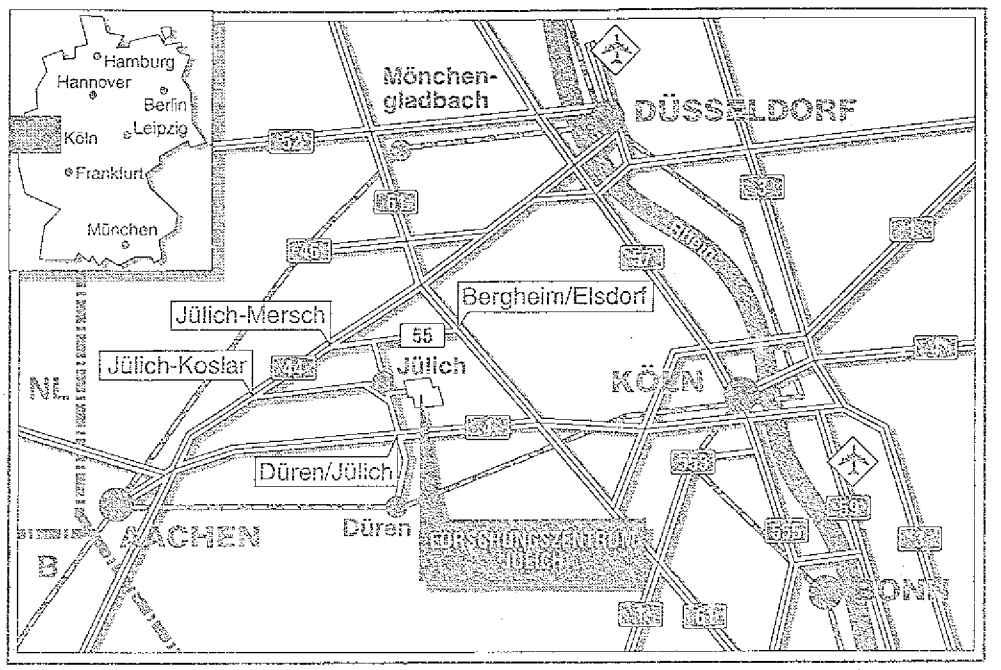
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Schicht- und Ionentechnik

Oberflächenphotospannung der Silizium(111)7 × 7-Oberfläche

Frank Michael Stubenrauch



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2587
ISSN 0366-0885
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2587
D 61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Oberflächenphotospannung der Silizium(111)7 × 7-Oberfläche

Frank Michael Stubenrauch

INHALT

KAPITEL I

EINLEITUNG

Selten in der Geschichte war der Fortschritt der Technik so eng mit einem einzigen chemischen Element verknüpft, wie dies in unserer Zeit beim Silizium der Fall ist. Kaum ein technisches Gerät kommt heute ohne sein "Gehirn", bestehend aus einem winzigen Siliziumchip, aus. Die Siliziumtechnologie hat einen Grad der Perfektion erreicht, der bei keinem anderen Halbleitermaterial auch nur annähernd verwirklicht werden konnte. Diese Tatsache und die von Natur aus günstigen Eigenschaften des Siliziums haben dazu geführt, daß dieser Werkstoff heute die dominierende Rolle in der Mikroelektronik spielt.

Trotz des immensen Forschungsaufwands der letzten Jahrzehnte und der Flut von Veröffentlichungen über das Silizium kann keineswegs davon gesprochen werden, daß die physikalische Forschung in diesem Bereich abgeschlossen wäre. Im Zuge der immer weiter fortschreitenden Miniaturisierung der Bauelemente tauchen neue technische, aber auch grundlegende physikalische Probleme auf. Oberflächen- und Grenzflächenphänomene gewinnen zunehmend an Bedeutung. Oberflächen sind nicht nur "durchgeschnittene" Festkörper; die Störung der dreidimensionalen Periodizität ruft neue Effekte, wie Oberflächenrekonstruktionen und Oberflächenzustände hervor. Diese sind nicht nur

von akademischen Interesse; die Funktionsfähigkeit und Qualität der elektronischen Bauelemente hängt in entscheidendem Maße von solchen Parametern ab. Immer wichtiger wird die Analyse und die Kontrolle der mikroskopischen Verhältnisse an der Oberfläche, sei es in struktureller oder elektronischer Hinsicht.

Ein interessanter Effekt, der immer dann beobachtet werden kann, wenn Oberflächenzustände in der Bandlücke eines Halbleiters existieren, ist das Auftreten der Oberflächenphotospannung. Darunter versteht man die Änderung der Bandverbiegung unter Lichteinstrahlung.
Obgleich die ersten Messungen hierzu bereits Ende der vierziger Jahre unseres Jahrhunderts durchgeführt wurden, gestaltet sich die Analyse der Ergebnisse auch heute noch als schwierig. Ursache hierfür ist die Vielzahl der Parameter, die die Oberflächenphotospannung beeinflussen.
In der vorliegenden Arbeit wurden die Abhängigkeiten der Oberflächenphotospannung von der Lichtintensität, der Temperatur und der Dotierung bestimmt und der Versuch unternommen, die zugrunde liegenden Prozesse mit Hilfe eines einfachen Modells zu beschreiben.
Objekt der Untersuchung war die Silizium-(111)-Oberfläche mit der 7x7 Rekonstruktion. Die Präparation der Halbleiterkristalle erfolgte mit chemischen Methoden, die in der Halbleitertechnologie entwickelt wurden.
Messungen an reinen Proben wurden ergänzt durch solche an wasserstoffbedeckten; auch die Adsorption des Wasserstoffs konnte mit chemischen Mitteln erreicht werden. Alle Experimente wurden unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt.

Die nachfolgende Arbeit beginnt mit einem Kapitel über allgemeine Grundlagen. Hier werden die Ursachen für das Auftreten der Oberflächenphotospannung diskutiert, theoretische Modelle anderer Forschergruppen kurz skizziert und ein einfaches Modell beschrieben, das die wichtigsten Abhängigkeiten erklärt. Außerdem wird die geometrische und elektronische Struktur der Si(111)7x7 Oberfläche dargelegt.

Das nächste Kapitel ist den experimentellen Details gewidmet. Hier werden insbesondere die Präparation der Oberflächen und die Meßmethode selbst vorgestellt.
Im Kapitel IV sind dann die Ergebnisse der Messungen an reinen und wasserstoffbedeckten Oberflächen zusammengefaßt. Diese werden dann in Kapitel V diskutiert und ausgewertet.
Zum Schluß folgt die Zusammenfassung der Arbeit und die Angabe der benutzten Literatur.

KAPITEL II

GRUNDLAGEN

II.1 DIE HALBLEITEROBERFLÄCHE

Bei den meisten Halbleitern findet man an der Oberfläche, im Vergleich zum Volumen, zusätzliche elektronische Zustände innerhalb der Bandlücke. Diese entstehen entweder durch die abrupte Störung des periodischen Potentials an der Oberfläche /1,2/ (intrinsische Zustände), oder werden induziert durch Adsorbate oder Defekte (extrinsische Zustände). Je nach Ladungscharakter unterscheidet man zwischen akzeptor- und donatorartigen Oberflächenzuständen; dadurch kommt es, je nach Besetzung, zu negativen oder positiven Oberflächenladungen. Um Ladungsneutralität zu wahren, werden diese durch eine gleichgroße, entgegengesetzte Raumladung kompensiert. Es entsteht eine Verbiegung der Energiebänder in Oberflächennähe. Erfolgt dadurch eine Vergrößerung der Majoritätsladungsträgerkonzentration, so spricht man von einer Anreicherungsrandschicht, im umgekehrten Fall von einer Verarmungsrandschicht. Bei einer Inversionsschicht geht die Verarmung so

weit, daß die Minoritätsträgerdichte die der Majoritätsträger erreicht oder überschreitet.
Abb.1 zeigt die Potentialverhältnisse an einem n-Halbleiter mit Verarmungsrandschicht.

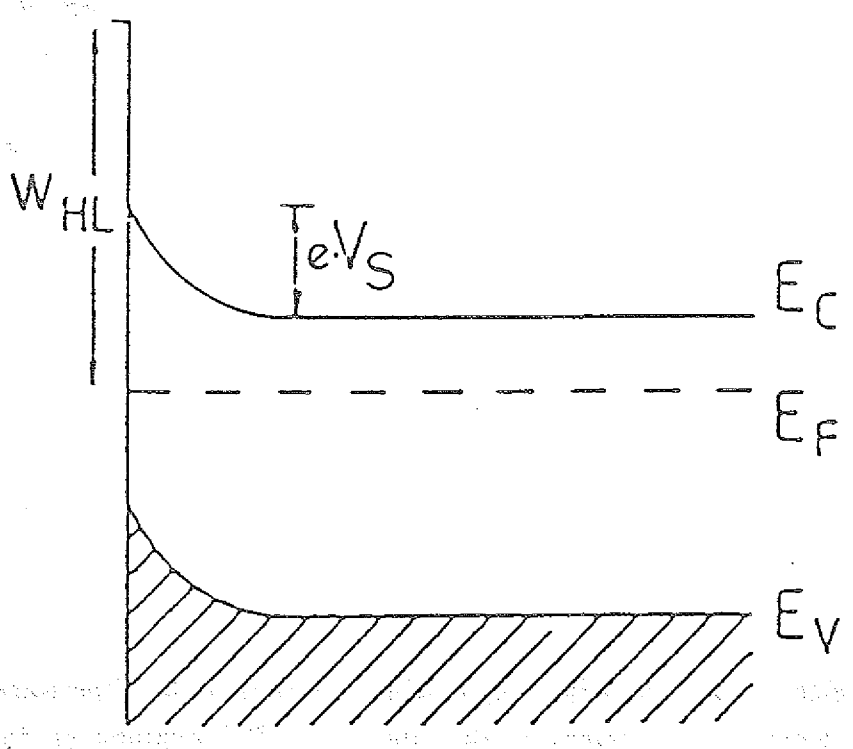


Abb.1: Energiebänder bei einem n-dotierten Halbleiter im oberflächennahen Bereich.

Man erkennt, daß aufgrund der Bandverbiegung, das Ferminiveau an der Oberfläche eine andere Lage zu den Bandkanten einnimmt als im Volumen. Ist die Oberflächenzustandsdichte N_S am Ferminiveau groß, (Richtwert $N_S > 10^{12}$ cm^{-2} /3/), ändert sich auch bei Variation der Temperatur die Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche nicht. Es findet lediglich eine Umladung der Oberflächenzustände statt. Diesen Sachverhalt, genannt Fermi-Level-Pinning, beobachtet man an vielen Halbleiteroberflächen.

II.2 DIE OBERFLÄCHENPHOTOSPANNUNG (SPV)

II.2.1 Ursachen der SPV

Wird ein Halbleiter mit Licht einer Energie, die größer als die Bandlücke ist, bestrahlt, so kommt es i.a. zu einer Abnahme der Bandverbiegung. Diese Änderung des Oberflächenpotentials durch Beleuchtung nennt man Oberflächenphotospannung. (engl.: surface photovoltage (SPV))
Je nach Art des durchgeführten Experiments und des untersuchten Halbleiters sind verschiedene Effekte für das Auftreten der SPV verantwortlich:

1. Umladung der Oberfläche durch veränderte Rekombinationsströme in die Oberflächenzustände
2. Abschirmung der Oberflächenladung durch Zusatzladungsträger
3. Direkte Anregung in oder aus Oberflächenzuständen
4. Dember-Effekt

Zu 1.:
Bei ausreichend großen Einfangquerschnitten stellen die Oberflächenzustände Rekombinationszentren dar; durch die Beleuchtung verändert sich das Gleichgewicht zwischen thermischen Emissionsströmen und Rekombinationsströmen. Das neue stationäre Gleichgewicht führt zu einer geänderten Oberflächenladung und damit zu einer Änderung der Bandverbiegung.

Zu 2.
Fehlt die Möglichkeit der Oberflächenrekombination, so kann durch hohe Zusatzladungsträgerkonzentrationen die Oberflächenladung abgeschirmt werden. Dies hat ebenfalls ein Abflachen der Bänder zur Folge.

Zu 3.
Insbesondere bei der Anregung durch Licht einer Energie kleiner als die Bandlücke, kann es zu einer direkten Be- oder Entvölkerung von Oberflächenzuständen kommen. In speziellen Fällen läßt sich damit auch eine Vergrößerung der Bandverbiegung durch Lichteinstrahlung erreichen. Dies ist unter dem Begriff "Photovoltage Inversion" bekannt /4/.

Zu 4.
Wird der Halbleiter inhomogen beleuchtet, d.h. $\alpha d >> 1$ (α=Absorptionskoeffizient, d=Dicke der Probe), so folgt daraus ein Diffusionsstrom der Ladungsträger vom beleuchteten in den unbeleuchteten Teil. Sind die Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern unterschiedlich, führt dies zur Ausbildung der Demberspannung /5/. Wegen des geringen Unterschiedes in der Beweglichkeit von Elektronen und Löchern ist dieser Effekt in kristallinem Silizium vernachlässigbar /6/.

II.2. THEORETISCHE BESCHREIBUNG

Ende der vierziger Jahre wurden die ersten Untersuchungen zur Oberflächenphotospannung von Halbleitern durchgeführt /8/. Das erste theoretische Modell zur Oberflächenphotospannung stammt von Bratttain und Bardeen /9/. Ihre Herleitung berücksichtigt noch keine Änderungen der Oberflächenladungen durch die Beleuchtung und setzt eine sehr spezielle Verteilung der Oberflächenzustände voraus. Garrett und Brattain /10,11,12/ erweiterten die Theorie für verschiedene Zustandsdichteverteilungen. Allen diesen Modellen gemeinsam ist, daß sie sich auf kleine Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht

beschränken, d.h. die Zusatzladungsträgerkonzentrationen werden so klein gewählt, daß gilt: SPV ≤ kT/e. Dies macht eine starke mathematische Vereinfachung der Gleichungen möglich. Der gleichen Beschränkung unterliegen auch die meisten modernen Beschreibungen der Oberflächenphotospannung , die den Einfluß der Oberflächenzustände stärker berücksichtigen /13,14/. Bereits im Jahre 1958 versuchte Johnson /15/ das Quasi-Gleichgewichtsmodell auf den Fall starker Ladungsträgerinjektion zu erweitern. Er berücksichtigte auch eine Umladung der Oberflächenzustände durch die Beleuchtung. Obwohl die Gültigkeit seiner Annahmen von einigen Autoren bezweifelt wird /16/, konnten hier erstmalig Hochinjektions-Phänomene wie die Sättigung der SPV mit der Lichtintensität beschrieben werden.

Im folgenden soll gezeigt werden, welchen Weg die theoretische Beschreibung der Oberflächenphotospannung i.a. nimmt /6/:

1. **Berechnung des Potentialverlaufs in der Raumladungszone**

Das Potential an jedem Punkt der Raumladungszone wird durch die Poisson-Gleichung bestimmt. Löst man diese, erhält man den Bandverlauf in Abhängigkeit von der Raumladung Q_{SC}; als Parameter dient die durch Beleuchtung erzeugte Zusatzkonzentration an Ladungsträgern.

2. **Berechnung der Ladung in den Oberflächenzuständen**

Mit dem Shockley-Read Rekombinationsmodell /7/ bestimmt man die Oberflächenladung Q_{SS} in Abhängigkeit vom Bandverlauf. Dabei müssen Annahmen über Zahl, energetische Lage und Einfangquerschnitte der Oberflächenzustände gemacht werden. Als Parameter dient wiederum die Zusatzdichte der Ladungsträger.

3. Gleichsetzung von Oberflächenladung und Raumladung

Wegen der Ladungsneutralität muß gelten: $Q_{SC} = -Q_{SS}$. Gelöst werden kann das System z.B. graphisch: Dabei werden Q_{SS} und Q_{SC} als Funktion der Bandverbiegung mit der Zusatzkonzentration als Parameter aufgetragen. Die Schnittpunkte legen die bei einer bestimmten Beleuchtung auftretende Bandverbiegung fest. Die Differenz zwischen der Bandverbiegung im Dunkeln und bei Beleuchtung ergibt die Oberflächenphotospannung.

