konnte die Leitfähigkeit an der Oberfläche auch für dickere Schichten gemessen werden. Allerdings war es nicht möglich, mit der in 2.7 beschriebenen Meßanordnung, nach der nur die eine Hälfte des Kristalles bedampft wird, die Leitfähigkeit bei dickeren als 1,8 Monoschichten zu untersuchen, da die unbedampfte Fläche einen sehr hochohmigen Vorwiderstand darstellt, sobald der Leitwert des Cs-bedampften Kristallsegmentes sich rapide erhöht. Um den Leitwert auch für Schichten zu messen, in denen bereits ein metallischer Leitungsmechanismus vorliegt, mußte ich den gesamten Kristall bedampfen und darauf verzichten, temperaturunabhängig zu messen. So verfuhr ich bei Probe 5, weshalb bei Schichtdicken, bei denen die Leitwertsänderung noch gering ist, die Fehler der Meßwerte größer sind als bei den übrigen Proben.

Daß bei Probe 2 die Meßfehler ebenfalls relativ groß sind, hat seine Ursache in dem geringen Volumenwiderstand des Kristalles bei Zimmertemperatur, so daß die maximal gemessene Leitwertsänderung nur etwa 1 % des Volumenleitwertes beträgt. Bei solch einem geringen Effekt kann die geringe Temperaturunabhängigkeit des ermittelten Quotienten (s. 2.7) bereits einen Fehler von 10 % ausmachen.

Die Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß sich zunächst der Leitwert vermindert und dann bei etwa einer Monoschicht stark ansteigt, wobei der Anstieg über mehrere Größenordnungen erfolgt. Um den Kurvenverlauf bei den verschiedenen Schichtdicken deutlich aufzuzeigen, mußte die Leitfähigkeitsänderung getrennt in verschiedenen Schichtdickenbereichen aufgetragen werden. In Bild 24 ist die Leitfähigkeitsänderung bis zu etwa einer Monoschicht, in Bild 25 und Bild 26 für grössere Bedeckungen aufgetragen.

Daß bei den durchgeführten Leitwertmessungen in Abhängigkeit von der Gäsiumbedeckung der Wiederanstieg und somit der Nulldurchgang der Kurven zwischen 0,85 und 1,25 Monoschichten variierte, kann zum einen bedingt sein durch die Schichtdickenbestimmung über die Verdampfungszeit (s. 2.5), zum anderen durch eine unterschiedlich starke Verschmutzung der Kristalle vor dem Verdampfen.

Außerdem ist nicht auszuschließen, daß durch Restgasadsorption der Leitwert während der Messung verändert wurde. Die Druckanzeige des verwendeten UHV-Pennings zeigte einen sehr viel besseren als tatsächlich vorhandenen Druck an, so daß ich die Proben 3 und 4 bei  $1 \cdot 10^{-9}$  Torr und Probe 5 bei  $8 \cdot 10^{-10}$  Torr Restgasdruck untersuchte. Da nach dem Heizen auf  $(900 - 1000)^\circ \text{C}$  bis zum Bedampfen des Kristalles etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden vergingen und da die dann folgenden Leitwertsuntersuchungen 2 bis 3 Stunden dauerten, ist ein merklicher Fehler durch Restgasadsorption nicht auszuschließen.

Bei Probe 3 und Probe 4 wurde nach dem Aufdampfen von etwa 1,8 Monoschichten Cäsium Sauerstoff, etwa  $10^{-6}$  Torr min, eingelassen. Bei Probe 3 sank die Leitfähigkeit an der Oberfläche von  $+ 2,07 \cdot 10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{V}}$  auf  $+ 1,2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{A}}{\text{V}}$ . Bei Probe 4 sank die Leitfähigkeit an der Oberfläche von  $7,15 \cdot 10^{-7} \frac{\text{A}}{\text{V}}$  auf  $-2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{A}}{\text{V}}$ .

Eine weitere Probe wurde bei 170 K untersucht (Bild 28), wobei die Kurve analog wie bei den bisherigen verlief. Bei zwei weiteren Proben konnte das Minimum des Kurvenverlaufs wegen experimenteller Schwierigkeit nicht voll durchgemessen werden. Jedoch zeigte sich, daß durch Extrapolation des Kurvenverlaufs sich die Minima zu  $6 \cdot 10^{-11} \frac{\text{A}}{\text{V}}$  bzw.  $1,2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{A}}{\text{V}}$  bei 170 K ergaben.

Da ich hoffte, aus der Leitwertsänderung, die durch Sauerstoffeinlaß bedingt ist, detaillierte Informationen über  $u_s$  auf der reinen Siliziumfläche zu erhalten, führte ich ein derartiges Experiment durch. Dazu ließ ich eine Sauerstoffdosis von  $2 \cdot 10^{-4}$  Torr min auf einen schwach golddotierten, durch Ionenbeschuß gereinigten Kristall einwirken (Bild 30). Um aufgrund der Leitfähigkeitsänderung  $u_s$  zu bestimmen, berechnete ich die Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von  $u_s$  nach (1,10) mit Hilfe der durch Halleffekt bestimmten Volumenparameter (Bild 31).

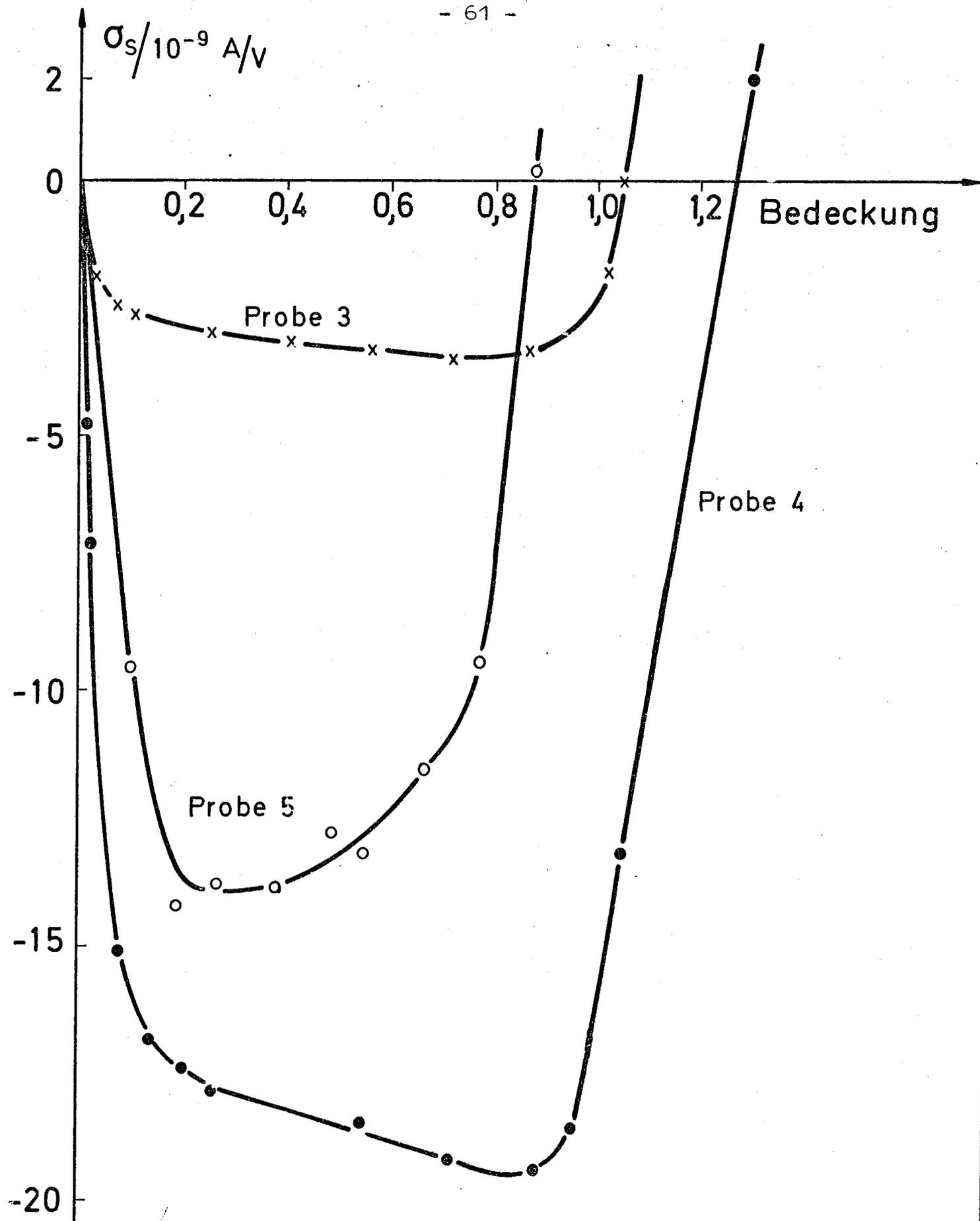


Bild 24: Leitfähigkeit an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Cäsiumbedeckung für Schichten unter 1,3 Monoschichten

Probe 5:  $T=(205 \pm 1) \text{ K}$  Volumenleitwert=  $5,3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{A}}{\text{V}}$

Probe 3:  $T=(203 \pm 1) \text{ K}$  Volumenleitwert=  $2,13 \cdot 10^{-8} \frac{\text{A}}{\text{V}}$

Probe 4:  $T=(201 \pm 1) \text{ K}$  Volumenleitwert=  $2,6 \cdot 10^{-8} \frac{\text{A}}{\text{V}}$

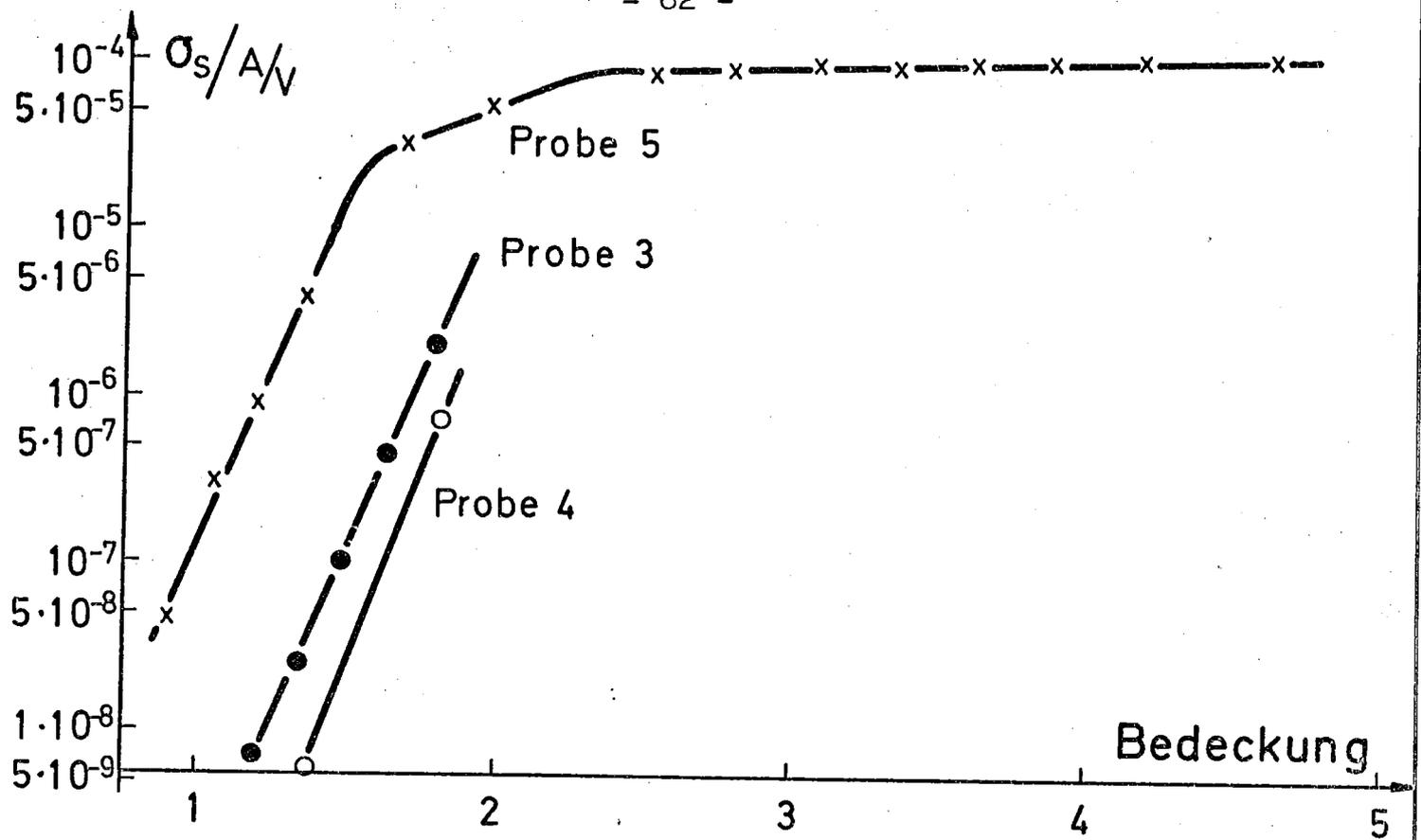


Bild 25: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Cs-Bedeckung für Schichtdicken über einer Monoschicht im logarithm. Maßstab

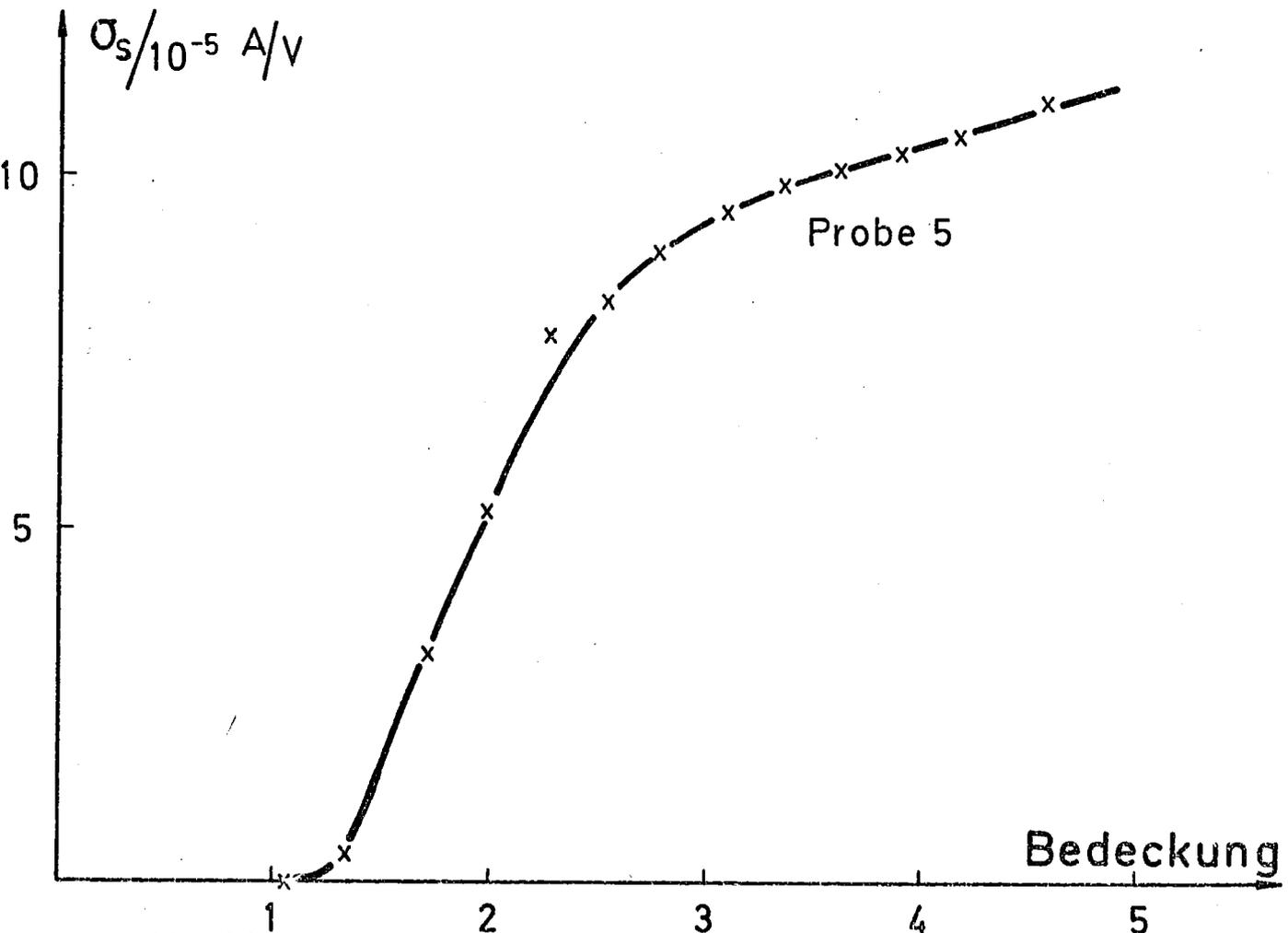


Bild 26: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke im linearen Maßstab