Allen Modellen gemeinsam ist, daß sie komplizierte Ausdrücke für die SPV liefern, die aufgrund ihrer Form und der Abhängigkeit von zahlreichen, nicht bekannten Parametern, nur schlecht zum Vergleich mit dem Experiment geeignet sind. Prinzipiell sollte es zwar möglich sein, durch "trial and error" Prozeduren einen Satz von Parametern zu finden, mit dem das jeweilige Modell die beste Anpassung der Meßergebnisse liefert. Wegen der Vielzahl der vorhandenen Möglichkeiten erweist sich ein solches Verfahren aber als höchst zweifelhaft. Viele Autoren beschränken sich bei ihren Messungen deshalb auch auf die Interpretationen gewisser Grenzfälle, wie z.B. der Sättigung der SPV /17/ oder ihres Vorzeichenwechsels bei hohen Temperaturen /18/.

Um jedoch für häufig auftretende Randbedingungen die wichtigsten Abhängigkeiten der Oberflächenphotospannung von der Temperatur, der eingestrahlten Lichtintensität und der Bandverbiegung zu bestimmen, benötigt man keine komplizierten Ableitungen. Das folgende, sehr einfache Modell soll dies verdeutlichen:

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sei ein n-Halbleiter betrachtet. Wie in Abb. 2 zu erkennen, soll an der Oberfläche eine Verarmungsrandschicht vorliegen. Außerdem soll das Ferminiveau an der Oberfläche wegen einer hohen Zustandsdichte in der Bandlücke gepinnt sein, d.h. es

ändert seine Lage in Bezug auf die Bandkanten bei Variation der Temperatur nicht.

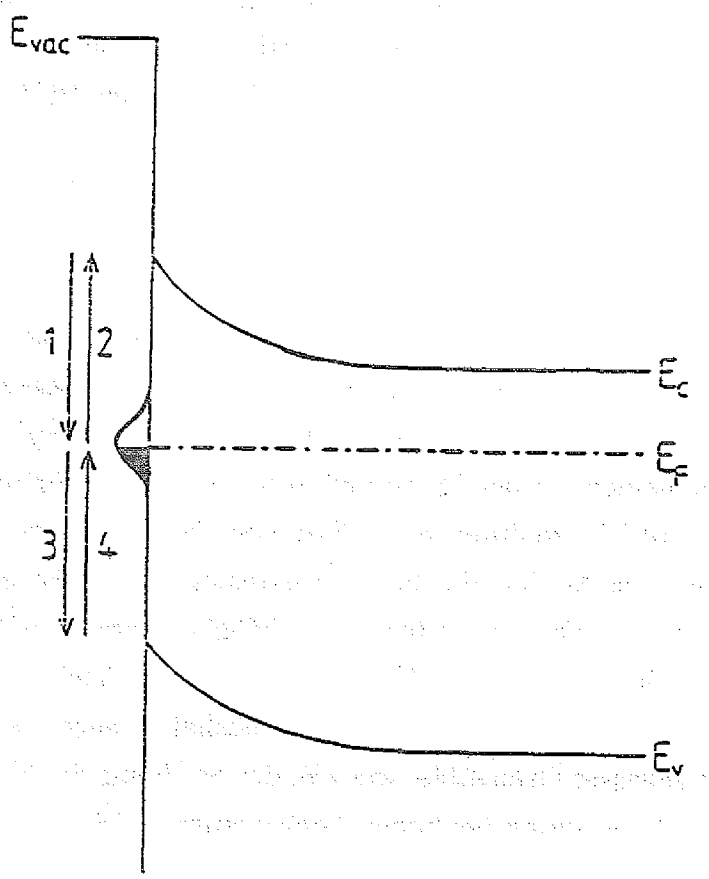


Abb.2: n-Halbleiter mit Verarmungsrandschicht und teilweise gefülltem Oberflächenzustand. (Erläuterungen im Text)

Vier verschiedene Ströme treten an dieser Oberfläche auf:

1. Der Rekombinationsstrom der Elektronen vom Leitungsband in den Oberflächenzustand
2. Der thermische Emissionsstrom der Elektronen in das Leitungsband
3. Der thermische Emissionsstrom der Löcher in das Valenzband
4. Der Rekombinationsstrom der Löcher vom Valenzband in den Oberflächenzustand

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts, d.h. der Rekombinationsstrom ist gleich dem thermischen Emissionsstrom. (Das gilt sowohl für Elektronen als auch für Löcher.) Stört man das thermodynamische Gleichgewicht durch Beleuchtung, gilt nach Erreichen eines stationären Gleichgewichts nur noch, daß die Summe aller Ströme Null ist. Dann sind die Rekombinationsströme 1 und 4 wesentlich größer als die thermischen Emissionsströme 2 und 3, so daß letztere vernachlässigt werden können. Die Zusatzkonzentration der Elektronen bei Beleuchtung soll deutlich kleiner sein als die Ausgangskonzentration der Elektronen aufgrund der Dotierung. Weiterhin soll der Fall sehr starker Oberflächenrekombination betrachtet werden, d.h. der Rekombinationsstrom der Löcher ist so groß, daß sich innerhalb der Raumladungszone keine exponentiell ansteigende Löcherkonzentration aufbauen kann. Setzt man die Konzentration der Löcher an der Oberfläche gleich Null, ergibt sich für den Rekombinationsstrom der Löcher j_p bei der Generationsrate G:

$$j_p = L_p \circ G \qquad \text{(II.1)}$$

Der Rekombinationsstrom der Löcher ist damit nur noch abhängig von den innnerhalb der Diffusionslänge L_p erzeugten Zusatzladungsträgern.

Der Rekombinationsstrom j_n der Elektronen vom Leitungsband in den Zustand ist proportional zu der Konzentration der Elektronen an der Oberfläche n_s, der Dichte der *unbesetzten* Oberflächenzustände N_s und dem Produkt K_n aus der thermischen Geschwindigkeit der Elektronen und dem Einfangquerschnitt des Zustands für Elektronen.

$$j_n = K_n \circ N_s \circ n_s \quad \text{(II.2)}$$

Der Abstand des Ferminiveaus vom Leitungsband an der Oberfläche setzt sich zusammen aus dem Abstand Ferminiveau - Leitungsbandkante im Volumen (E_c-E_f) und der Bandverbiegung an der Oberfläche bei Beleuchtung. Letztere läßt sich als Differenz der Bandverbiegung im Dunkeln V_s und der Oberflächenphotospannung U schreiben. Durch Anwendung der Boltzmann-Statistik folgt:

$$n_s = N_c \circ \exp\left(-\frac{(E_c-E_f)+eV_s-eU}{kT}\right) \quad \text{(II.3)}$$

N_c = effektive Zustandsdichte im Leitungsband

Im stationären Gleichgewicht muß die Summe aller Ströme Null sein:

$$L_p \circ G = K_n \circ N_s \circ N_c \circ \exp\left(-\frac{(E_c-E_f)+eV_s-eU}{kT}\right) \quad \text{(II.4)}$$

$$=> eU = (E_c-E_f+eV_s) + kT \circ \ln\left(\frac{L_p \circ G}{K_n \circ N_s \circ N_c}\right) \quad \text{(II.5)}$$

Im allgemeinen ist die Generationsrate proportional zur einfallenden Intensität: $G = C \circ I_L$

$$=> e \circ U = (E_c-E_f+eV_s) + kT \circ \ln\left(\frac{I_L \circ C \circ L_p}{K_n \circ N_s \circ N_c}\right) \quad \text{(II.6)}$$

Die Oberflächenphotospannung ist also proportional zum Logarithmus der einfallenden Lichtintensität und fällt linear mit der Temperatur. (Das Argument des Logarithmus ist kleiner als eins, da die Zustandsdichte $N_c \approx 10^{19}\,cm^{-3}$.)
Unabhängig von der Größe der eingestrahlten Lichtintensität strebt die SPV, gemäß Glg.II.6, für T->0 gegen den Wert $(E_c-E_f+eV_s)$. Dies ermöglicht die Bestimmung der Bandverbiegung und damit der Lage des Oberflächenferminiveaus durch Extrapolation der Meßwerte zu T = 0 (Abb.3).

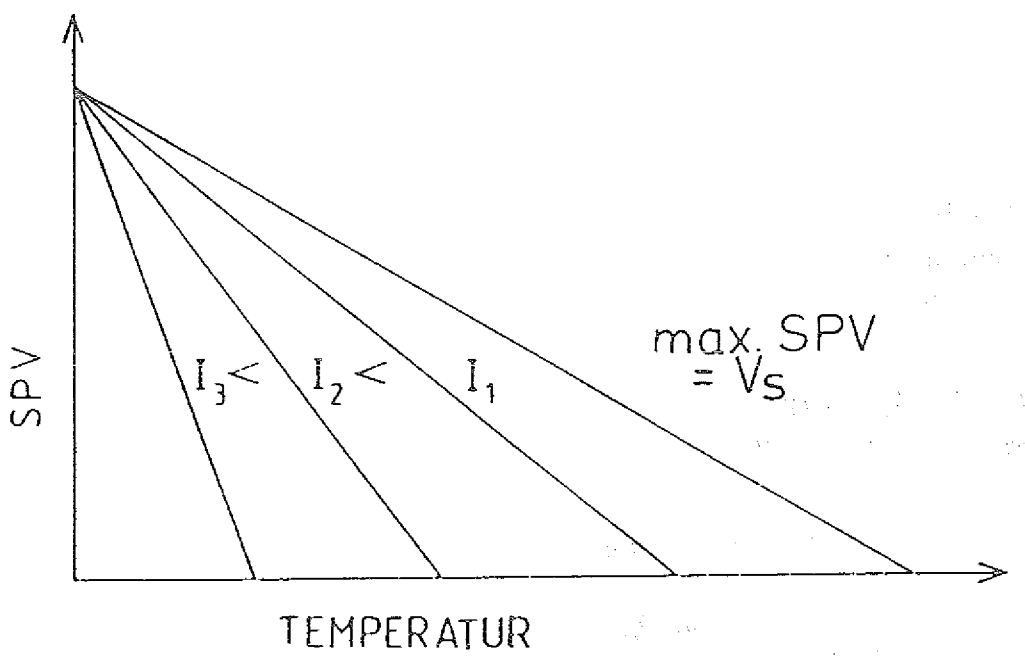


Abb.3: SPV(T) mit der Intensität I als Parameter gemäß Glg. II.6

Maximal kann die SPV aber bei jeder Temperatur nur so groß wie die Bandverbiegung V_S werden. In diesem Fall tritt eine Sättigung der SPV mit der Lichtintensität auf. Die Einsatztemperatur der SPV wird, außer durch die Bandverbiegung, auch durch das Verhältnis zwischen thermisch und durch Lichteinstrahlung erzeugten Ladungsträgern bestimmt.

Auf die Analogie zwischen der beleuchteten Halbleiteroberfläche und dem beleuchteten p-n bzw. Schottky-Übergang haben bereits mehrere Autoren hingewiesen /19,20/. In beiden Fällen treten ähnliche Dunkel- und Photoströme auf; die Leerlaufspannung einer Solarzelle und die Oberflächenphotospannung zeigen daher die gleichen Abhängigkeiten von der Lichtintensität und der Temperatur. Die bekannte Gleichung für die Leerlaufspannung einer idealen Solarzelle lautet /22/:

$$e \circ V_{oc} = kT \circ \ln((I_{sc}/I_o) + 1) \qquad \text{(II.7)}$$

mit I_{sc} = Photostrom (Kurzschlußstrom)
I_o = Dunkelstrom, (Sättigungsstrom der Diode)

Im allgemeinen gilt, daß der Photostrom proportional zur einfallenden Lichtintensität I_L ist: $I_{sc} = C \circ I_L$
Weiterhin gilt für den thermisch aktivierten Dunkelstrom /22/:

$$I_o(T) = I_{oo} \circ \exp(E_a/kT) \qquad \text{(II.8)}$$

E_a = Barrierenhöhe

Somit ergibt sich aus Gleichung (II.7) mit $I_{sc} >> I_0$

$$eV_{oc} = kT \circ \ln\left(\frac{C \circ I_L}{I_{oo} \circ \exp(-E_a/kT)}\right) \qquad \text{(II.9)}$$

Gleichung II.6 und II.9 sind formal identisch.
(mit $I_{oo} = K_n \cdot N_s \cdot N_c / L_p$)

Die Aktivierungsenergie E_a entspricht der Größe $(E_c-E_f+eV_s)$ in Gleichung II.5. Aus der Messung der Oberflächenphotospannung in Abhängigkeit von der Intensität bei verschiedenen Temperaturen läßt sich $I_0(T)$ als Schnittpunkt der Geraden mit der Intensitätsachse ermitteln.
Dies ermöglicht eine zweite Bestimmung der Aktivierungsenergie durch die Steigung eines Arrhenius-Plots $\ln I_0(T)$ gegen $1/T$.
Gleichung II.6 gilt für die ideale Solarzelle; reale Solarzellen lassen sich durch die Einführung eines sogenannten Qualitätsfaktors A beschreiben /22/. Damit wird aus Gleichung II.9:

$$eU = A \circ kT \circ \ln\left(\frac{I_L}{C^* \circ \exp(-E_a/AkT)}\right) \qquad \text{(II.10)}$$

Inwieweit die Einführung eines Proportionalitätsfaktors auch zur Deutung der SPV-Messungen vonnöten ist, wird in Kapitel V diskutiert.

II.2.3 Experimentelle Ergebnisse anderer Autoren

Wie schon bei der Diskussion der theoretischen Modelle für die Oberflächenphotospannung erwähnt, beschränken sich die meisten Autoren auf den Fall kleiner Anregungen. Dies gilt auch für experimentelle Untersuchungen der SPV an diversen Halbleitersystemen. Wegen der unterschiedlichen Prozesse, die die SPV beeinflussen und der Vielzahl der beteiligten Parameter ist die Analyse der Daten sehr schwierig. Trotzdem wurden in den letzten Jahrzehnten quantitative Ergebnisse vor allem über Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten sowie Dichte, Einfangquerschnitte und energetische Lage von Oberflächenzuständen veröffentlicht /23,24,25,26,27/. Besondere Erfolge ließen sich insbesondere durch die SPV-Spektroskopie erzielen /28,29/. Darunter versteht man die Messung der Oberflächenphotospannung in Abhängigkeit von der Energie des eingestrahlten Lichtes im Subbandgap-

Bereich. Dabei bleibt die Anregung im wesentlichen auf die Oberfläche beschränkt, was die Interpretation der Ergebnisse erleichtert. In günstigen Fällen läßt sich so die Verteilung von besetzten und unbesetzten Zuständen in der Bandlücke bestimmen /30/.
Im Bereich starker Anregungen wurde hauptsächlich die Sättigung der SPV bei hohen Lichtintensitäten benutzt, um die Größe und Richtung der Bandverbiegung festzulegen /17,31,29/. Leider gelingt es nur selten, mit den technisch realisierbaren Lichtintensitäten eine Sättigung zu erzielen.
Erste Messungen der Großsignal-Photospannung an der Si(100) Oberfläche mit systematischer Variation von Temperatur und Lichtintensität /32/ erlaubten die Bestimmung der Lage des Ferminiveaus und damit der Bandverbiegung auch ohne Erreichen der Sättigung. Eine Erweiterung dieser Methodik auf chemisch präparierte Silizium(111)-Flächen unterschiedlicher Dotierung, mit und ohne Wasserstoffbedeckung, war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