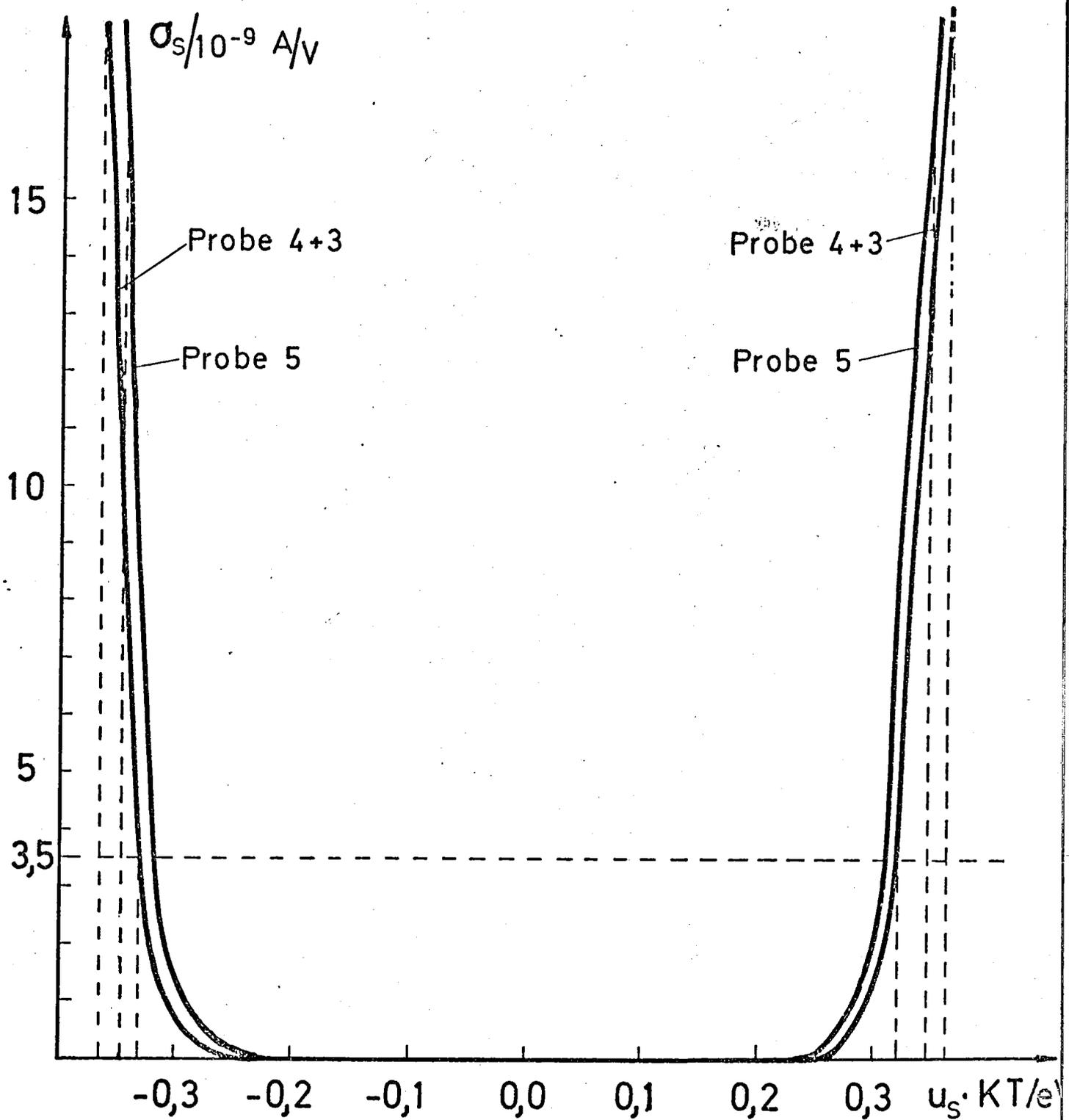


Bild 27 a: Nach (1,10) errechnete Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von  $u_s \cdot KT$

Probe 3 und 4:  $T = (203 \text{ bzw. } 201) \text{ K}$ ,  $N^{\text{Au}} = 5,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Probe 5:  $T = 205 \text{ K}$ ,  $N^{\text{Au}} = 4,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

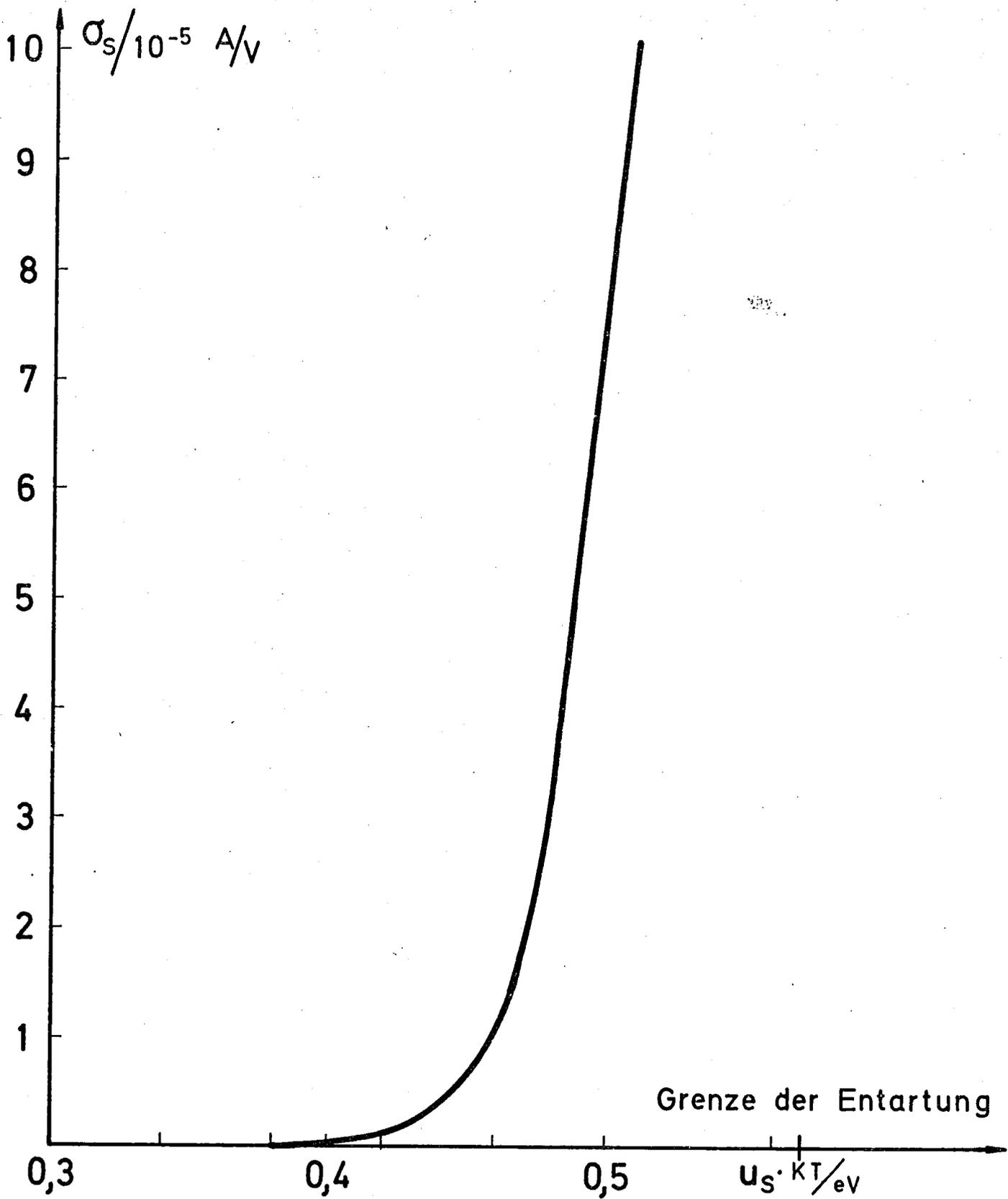


Bild 27 b: Nach (1,10) errechnete Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von  $u_s \cdot kT$  für Probe 5

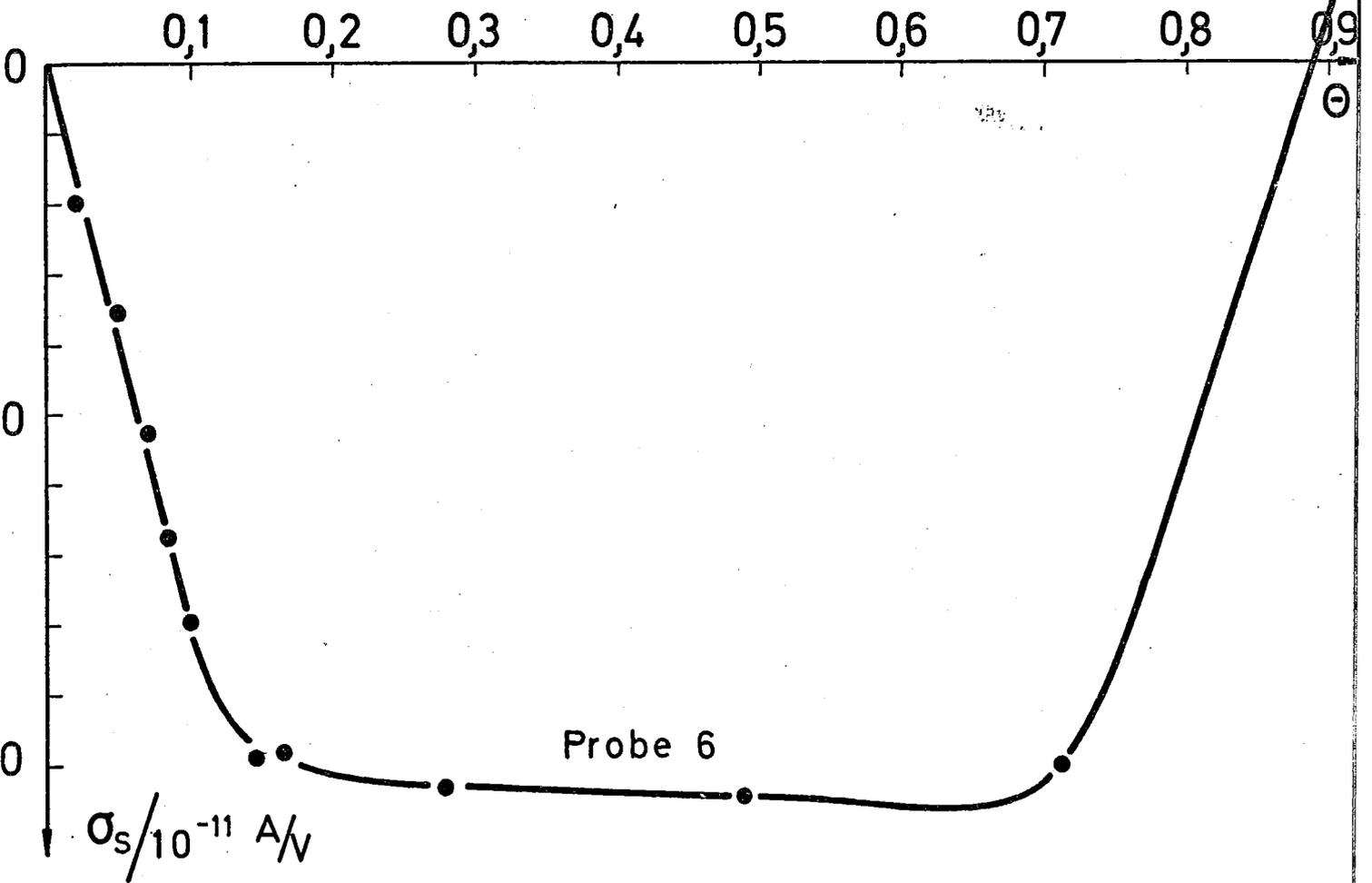


Bild 28: Leitfähigkeit an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Cäsiumbedeckung  
Probe 6:  $T = 170 \text{ K}$ , Volumenleitwert =  $3,6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{A}}{\text{V}}$

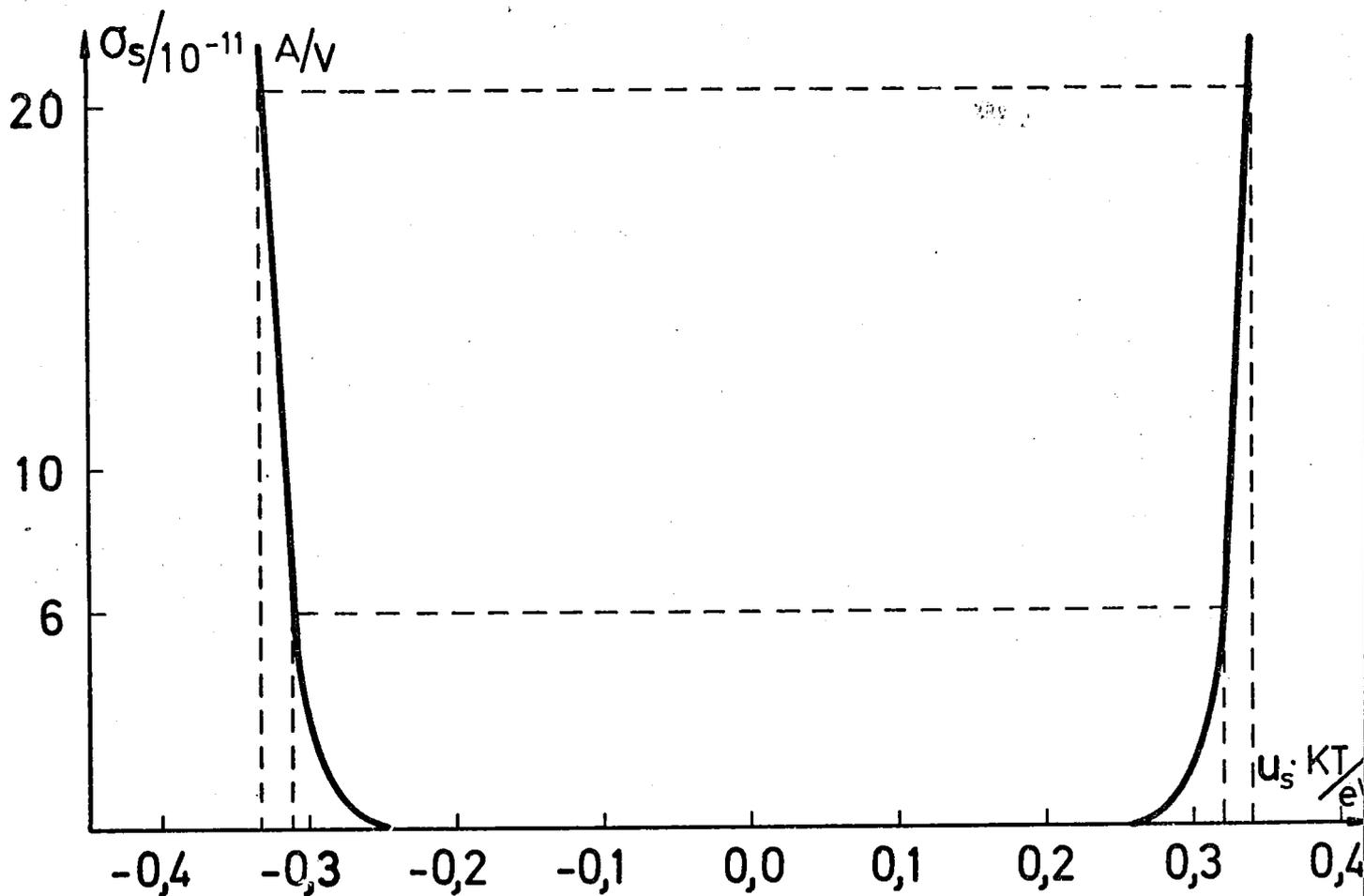


Bild 29: Nach (1,10) errechnete Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von  $u_s \cdot K T$ , für Probe 6:  
 $T = 170 \text{ K}$ ,  $N^{\text{Au}} = 8,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $u_b \cdot K T = -0,12 \text{ eV}$  (p-leit.)