II.3. DIE SILIZIUM (111) 7X7 OBERFLÄCHE

II.3.1. Die geometrische Struktur

Die meisten Halbleiter weisen eine im Vergleich zum Volumen veränderte Oberflächenstruktur auf. Dieses als Oberflächenrekonstruktion bekannte Phänomen hat das Ziel, die Anzahl der offenen Bindungen an der Oberfläche (und damit auch die Oberflächenenergie) zu minimieren. Bei verschiedenen Präparationsmethoden können dabei auch unterschiedliche Rekonstruktionen entstehen /33/:
Beim Spalten eines Siliziumkristalls in der 111-Ebene unter Ultrahochvakuumbedingungen erscheint zunächst die metastabile 2x1- Struktur. Der Zusatz 2x1 kennzeichnet die bei einer LEED-Aufnahme erhaltene Symmetrie. Wird die Oberfläche auf ca.1000 K erhitzt, verändert sich die Rekonstruktion und folgendes LEED-Bild wird sichtbar:

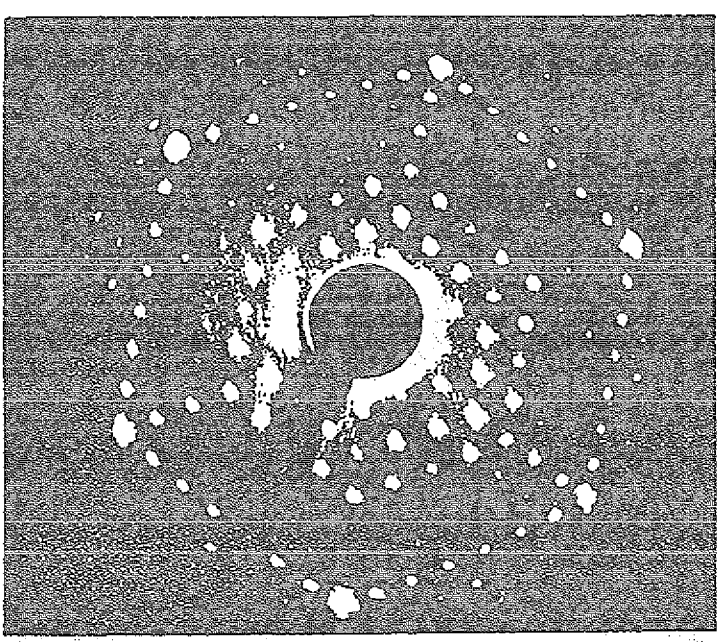


Abb.4: LEED-Bild der Si(111)7x7-Struktur /34/

Diese sogenannte 7x7-Struktur bleibt auch nach dem Abkühlen der Probe stabil. An der Klärung dieser Struktur haben sich zahlreiche Autoren versucht. Immer neue Modelle wurden vorgeschlagen und mit den experimentellen Daten verglichen. Wegen der großen Zahl von 49 Atomen in der Einheitszelle bereitet die theoretische Berechnung der Struktur jedoch nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Endgültige Klarheit brachte erst die Untersuchung mit dem damals neuentwickelten Raster-Tunnel-Mikroskop /35/. Heute hat sich das sogenannte dimer-adatom-stacking-fault (DAS) Modell von Takayanagi et al. durchgesetzt /36/.

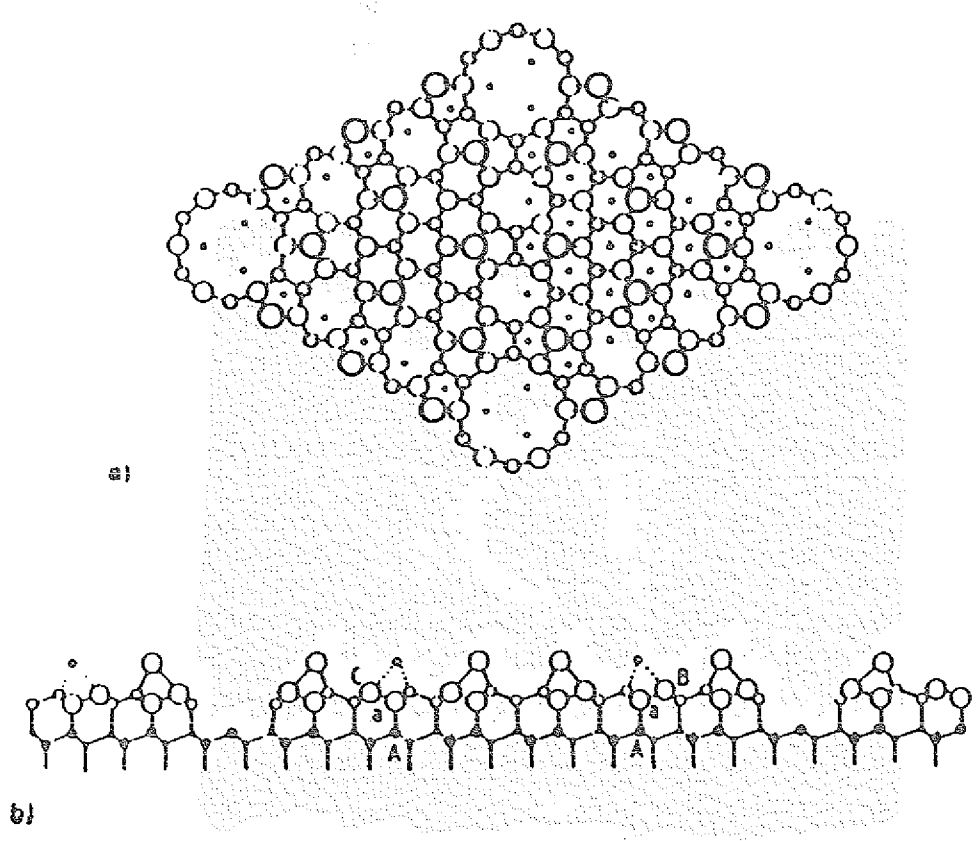


Abb.5a,b: Das DAS-Modell der Si(111)7x7-Oberfläche

Charakteristisch für die Struktur sind die 12 Adatome und die "Löcher" an den vier Ecken der Einheitszelle.
Diese Merkmale sind auch gut im Rastertunnelbild zu sehen /37/:

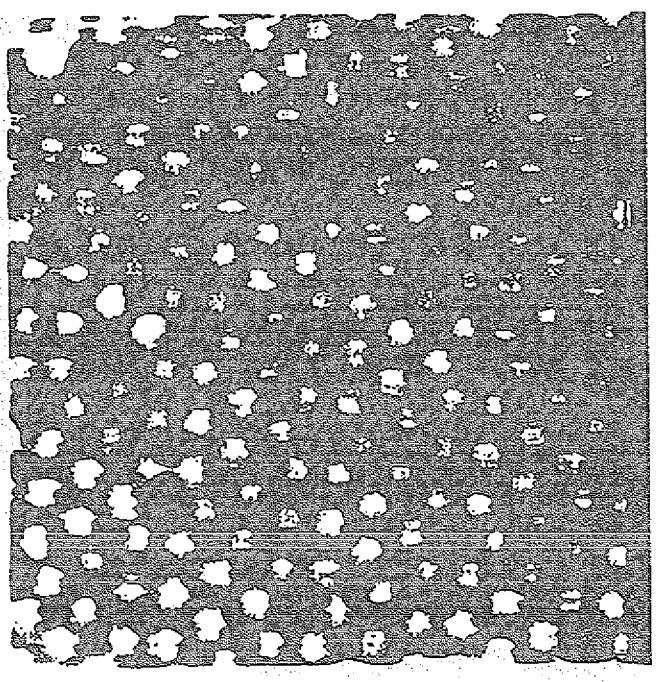


Abb.6: RTM-Aufnahme der Si(111)7x7-Oberfläche

II.3.2. Die elektronische Struktur

Ähnlich kontrovers wie bei der geometrischen Struktur verlief auch die Diskussion der elektronischen Eigenschaften der Si(111)7x7-Oberfläche. Aus Photoemissionsstudien /38,39/ und neuerdings auch durch spektroskopische Untersuchungen mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop /40/ weiß man, daß sich drei Oberflächenzustände im Energiebereich um 0.2 eV, 0.8 eV und 1.8 eV unter dem Fermi-Niveau befinden. Mit dem RTM gelang sogar teilweise eine Zuordnung dieser Zustände zu bestimmten Atomgruppen in der Elementarzelle /40/. Uneinigkeit besteht jedoch über die genaue Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche und die dort herrschende Zustandsdichte. Viele Untersuchungen /41,42,43,44/ deuten auf die Existenz eines metallischen Oberflächenzustands, d.h. eines halbgefüllten Zustands auf der Höhe des Ferminiveaus. Andere Gruppen bestreiten dies /45,46,47/. Der Grund für diese Unstimmigkeiten mag darin liegen, daß die tatsächlich am Ferminiveau vorhandene Zustandsdichte sehr kein und damit schwer zu detektieren ist. Demuth und Persson /44/ schätzen diese Dichte auf ca. 10^{13} cm^{-3}. Hinzu kommt noch, daß auch Oberflächendefekte Zustände in der Bandlücke erzeugen, welche die Lage des Ferminiveaus bestimmen können /44/. Himpsel et al. konnten verschiedene Pinning-Positionen nachweisen, die von der Art der Oberflächenpräparation abhingen /48/.
Für den Abstand des Oberflächenferminiveaus vom Valenzband wurden unter anderem folgende Werte veröffentlicht:

0.35 eV /49/ (aus Photoemissionsmessungen)
0.50 eV /50/ (aus Photoemissionsmessungen)
0.58 eV /48/ (aus Photoemissionsmessungen)
0.66 eV /48/ (aus Photoemissionsmessungen)
0.78 eV /30/ (aus Messungen der Oberflächen-Leitfähigkeit und der Oberflächenphotospannung

Die meisten Autoren gehen jedoch heute davon aus, daß das Ferminiveau in der oberen Hälfte der Bandlücke gepinnt ist.
Detaillierte Untersuchen der Si(111)7x7 Oberfläche wurden von Clabes und Henzler mit Hilfe der SPV-Spektroskopie gemacht /30/. Ihre Ergebnisse über die Verteilung von besetzten und unbesetzten Oberflächenzuständen sind in Abb. 7 dargestellt.

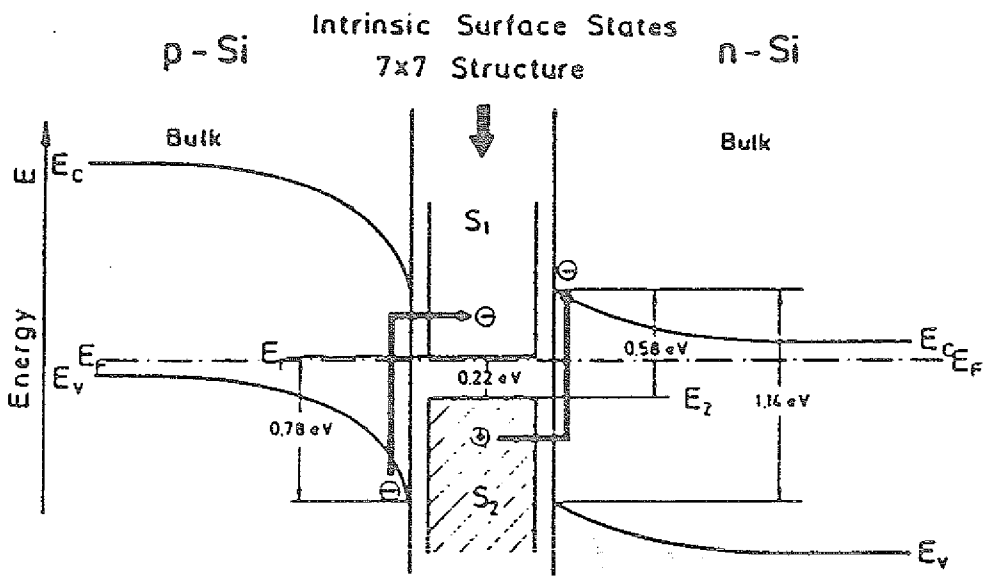


Abb.7: Verteilung der besetzten und unbesetzten Zustände innerhalb der Bandlücke der Si(111)7x7-Oberfläche nach Messungen von Henzler et al./30/

Ihre Angabe über die Lage des Ferminiveaus ist jedoch ziemlich spekulativ, da nicht explizit gemessen. Falls die dargestellten

Zustandsdichten stimmen, kann das Ferminiveau im Bereich zwischen $(E_V\text{-}E)_f$ = 0.78 eV - 0.56 eV liegen. Eine eventuelle Existenz eines schmalen metallischen Oberflächenzustands geringer Dichte kann auch hier übersehen worden sein.

II.3.3. Die wasserstoffbedeckte Si(111) Oberfläche

Die Absättigung freier Bindungen der Siliziumoberfläche durch Wasserstoff führt zu einer Reduktion der Oberflächenzustandsdichte /z.B. 50/. Um den Einfluß dieser Reduktion auf die Oberflächenphotospannung zu untersuchen, wurden auch Messungen an wasserstoffbedeckten Proben durchgeführt.
Die Bedeckung der Siliziumoberfläche mit Wasserstoff wird im allgemeinen durch eine Adsorption thermisch zersetzter Wasserstoffmoleküle unter UHV-Bedingungen erreicht /z.B.32/. Dabei ändert sich das LEED-Bild in der folgenden Weise /51,52/:

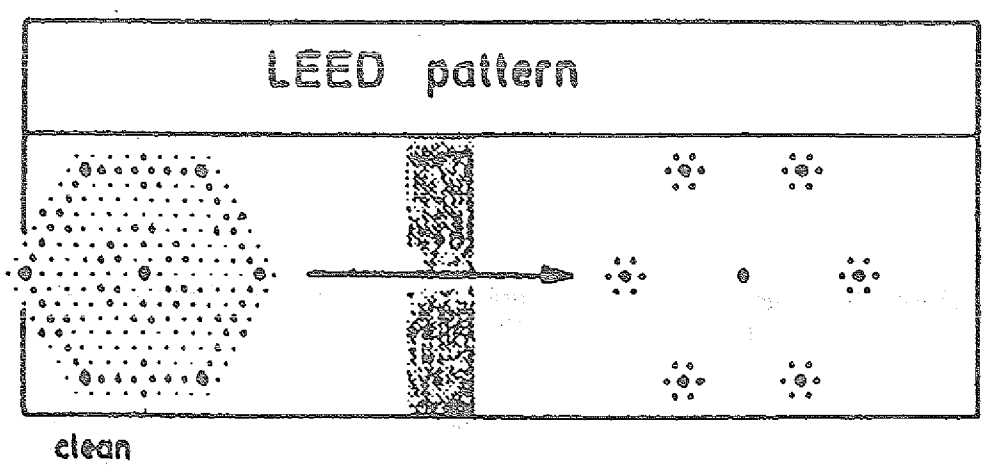


Abb.8: Schematische LEED-Bilder der reinen und wasserstoff bedeckten Si(111)7x7-Oberfläche

Es bildet sich also keine komplette 1x1 Struktur, wie man sie bei völliger Aufhebung der Rekonstruktion erwarten würde. Erreicht man die Wasserstoff-Bedeckung auf chemische Weise (siehe Kap.III), sieht man nur noch die 1x1 Struktur /53/. Alle Bindungen der unrekonstruierten Oberfläche sind mit Monohydrid abgesättigt.

KAPITEL III

EXPERIMENTELLES

III.1. DIE APPARATUR

Um Effekte an reinen Halbleiteroberflächen messen zu können, wurden sämtliche Experimente unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt. Das UHV-System, dargestellt in Abb.9, besteht aus einem Edelstahlrezipienten, der mit Hilfe einer Ionengetterpumpe evakuiert wird. Zusätzliche Pumpwirkung erzielt eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle sowie ein Titanverdampfer; beide werden bevorzugt dann eingesetzt, wenn durch die Oxiddesorption bei 1070 K ein erhöhter Gasanfall auftrat. Der Basisdruck beträgt $8 \cdot 10^{-9}$ Pa.
Das Schleusensystem wird mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert. So kann innerhalb von zwei Stunden ein Druck von $1*10^{-5}$ Pa erreicht werden. Dies reicht aus, um die Probe in die Hauptkammer einzuschleusen, ohne daß dort der Druck wesentlich steigt.