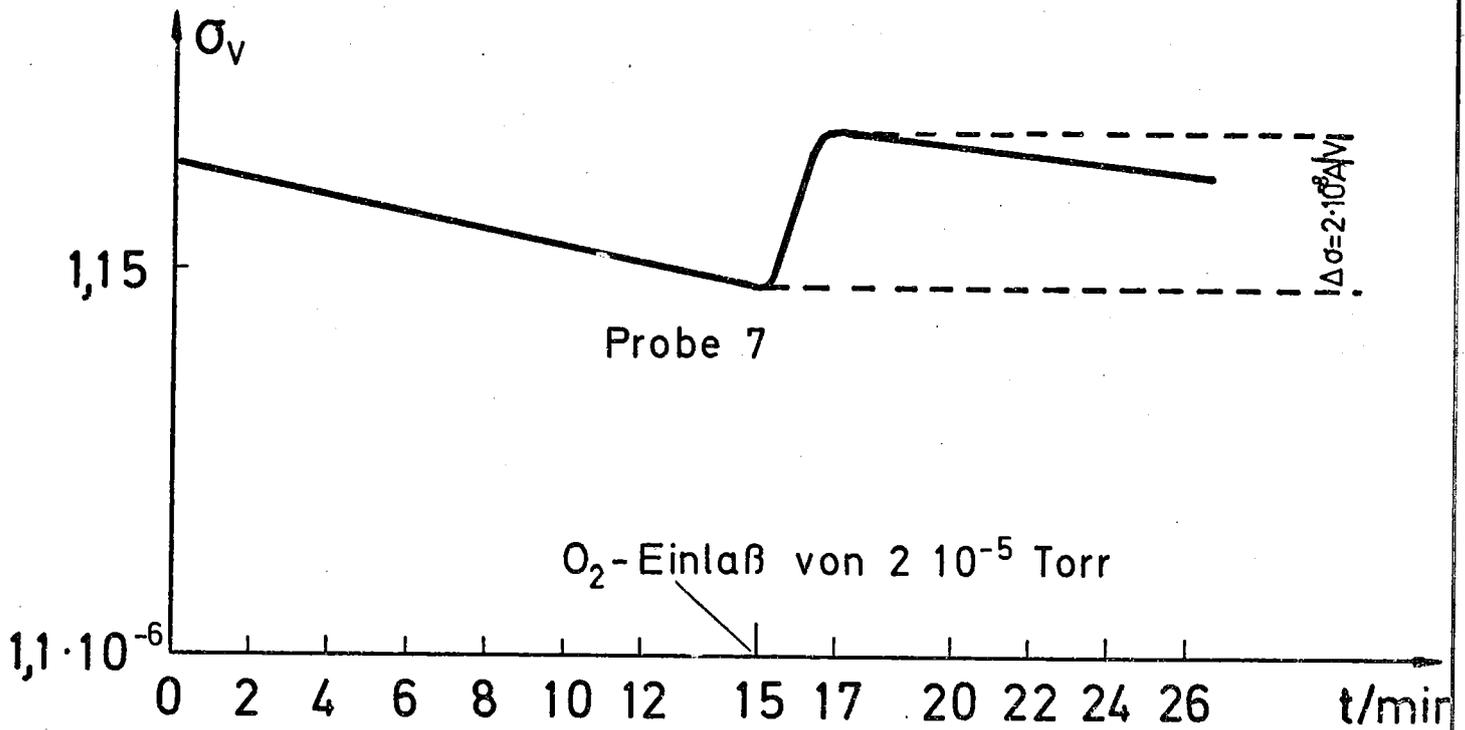


Bild 30: Leitwertsänderung einer gereinigten, schwach gold-dotierten Probe ( $N^{\text{Au}} = 1,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) in Abhängigkeit von der Zeit, wobei nach 15 Min. Sauerstoff bis zu einem Partialdruck von  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr eingelassen wurde. Die Leitwertsänderung, bedingt durch Sauerstoffadsorption beträgt  $2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{A}}{\text{V}}$ .

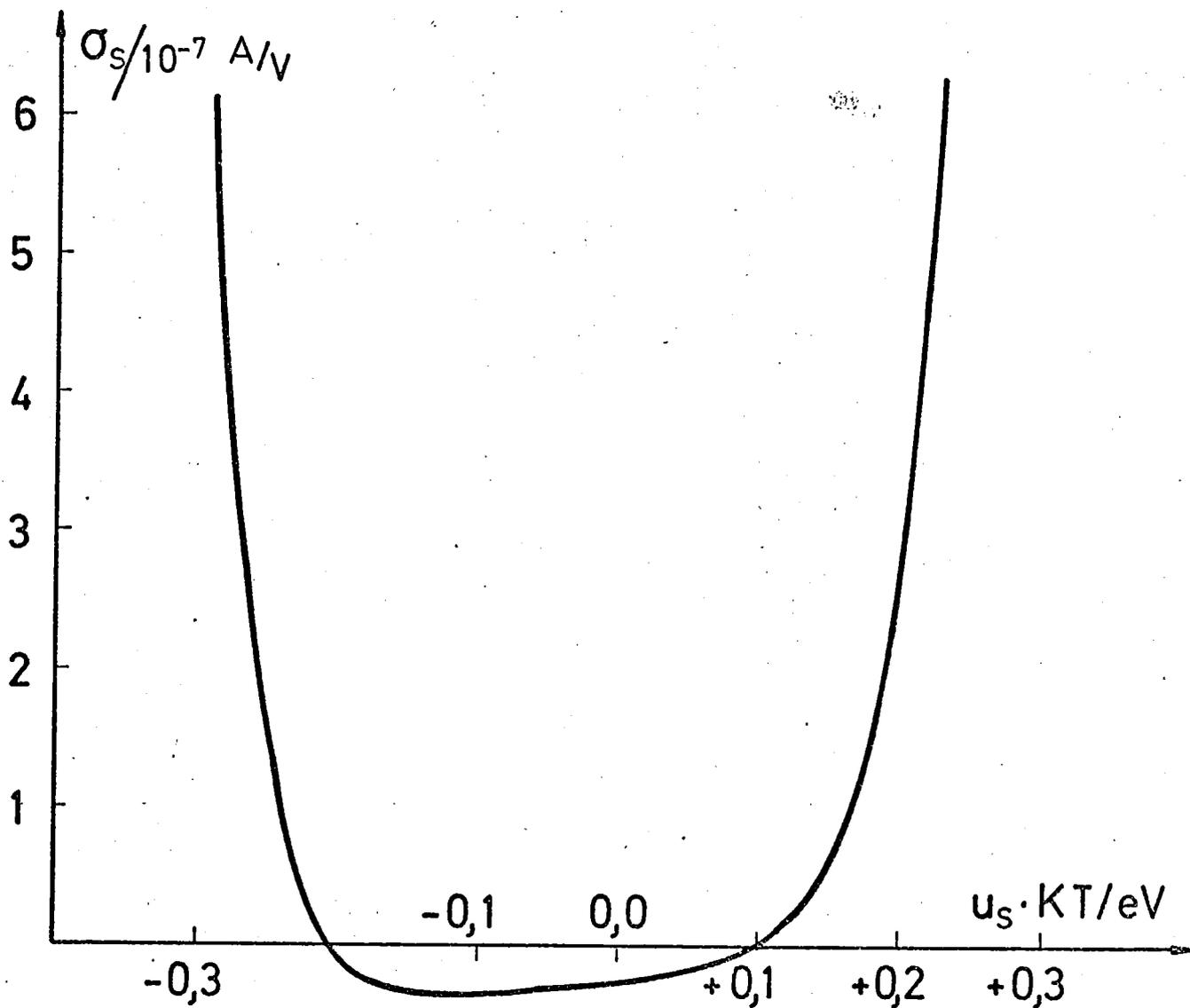


Bild 31: Nach (1,10) errechnete Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von  $u_s \cdot KT$  für Probe 7:  
/  $T = 295 \text{ K}$ ,  $N^{\text{Au}} = 1,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $u_b \cdot KT = 0,1 \text{ eV}$  (n-leit.)

#### 4. Deutung der Meßergebnisse

Die Leitwertsänderung  $\sigma_s$  durch die Cäsiumbedeckung hat verschiedene Ursachen. Zum einen ist eine Veränderung der Oberflächenzustandsleitfähigkeit  $\sigma_{ss}$  und zum anderen der Oberflächenleitfähigkeit  $\sigma_{sc}$  zu erwarten. Zusätzlich findet in der Cäsiumschicht ein Ladungstransport statt, der eine Leitfähigkeit  $\sigma_{cs}$  innerhalb des Cäsiums zur Folge hat. Alle drei Effekte bewirken eine Leitfähigkeitsänderung an der Oberfläche, so daß gilt:

$$\sigma_s = \sigma_{sc} + \sigma_{ss} + \sigma_{cs}$$

##### 4.1 Ladungstransport in der Raumladungsschicht

Der funktionale Zusammenhang zwischen  $\sigma_s$  und Cäsiumbedeckung in Bild 22, 24 und 28 hat Ähnlichkeit mit der Relation, die zwischen  $u_s$  und der Oberflächenleitfähigkeit besteht. Es liegt daher nahe, die gemessene Leitfähigkeitserniedrigung bei geringen Bedeckungen als einen Effekt der Raumladungsschicht zu interpretieren. Nur wenn  $u_s$  stark negativ oder stark positiv ist und zunächst mit zunehmender Cäsiumbedeckung gegen Null, dann aber gegen positive Werte strebt, ist der gemessene Effekt als Abnahme der Oberflächenleitfähigkeit verständlich. Daß  $u_s$  für Schichtdicken, die über einer Monolage liegen, positive Werte annimmt, ist durch die Donatoreigenschaften des Cäsiums bedingt (ALLEN und GOBELI, 1965). ALLEN und GOBELI fanden, daß die geheizte Si (111) Spaltfläche, die mit einer Monolage Cäsium bedeckt ist, in der Austrittsarbeitsänderung und in der Photoemission dieselben Ergebnisse wie die ungeheizte (111)-Fläche liefert. Für derartige Schichtdicken ist deren Ergebnis, daß Cs nahe der Leitungsbandkante, also über dem Fermi-niveau, ein Oberflächenzustandsband hervorruft, auf die 7 x 7 Struktur übertragbar. Obwohl bei den von mir verwendeten Kristallen die 7 x 7 Struktur kaum mit LEED erkennbar war, ist es höchst unwahrscheinlich, daß sich dann bei stärkeren Bedeckungen kein

Donatorniveau bildet.

Aus der Abhängigkeit der Leitfähigkeit an der Oberfläche von der Cäsiumbedeckung und der Kenntnis der Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von  $u_s$  läßt sich  $u_s$  als Funktion der Cäsiumbedeckung darstellen (Bild 32 a und 32 b). In Bild 32 a nahm ich an, daß vor dem Bedampfen in der Raumladungsschicht Löcherleitung stattfindet ( $u_s < 0$ ), so daß das Minimum der gemessenen Kurve mit dem Minimum der Oberflächenleitfähigkeit zusammenfällt, wenn sich  $u_s$  stetig zu positiven Werten hin verändert. Dann werden mit zunehmender Cäsiumbedeckung zunächst die Löcher in der Raumladungsschicht neutralisiert bis schließlich immer mehr Elektronen angereichert werden. Dies währt so lange, bis das Donatorniveau des Cäsiums unter das Fermi-niveau rutscht.

Wegen der Ladungsneutralität im Kristall muß mit der Veränderung der Raumladung eine Umladung in den Oberflächenzuständen erfolgen. Da Cäsium auf Silizium entweder neutral oder positiv geladen vorliegen kann, ist nicht auszuschließen, daß neben dem Donatorniveau das Cäsium ein zusätzliches energetisch tiefer liegendes Niveau erzeugt, so daß Atome, die sich in einem solchen Zustand befinden, neutral sind. Die Verringerung positiver bis schließlich zur starken Anreicherung negativer Ladung ist im einfachsten Fall durch zwei sich zusätzlich ausbildende Cäsiumniveaus erklärbar (Bild 34 a). Dabei nahm ich an, daß sich die Siliziumzustände linear mit der Bedeckung verringern und die Cäsiumzustände sich linear mit der Bedeckung vergrößern.

In Bild 32 b nahm ich an, daß vor dem Bedampfen in der Raumladungsschicht Elektronenleitung stattfindet ( $u_s > 0$ ). Dann muß mit zunehmender Cs-Bedeckung zunächst die Elektronenkonzentration ab- und schließlich wieder zunehmen. Aus Abbildung 33 ist ersichtlich, daß etwa  $10^{11}$  Elektronen umgeladen werden müssen, was nur durch einen Ladungsaustausch mit den Oberflächenzuständen erfolgen kann. Dies ist im einfachsten Fall dann verständlich, wenn auf der unbedampften Fläche positiv geladene Oberflächenbänder existieren, die mit zunehmender Cäsiumbedeckung abgebaut werden.