1)	Lichtquelle	6)	Probe
2)	Linsensystem	7)	Kelvinsonde
3)	Intensitätsfilter	8)	Manipulator
4)	Interferenzfilter	9)	Auger-System
5)	LEED-System	10)	Schleuse

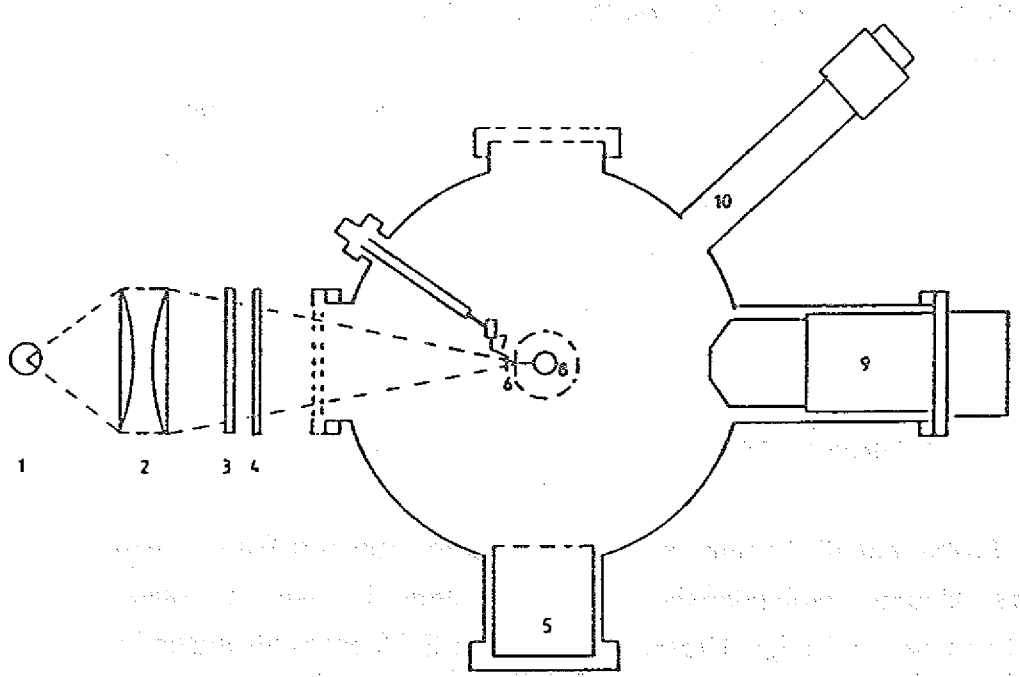


Abb.9: Skizze des Ultrahochvakuumsystems

Im Rahmen der Arbeit wurde das UHV-System in vielen Teilen umgebaut und erweitert, um optimale Versuchsbedingungen für Messungen der Oberflächenphotospannung mit Hilfe der Kelvinsonde zu erhalten. Ein wesentlicher Punkt war dabei der Aufbau eines Schleusensystems, welches dazu dient, einen schnellen Probenwechsel ohne Belüftung des Rezipienten durchzuführen. Dies war unbedingt notwendig, da durch das nach einer Belüftung notwendige Ausheizen eine starke Verschmutzung der Probe auftrat (siehe Kapitel IV.3). Durch den Einbau einer Schleuse traten jedoch auch zusätzliche Probleme auf:
Die Probe muß mit Hilfe von Schiebe- und Drehdurchführungen so aus der Schleusenkammer in den Manipulator geschoben werden, daß sie mit diesem mechanisch fest verbunden ist und ein guter thermischer und elektrischer Kontakt zwischen Probenhalter und Manipulator entsteht. Wichtig ist außerdem ein sehr guter thermischer Kontakt vom Thermoelement zur Probe, damit die Probentemperatur mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich folgender Mechanismus als praktikabel:

Die Probe, ein 12*12 mm^2 großes Stück eines Silizium-Wafers, wird mit Hilfe kleiner Molybdänklammern auf dem in Abb.10 skizzierten Probenhalter befestigt. Dieser wird an den Schleusenstab angeschraubt, um nach Abpumpen der Schleuse mit einem magnetischen Transfersystem in die Hauptkammer geschoben zu werden. Der Probenhalter rastet dann in den bereitstehenden Manipulator ein. Kleine Molybdänfedern (siehe Abb.10) sorgen für einen guten thermischen und elektrischen Kontakt und einen problemlosen Einschub des Probenhalters in den Manipulator. Gleichzeitig stülpt sich ein mit dem Probenhalter fest verbundener Rohransatz auf ein Mantel-Thermoelement. Schließlich wird der ganze Probenhalter noch mit einem federnden Blech gegen das Thermoelement gedrückt. Der Manipulator ist in allen drei Raumrichtungen verstellbar und kann so genau auf den Schleusenstab ausgerichtet werden.

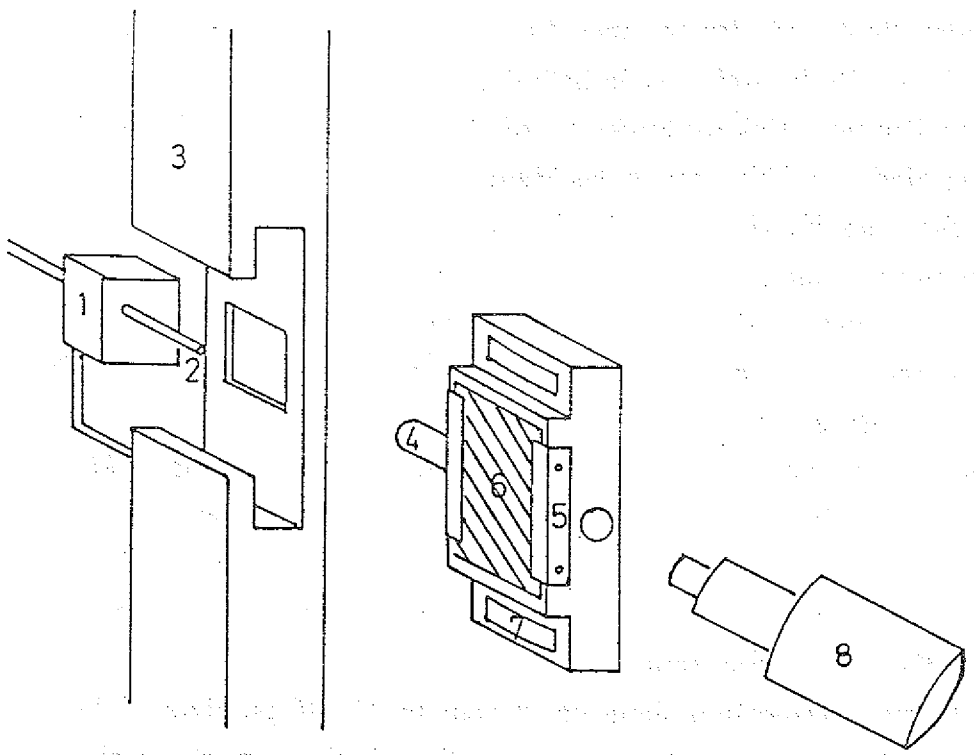


Abb. 10: Skizze des Manipulators mit zugehörigem Probenhalter

1)	Keramikhalter	5)	Molybdänklammern
2)	Mantelthermoelement	6)	Probe
3)	Manipulator	7)	Molybdänfedern
4)	Rohransatz	8)	Schleusenstab

Zur Variation der Probentemperatur dient eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff, eine Elektronenstoßheizung und eine elektrisch isolierte Thermokoaxheizung.

Der flüssige Stickstoff wird zur Kühlung mit geringem Druck durch einen Teflonschlauch geschickt, der sich in einem flexiblen VA-Wellschlauch befindet. Beide münden in einen Kupfertank, der in gutem thermischen Kontakt zur Probe steht. Außerhalb des Teflonschlauchs strömt der zum großen Teil noch flüssige Stickstoff wieder heraus. Dies ist wichtig, da zu starkes Sieden zu Vibrationen des Manipulators führt; dadurch wächst das Rauschen des Kelvinsignals deutlich an. Mit Hilfe dieses Kühlsystems lassen sich minimale Probentemperaturen von ca.110 K erreichen.
Durch ein Loch im Probenhalter können von einer Heizwendel erzeugte Elektronen von hinten auf die Probe beschleunigt werden. (Beschleunigungsspannung U=500 V). Dadurch lassen sich relativ schnell Temperaturen von über 1500 K erzeugen. Kelvin-Messungen können während des Betriebs dieser Heizung nicht durchgeführt werden (starke elektrische Störungen). Dazu kann eine elektrisch isolierte Thermokoaxheizung benutzt werden, mit der allerdings nur Temperaturen bis ca. 420 K erreichbar sind.
Zur Temperaturmessung dient das bereits in Abb.10 gezeigte, elektrisch isolierte Mantelthermoelement vom Typ Nickel/Chromnickel. Um sicherzustellen, daß die Anzeige des Thermoelements nicht wesentlich von der tatsächlichen Probentemperatur abweicht, wurden Eichmessungen gegen ein zweites, auf die Probe geklebtes Thermoelement durchgeführt. Die maximale Differenz betrug bei keiner Temperatur mehr als 3 K.
Alle Keramikteile, wie z.B. der Keramikhalter des Thermoelementes, wurden mit einer Kohlenstoffschicht versehen, um störende Aufladungen in Probennähe zu vermeiden.

III.2. Die Kelvin-Methode

Die Kelvin-Methode /54/ ist ein Verfahren zur Messung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei leitenden Oberflächen. Abb.11 verdeutlicht die zwischen den beiden Oberflächen A und B ablaufenden Prozesse.

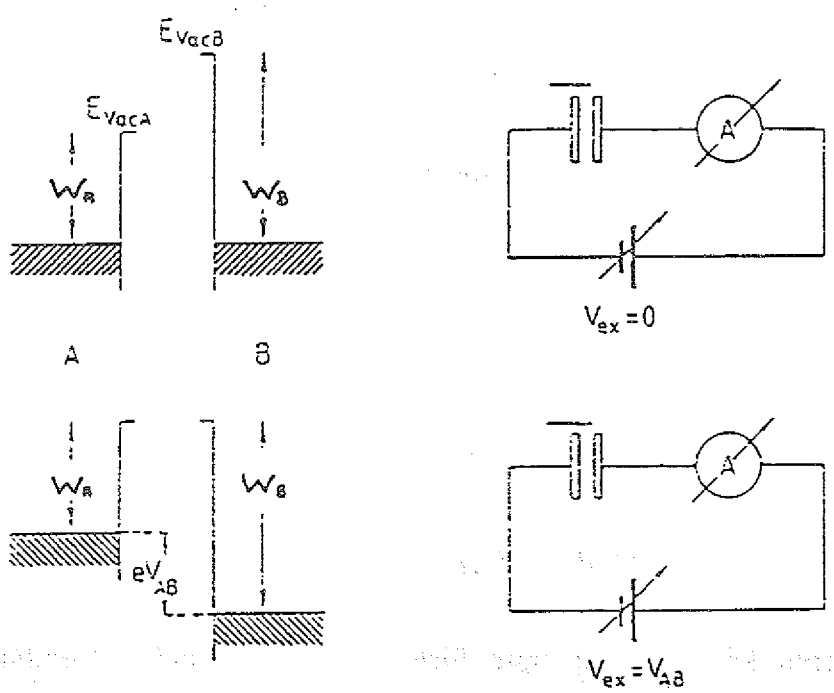


Abb.11: Schematische Darstellung der Kelvin-Methode

Für die zugehörigen Austrittsarbeiten gelte: $W_A \neq W_B$. Die beiden Oberflächen seien als Kondensatorplatten ausgebildet und elektrisch miteinander verbunden. Im thermodynamischen Gleichgewicht hat dann das Ferminiveau in beiden Systemen die gleiche Lage.

Die unterschiedlichen Austrittsarbeiten führen zu einer sogenannten Kontaktpotentialdifferenz V_{AB}:

$$V_{AB} = W_A - W_B$$

Daraus resultiert eine Aufladung Q des Plattenkondensators mit der Kapazität C:

$$Q = C \circ V_{AB}$$

Versetzt man eine der Platten, die sogenannte Referenzelektrode, in eine periodische Schwingung (Frequenz Ω) gegen die andere, so führt dies zu einer zeitlichen Änderung δC der Kapazität C.

$$C(t) = C_0 + \delta C \circ \sin(\Omega t)$$

Dadurch fließt im äußeren Stromkreis ein Wechselstrom i:

$$i(t) = dQ/dt = V_{AB} \circ \Omega \circ \delta C \circ \cos(\Omega t)$$

Dieser Strom kann phasenempfindlich von einem Lock-in-Verstärker detektiert werden. Legt man von außen eine der Kontaktpotentialdifferenz entgegengerichtete Spannung V_{EX} an, so daß $V_{EX} = -V_{AB}$, verschwindet der Strom i(t).
In der Praxis wird dieser Abgleich von einem selbstkompensierenden System vorgenommen, das so lange V_{EX} variiert, bis $i(t) = 0$ ist. Die angezeigte Spannung V_{EX} entspricht dann genau der Kontaktpotentialdifferenz V_{AB} zwischen Referenzelektrode und Probe.
Falls man die Referenzelektrode also nicht vorher mit einem anderen Verfahren geeicht hat, lassen sich mit der Kelvin-Methode nur Austrittsarbeitsunterschiede bestimmen. Da in dieser Arbeit nur *Änderungen* der Austrittsarbeit einer Halbleiteroberfläche durch den Einfluß von Licht, Temperatur etc. untersucht werden, ist dies völlig

ausreichend. Wichtig ist jedoch, daß die Austrittsarbeit der Referenzelektrode sich nicht ändert. Daher wird diese mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Gealterte Goldoberflächen besitzen eine relativ konstante Austrittsarbeit /55/.
Die Austrittsarbeit eines Halbleiters ist definiert als:

$$W_{HL} = (E_c - E_f) + eV_s + X \qquad \text{(III.1)}$$

E_c-E_f: Abstand Ferminiveau-Leitungsbandkante im Volumen
eV_s: Größe der Bandverbiegung
X: Elektronenaffinität

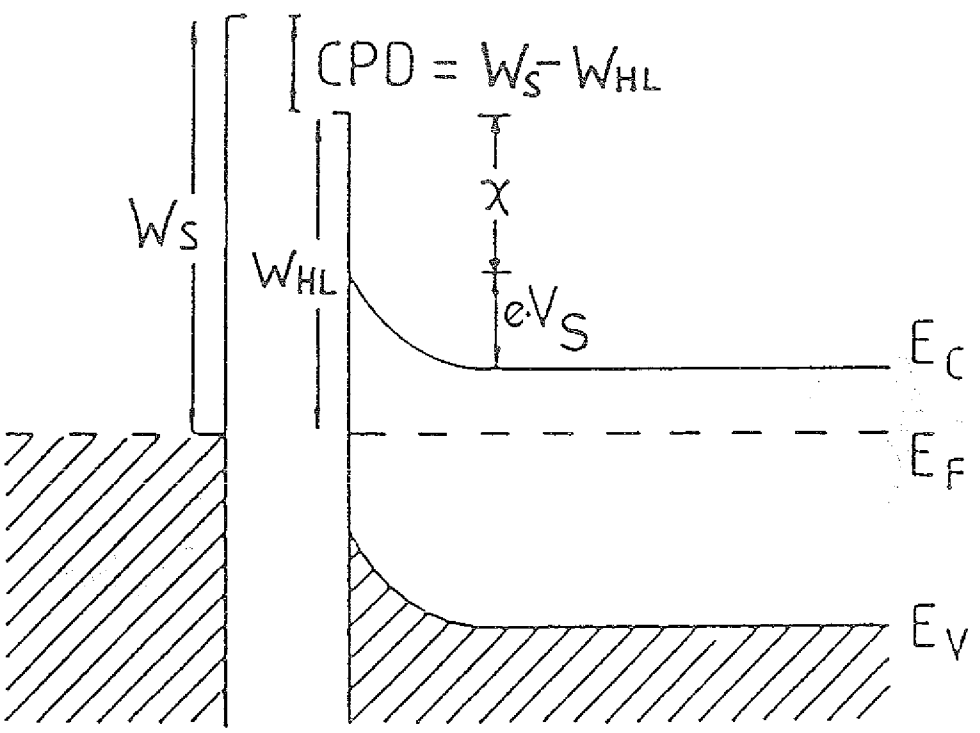


Abb.12: System Kelvinsonde-Halbleiter im thermodynamischen Gleichgewicht

Ändert man die Temperatur, so spiegelt die Änderung der CPD im wesentlichen den Verlauf des Ferminiveaus an der Oberfläche wieder, da die Elektronenaffinität nur schwach von der Temperatur abhängig ist /56/. Beleuchtet man die Probe, so ist die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz (CPD) auf die Änderung der Bandverbiegung zurückzuführen; die Elektronenaffinität wird durch die Beleuchtung nicht beeinflußt.

III.3. DIE KELVIN-SONDE

Abb.13 zeigt den mechanischen Aufbau der benutzten Kelvin-Sonde:

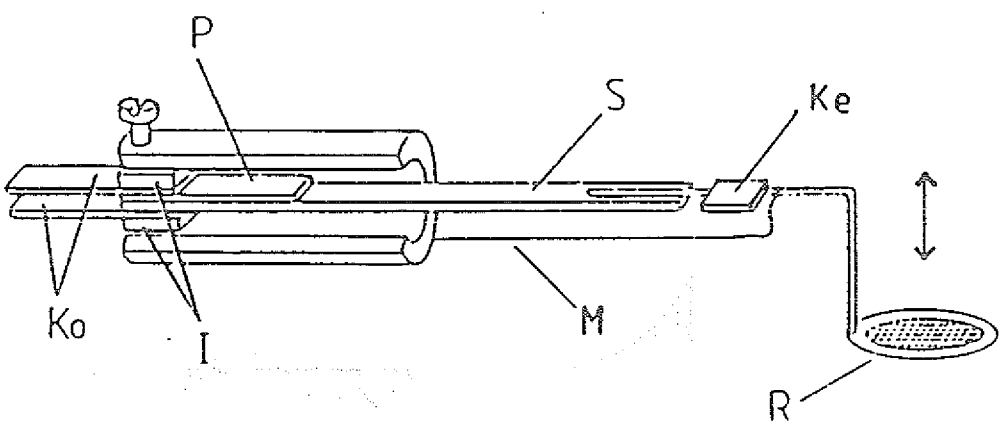


Abb. 13: Skizze der Kelvin-Sonde (Erläuterungen im Text)

Es handelt sich um einen modifizierten Nachbau des von Besocke et al. /57/ entwickelten Systems. Kernstück ist eine dünne Piezofolie P, die auf ein Molybdänblech S aufgeklebt wurde. Legt man an die Kontakte Ko eine Wechselspannung, so führt dies zu einer Schwingung des Bleches und der Referenzelektrode R. Diese ist als vergoldetes Edelstahlnetz ausgebildet, um die Probe während der Messung beleuchten zu können. Da das Meßsignal über die Referenzelektrode abgenommen werden soll, wurde sie gegen das Blech S mit einer Keramik Ke isoliert. Ein nur 10 μm dünner Draht M dient als Meßleitung. Jeder dickere Draht würde die mechanische Schwingung der Elektrode stören und damit die Messung unmöglich machen. Die Probe selbst wurde geerdet; dies verbessert das Signal-Rauschverhältnis. Das ganze System befindet sich auf einer Dreh-Schiebedurchführung, die eine optimale Justierung der Elektrode zur Probenoberfläche ermöglicht.

III.4. DIE BELEUCHTUNG

Bei den Messungen der Oberflächenphotospannung (SPV) wurden die Probe mit einer 250 Watt Halogenlampe bestrahlt. Ein Linsensystem außerhalb des Rezipienten bildete die Glühwendel auf die Probe ab. Alle Messungen wurden mit Licht der Wellenlänge 546 nm durchgeführt. Das dazu in den Strahlengang gebrachte Interferenzbandfilter der Fa. Schott konnte mit auf diese Wellenlänge geeichten Graufiltern kombiniert werden; so ließ sich eine präzise Variation der Lichtintensität über fünf Größenordnungen erzielen. Ein speziell für die Aufnahme der Filter konstruierter Tubus verhinderte ein Eindringen von Streulicht in die Apparatur. Eine zusätzliche Blende im Rezipienten sorgte dafür, daß das Licht nur die Mitte der Probe erreichte und Verfälschungen der Messungen durch Beleuchtung der Metall-Halbleiter-Übergänge am Rande vermieden wurden.

III.5. DIE PROBENPRÄPARATION

Ziel der Probenpräparation ist es, durch geeignete Wahl von Reinigungsprozeduren, die Halbleiteroberfläche von ihr anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, um so eine definierte Ausgangssituation herzustellen. Als Hauptverunreinigungen auf der unbehandelten Waferoberfläche erkennt man im Augerspektrum die Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff. In geringeren Mengen finden sich auch noch andere Elemente in oder auf der Oxidschicht, wie z.B. Bor.
Gerade Bor , ein effizienter Dotierstoff, diffundiert bei höheren Temperaturen sehr leicht in den Halbleiterkristall und erzeugt dort ungewünschte Dotierungsprofile (siehe Kap.IV.3).
Die Oxidschicht läßt sich relativ leicht durch Heizen der Probe für einige Minuten auf ca. 1070 K entfernen. Zurück bleibt der Kohlenstoff und nach innen diffundierte Elemente wie z.B. Bor.
Gängige Methoden, um Kohlenstoffverunreinigungen zu entfernen, sind z.B./58,59/:

Heizen auf 1450 K
Abwechselndes Sputtern und Heizen auf 1070 K

Die erste der beiden Methoden führt vermutlich zu irreversiblen Veränderungen der elektronischen Eigenschaften und ergab nicht reproduzierbare Ergebnisse bei SPV-Messungen /32/.
Sputtern und anschließendes thermisches Ausheilen reinigt zwar die Oberfläche; der Ionenbeschuß treibt aber Verunreinigungen wie z.B. Kohlenstoff in die Tiefe /60/.
Eine dritte Möglichkeit besteht in der Anwendung naßchemischer Reinigungsverfahren. Diese Techniken, wie z.B. RCA- und Shiraki-Cleaning /61,62/, werden heutzutage in großem Umfang von der Halbleiterindustrie genutzt, um Siliziumwafer vor den eigentlichen Prozeßschritten von störenden Verunreinigungen zu befreien. Dazu gehören insbesondere Metalle, die tiefe Störstellen verursachen, aber auch Kohlenstoffatome, die sich negativ auf die Qualität nachfolgender Epitaxieschichten auswirken.

Sämtliche in dieser Arbeit benutzten Silizumproben wurden mit Hilfe des Shiraki-Cleanings gesäubert. Die eigentlichen Reinigungsschritte bestehen, nach dem Entfetten und Wässern der Wafer, aus abwechselndem Abätzen der Oxidschicht mit Flußsäure und anschließendem Aufbau einer sauberen Oxidschicht durch chemische Oxidantien. Von äußerster Wichtigkeit ist dabei die Reinheit der verwendeten Chemikalien, insbesondere die des Wassers. Da hier kleinste Verunreinigungskonzentrationen eine große Rolle spielen, sind sämtliche Abläufe unter Reinraumbedingungen und unter Verwendung spezieller Teflonbehälter durchzuführen. Alle benutzten Si-Proben stammen von Wafern der Fa. Wacker-Chemitronic. Zur Reinigung wurden sie folgender Prozedur unterzogen /62/:

1. Entfetten
10 min. Wässern in deionisiertem Wasser
5 min. Methyl-Alkohol-Bad
15 min. Kochen in Trichlorethylen-Bad
5 min. Methyl-Alkohol-Bad
10 min Wässern
2. HNO_3-Behandlung
10 min. Kochen in HNO_3 bei 303 K
(Ätzen der Siliziumoberfläche und Aufbau der Oxidschicht)
10-15 s in HF (2.5%) tauchen
(Entfernung der Oxidschicht)
Wässern
Trocknet die Oberfläche danach nicht homogen ab, wird die HNO_3-Behandlung wiederholt.
3. HCL-Behandlung
10 min. kochen (363 K) in folgender Lösung:
$HCL:H_2O_2:H_2O$ (3:1:1)
Aufbau einer dünnen Oxidschicht
10 min. Wässern
Trocknen mit Stickstoff

Das Endresultat des Shiraki-Cleanings ist ein sauberer, mit einer dünnen Oxidschicht belegter Siliziumwafer.
Um die Probe vom Reinraum in die Schleuse zu transferieren, benötigt man, bei perfekter Koordination aller notwendigen Vorgänge, ca. fünf Minuten. Zur Vermeidung einer Rekontamination während dieser Zeit wurde nach einer Möglichkeit der Oberflächenpassivierung gesucht. Ein von Chabal et al. vorgeschlagenes Verfahren eignet sich dazu in besonderer Weise /53/:
Dabei wird die Probe als letztem Verfahrensschritt wieder einem Oxid-Stripping mit verdünnter Flußsäure unterworfen. Diese wird jedoch durch Pufferung mit Ammoniumfluorid und Zugabe von Ammoniak alkalisch gemacht (pH: 9-10).
Dadurch entsteht eine sehr glatte, vollständig mit Wasserstoff bedeckte Si(111)-Oberfläche ohne Rekonstruktion. Der Wasserstoff ist als Monohydrid an das Silizium gebunden. Die Oberfläche weist eine sehr geringe Defektdichte auf. Entscheidenden Einfluß auf die Defektfreiheit und das alleinige Auftreten von Monohydriden hat der pH-Wert der Lösung /53/.
Derart präparierte Oberflächen sind chemisch sehr stabil und können Stunden, ja sogar Tage an Luft liegen, ohne zu oxidieren. /63/. Dies ermöglicht den problemlosen Transfer der Proben in die Schleuse.
Ein nach dem Einschleusen durchgeführtes Beugungsbild niedrig-energetischer Elektronen (LEED) wies eine (1x1)-Struktur auf. Auger-Spektren zeigten nur sehr geringe Kohlenstoffverunreinigungen und fast keinen Sauerstoff.
Die Passivierung der Oberfläche liegt nicht, wie früher behauptet /64/, an der Bildung von SiF, obwohl diese Reaktion energetisch plausibler wäre. Quantenchemische Rechnungen zeigen vielmehr, daß Reaktionen der Art $Si\text{-}SiF_3 + HF \rightarrow SiH + SiF_4$ ablaufen, die eine wasserstoffbedeckte Oberfläche hinterlassen. Der Einfluß der OH-Ionen in der Lösung besteht darin, daß sie bevorzugt Stufen und Defekte der Oberfläche angreifen. Hier entstehende SiO bzw SiOH Verbindungen werden von der Flußsäure abgetragen. Zurück bleiben große, chemisch stabile Silizium-(111)-

Terrassen. Das gleiche Verfahren bewirkt bei (100)-Flächen das genaue Gegenteil; hier bilden sich viele kleine (111)- Facetten. Die chemisch herbeigeführte Wasserstoff-Bedeckung wurde zweckmäßigerweise nicht nur zur Passsivierung während des Transports benutzt; nach dem Einschleusen wurden auch SPV-Messungen an diesen Oberflächen durchgeführt.
Wichtig zu erwähnen ist noch, daß fast alle benutzten Chemikalien giftig oder ätzend oder beides sind! Sämtliche Verfahren sind daher unter einem starken Abzug und mit entsprechender Schutzkleidung durchzuführen.

III.6. DER RÜCKSEITENKONTAKT

Trotz der Fokussierung des Lichtes auf die Probenmitte kann nicht völlig ausgeschlossen werden, daß Lichtquanten auch noch die Rückseite der Probe erreichen. An dem dort vorliegendem Metall-Halbleiter- Übergang würde dies, aufgrund der dort bestehenden Bandverbiegung, ebenfalls zu einer Photospannung führen. Um zu verhindern, daß dadurch die Messungen gestört werden, sollte an der Rückseite ein möglichst ohmscher Kontakt vorliegen. Übliche Methoden, wie z.B. das Aufdampfen einer Titan- bzw. Platinschicht mit anschließender Silizidbildung scheiden wegen der oben beschriebenen naßchemischen Ätzbäder aus. Diese ätzen, neben der Oxidschicht, auch sehr effektiv Metallschichten ab. Deshalb wurden an den Rückseiten der Proben durch Ionenimplantation mit Phophor bzw. Bor, n^+ bzw. p^+-Schichten erzeugt. So entsteht ebenfalls ein guter ohmscher Kontakt mit der Probenhalterung. Mit den technisch erreichbaren Implantationsdosen ergab sich eine Dotierung von $5 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} in den n^+ bzw. p^+ Schichten. Alle Implantationen wurden natürlich vor den Reinigungsschritten durchgeführt.

III.7 MEßTECHNISCHE PROBLEME

Sowohl elektrische Einstreuungen als auch mechanische Schwingungen führten zu meßtechnischen Problemen. Diese äußerten sich in verstärktem Rauschen bis hin zu starken Signalschwankungen von bis zu 100 mV. Unter solchen Bedingungen sind aussagekräftige Messungen natürlich unmöglich. Das "normale" Rauschen des Signals betrug dagegen nur einige mV.

Zur Vermeidung der elektrischen Einstreuungen wurden nur abgeschirmte, möglichst kurze Meßleitungen verwandt und alle einstreuungsgefährdeten Punkte geerdet bzw. abgeschirmt. Die Spannungsversorgung der Kelvinsonde und der damit verbundenen Elektronik wurde mit Netzfiltern versehen. Um den Einfluß der Störfrequenzen bei 50 bzw. 100 Hz so gering wie möglich zu halten, wurde die Masse der selbstgebauten Kelvinsonde so verändert, daß die resultierende Schwingungsfrequenz bei 75 Hz lag.

Wichtig ist außerdem noch, daß die elektrische Aufladung aller in der Nähe der Probe angebrachten Keramikbauteile verhindert wird. Dies läßt sich durch Aufbringen einer dünnen, leitfähigen Graphitschicht auf die Keramikoberfläche erreichen. Dabei darf natürlich die eigentliche Funktion der Keramik, z.B. als elektrischer Isolator nicht beeinträchtigt werden.

Die mechanischen Störungen entstehen hauptsächlich durch die Schwingungen des Manipulators während der Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Zur Minimierung dieser Schwingungen wurde der Stickstoff nur mit geringem Druck durch die Kühlleitung befördert; geregelt wurde der Durchfluß durch die Erwärmung eines Widerstandes innerhalb der Stickstoffkanne. Zusätzlich wurde der Manipulator während der Messung auf einem Kupferblock verankert.

Damit die Austrittsarbeit der goldbedampften Kelvinsonde stabil bleibt, muß ihre Erwärmung während des Heizens der Probe unbedingt verhindert werden. Andernfalls kommt es zu einer Desorption von Gasen von der Sondenoberfläche. Während der anschließenden Messung würde eine Re-adsorption, verbunden mit einer stetigen Austrittsarbeitsänderung der Sonde stattfinden. Deshalb wurde die Kelvinsonde bei jedem Probenheizungsvorgang soweit wie möglich von der Probe entfernt.

Mit den dargelegten Vorsichtsmaßnahmen ließen sich die aufgezeigten Störungen jedoch meistens weitgehend verhindern. Eine Ausnahme bildeten gelegentlich auftretende, massive elektrische Einstreuungen unbekannter Herkunft, die auch in benachbarten Versuchsapparaturen zu starken Störungen führten und aussagekräftige Messungen zeitweise unmöglich machten.