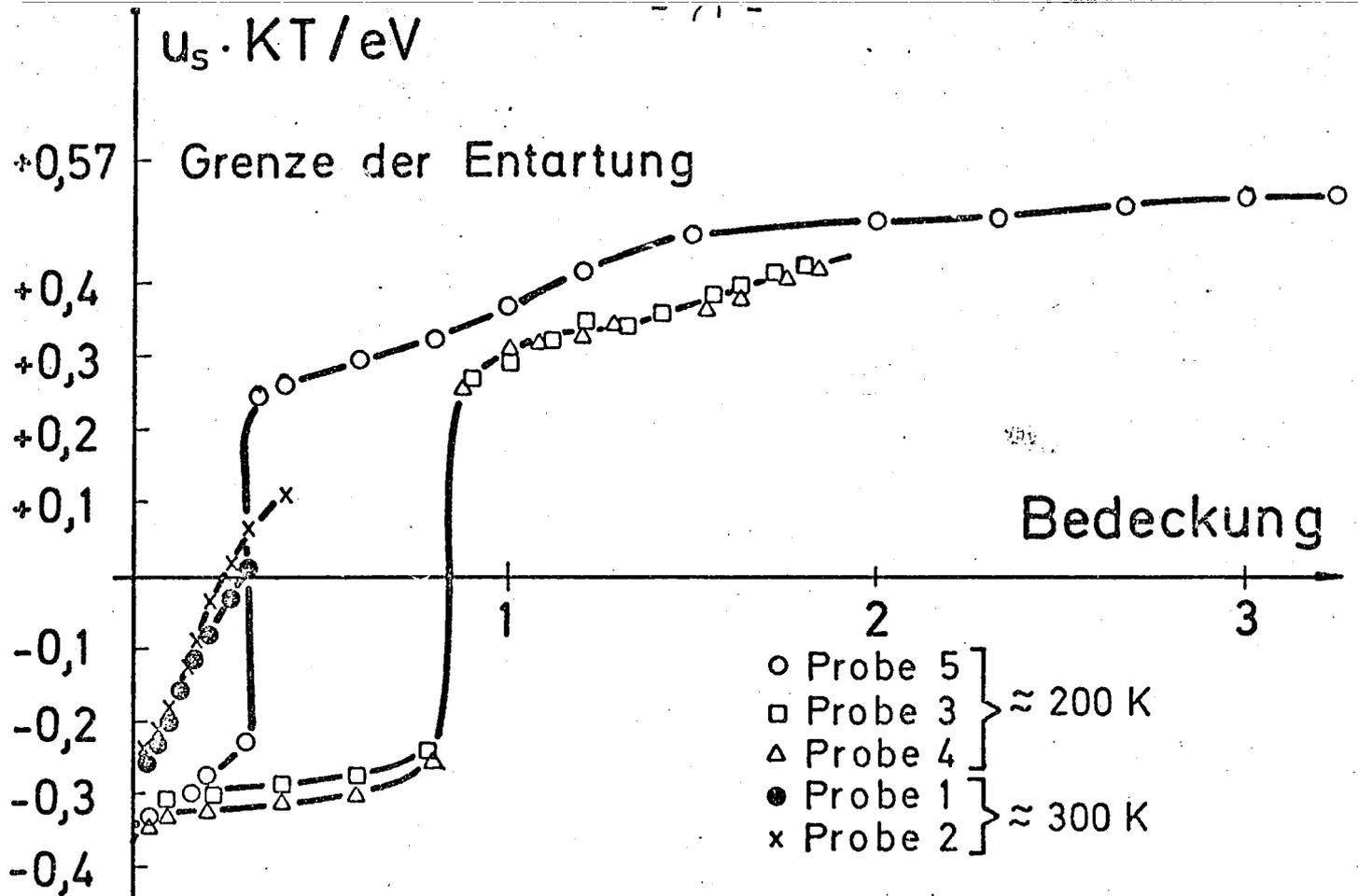


Bild 32 a:  $u_s \cdot KT$  in Abhängigkeit von der Cäsiumbedeckung unter der Annahme, daß auf der reinen Siliziumfläche  $u_s \cdot KT$  negativ ist. Probe 1 und 2 wurden bei 300 K, die anderen bei 200 K untersucht.

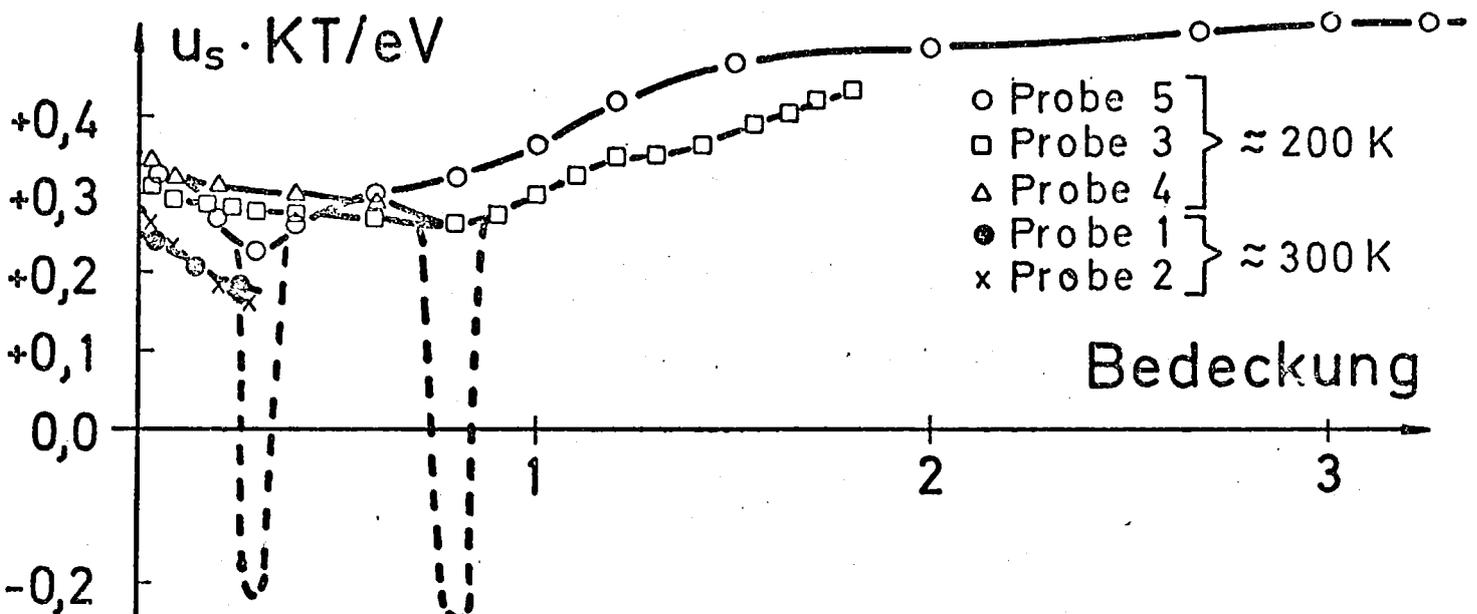


Bild 32 b:  $u_s \cdot KT$  in Abhängigkeit von der Cäsiumbedeckung unter der Annahme, daß auf der reinen Siliziumfläche  $u_s \cdot K$  positiv ist. (Die gestrichelten Linien geben im Bereich der Minima den noch möglichen d. h. mit den Meßergebnissen verträglichen, Verlauf der jeweiligen Kurven an.)

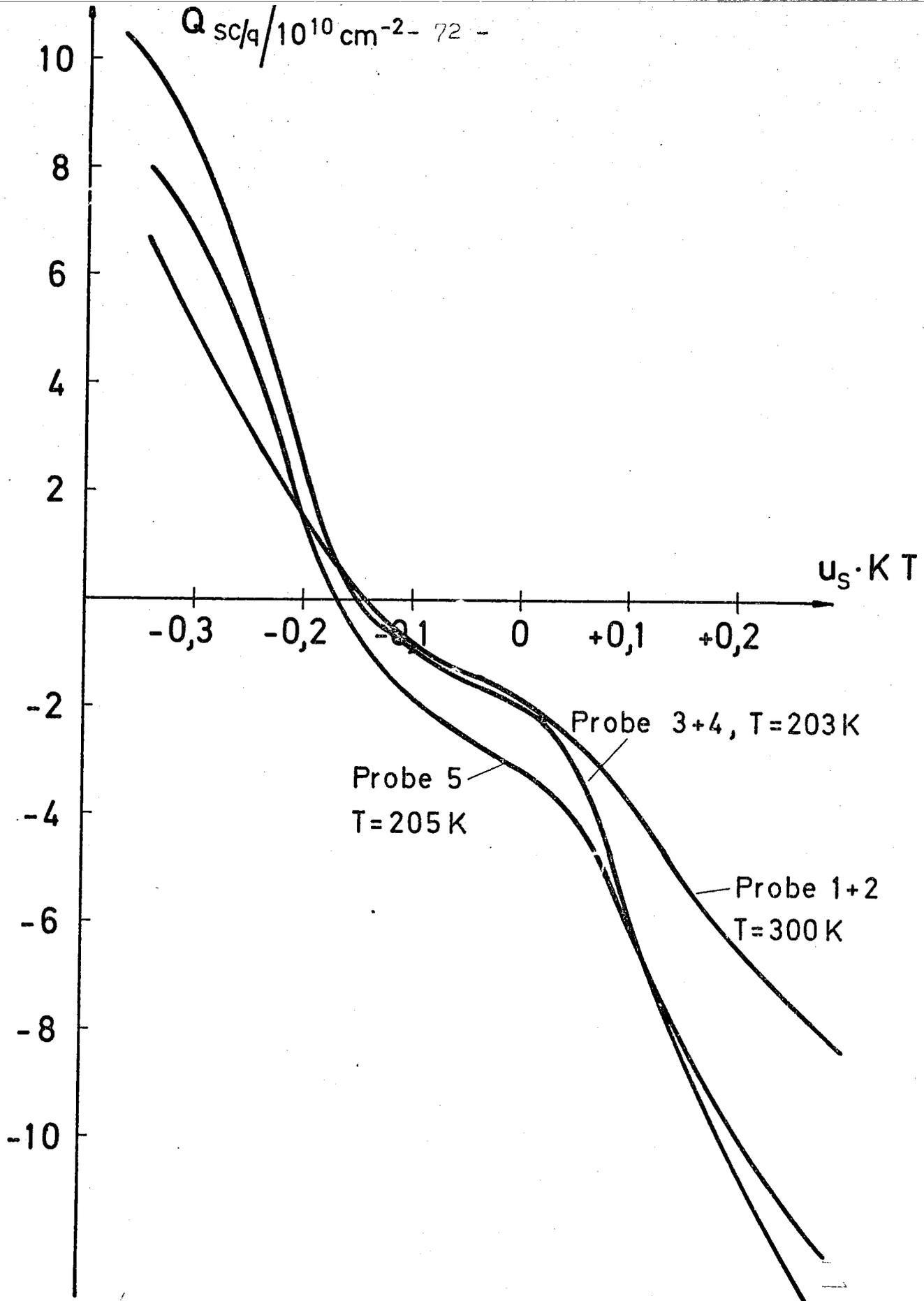
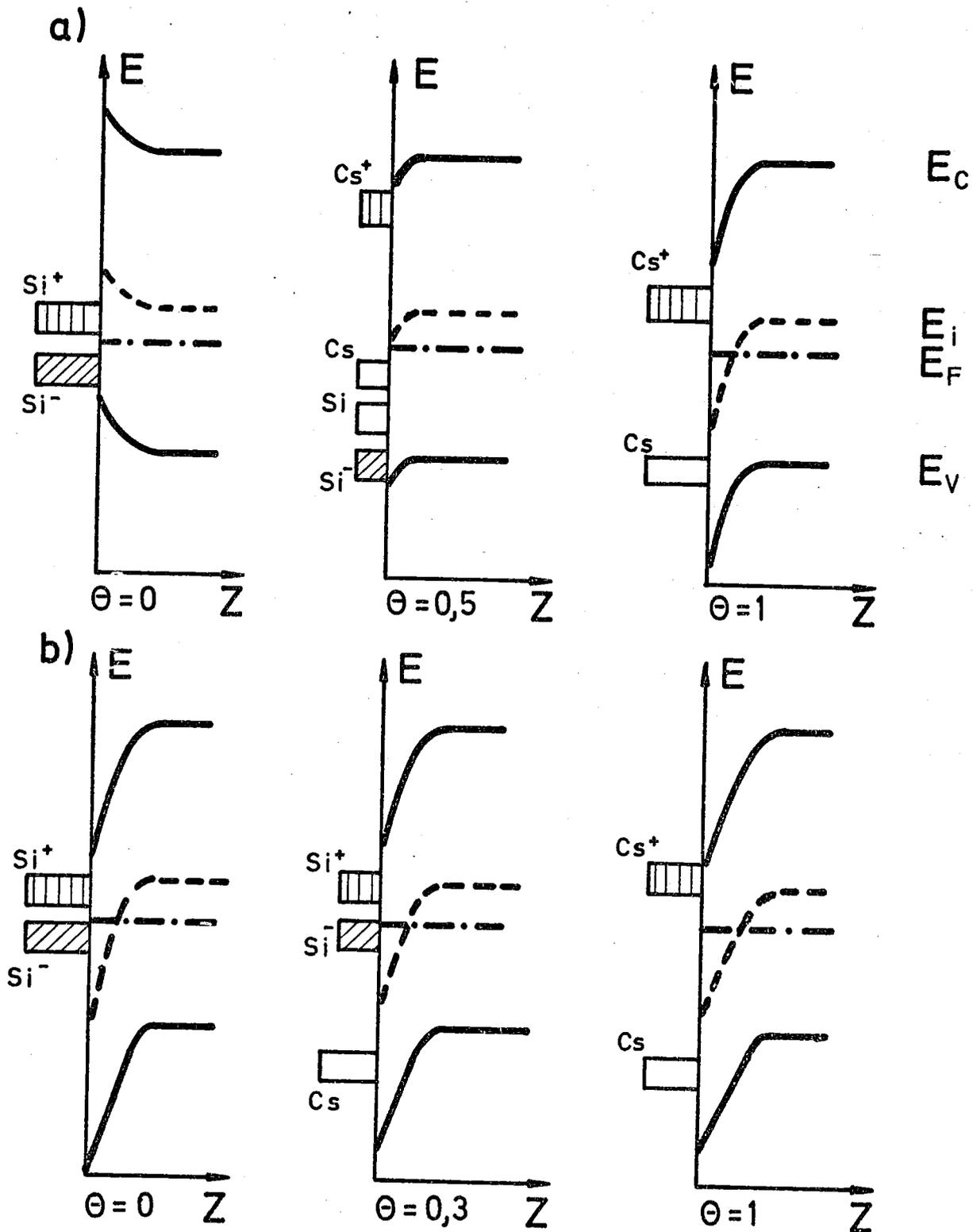


Bild 33: Nach (1,11) errechnete Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von  $u_s \cdot K T$ . (Negative Konzentration bedeutet Anzahl der negativen Elementarladungen pro  $\text{cm}^3$ .)

Probe 5:  $u_b \cdot K T = 0,17 \text{ eV}$ , Probe 3 und 4:  $u_b \cdot K T = 0,148 \text{ eV}$ ,  
 Probe 1 und 2 =  $u_b \cdot K T = 0,14 \text{ eV}$



35: Schematische Anordnung der Oberflächenzustände

- a) Auf der unbedampften Fläche ist die Gesamtladung in den Oberflächenzuständen negativ ( $\mu_s < 0$ ). Mit zunehmender Cs-Bedeckung werden die Siliziumzustände ab- und die Cäsiumzustände aufgebaut.
- b) Auf der unbedampften Fläche ist die Gesamtladung in den Oberflächenzuständen positiv ( $\mu_s > 0$ ). Mit zunehmender Cs-Bedeckung werden die Siliziumzustände abgebaut und ein neutraler Cäsiumanteil aufgebaut. Bei  $\theta = 0,3$  bleibt die Dichte der neutralen Zustände konstant.