III.8 DER ABLAUF EINER MESSUNG

Es gibt viele Faktoren, die eine Messung der Oberflächenphotospannung negativ beeinflussen können, z.B. Kontamination der Oberfläche vor dem Einschleusen, Adsorption von Restgasmolekülen während der Messung, schlechter Rückseitenkontakt etc. Daher sei an dieser Stelle ein typischer Ablaufplan einer Messung dargestellt, wie er sich als praktisch und sinnvoll herausgestellt hat:

Implantation der Probenrückseite (erfolgt lange vorher)
Shiraki-Cleaning
Chabal-Verfahren zur H-Bedeckung
schneller Transfer in die Schleuse
Evakuierung der Schleuse
Einschleusen der Probe
Justierung der Kelvin-Sonde
Langsames Kühlen der Probe von 300K auf 110K

dabei gleichzeitige Messung der SPV in Abhängigkeit von der Temperatur; Beleuchtung mit wechselnden Lichtintensitäten

Entfernen des Wasserstoffs und Präparation der 7x7 Struktur durch Heizen der Probe auf 1070K
langsames Kühlen der Probe auf 110K

dabei gleichzeitige Messung der SPV an der reinen Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur; Beleuchtung mit wechselnden Lichtintensitäten

Die Messung der SPV bei zyklisch wechselnden Lichtintensitäten und *laufender* Temperatur hat einen entscheidenden Vorteil: Es muß nicht gegengeheizt werden, um bei bestimmten Temperaturen "anzuhalten". Dadurch werden meistens auch andere Stellen außerhalb der Probe warm. Das führt zu einer Desorption von Gasen, die sich dann auf der kalten Probenoberfläche niederschlagen. Erfolgt die Kühlung hinreichend langsam - oder der Intensitätsfilterwechsel hinreichen schnell - lassen sich die einzelnen Geradenstücke , die man von jeder Intensität erhält, gut zu den Gesamtgeraden ergänzen.

KAPITEL IV

ERGEBNISSE

IV.0 ALLGEMEINES

Abb.15 zeigt eine Originalmeßkurve. Dargestellt ist die Kontaktpotentialdifferenz in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Lichtintensitäten. Zusätzlich wurden die interpolierten Geraden eingezeichnet.

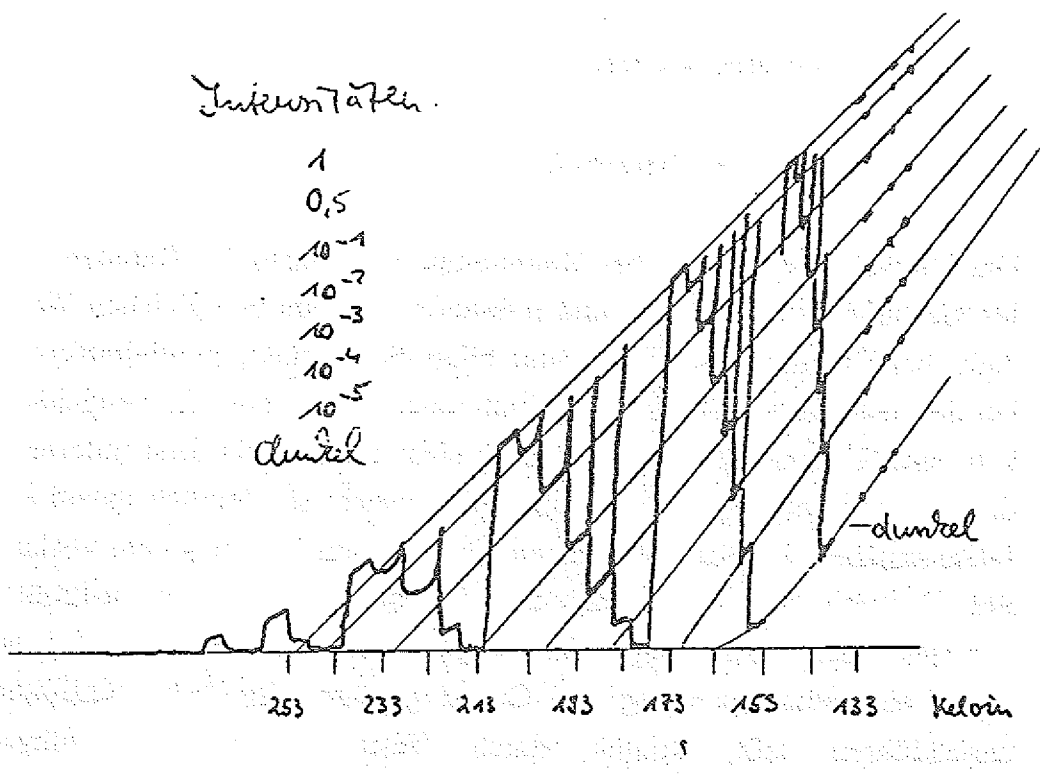


Abb.15: Originalmeßkurve CPD (T) bei verschiedenen Lichtintensitäten

Man erkennt deutlich die gemessenen Geradenabschnitte, die sich problemlos zu den Gesamtgeraden ergänzen lassen. Die unterste der Kurven wurde ohne Beleuchtung aufgenommen und entspricht der Dunkelaustrittsarbeit. Ihr Wert oberhalb der Temperatur T_0 (siehe Kap.IV.1.1) dient als Referenz zur Bestimmung der SPV. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an ca. 40 Proben vorgenommen. Aus Platzgründen können nur einige Messungen graphisch dargestellt werden. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, daß es äußerst schwierig ist, reproduzierbare Resultate zu erhalten. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse beziehen sich nur auf die reproduzierbaren Messungen. Informationen über die restlichen Messungen und die dabei auftretenden Probleme finden sich in Kapitel IV.3.

IV.1 MESSUNGEN AN REINEN Si(111) 7X7 OBERFLÄCHEN

IV.1.1.Die Dunkelaustrittsarbeit

Die Dunkelaustrittsarbeit bei Raumtemperatur ergab im Rahmen der Meßgenauigkeit bei allen n- und p-dotierten Proben den gleichen Wert. Auch bei Variation der Temperatur blieb die Kontaktpotentialdifferenz bei den untersuchten Proben oberhalb einer Temperatur T_0 weitgehend konstant. (Untersuchter Temperaturbereich: 110K-330K). Erst unterhalb dieser Temperatur, (in Abb.15 ab 170K), weicht sie deutlich davon ab. Diese annähernd lineare Abweichung folgt in ihrer Richtung dem Verlauf des Ferminiveaus im Volumen, zeigt also bei p bzw n-Proben unterschiedliches Vorzeichen. Die Möglichkeit, daß sich die Abweichung durch eine Photospannung auf Grund geringer Streulichtintensitäten zurückführen läßt, konnte durch Testmessungen bei völliger Verdunkelung des Labors ausgeschlossen werden

Von Probe zu Probe unterschiedlich ist die Einsatztemperatur des Effekts. Auch die Größe der Austrittsarbeitsänderung mit der Temperatur ist von Probe zu Probe unterschiedlich. Immer ist sie jedoch größer als die Variation des Ferminiveaus im Volumen. (Maximal doppelt so groß.) Abb.16 zeigt drei Messungen an drei verschiedenen Proben mit unterschiedlichem T_O.

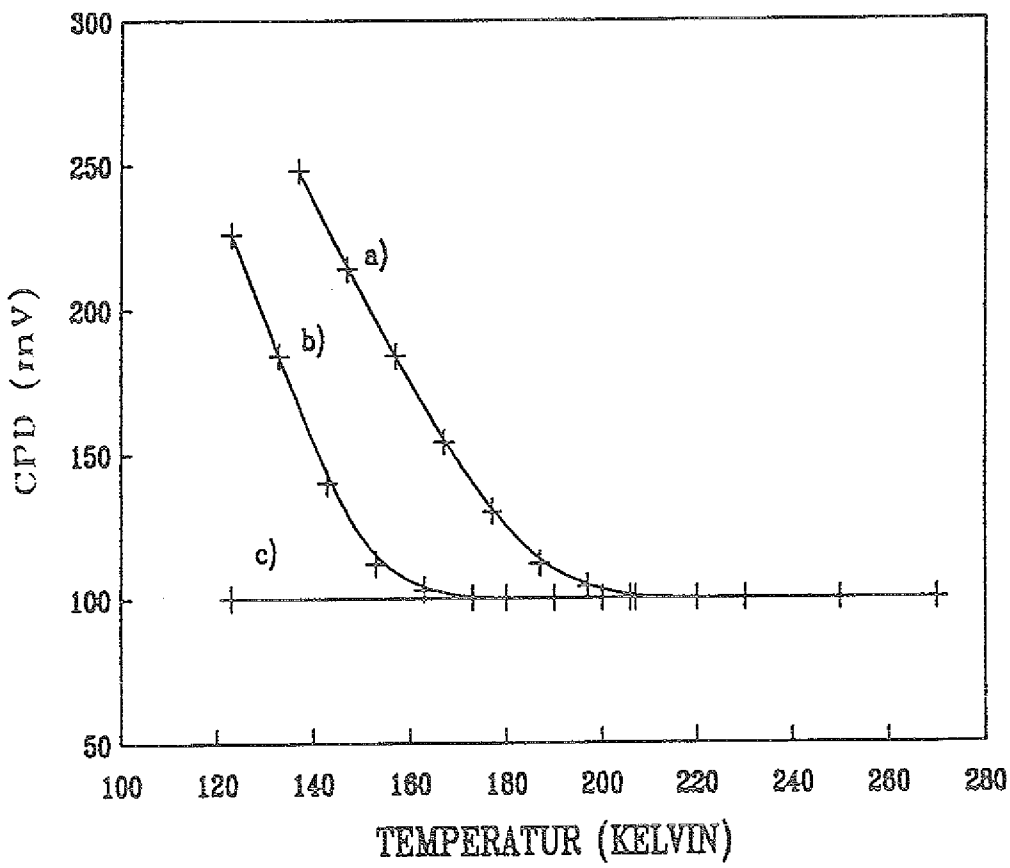


Abb.16: Dunkelaustrittsarbeit in Abhängigkeit von der Temperatur
a) p-Si: $1 \cdot 10^{15} cm^{-3}$ (Vorzeichen invertiert)
b) n-Si: $9 \cdot 10^{14} cm^{-3}$
c) n-Si: $9 \cdot 10^{14} cm^{-3}$

In Abb.16.c ist überhaupt keine Variation der CPD mit der Temperatur festzustellen; dies kann auch daran liegen, daß die Temperatur T_0 nicht mehr im durchfahrenen Temperaturbereich liegt.
Tabelle 1 zeigt für 20 verschiedene Proben ob und ab welcher Temperatur T_0 eine Variation der Austrittsarbeit beobachtet werden konnte. ("-" bedeutet: keine Änderung)

p-dotierte Proben		n-dotierte Proben	
T_0/K	Dotierung/cm^{-3}	T_0/K	Dotierung/cm^{-3}
-	$5 \cdot 10^{18}$	153	$6 \cdot 10^{19}$
-	$3 \cdot 10^{17}$	-	$9 \cdot 10^{14}$
-	$1 \cdot 10^{16}$	-	$9 \cdot 10^{14}$
183	$1 \cdot 10^{16}$	168	$9 \cdot 10^{14}$
173	$1 \cdot 10^{16}$	163	$1 \cdot 10^{13}$
183	$3 \cdot 10^{15}$	123	$1 \cdot 10^{12}$
-	$3 \cdot 10^{15}$	203	$1 \cdot 10^{12}$
173	$1 \cdot 10^{15}$	193	$1 \cdot 10^{12}$
213	$1 \cdot 10^{15}$	-	$6 \cdot 10^{11}$
-	$1 \cdot 10^{15}$		
173	$1 \cdot 10^{15}$		

Tabelle 1: T_0-Werte für verschiedene Proben

IV.1.2. DIE OBERFLÄCHENPHOTOSPANNUNG

IV.1.2.1. Größenordnung der SPV

Die bei ca. 120 K und der maximalen Lichtintensität (ca. 10^{16} Photonen/$cm^2 \cdot s$) erreichten Oberflächenphotospannungen SPV_{max} betragen ca. 550 mV bei p-dotierten Si(111) Proben und ca. 360 mV bei n-dotierten Proben. (Absorptionslänge des Lichtes bei der Wellenlänge von 546 nm: 2μm) Bei den zum Vergleich untersuchten Si(100) Oberflächen ist das Verhältnis genau umgekehrt: (n-Si(100): SPV_{max}=550 mV, p-Si(100): SPV_{max}=360 mV). Diese Werte sind sehr groß im Vergleich zu aus der Literatur bekannten Messungen anderer Gruppen. Es handelt sich also nicht um den Fall kleiner Anregungen, für den die eingangs erwähnten theoretischen Herleitungen entwickelt wurden.

IV.1.2.2. Die Abhängigkeit der SPV von der Temperatur

Der Einsatzpunkt der SPV liegt bei den meisten Proben zwischen 270K und 300K. Abgesehen von einem kleinen Anfangsbereich (siehe Abb.15), wächst die Oberflächenphotospannung proportional mit fallender Temperatur. Bis zu der minimal erreichbaren Temperatur von 120 K kann keine Abweichung von der Linearität festgestellt werden. Die Temperaturabhängigkeiten für n-und p-Proben sind in Abb.17,18 dargestellt. Bis auf die in Kapitel IV.3 angesprochenen Ausnahmen war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei mehreren Messungen an einer Probe gut. (Abweichungen im Bereich einiger mV). Bei verschiedenen Proben nominell gleicher Dotierung und Herkunft tauchen jedoch Abweichungen bis zu einigen 10 mV auf. Bei allen folgenden Kurven handelt es sich um extrapolierte Geraden. (Meßpunkte sind gekennzeichnet.)

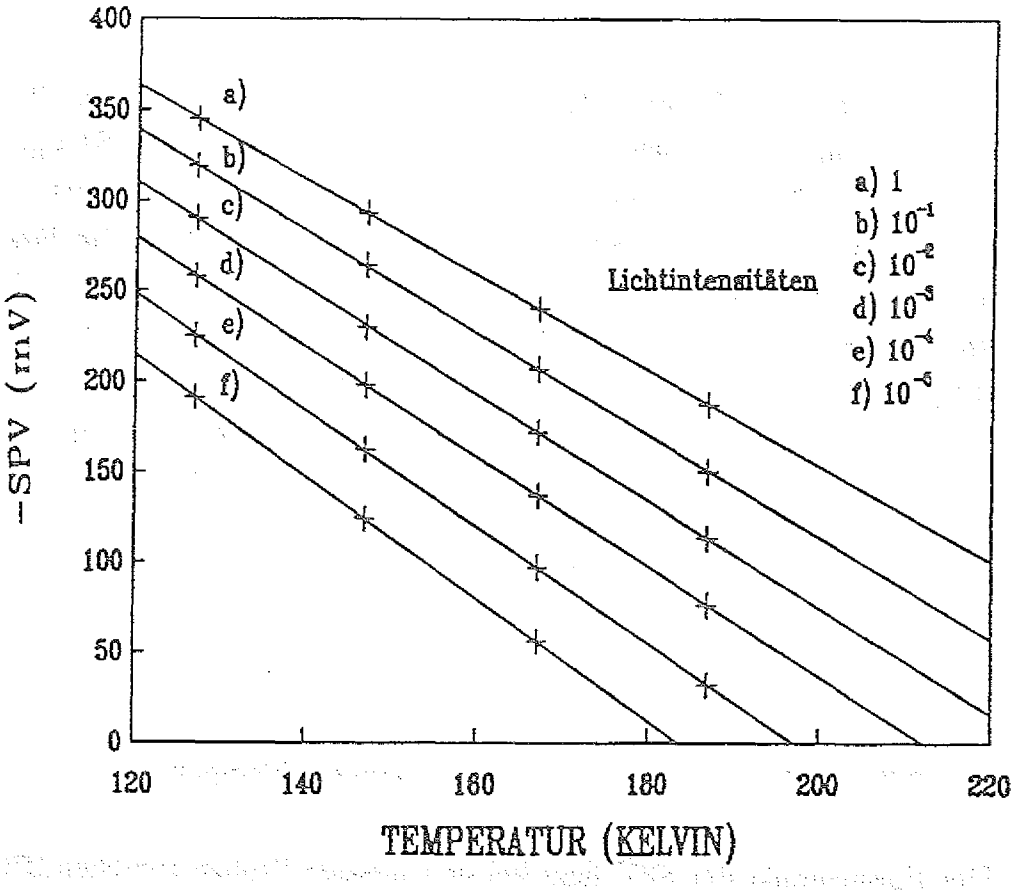


Abb 17: SPV(T) n-Si: $9 \cdot 10^{14}\,cm^{-3}$

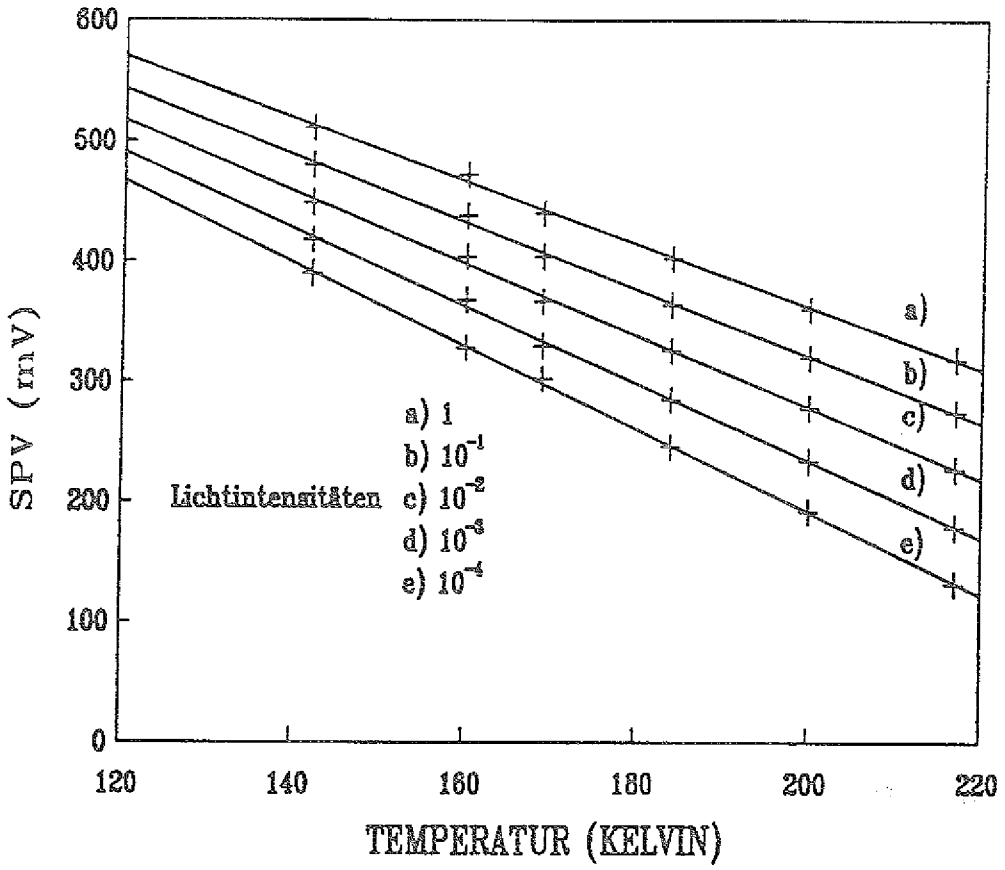


Abb.18: SPV(T) p-Si: $1 \cdot 10^{16} cm^{-3}$

IV.1.2.3 Die Abhängigkeit der SPV von der eingestrahlten Lichtintensität

Abb 19 und 20 zeigen die Oberflächenphotospannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der Lichtintensität.

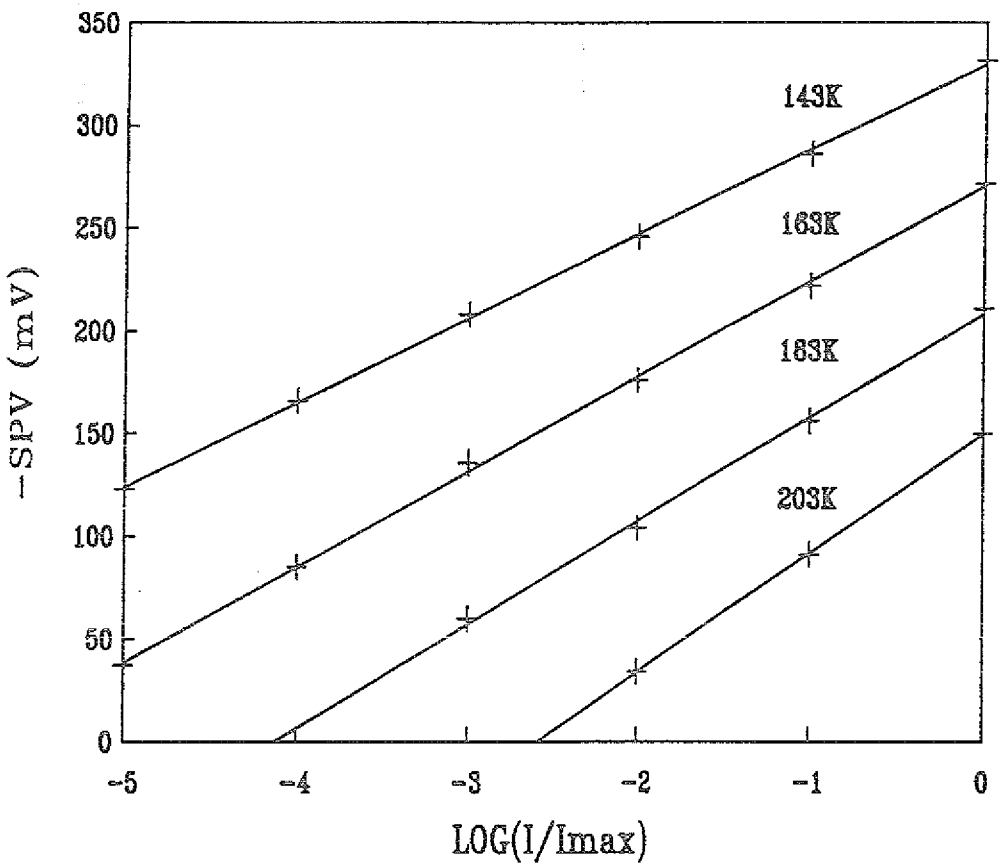


Abb.19: SPV(I_L) n-Si: $9 \cdot 10^{14} cm^{-3}$

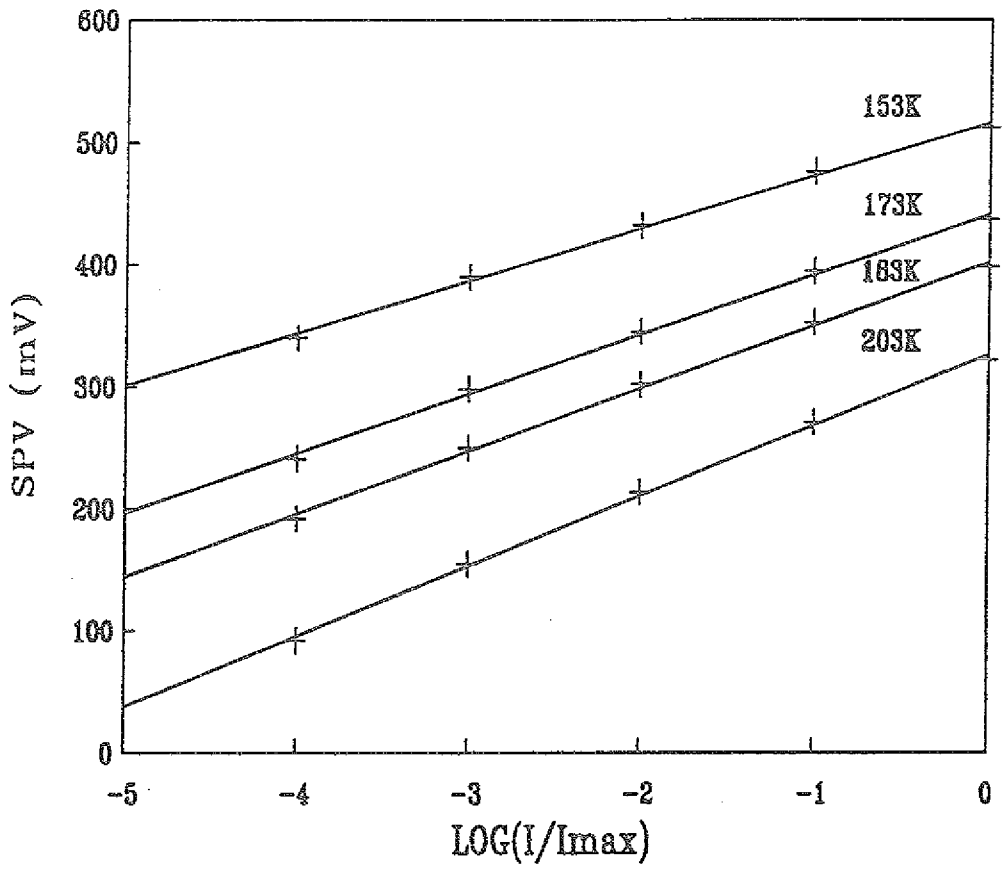


Abb.20: SPV(I_L) p-Si: $1 \cdot 10^{16} cm^{-3}$

Die nach dem einfachen Modell von Kap.II.2.2. zu erwartende Proportionalität der SPV von ln I_L ist bei den meisten Proben erfüllt. Der Proportionalitätsfaktor A ist jedoch nicht eins, sondern variiert statistisch von Probe zu Probe zwischen 1 und 1.5. (siehe Tabelle 2) Abhängigkeiten dieses Faktors von bekannten Materialparametern, wie z.B. Art und Höhe der Dotierung, konnten nicht festgestellt werden.

P-dotierte Proben		N-dotierte Proben	
Faktor A	Dotierung/cm^{-3}	Faktor A	Dotierung/cm^{-3}
1.0	$3 \cdot 10^{17}$	1.5	$9 \cdot 10^{14}$
1.4	$1 \cdot 10^{16}$	1.0	$1 \cdot 10^{13}$
1.1	$1 \cdot 10^{16}$	1.0	$1 \cdot 10^{12}$
1.1	$3 \cdot 10^{15}$	1.3	$1 \cdot 10^{12}$
1.0	$3 \cdot 10^{15}$	1.1	$1 \cdot 10^{12}$
1.3	$3 \cdot 10^{15}$	1.2	$6 \cdot 10^{11}$
1.0	$1 \cdot 10^{15}$		
1.3	$1 \cdot 10^{15}$		

Tabelle 2: Werte des Proportionalitätsfaktors A für verschiedene Proben

Sättigungen der SPV mit der Lichtintensität traten bei den reinen Silizium-Oberflächen nicht auf. Abweichungen von der linearen $\ln I_L$-Abhängigkeit gab es bei einigen Proben im Bereich kleiner Lichtintensitäten. Hier blieb die SPV unter der zu erwartenden Größe (Abb.21).

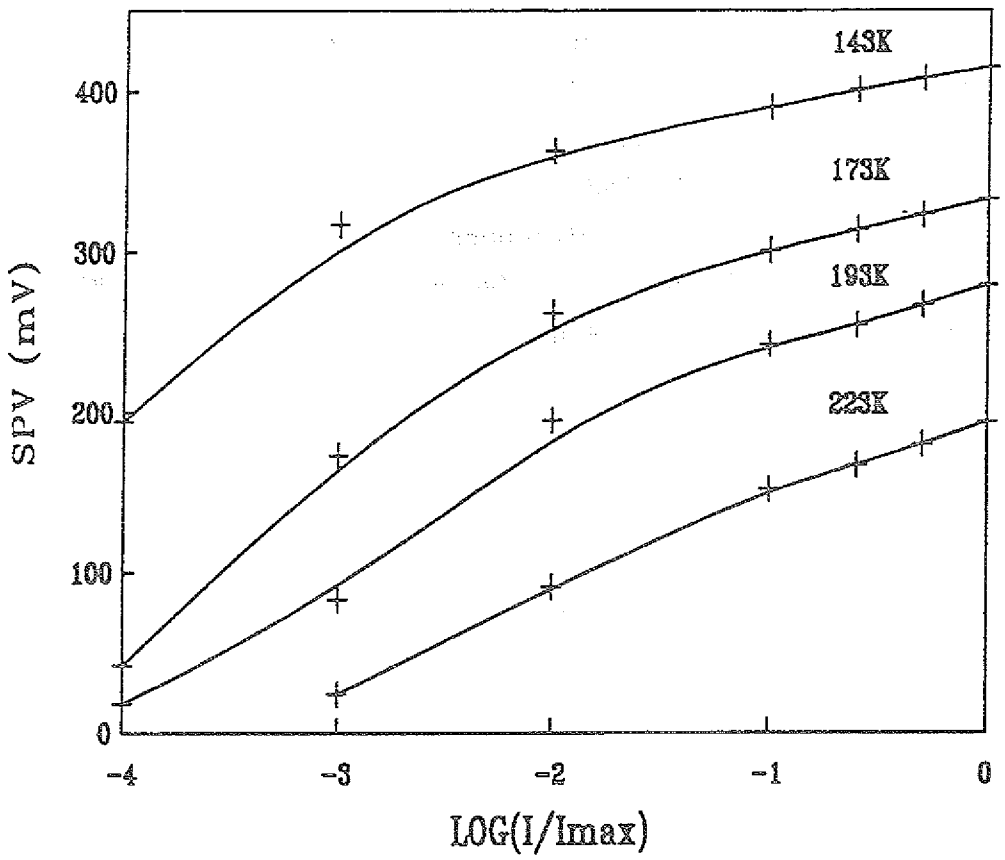


Abb.21: SPV(I_L) mit Abweichungen bei kleinen Intensitäten (p-Si: $1 \cdot 10^{16}$ cm^{-3})

Auch insgesamt ist die Oberflächenphotospannung dieser Proben deutlich geringer als die anderer mit vergleichbaren Dotierungen.

IV.1.2.4 Die Abhängigkeit der SPV von der Dotierung

Untersucht wurden n- und p-dotierte Proben im Bereich von $6 \cdot 10^{11}$ cm^{-3} (6500 Ωcm) bis $6 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} (0.002 Ωcm). Nur für den Bereich schwacher p-Dotierung ($N_a \leq 10^{14}$ cm^{-3}) standen keine Proben zur Verfügung. Dabei ergibt sich folgendes Bild:
N- und p-Proben zeigen Oberflächenphotospannungen unterschiedlichen Vorzeichens. Beleuchtung des n-Halbleiters führt zu einer Verringerung der Austrittsarbeit, Beleuchtung des p-Halbleiters zu einer Vergrößerung. Das läßt in beiden Fällen darauf schließen, daß an der Oberfläche eine Verarmungsrandschicht besteht. Die Variation der SPV_{max}-Werte in Abhängigkeit von der Dotierung zeigt Abb. 22:

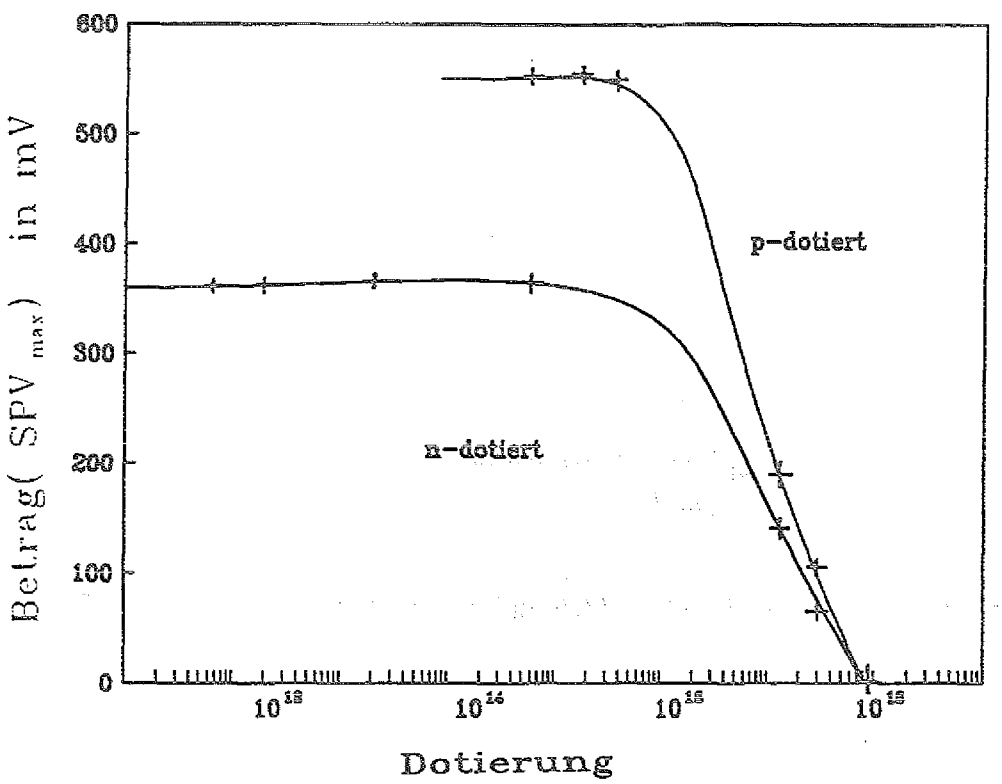


Abb.22: Betrag von SPV_{max} in Abhängigkeit von der Dotierung

Im weiten Dotierungsbereich von 10^{11} cm^{-3} bis 10^{16} cm^{-3} zeigt die SPV keine Abhängigkeit von der Höhe der Dotierung. Erst bei Dotierungen von $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} sinken die SPV-Werte um die Hälfte, um bei Dotierungen $\geq 10^{18}$ cm^{-3} vollständig zu verschwinden.