Gleichzeitig mit zunehmender Bedeckung bauen sich jedoch die Cäsiumzustände auf. Aus Desorptionsmessungen (K. MÜLLER) geht hervor, daß bei Bedeckungen unter 0,3 das Cäsium fester gebunden ist als bei stärkeren Bedeckungen. Deshalb vermute ich, daß sich zunächst ein Cäsiumzustand unter dem Fermi-niveau bildet, dessen Zustandsdichte ab etwa 0,3 Monoschichten konstant ist. Dann bildet sich linear mit der Bedeckung ein weiterer, positiv geladener Cäsiumzustand aus, so daß die negative Ladung in der Raumladungsschicht wieder größer wird.

Der in Bild 32 b angenommene Wert von  $u_s$  für die unbedampfte Fläche obliegt einer gewissen Willkür. Die Werte, die ich annahm, sind die Minimalwerte, die  $u_s$  haben muß, um die gemessene Leitfähigkeitsabnahme als eine Verminderung der Leitfähigkeit in der Raumladungsschicht erklären zu können, wenn  $u_s$  sich so weit verringert, daß bereits eine Verarmungszone vorliegt. Da die Leitfähigkeit in der Verarmungsschicht äußerst gering ist, ist es möglich, daß  $u_s$  sich bis zu jedem beliebigen Wert innerhalb der Verarmungszone vermindert. Hätte ich in Bild 32 b einen größeren Wert für  $u_s$  auf der unbedampften Fläche angenommen, so bedeutete dies, daß sich  $u_s$  in Abhängigkeit von der Cäsiumbedeckung kaum veränderte. (Eine Vergrößerung von  $u_s \cdot kT$  um 0,015 eV bei  $\theta = 0$  würde in Bild 32 b eine maximale Verminderung von  $u_s' \cdot kT$  bei unterschiedlicher Cäsiumbedeckung von weniger als 0,01 eV bewirken).

Cäsiumatome geben sowohl einen Teil der Ladung an die Raumladungsschicht als auch an die Oberflächenzustände ab. Angenommen, nur der Teil der Cäsiumatome, die mit der Oberfläche Ladungen austauschen, trägt zu einer Leitfähigkeitsveränderung bei, was zumindest dann der Fall ist, wenn die Leitfähigkeit der Raumladungsschicht die der Oberflächenzustände um Größenordnungen übertrifft, dann ist die durch die zusätzlichen Ladungen bedingte Beweglichkeit vergleichbar mit der Feldeffektbeweglichkeit. Die Feldeffektbeweglichkeit  $\mu_{Fe}$  ist definiert als die Leitfähigkeitsveränderung pro induzierter Ladung.

$$\mu_{Fe} = \frac{d\tilde{\sigma}_s}{dQ_{ss} + dQ_{sc}} \approx \frac{d\tilde{\sigma}_s}{dQ_{sc}} \left( \frac{1}{1 + \frac{\Delta Q_{ss}}{\Delta Q_{sc}}} \right) \quad (4,1)$$

In Gleichung (4,1) läßt sich der erste Faktor aus der gemessenen Leitfähigkeitsveränderung und aus Bild 32 und 33 ermitteln. Aus der Steigung der Kurve, die die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Cäsiumbedeckung wiedergibt, läßt sich eine Beweglichkeit der Cäsiumschicht  $\mu_{cs}$  ermitteln, die mit der Feldeffektbeweglichkeit identisch sein sollte, wenn jedes Cäsiumatom ein Elektron an die Siliziumoberfläche abgibt.

$$\mu_{cs} = \frac{1}{q} \frac{d\tilde{\sigma}_s}{dN_{cs}} = \frac{1}{q} \frac{\Delta \tilde{\sigma}_s}{\Delta N_{cs}} \quad (4,2)$$

$N_{cs}$  Anzahl der Cäsiumatome pro  $cm^2$

Probe	$\mu_{cs}/\frac{cm^2}{v \cdot s}$	$\frac{d\tilde{\sigma}_s}{dQ_{sc}}/\frac{cm^2}{v \cdot s}$	$\frac{d\tilde{\sigma}_s}{dQ_{sc}} : \mu_{cs}$	T/K
1	$-3,4 \cdot 10^{-2}$	81	$2,4 \cdot 10^3$	303
2	$-1,3 \cdot 10^{-2}$	28	$2,5 \cdot 10^3$	295
3	$-9 \cdot 10^{-4}$	2,8	$3,2 \cdot 10^3$	203
4	$-2,3 \cdot 10^{-3}$	6,1	$2,6 \cdot 10^3$	201
5	$-1,4 \cdot 10^{-3}$	6	$2,8 \cdot 10^3$	205
6	$-2,4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^3$	170

Tabelle 1:

Unter Verwendung der Anfangssteigung der Kurve, die die Abhängigkeit zwischen Leitfähigkeit und Cäsiumbedeckung angibt, wurde  $\mu_{cs}$  nach (4,2) ermittelt.  $d\tilde{\sigma}_s/dQ_{sc}$  gibt die gesamte Leitfähigkeitsänderung in Abhängigkeit von der Ladungsänderung in der Raumladungsschicht an.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß übereinstimmend bei allen Proben  $\mu_{CS}$  etwa um den Faktor  $3 \cdot 10^3$  kleiner ist als  $d\sigma_s/dQ_{CS}$ . Dies kann folgende Ursache haben: Es kann der Anteil der an die Oberflächenzustände abgegebenen Ladung wesentlich größer sein als der, der zur Umladung der Raumladungsschicht beitrug. Dann ist der zweite Faktor in (4,1) wesentlich kleiner als eins, so daß  $\mu_{Fe}$  ebenfalls wesentlich kleiner als  $d\sigma_s/dQ_{CS}$  ist.

Sobald sich entlang der Siliziumoberfläche zusammenhängende Bereiche gebildet haben, ist zu erwarten, daß der Ladungstransport innerhalb der Cäsiumschicht einen merklichen Anteil ausmacht.

Das Zusammenwachsen einer zusammenhängenden Schicht sollte bei einer Schichtdicke von etwa einer Monolage erfolgen. Aus Bild 24 und 29 ist erkenntlich, daß die Leitfähigkeit an der Oberfläche bei etwa einer Monolage stark ansteigt, was wahrscheinlich seine Ursache im Zusammenwachsen der Cäsiumschicht hat, da man annehmen kann, daß den Leitfähigkeitsanstieg nicht nur der Ladungstransport in der Raumladungsschicht verursacht (Kap. 4.3).

Die Deutung des Sauerstoffexperimentes (Bild 31) auf die gereinigte und anschließend geglühte Fläche ist recht einfach. Setzt man voraus, daß die beobachtete Leitfähigkeitszunahme bei Sauerstoffeinlaß von  $10^{-4}$  Torr·min als Zunahme der Oberflächenleitfähigkeit zu interpretieren ist, so darf sich bei dieser Sauerstoffdosis  $u_s$  um höchstens 0,01 eV verringern (bei p-Leitung) oder erhöhen (bei n-Leitung). Die notwendige Veränderung der Bandverbiegung ist deswegen so gering, da die Oberflächenleitfähigkeit sich bei  $|u_s| \approx 0,26$  eV schon bei einer sehr geringen Variation von  $u_s$  sehr stark verändert.

Wenn die gemessene Leitfähigkeitsverminderung eine Folge der Verringerung der Oberflächenleitfähigkeit ist, so fordern die experimentellen Ergebnisse, daß  $u_s$  und damit die Lage der Oberflächenzustände relativ zum Fermi-niveau temperaturabhängig ist (Bild 32). Obwohl das Fermi-niveau konstant bleibt, ist bei Zimmertemperatur der energetische Abstand zwischen Fermi-niveau und Oberflächenzuständen geringer als bei 200 K, wenn die Raumladungsschicht p-leitend ist (Bild 35). Bei n-leitender

Raumladungsschicht verändert sich der energetische Abstand in umgekehrter Richtung.

Da sowohl die Besetzung der Oberflächenzustände als auch die Ladung in der Raumladungsschicht temperaturabhängig sind, jedoch die Temperaturabhängigkeit der Ladung in der Raumladungsschicht von der in den Oberflächenzuständen abweicht, so muß sich bei einer Temperaturänderung, damit die Ladungsneutralität an der Oberfläche gewährleistet ist, das Fermi-niveau relativ zu den Oberflächenzuständen verschieben. Die Temperaturabhängigkeit der Besetzung der Oberflächenzustände ist durch die Fermi-Dirac-Verteilung gegeben. Da die Größe der Ladungsänderung in den Oberflächenzuständen und die Verschiebung des Fermi-niveaus bekannt sind, läßt sich die Oberflächenzustandsverteilung spezifizieren. Für die Anzahl der besetzten Oberflächenzustände pro  $\text{cm}^2$  gilt (HENZLER, 1975):

$$n_{ss} = - \int_{E_1}^{E_2} D_{ss}(E) \frac{1}{1 + \text{Exp}\left(\frac{E-E_F}{KT}\right)} dE + n_o \quad (4,3)$$

- $E_1, E_2$      untere bzw. obere Kante eines Oberflächenbandes
- $D_{ss}(E)$     Zustandsdichte im zweidimensionalen Band
- $n_o$          Ladungskonzentration, wenn alle Zustände unbesetzt sind

Nimmt man an, daß die Zustandsdichte konstant ist, so läßt sich (4,3) leicht integrieren:

$$n_{ss} = D_{ss} \cdot K \cdot T \ln \left( \frac{\text{Exp}\left(\frac{-E_F}{KT}\right) + \text{Exp}\left(\frac{-E_1}{KT}\right)}{\text{Exp}\left(\frac{-E_F}{KT}\right) + \text{Exp}\left(\frac{-E_2}{KT}\right)} \right) + n_o \quad (4,4)$$

Ist die Ladung in den Oberflächenzuständen allein auf ein Oberflächenband verteilt, das bei besetzten Zuständen negativ und bei unbesetzten positiv geladen sein kann, so muß wegen der negativen Gesamtladung innerhalb der Oberflächenzustände das Fermi-niveau innerhalb des Oberflächenbandes liegen. Ist die Differenz zwischen Fermi-niveau und unterer bzw. zwischen

Ferminiveau und oberer Bandkante mindestens 2 KT, so ergibt sich in recht guter Näherung aus (4,4):

$$n_{ss} \approx -D_{ss} (E_F - E_1) + n_0 \quad (4,5)$$

Da aus den Experimenten hervorgeht, daß  $(E_F - E_1)$  bei 300 K größer ist als bei 200 K, so muß bei 300 K die negative Ladung größer als bei 200 K sein. Das Experiment verlangt jedoch, daß die negative Ladung bei 200 K größer als bei 300 K ist. Hierbei habe ich vorausgesetzt, daß in der Raumladungsschicht Löcherleitung stattfindet.

Findet in der Raumladungsschicht Elektronenleitung statt, so zeigt das Experiment, daß  $(E_F - E_1)$  bei 300 K kleiner als bei 200 K ist, so daß bei 300 K die positive Ladung größer als bei 200 K ist. Auch in diesem Fall zeigt das Experiment den umgekehrten Effekt. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch ein einziges Oberflächenband sich die experimentellen Ergebnisse nicht erklären lassen. Deshalb mache ich die Annahme, daß die Ladung in den Oberflächenzuständen sich auf zwei Bänder verteilt, wobei das eine Oberflächenband positiv oder neutral während das andere negativ oder neutral sein kann. Dabei hängt die Ladungskonzentration vom Besetzungsgrad der Zustände ab. Die Oberflächenzustände, die je nach Lage des Ferminiveaus negativ geladen oder neutral sein können, nenne ich Akzeptorzustände, während ich die Zustände, die positiv geladen oder neutral sein können als Donatorzustände bezeichne.

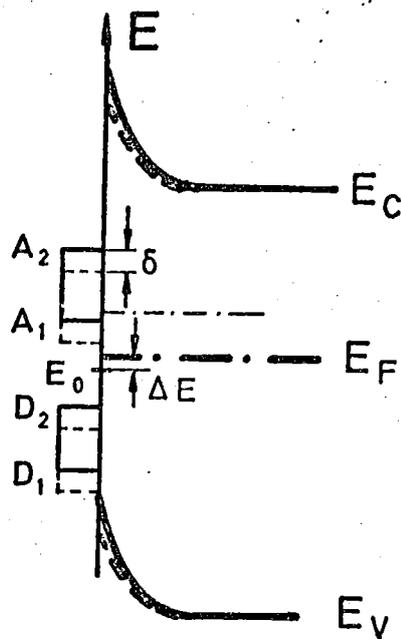


Bild 35: Schematische Anordnung der Oberflächenbänder bei 200 K (durchgezogene Linien) und bei 300 K (gestrichelte Linien)

Die Ladungskonzentration in den Oberflächenzuständen ergibt sich aus der Konzentration der positiv geladenen Donatorzustände minus der negativ geladenen Akzeptorzustände.

$$\begin{aligned}
 N &= \int_{D_1}^{D_2} D_{ss}(E) (1 - f(E,T)) dE - \int_{A_1}^{A_2} D(E) f(E,T) dE && (4,6) \\
 &= \underbrace{\text{Exp}\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right) \int_{D_1}^{D_2} D_{ss}(E) \text{Exp}\left(\frac{E-E_0}{KT}\right) dE}_I - \underbrace{\text{Exp}\left(\frac{\Delta E}{KT}\right) \int_{A_1}^{A_2} D_{ss}(E) \text{Exp}\left(\frac{E-E_0}{KT}\right) dE}_{II}
 \end{aligned}$$

wobei gilt:  $E_F = E_0 + \Delta E$

Das Integral II gibt die Konzentration der besetzten Akzeptorzustände, das Integral I die der unbesetzten Donatorzustände an, wenn sich das Fermi-niveau im Neutralniveau  $E_0$  befindet. In (4,6) wurde für die Besetzung der Zustände die Boltzmannverteilung verwendet, was einen unerheblichen Fehler ausmacht, solange

sich das Fermi-niveau innerhalb der Bandlücke befindet. Liegt das Fermi-niveau im Neutralniveau, so ist die Gesamtladung in den Oberflächenzuständen Null. Dann müssen die besetzten Akzeptorzustände gleich den unbesetzten Donatorzuständen sein. Ändert sich die Zustandsdichte innerhalb der Bänder nur wenig, so gilt:

$$\int_{A_1}^{A_2} D_{ss}(E) \exp\left(\frac{E_0 - E}{KT}\right) dE = \int_{D_1}^{D_2} D_{ss}(E) \exp\left(\frac{E - E_0}{KT}\right) dE \approx -KT_0 D_{ss} \exp\left(\frac{E_0 - E}{KT}\right) \Big|_{A_1}^{A_2}$$

$$: = K T D_{ss} N^+$$

Mit diesem Ausdruck ergibt sich für (4,6) bei  $T_0 = 200K$ :

$$N_0 = -2 \sinh\left(\frac{\Delta E}{K \cdot T_0}\right) N^+(T_0) K T_0 D_{ss} \quad (4,7)$$

Bei  $T = 300 K = \frac{3}{2} T_0$  hat sich die Lage der Oberflächenbänder relativ zum Fermi-niveau verschoben, und zwar um  $\delta$ , so daß dann für (4,6) gilt:

$$\begin{aligned} N_1 &= \exp\left(\frac{-\Delta E}{\frac{3}{2} KT_0}\right) \int_{D_1 + \delta}^{D_2 + \delta} D_{ss}(E) \exp\left(\frac{E - E_0}{\frac{3}{2} KT_0}\right) dE - \exp\left(\frac{\Delta E}{\frac{3}{2} KT_0}\right) \cdot \\ &\quad \int_{A_1 + \delta}^{A_2 + \delta} D(E) \exp\left(\frac{E_0 - E}{\frac{3}{2} KT_0}\right) dE \\ &= \exp\left(\frac{-\Delta E + \delta}{\frac{3}{2} KT_0}\right) \int_{D_1}^{D_2} D_{ss}(E + \delta) \exp\left(\frac{E - E_0}{\frac{3}{2} KT_0}\right) dE - \exp\left(\frac{\Delta E - \delta}{\frac{3}{2} KT_0}\right) \cdot \\ &\quad \int_{A_1}^{A_2} D_{ss}(E + \delta) \exp\left(\frac{E_0 - E}{\frac{3}{2} KT_0}\right) dE \end{aligned} \quad (4,8)$$

Wegen der Ladungsneutralität in den Oberflächenzuständen, wenn das Fermi-niveau im Neutralniveau liegt, gilt für konstantes  $D(E)$ :

$$-\frac{3}{2} D_{ss} K T_0 \exp\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{E_0 - E}{K T_0}\right) \Bigg|_{A_1}^{A_2} = \frac{3}{2} K T_0 D_{ss} \exp\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{E - E_0}{K T_0}\right) \Bigg|_{D_1}^{D_2}$$

Erstrecken sich die Energiebänder mindestens über  $3 K T_0$ , so kann eine Integrationsgrenze vernachlässigt werden, so daß gilt:

$$\exp\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{E_0 - A_1}{K T_0}\right) \approx \exp\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{D_2 - E_0}{K T_0}\right) \approx N^+(T_0)^{\frac{2}{3}}$$

Damit ergibt sich für (4,8):

$$N_1 = -3 D_{ss} K T_0 \sinh\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta E - \delta}{K T_0}\right) N^+(T_0)^{\frac{2}{3}}$$

Mit  $N_1 = -3,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ;  $N_0 = -1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ;  $T_0 = 200 \text{ K}$ ;  $\delta = -0,09 \text{ eV}$  und mit Gleichung (4,7) ergibt sich dann:

$$\frac{-N_1}{D_{ss}^{\frac{1}{3}} \cdot 3 \left(\frac{N_0}{2}\right)^{\frac{2}{3}} (K T_0)^{\frac{1}{3}}} = + \frac{3,33 \cdot 10^3}{D_{ss}^{\frac{1}{3}} (\text{eV cm}^2)^{\frac{1}{3}}} = \frac{\sinh\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta E - \delta}{K T_0}\right)}{\left[\sinh\left(\frac{E}{K T_0}\right)\right]^{\frac{2}{3}}}$$

$$= \frac{\sinh\left(\frac{2}{3} \frac{\Delta E}{K T_0} + 3,48\right)}{\left[\sinh\left(\frac{E}{K T_0}\right)\right]^{\frac{2}{3}}}$$

(4,9)

Aus (4,9) folgt, daß  $E > 0$  sein muß, da  $N_1$  negativ ist, und aus Bild 36 ist ersichtlich, daß dann gelten muß:

$$D_{ss} \frac{1}{3} (ev \text{ cm}^2)^{\frac{1}{3}} > \lim_{\frac{E}{KT_0} \rightarrow \infty} \frac{\sinh\left(\frac{2}{3} \frac{\Delta E}{KT_0} + 3,48\right)}{\left[\sinh\left(\frac{\Delta E}{KT_0}\right)\right]^{\frac{2}{3}}} = 2^{-\frac{1}{3}} e^{3,48} = 25,76$$

Somit ergibt sich für die Zustandsdichte:

$$D_{ss} < 2,2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ ev}^{-1}$$

Die bisher an der Silizium (111)-Fläche ermittelten Zustandsdichten betragen  $(10^{13} - 10^{15}) \text{ cm}^{-2} \text{ ev}^{-1}$ . Die Zustandsdichte, die sich aus meinen Messungen ergibt, ist etwa um den Faktor  $10^7$  geringer. Dies ist ein sehr unwahrscheinlicher Wert, so daß ich ausschließen kann, daß in der Raumladungsschicht Löcherleitung stattfindet.

Ist die Raumladungsschicht n-leitend, so geht aus den Messungen nicht eindeutig hervor, um welchen Betrag sich  $u_s$  bei der Temperaturänderung von 200 K auf 300 K verschiebt. Ich kann lediglich die Aussage machen, daß die Verschiebung größer als Null sein muß.

Nehme ich an, daß  $\delta = 0$ , so folgt aus (4,9) und mit den Werten aus Bild 33 für  $u_s \cdot KT = 0,35 \text{ eV}$ :

$$D_{ss} \frac{1}{3} (ev \text{ cm}^2)^{\frac{1}{3}} = \frac{\sinh\left(\frac{2}{3} \frac{\Delta E - \delta}{KT_0}\right)}{\left[\sinh\left(\frac{\Delta E}{KT_0}\right)\right]^{\frac{2}{3}}}; \quad \delta \geq 0 \quad (5,0)$$

$$\sinh\left(\frac{2(\Delta E}{3kT_0} + 3,48)\right)$$

$$\left[\sinh\left(\frac{\Delta E}{kT_0}\right)\right]^{\frac{2}{3}}$$

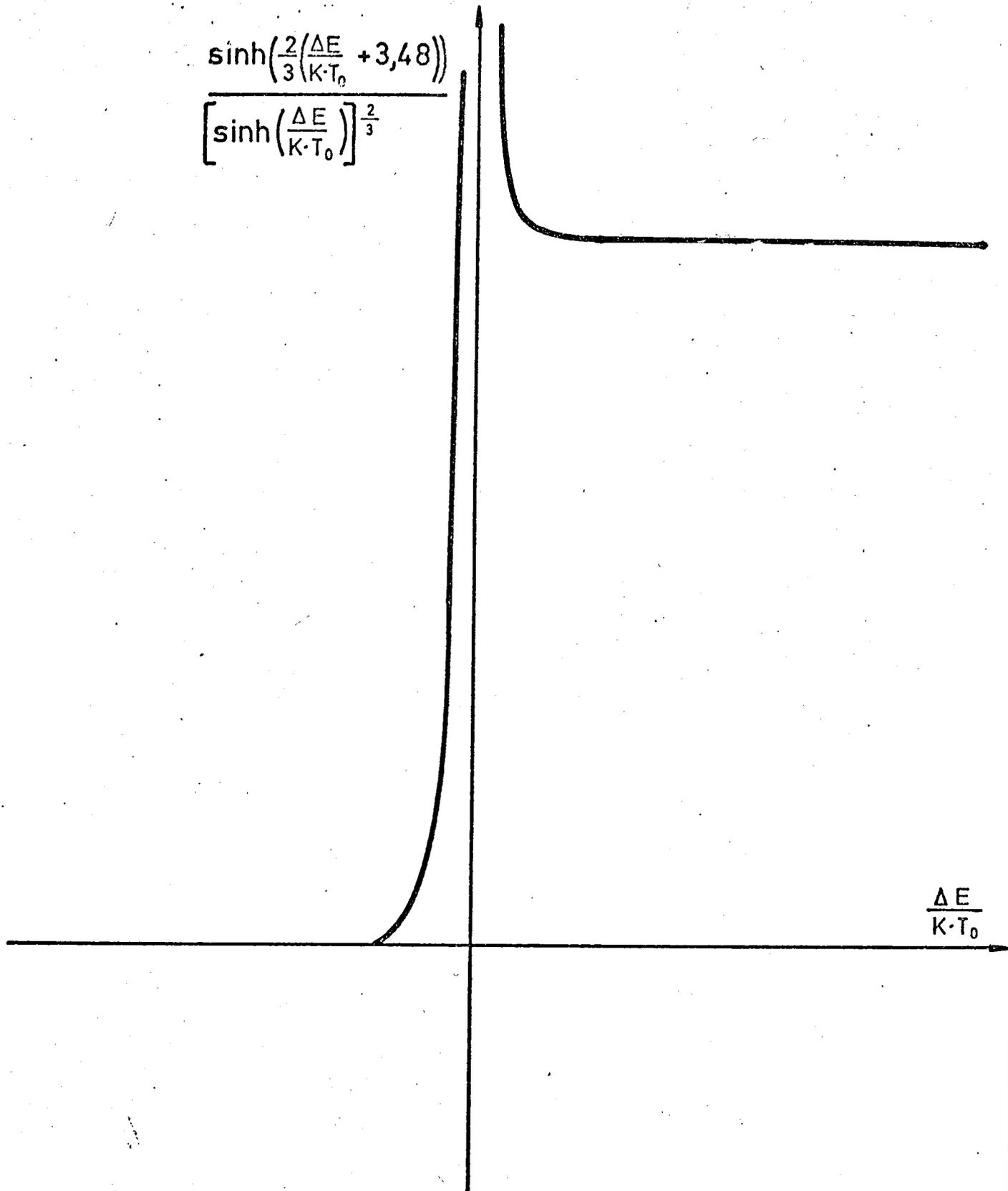


Bild 36: Die 'rechte Seite' von Gleichung (4,9) in Abhängigkeit von  $\frac{\Delta E}{kT_0}$

Nehme ich für die Zustandsdichte den Wert von  $1 \cdot 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  an, so folgt aus (5,0)  $\frac{\Delta E}{KT_0} = -0,23 \cdot 10^{-2}$ . Mit diesem Wert erhält man dann aus (4,7) für den Abstand zwischen den beiden Oberflächenbändern  $A_1 - D_2 = 0,18 \text{ eV}$ . Dabei nahm ich an, daß  $|A_1 - D_2| = 2 \cdot |D_2 - E_0|$ .

Da jedoch der Wert von  $\delta$  bei positiver Ladungskonzentration in den Oberflächenzuständen echt größer Null ist und die Abweichung des Fermi-niveaus vom Neutralniveau  $\Delta E$  wegen (4,7) kleiner 0 sein muß, ergibt sich aus (5,0):

$$D_{ss}^{\frac{1}{3}} (\text{eV cm}^2)^{\frac{1}{3}} \leq \lim_{\frac{E}{KT_0} \rightarrow -\infty} \frac{\sinh\left(\frac{2}{3} \frac{\Delta E - \delta}{KT_0}\right)}{\sinh\left(\frac{\Delta E}{KT_0}\right)^{\frac{2}{3}}} = -2^{-\frac{1}{3}} e^{\frac{\delta}{KT_0}} < 0$$

$$= \ln(6,89 \cdot 10^3) - \frac{1}{3} \ln\left(\frac{1}{2} D_{ss}\right) > 0 \Rightarrow D_{ss} < 6,55 \cdot 10^{11} \text{ cm}^2 \text{ eV}^{-1}$$

Auch dieser Wert ist, verglichen mit Literaturwerten, verhältnismäßig klein. Zusammenfassend läßt sich aussagen, daß bei n-leitender Raumladungsschicht die Oberflächenzustandsdichte höchstens  $6,55 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  betragen darf und der Abstand zwischen den Energiebändern wahrscheinlich geringer als  $0,18 \text{ eV}$  ist. Hätte ich in Gleichung (5,0) statt einer Zustandsdichte von  $10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  den aufgrund der Rechnungen ermittelten Höchstwert von  $6,55 \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  angenommen, so erhielte ich für die Energielücke der Oberflächenbänder einen Wert von etwa  $0,1 \text{ eV}$ . Es zeigt sich also, daß die Meßergebnisse sich als Effekt der Raumladungsschicht interpretieren lassen, und zwar nur, wenn in der Raumladungsschicht Elektronenleitung stattfindet. Dann ist die maximal zulässige Zustandsdichte um den Faktor zwanzig geringer als der minimale für die Silizium (111)-Fläche bisher ermittelte Wert. In den Rechnungen setzte ich voraus, daß das Neutralniveau temperaturunabhängig ist. Wenn ich diese Voraussetzung fallen lasse, sind die Aussagen nicht mehr haltbar, so daß dann der Effekt sowohl durch n- als auch durch p-Leitung in der Raumladungsschicht erklärt werden kann.

Auf jeden Fall muß  $u_s \cdot KT$  bei Zimmertemperatur mindestens  $\pm(0,27 \pm 0,01)$  eV bzw. die Bandverbiegung  $+(0,41 \pm 0,1)$  eV betragen. Eine derart starke Bandverbiegung ist bisher auf Siliziumoberflächen, die nach der gleichen Methode gereinigt wurden, nicht beobachtet worden. Die bisher ermittelten Werte für  $u_s \cdot KT$  sind wesentlich geringer. G MARGARITANDO et al. fanden für  $u_s \cdot KT = -(0,05 \pm 0,1)$  eV auf der (111)- Fläche, während H. LAMATSCH, der allerdings eine zylinderförmige und somit stark mit Stufen versehene Fläche benutzte, einen Wert von  $-0,25$  eV fand. Da auf den von mir verwendeten Kristallen noch Kohlenstoff vorhanden war, ist die Annahme, daß diese Ergebnisse auf die von mir verwendeten Kristalle übertragbar sind, äußerst fragwürdig.

Bei allen bisher auf Silizium (111)- Flächen durchgeführten Sauerstoffexperimenten hat sich gezeigt, daß mit dem Sauerstoffeinlaß eine Leitfähigkeitserniedrigung des Kristalls eintrat. Meine Beobachtung steht im Widerspruch zu diesen Experimenten.

Die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Sauerstoffeinlaß, die starke Bandverbiegung und die geringe Zustandsdichte, die ich fordern muß, um die Meßergebnisse erklären zu können, wecken erhebliche Zweifel, ob die Experimente durch die Oberflächenleitfähigkeit richtig gedeutet worden sind.

#### 4.2 Ladungstransport innerhalb der Oberflächenzustände

Neben der Oberflächenleitfähigkeit kann der Ladungstransport innerhalb der Oberflächenzustände die Ursache für die beobachtete Leitfähigkeitsminderung bei geringen Cäsiumbedeckungen sein, wenn  $|E_F - E_i|$  an der Oberfläche bei 200 K geringer als 0,35 eV bzw. als 0,26 eV bei 300 K ist.

Durch die an der Oberfläche haftenden Cäsiumatome wird eine zusätzliche Leitfähigkeit hervorgerufen. Da jedoch eine Leitfähigkeitsabnahme beobachtet wurde, so muß durch die adsor-

bierten Atome die Leitfähigkeit an der Siliziumoberfläche vermindert werden. Also muß das Maximum der Leitfähigkeitsabnahme mindestens die vor dem Aufdampfen an der Oberfläche vorhandene Leitfähigkeit angeben. Die Zerstörung der Oberflächenzustandsleitfähigkeit ist prinzipiell auf verschiedene Art verständlich. Zum einen kann die Beweglichkeit der Ladungsträger in den Oberflächenzuständen stark reduziert, zum anderen können die Oberflächenzustände des Siliziums abgebaut werden. Findet innerhalb der Oberflächenzustände vornehmlich Löcherleitung statt, so sind innerhalb eines Oberflächenbandes die Zustände nicht gänzlich besetzt. Gibt das Cäsium dann Elektronen an ein derartiges Band ab, so wird dies aufgefüllt und trägt nicht mehr zum Ladungstransport bei.

Da die beobachtete Leitfähigkeitsverminderung stark temperaturabhängig ist, muß dies auch für die Oberflächenzustandsleitfähigkeit gelten. Dann kann aber an der Oberfläche nur eine Bandverteilung vorliegen, wie sie analog bei Halbleitern vorzufinden ist. Die Ladung innerhalb der Raumladungsschicht verändert sich mit der Temperatur nur unwesentlich (Bild 33, Relation (1,12)). Wegen der Ladungsneutralität an der Oberfläche muß dies auch für die Oberflächenzustände gelten, wenn die Lage des Ferminiveaus relativ zu den Oberflächenzuständen konstant ist. Wenn sich die Gesamtladung in den Oberflächenzuständen nur wenig verändern darf, obwohl sich die Leitfähigkeit an der Oberfläche bei einer Temperaturerniedrigung auf 170 K um drei Größenordnungen verringert, so darf das Ferminiveau vom Neutralniveau nur ganz geringfügig abweichen. Liegt das Fermi-niveau im Neutralniveau, so ist sowohl die Ladung in den Oberflächenzuständen als auch in der Raumladungsschicht Null, jedoch tragen Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens in den Oberflächenzuständen zum Ladungstransport bei. Dabei ist die Konzentration der Elektronen und Löcher gleich, jedoch stark temperaturabhängig. In Bild 37 habe ich den Logarithmus der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von  $\frac{1}{T}$  aufgetragen. Die aufgrund der Kurvensteigung ermittelte Aktivierungsenergie beträgt  $0,18 \pm 0,03$  eV. Wenn ich daher annehme, daß der Leitungsmechanismus dem eines Halbleiters in der Eigenleitung entspricht, so bedeutet dies, daß die Bandlücke  $(0,36 \pm 0,06)$  eV beträgt.

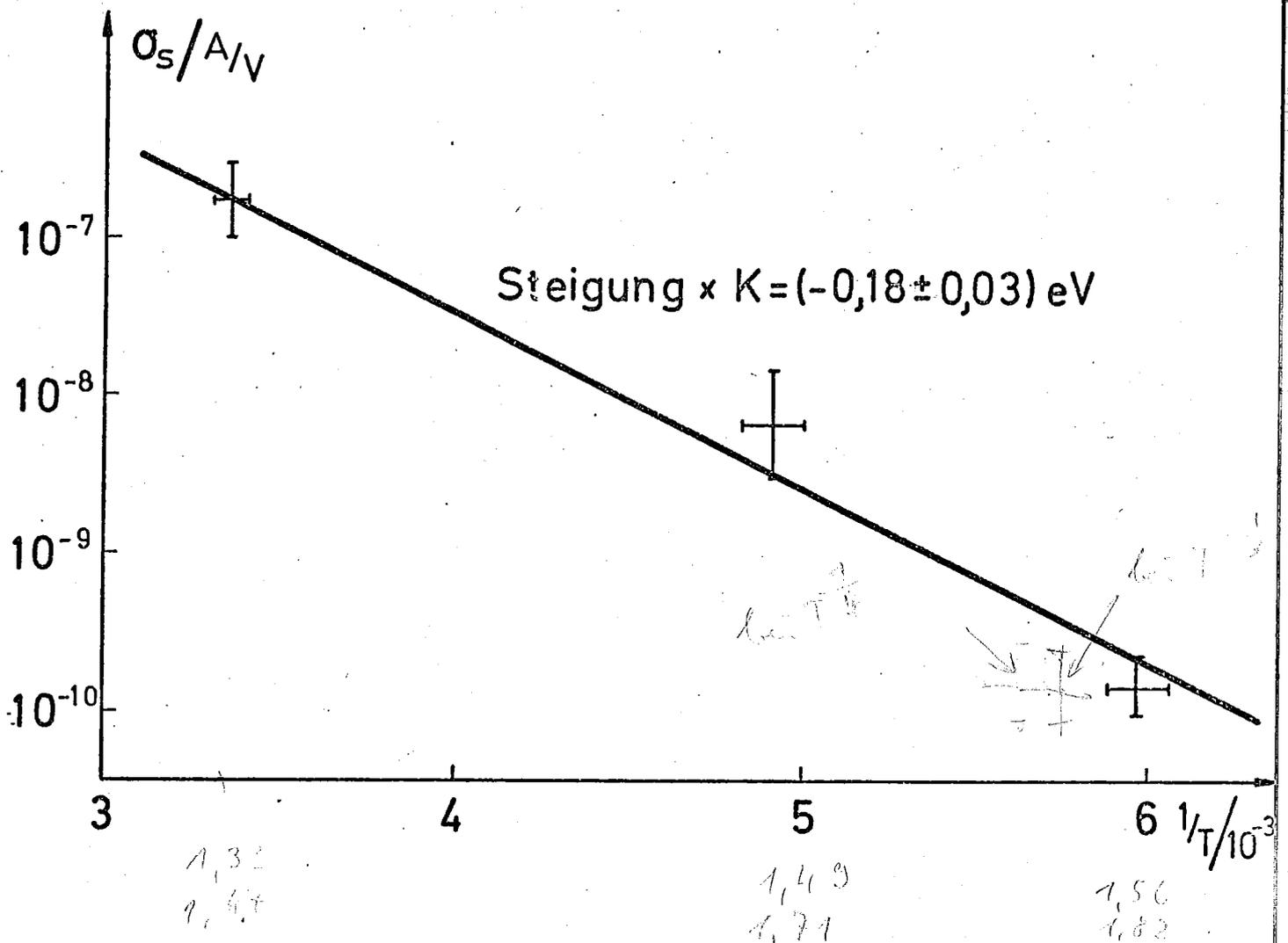


Bild 37: Minimum der Leitfähigkeit an der Oberfläche (s. Bild 24) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur

Nähme ich dagegen an, daß es sich um einen Halbleiter handelt, in dem die Störstellenleitung dominiert, so muß sich dieser Halbleiter in der Störstellenreserve befinden, da sonst die beobachtete starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nicht verständlich wäre. Daß sich jedoch ein Halbleiter bei Zimmertemperatur noch in der Störstellenreserve befindet, ist recht unwahrscheinlich. Deshalb gehe ich im folgenden davon aus, daß der Leitungsmechanismus an der Oberfläche dem eines eigenleitenden Halbleiters entspricht.

Die bisher auf der  $7 \times 7$ -Struktur beobachtete Bandlücke zwischen zwei Oberflächenbändern ist wesentlich kleiner und beträgt etwa  $0,22 \text{ eV}$  (CLABES, 1977)

In diesem Modell, das die Oberfläche als eigenleitenden Halbleiter beschreibt, ist die Elektronenkonzentration gleich der Löcherkonzentration, so daß für die Oberflächenzustandsleitfähigkeit gilt:

$$\sigma_{ss} = (\mu_{sn} + \mu_{sp}) n_{ss} \cdot q \quad (5,1)$$

Nimmt man an, daß die Löcher- und Elektronenbeweglichkeiten ( $\mu_{sn} \approx \mu_{sp}$ ) sich nicht wesentlich unterscheiden und daß die Zustandsdichte  $D(E) \approx 10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  in beiden Bändern konstant und etwa gleich groß ist, so ergibt sich für (5,1):

$$\sigma_{ss} \approx 2\mu_{sn} DKT \text{ Exp} \left( \frac{-(0,18 \pm 0,03) \text{ eV}}{KT} \right) q \quad (5,2)$$

Damit läßt sich auch die Beweglichkeit in den Oberflächenzuständen bestimmen:

$$\mu_{ns} = (17 \pm 10) \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$$

Für die Zustandsdichte zur Berechnung der Beweglichkeit hätte ich auch einen kleineren Wert annehmen können. Daraus würde jedoch folgen, daß der Wert für die Beweglichkeit größer als der angegebene ist, so daß der angegebene Wert eine Mindestgröße darstellt.

Die von H. LAMATSCH ermittelte Feldeffektbeweglichkeit sollte, wenn in den Oberflächenzuständen allein eine Ladungsträgersorte den Ladungstransport bewirkt, größer sein als der von mir ermittelte Wert. Daß jedoch die Feldeffektbeweglichkeit um etwa den Faktor hundert kleiner ist, braucht kein Widerspruch zu sein; denn wenn durch zusätzlich induzierte Ladungen der Ladungstransport, der vormals durch Elektronen erfolgte, nun vornehmlich mittels Löcherleitung stattfindet, so ändert sich trotz der induzierten Ladungen an der Leitfähigkeit sehr wenig, so daß die Feldeffektbeweglichkeit äußerst kleine Werte annehmen muß. In dem meine Experimente beschreibenden Modell lag es nahe anzunehmen, daß die Löcher- und Elektronenkonzentration in den Oberflächenzuständen etwa gleich groß sind, so

daß zu erwarten war, daß die Feldeffektbeweglichkeit nur äußerst geringe Werte annimmt.

Daß die von mir ermittelte Bandlücke wesentlich größer ist als die, die von CLABES (1977) an der 7 x 7 -Struktur gemessen wurde, kann daran liegen, daß der Leitungsmechanismus an der Oberfläche dem eines amorphen Halbleiters gleicht. In einem amorphen Halbleiter erfolgen neben dem Ladungstransport innerhalb des Valenz- und Leitungsbandes Übergänge von Elektronen zwischen lokalisierten Niveaus. Diese Niveaus liegen innerhalb der Bandlücke, und die Übergänge zwischen ihnen lassen sich als Tunneleffekt beschreiben, wobei für die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand thermische Energie benötigt oder freigesetzt wird. Die Beweglichkeit der Ladungsträger in den lokalisierten Zuständen ist jedoch äußerst gering. Da die Energielücke zwischen den Bändern, in denen die Ladungsträger frei beweglich sind (Beweglichkeitslücke) im amorphen Material größer ist als im einkristallinen, ist, wenn die Übergänge zwischen den lokalisierten Zuständen vernachlässigbar sind, die Leitfähigkeit im amorphen Halbleiter geringer als im einkristallinen - bei gleicher Lage des Fermi-niveaus. Die Aktivierungsenergie, die sich aus der Steigung der Geraden im Bild 37 ermitteln ließe, gäbe den halben Wert der Beweglichkeitslücke an.

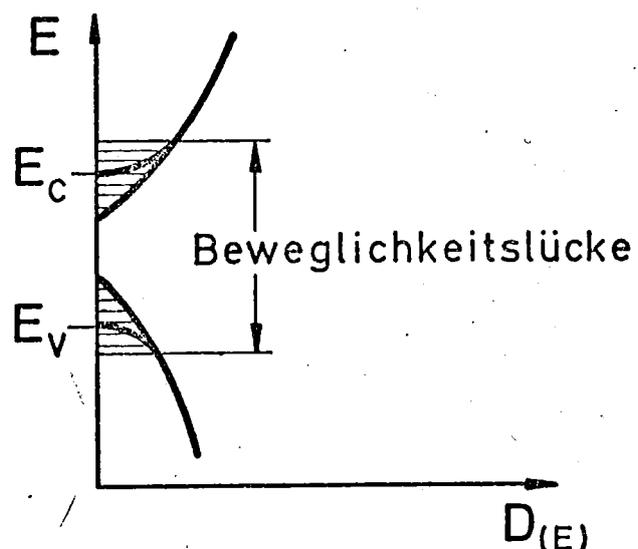


Bild 38: Bandverlauf eines amorphen Halbleiters. Im schraffierten Bereich erfolgt der Ladungstransport über lokalisierte Zustände. Im ungeschraffierten Bereich sind die Ladungsträger frei beweglich.

Dominiert im amorphen Halbleiter der Leitungsmechanismus über die lokalisierten Zustände, so gilt für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, wenn die Übergänge zu den nächsten benachbarten Zuständen überwiegen (HENZLER, 1975):

$$\sigma = \sigma_0 \text{Exp}\left(\frac{-W}{kT}\right)$$

Ist die Oberflächenzustandsleitfähigkeit vornehmlich durch das Tunneln der Elektronen zwischen den lokalisierten Zuständen bedingt, so muß  $W = (0,18 \pm 0,03)$  eV, die Beweglichkeitslücke aber mindestens doppelt so groß sein, da ja sonst der Transport der frei beweglichen Ladungsträger überwäge.

Bei tieferen Temperaturen, wenn Übergänge über größere Bereiche wahrscheinlicher werden, gilt (HENZLER, 1975):

$$\sigma = \sigma_0 \text{Exp}\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right)$$

Daß diese Temperaturabhängigkeit bei meinen Experimenten nicht gilt, folgt aus der Darstellung von  $\ln \sigma$  gegen  $\frac{1}{T}$  in Bild 27. Denn bei einer durch  $\text{Exp}\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right)$  gegebenen Temperaturabhängigkeit müßten die Meßwerte wesentlich stärker vom Verlauf der Geraden abweichen. Die Leitfähigkeitsmessungen lassen sich also erklären, wenn entweder die elektrische Leitung über die freien Ladungsträger oder aber über die lokalisierten Zustände erfolgt, wobei die Übergänge zu den nächsten Nachbarn dominieren.

Die Leitfähigkeitsabnahme läßt sich durch die Zerstörung der Oberflächenzustände des Siliziums erklären, der Leitfähigkeitsanstieg, der sich über mehrere Größenordnungen erstreckt, kann prinzipiell über die Ausbildung zusätzlicher Oberflächenzustände nahe des Fermi-niveaus erklärt werden. Dazu wäre, da die durch das Cäsium hervorgerufenen Oberflächenzustände an der Leitungsbandkante liegen (ALLEN und GOBELI), eine Bandverbiegung fast bis zur Grenze der Entartung nötig, so daß dann die Oberflächenleitfähigkeit den dominierenden Beitrag zur Leitfähigkeit an der Oberfläche liefert. Daß die Oberflächenzustandsleitfähigkeit einen erheblichen Anteil zum Leitfähigkeitsanstieg beiträgt, ist deswegen unwahrscheinlich, weil sonst ein derartig großer Effekt zumindest durch die Versuche von ASPNES und HANDLER

bereits hätte nachgewiesen werden müssen. Da jedoch der Leitfähigkeitsanstieg erst bei etwa einer Monoschicht erfolgt, ist es wahrscheinlich, daß dann der Ladungstransport innerhalb der Cäsiumschicht, die bei etwa einer Monoschicht allmählich zusammenwachsen müßte, einen erheblichen Anteil ausmacht.

#### 4.3 Leitfähigkeit innerhalb der Cäsiumschicht

Nachdem die Cäsiumschicht soweit zusammengewachsen ist, daß sich in ihr ein metallischer Leitungsmechanismus ausgebildet hat, sollte sich die Leitfähigkeit linear mit der aufgedampften Teilchenzahl erhöhen, wenn die Beweglichkeit unabhängig von der Schichtdicke konstant bleibt.

Aus Bild 26 ist ersichtlich, daß diese Linearität ab drei Monolagen gegeben ist. Da jedes zusätzliche Cäsiumatom ein Elektron für die elektrische Leitung bereitstellt, sollte die Leitfähigkeitserhöhung pro Cäsiumatom ein Maß für die Beweglichkeit sein.

$$\mu_{cs} = \frac{1}{q} \frac{d\sigma_{cs}}{dN_{cs}}$$

$\frac{d\sigma_{cs}}{dN_{cs}}$  läßt sich aus Bild 26 ermitteln, so daß die Beweglichkeit für Cäsiumschichten zwischen drei und fünf Monolagen  $0,14 \frac{\text{cm}^2}{\text{v} \cdot \text{s}}$  beträgt. Ermittelt man ganz analog wie in der dünnen Cäsiumschicht die Beweglichkeit im Volumen aus der Leitfähigkeit von  $5,5 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und der Anzahl der Cäsiumatome von  $8,65 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ , so erhält man damit eine Volumenbeweglichkeit von  $39 \frac{\text{cm}^2}{\text{v} \cdot \text{s}}$ . Die Volumenbeweglichkeit ist also um etwa den Faktor 300 größer als die in der betrachteten Cäsiumschicht. Dies kann seine Ursache darin haben, daß bei Schichtdicken, die geringer als die freie Weglänge der Elektronen sind, die Beweglichkeit erheblich reduziert ist. Die Beweglichkeit in einer dünnen Cäsiumschicht ergibt sich zu (L. CHOPRA, 1969):

$$\frac{\mu_B}{\mu_F} = \frac{4}{3 \gamma [\ln(\frac{1}{\gamma}) + 0,42]} \quad \text{für } \gamma \ll 1 \quad (5,3)$$

- $\mu_F$  Beweglichkeit der Elektronen im Cäsiumfilm
- $\mu_B$  Beweglichkeit der Elektronen im Volumen
- $\gamma$  Verhältnis von Schichtdicke zu freier Weglänge

Die Schichtdicke beträgt bei drei Monolagen etwa 15 Å und die freie Weglänge im Cäsium 159 Å (MAYER, 1952). Mit diesen Werten ergibt sich:

$$\mu_B \approx 5 \mu_F$$

Der Einfluß der dünnen Schichtdicke auf die Beweglichkeit ist viel zu gering, um das Meßergebnis zu erklären. Formel (5,3) ist nur dann gültig, wenn sowohl die Unterlage als auch die Oberfläche des Cäsiumfilms vollkommen glatt ist. Es ist jedoch zu erwarten, daß die Unterlage Unebenheiten und die Oberfläche des Films Krater aufweist, so daß es durchaus Zwischenflächen geben kann, die nur eine Atomlage dick sind. Daß der Cäsiumfilm nicht gleichmäßig stark auf der Siliziumoberfläche verteilt ist, kann am Aufdampfverfahren liegen; denn die aus dem geheizten Röhrchen emittierten Cäsiumatome fielen auf eine gekühlte Fläche, wodurch der aufwachsende dünne Cäsiumfilm abgeschreckt wurde und sich deshalb nicht homogen ausbilden konnte. Wenn aber der Cäsiumfilm nicht homogen ist, so braucht auch nicht gewährleistet zu sein, daß entlang der Oberfläche eine durchgehende Bandstruktur existiert. Es ist also nicht ohne weiteres damit zu rechnen, daß in dem ungleichmäßig dicken Cäsiumfilm ein metallischer Leitungsmechanismus stattfindet. Liegen also derartige Verhältnisse vor, dann ist die geringe Beweglichkeit innerhalb der Cäsiumschicht und der sehr geringe Leitwert bei fünf Monolagen von  $10^{-5} \frac{A}{V}$  durchaus verständlich. Mit der Leitfähigkeit, wie sie im Volumen existiert, ergibt sich für fünf Monoschichten unter Berücksichtigung von (5,3)  $3 \cdot 10^{-4} \frac{A}{V}$ .

Bevor sich ein zusammenhängender Cäsiumfilm ausgebildet hat, muß sich die Cäsiumschicht aus einzelnen immer mehr und größer werdenden Inseln gebildet haben. Auch in diesem Stadium sollte innerhalb der Cäsiumschicht ein Ladungstransport stattfinden, der durch den Tunneleffekt bedingt ist. Für die Leitfähigkeit in einer unzusammenhängenden Schicht gilt (L. CHOPRA, 1969):

$$\sigma_{cs} \sim \frac{d}{r} \text{Exp}\left(\frac{-q^2}{\epsilon r k T}\right) \text{Exp}\left(-\frac{4\pi}{h} d \sqrt{2 m \phi'}\right) \quad (5,4)$$

- $\phi$  Austrittsarbeit des Cäsiums
- $d$  Abstand zwischen den Inseln
- $r$  Durchmesser der Inseln
- $\epsilon$  Dielektrizitätskonstante des Cäsiums
- $m$  Elektronenmasse

Zunächst, wenn die von den Inseln bedeckte Fläche geringer ist als die noch freie Siliziumfläche, ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein emittiertes Cäsiumatom in der Nähe eines Inselrandes auftrifft und damit die Inselfläche vergrößert, wesentlich geringer als die, daß das Cäsiumatom zur zusätzlichen Inselbildung beiträgt und somit den mittleren Abstand zwischen den Inseln stärker beeinflusst als die Inselgröße. Dann sollte annähernd für (5,4) gelten:

$$\sigma_{cs} \sim d \text{Exp}\left(-\frac{4\pi}{h} d \sqrt{2 m \phi'}\right) \quad (5,5)$$

so daß, wenn man den Logarithmus der Leitfähigkeit der Cäsiumschicht gegen den mittleren Inselabstand aufträgt, sich eine Gerade mit der Steigung

$$\frac{4\pi}{h} \sqrt{2 m \phi'} = -2,01 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} \quad (5,6)$$

ergeben muß. Da im Bild 26 der Logarithmus der Leitfähigkeit

in Abhängigkeit von der Teilchenzahl aufgetragen ist, muß ich, um die Proportionalität von (5,5) zu überprüfen, eine Relation zwischen Teilchenzahl und mittleren Inselabstand herstellen.

Sind auf einer beliebigen Fläche  $N$  Teilchen pro  $\text{cm}^2$  statistisch verteilt, so kommt im Mittel jedem Teilchen  $\frac{1}{N} \text{cm}^2$  zu. Dann ist aber der Abstand benachbarter Teilchen proportional  $\frac{1}{N^{1/2}}$ . Berücksichtigt man, daß zwischen 1,7 und 2 Monoschichten der mittlere Abstand Null werden muß, da dann der exponentielle Anstieg der Leitfähigkeit stark abflacht (Bild 26) und daß bei einem Teilchen pro  $\text{cm}^2$  der mittlere Abstand  $\sqrt{2}$  cm beträgt, so ergibt sich für den mittleren Abstand benachbarter Teilchen:

$$d = 5,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm} + \sqrt{\frac{2}{N}} \quad (5,7)$$

Mit dieser Gleichung läßt sich aus Bild 26 die Steigung  $s$  für  $\ln(\sigma_{cs})$  als Funktion von  $d$  ermitteln:

$$s = -(4 \pm 0,5) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

Obwohl dieses Modell die Wechselwirkung der Teilchen untereinander vernachlässigt und nur einatomige Inseln berücksichtigt, ist die quantitative Übereinstimmung mit (5,6) recht gut.

Der exponentielle Anstieg der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke ist durchaus aufgrund von (5,5) verständlich, obwohl der mittlere Abstand benachbarter Teilchen sich nicht linear mit der Schichtdicke verringert. Entwickelt man jedoch (5,7) in eine Reihe und berücksichtigt nur die Glieder bis einschließlich 1. Ordnung, so ergibt sich für kleine Schichtdickenveränderungen ein exponentieller Anstieg der Leitfähigkeit mit der Schichtdicke.

Daß die Leitfähigkeit der Cäsiumschicht von 1,8 Monoschichten Dicke bei Sauerstoffeinlaß um etwa drei Größenordnungen sinkt,

ist verständlich, weil Cäsiumoxyd kein metallischer Leiter ist und somit die Anzahl der nichtoxydierten Cäsiumatome zu gering ist, als daß noch eine Schicht mit metallischer Leitfähigkeit bestehen könnte.

## Schluß

Die Deutung der Meßergebnisse zeigt, daß die Informationen, die sich allein aus den Leitfähigkeitsmessungen und aus den Sauerstoffexperimenten gewinnen lassen, nicht ausreichen, um eindeutig zu klären, welche Oberflächeneigenschaft des Siliziums die Ursache für die Leitfähigkeitsabnahme bei Cäsiumadsorption ist. Um eine Klärung des Phänomens zu erwirken, ist es unumgänglich, zusätzlich zu den Leitfähigkeitsmessungen Untersuchungen vorzunehmen, aus denen quantitativ zuverlässig die Größe der Oberflächenleitfähigkeit ermittelt werden kann. Dazu ist es notwendig,  $u_s$  nach Betrag und Vorzeichen zu kennen. Dies ließe sich erreichen, indem man die Leitfähigkeitsmessungen mit Feldeffektmessungen kombinierte. Da im allgemeinen beim Feldeffekt die angelegten Felder nicht ausreichen, um derartige Bandverbiegungen zu erzielen, daß das Minimum der Oberflächenleitfähigkeit durchschritten werden kann, muß zusätzlich zum Feldeffekt durch Gasadsorption, evtl. durch Wasser, erreicht werden, daß eine n- oder p-leitende Raumladungsschicht zur entgegengesetzt leitenden überwechselt. Mit Hilfe einer derartigen Versuchsanordnung ist es möglich, die Größe der Oberflächenleitfähigkeit zu ermitteln, wenn der Anteil der Oberflächenzustandsleitfähigkeit vernachlässigbar ist.

Bei Kristallen, die höchstens eine sehr geringe Konzentration von tiefen Störstellen aufweisen, ist die Oberflächenzustandsleitfähigkeit gegenüber der Oberflächenleitfähigkeit vernachlässigbar. Deshalb wäre es notwendig, die Feldeffekt- und die Leitfähigkeitsexperimente zunächst an nicht golddotierten Kristallen vorzunehmen, um so eindeutig die Oberflächenleitfähigkeit an der unbedampften, durch Ionenbeschuß gereinigten Siliziumoberfläche und  $u_s$  in Abhängigkeit von der Cäsiumbedeckung zu bestimmen. Bei anschließenden Leitfähigkeitsmessungen an golddotierten Kristallen ließe sich die Größe der Oberflächenzustandsleitfähigkeit ermitteln, wenn die Oberflächenzustandsleitfähigkeit mindestens von gleicher Größe wie die Oberflächenleitfähigkeit ist, die ja bei golddotierten Kristallen

erheblich reduziert ist. Falls sich zeigen sollte, daß der Wert der Oberflächenzustandsleitfähigkeit noch wesentlich geringer als die Oberflächenleitfähigkeit ist, so könnte eine Trennung beider Effekte möglich sein, wenn die Messungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt würden. Dies führte aber nur dann zum Erfolg, wenn die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenleitfähigkeit wesentlich stärker als die der Oberflächenzustandsleitfähigkeit ist. Da jedoch die Oberflächenleitfähigkeit golddotierter Kristalle bei tiefen Temperaturen äußerst gering ist, ließe sich immerhin eine äußerst kleine obere Grenze für den Wert der Oberflächenzustandsleitfähigkeit angeben.

## Zusammenfassung

Auf  $3\mu$  geläppte, anschließend in CP6 geätzte, golddotierte Siliziumeinkristalle wurden im UHV per Ionenbeschuss gereinigt. Daraufhin bedampfte ich die (111)-Fläche mit Cäsium und untersuchte die Leitfähigkeitsänderung in Abhängigkeit von der Cäsiumbedeckung. Bei allen Kristallen zeigte sich bis zu einer Bedeckung von 0,1 eine relativ starke lineare Leitfähigkeitsverminderung, die dann wesentlich schwächer wurde. Bei (0,7 - 1) Monoschichten wechselte die Leitfähigkeitsverminderung in einen exponentiellen Anstieg über. Der exponentielle Anstieg ging schließlich bei etwa 1,8 Monoschichten in einen linearen über.

Sauerstoffeinlaß auf die mit etwa 1,8 Monoschichten bedeckte Cäsiumschicht bewirkte einen Rückgang der Leitfähigkeitsveränderung um etwa drei Größenordnungen. Die Leitfähigkeitsverminderung bei etwa 0,1 Monolagen ist stark temperaturabhängig und beträgt bei etwa 300 K (1-2)  $10^{-7} \frac{A}{V}$ , bei etwa 200 K (3-20)  $10^{-9} \frac{A}{V}$  und bei 170 K (6-20)  $10^{-11} \frac{A}{V}$ .

Die Leitfähigkeitsverminderung läßt sich durch den Abbau der Leitfähigkeit innerhalb der Raumladungsschicht erklären, wenn  $(E_F - E_i)_s$  vor dem Bedampfen bei 300 K mindestens 0,26 eV und bei 200 K und 170 K 0,35 eV beträgt. Derartig große Werte für  $(E_F - E_i)_s$  konnten bisher an Silizium nicht nachgewiesen werden. Außerdem folgt aus der Temperaturabhängigkeit von  $(E_F - E_i)_s$ , daß bei temperaturunabhängiger Lage des Neutralniveaus die Zustandsdichte, wenn sie als konstant angenommen wird, kleiner als  $6,55 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ eV}^{-1}$  sein muß. Der Leitfähigkeitsanstieg ist verständlich, wenn sich ab etwa (0,7 - 1) Monoschichten eine derart starke Anreicherungsschicht bildet, daß schließlich  $(E_F - E_i)_s = 0,52 \text{ eV}$ . Der Leitfähigkeitsrückgang durch den Sauerstoffeinlaß ist erklärbar, wenn man annimmt, daß sich an der Oberfläche eine Cäsiumoxydschicht bildet, wodurch die Bandverbiegung zurück geht.

Ebenso widerspruchsfrei läßt sich die Leitfähigkeitsverminderung durch den Abbau der Oberflächenzustandsleitfähigkeit erklären. Dann muß jedoch gefordert werden, daß an der Ober-

fläche zwei Zustandsbänder mit einer Lücke von  $(0,36 \pm 0,06)$  eV existieren. Jenachdem welcher Leitungsmechanismus an der Oberfläche vorliegt, gibt die Bandlücke ein Mindestmaß für die Beweglichkeitslücke eines amorphen Halbleiters oder aber den Bandabstand in einem eigenleitenden Halbleiter an. Die Beweglichkeit in den Oberflächenzuständen beträgt mindestens etwa  $(17 \pm 10)$   $\text{cm}^2/\text{v s}$ .

Der exponentielle Leitfähigkeitsanstieg läßt sich am überzeugendsten als Ladungstransport innerhalb der unzusammenhängenden Cäsiumschicht deuten, wobei der Übergang der Elektronen von Insel zu Insel als Tunneleffekt auch quantitativ befriedigend erklärt werden kann. Der lineare Leitfähigkeitsanstieg läßt sich als Ladungstransport innerhalb einer ungleichmäßig dicken zusammenhängenden Schicht erklären.

- - -

Literaturverzeichnis

- Allen, F.G., Gobeli, G.W. (1965) Phys. Rev. 144 558  
Appelbaum, J.A., Baraff, G.A. (1972) Phys. Rev. B5 475  
Aspnes, Handler (1966) Surf.Sci. 4 353  
Chiarotti, G., Nannorone, S., Pastore, R. (1971)  
Phys. Rev. B4 3398  
Chopra, L. (1969) Thin Film Phenomena  
Clabes, J. (1977) Doktorarbeit, Hannover  
Collins, C.B., Carlson, R.O., Gallagher, C.J. (1957)  
Phys. Rev. 105 1168  
Goldstein, J., Grover, N.B., Many, A. (1965)  
Semiconductor Surfaces  
Henzler, M. (1975) Surf.Phys. of Materials 1 241  
Hilleke (1967) Doktorarbeit, Clausthal-Zellerfeld  
Lamatsch, H. (1965) Phys.Stat.Sol.9 119  
Magaritando, G., Rowe, J.E., Christman, S.B. (1976)  
Phys. Rev. B14 5396  
Messier, J., Flores, J.M. (1963) J.Phys.Chem.Sol.24 1539  
Meyer (1952) Dünne Schichten  
Shockley, W., Last, J.T. (1957) Phys. Rev. 107 392  
Scheibe, E. (1977) Diplomarbeit, Göttingen  
Schlüter, M., Ho, K.M., Cohen, L.C. (1976)  
Phys. Rev. B14 2  
Wolf, H. (1972) Silicon Data  
Wulfert, F.W. (1976) Diplomarbeit, Clausthal-Zellerfeld

Herrn Prof. Dr. M. Henzler danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit sowie für die zahlreichen Ratschläge und Diskussionen, die mir eine große Hilfe waren.

Des weiteren danke ich den Mitgliedern des Instituts für Anregungen und Unterstützung sowie den Mitarbeitern der mechanischen und der Elektronik - Werkstatt sowie der Glasbläserei für die Lösung technischer Probleme.

Die Siliziumkristalle wurden freundlicherweise von der Firma Wacker Chemitronik, Burghausen, zur Verfügung gestellt.