IV.1.2.5 Bestimmung von Aktivierungsenergien

Wie schon im Kapitel II dargelegt, sollten sich, gemäß dem einfachen Modell, aus den temperatur- und intensitätsabhängigen Messungen der Oberflächenphotospannung auf zwei verschiedene Arten Aktivierungsenergien bestimmen lassen.

1. Durch Extrapolation der SPV(T)-Geraden zu T = 0
2. Durch Extrapolation der SPV(I)-Geraden zu SPV = 0

Diese Aktivierungsenergien sollen gleich dem Abstand des Ferminiveaus von der Leitungsbandkante (n-Probe) bzw. der Valenzbandkante (p-Probe) sein. Die Summe der Aktivierungsenergien einer n- und p-Probe müßte demnach gleich der Größe der Bandlücke sein. Abb. 23,24 und Abb. 25,26 zeigen die beiden Auswertungsverfahren bei einer n- und einer p-Probe:

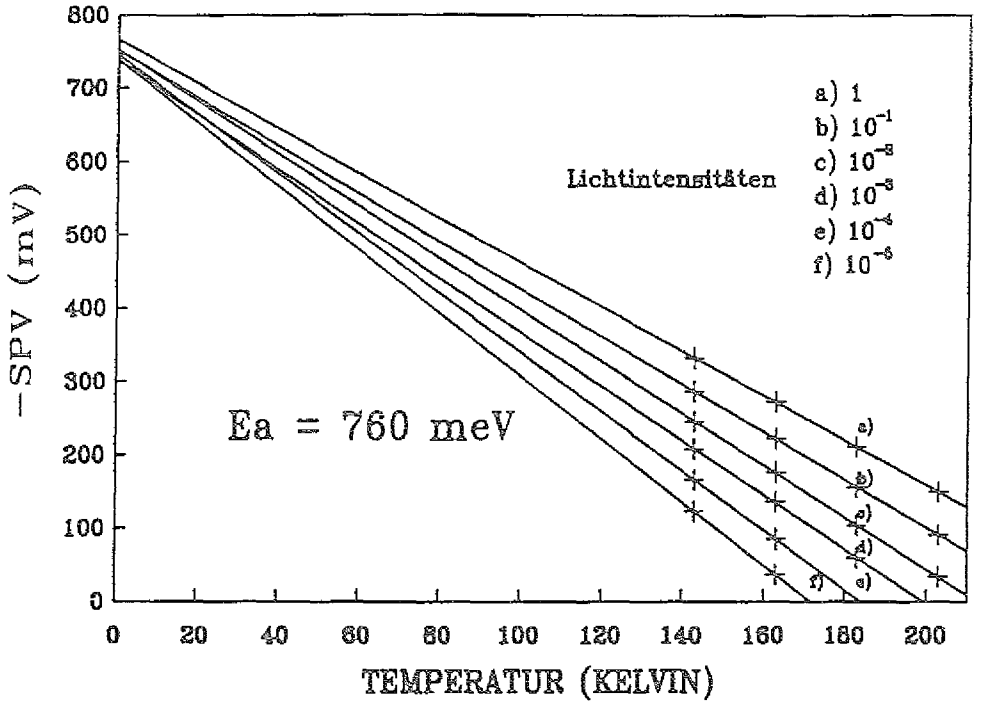


Abb.23: E_a-Bestimmung nach 1: n-Si: $9 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}

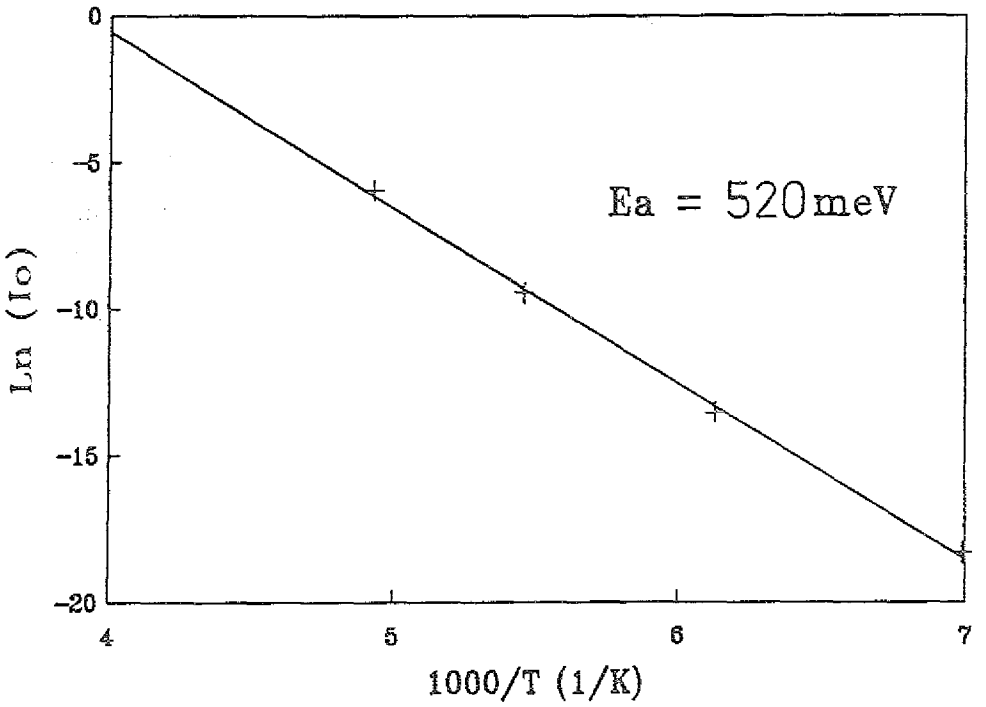


Abb.24: E_a-Bestimmung nach 2: n-Si: $9 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}

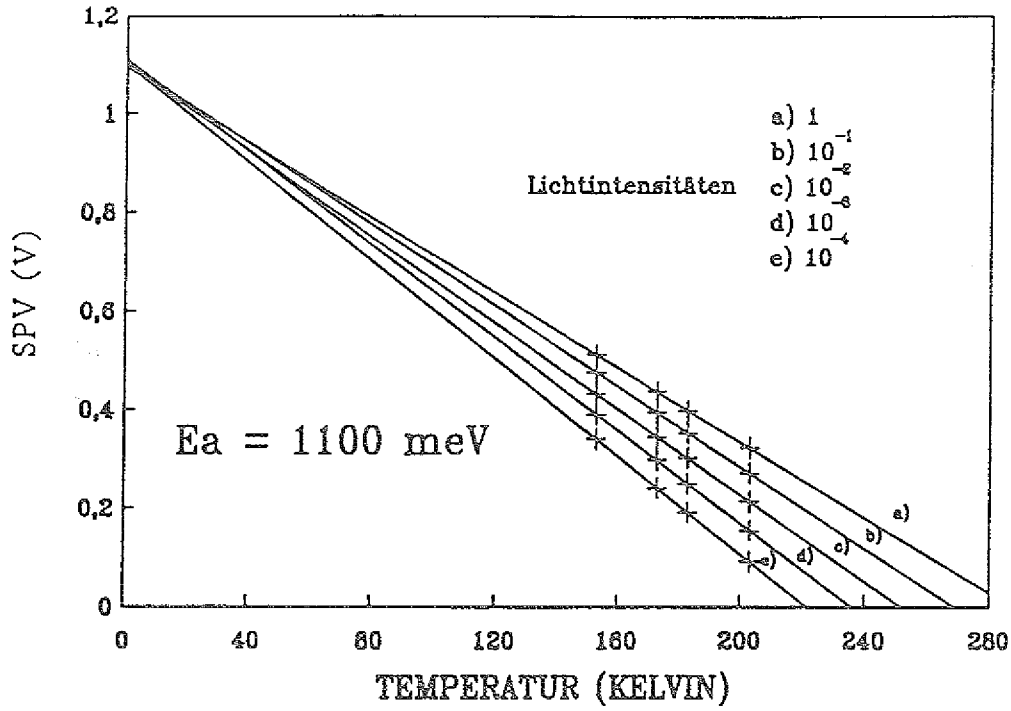


Abb.25: E_a-Bestimmung nach 1: p-Si: $1 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}

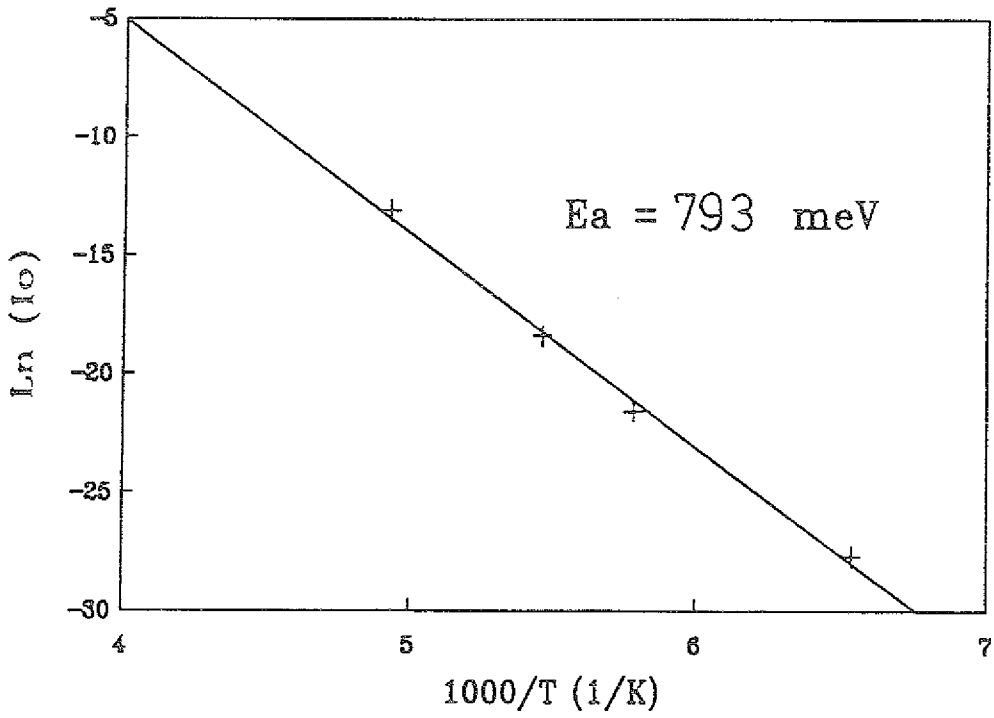


Abb.26: E_a-Bestimmung nach 2: p-Si: $1 \cdot 10^{16}$

Berücksichtigt man den Proportionalitätsfaktor $A = 1.43$ bzw. 1.40, so ergeben sich in diesen Beispielen Aktivierungsenergien von $E_a = 760\text{meV}$ und $E_a = 1.43 \cdot 520\text{meV} = 754\text{meV}$ (n-Si) bzw. $E_a = 1100\text{meV}$ und $E_a = 1.4 \cdot 793\text{meV} = 1100\text{meV}$ (p-Si). Die Werte der zwei Auswertungsverfahren stimmen hier im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Dies ist jedoch nicht bei allen Proben der Fall. Leider lassen sich auch nicht alle Proben auswerten, da entweder der Arrhenius-Plot keine Gerade ergibt, oder die extrapolierten Geraden im ersten Bestimmungsverfahren sich nicht bei $T = 0$ schneiden. Die gemessenen Aktivierungsenergien sind jedoch immer zu groß und schwanken stark von Probe zu Probe (siehe Tabelle 3). Folglich sind die Summen von E_a(n-dot.) und E_a(p-dot.) immer größer als die Bandlücke. Trotz der Schwankungen gilt , daß die Aktivierungsenergien für die p-Proben größer sind als die der n-Proben.

P-dotierte Proben

E_a in meV Verfahren 1	E_a in meV Verfahren 2	Dotierung in cm^{-3}
1400	1200	$1 \cdot 10^{15}$
920	760	$3 \cdot 10^{15}$
750	740	$3 \cdot 10^{15}$
880	884	$1 \cdot 10^{16}$
1114	1110	$1 \cdot 10^{16}$
1135	1145	$3 \cdot 10^{15}$

Tabelle 3a : Aktivierungsenergien der p-Proben

N-dotierte Proben

E_a in meV Verfahren 1	E_a in meV Verfahren 2	Dotierung in cm^{-3}
700	735	$1 \cdot 10^{12}$
820	880	$1 \cdot 10^{12}$
(1150)	770	$1 \cdot 10^{12}$
670	670	$1 \cdot 10^{12}$
740	748	$1 \cdot 10^{13}$
760	754	$9 \cdot 10^{14}$

Tabelle 3b: Aktivierungsenergien der n-Proben

IV.2 MESSUNGEN AN WASSERSTOFFBEDECKTEN Si(111) OBERFLÄCHEN

Die Präparation der wasserstoffbedeckten Si(111)- Oberfläche wurde im Kapitel III. bereits ausführlich erläutert.

IV.2.1 Die Dunkelaustrittsarbeit

Im Vergleich zur reinen Si(111)7x7-Oberfläche zeigt die Si(111)H Oberfläche eine um 800 meV erniedrigte Austrittsarbeit. Dies gilt unabhängig von der Dotierung für alle untersuchten Proben. Ähnlich wie bei der reinen Probe, liegt auch hier ein Pinning des Fermi-Levels an der Oberfläche vor, d.h. es gibt keine Änderung der Kontaktpotentialdifferenz im Dunkeln mit der Temperatur. Bei der Si(111)H-Oberfläche bleibt dieses Pinning aber auch bei tiefen Temperaturen bestehen.

IV.2.2 Die Oberflächenphotospannung

Die Messungen der Oberflächenphotospannung an wasserstoffbedeckten Oberflächen zeigen neuartige und ungewöhnliche Ergebnisse und unterscheiden sich deutlich von den Resultaten der reinen Oberfläche. Da die beobachteten Effekte bei n- und p-Proben höchst unterschiedlich sind, werden beide Gruppen getrennt abgehandelt.

IV.2.2.1 Die p-dotierte Si(111)H Oberfläche

Hier sind die Oberflächenphotospannungen im Vergleich zur reinen Si(111)-Oberfläche um einen Faktor zwei erhöht, d.h. die SPV_{max}-Werte liegen knapp unter der Größe der Bandlücke. Bei den Messungen treten sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur als auch von der

Lichtintensität Sättigungen der SPV ein. Abb. 27 zeigt die Abhängigkeit der SPV von der Temperatur für maximale Lichtintensität.

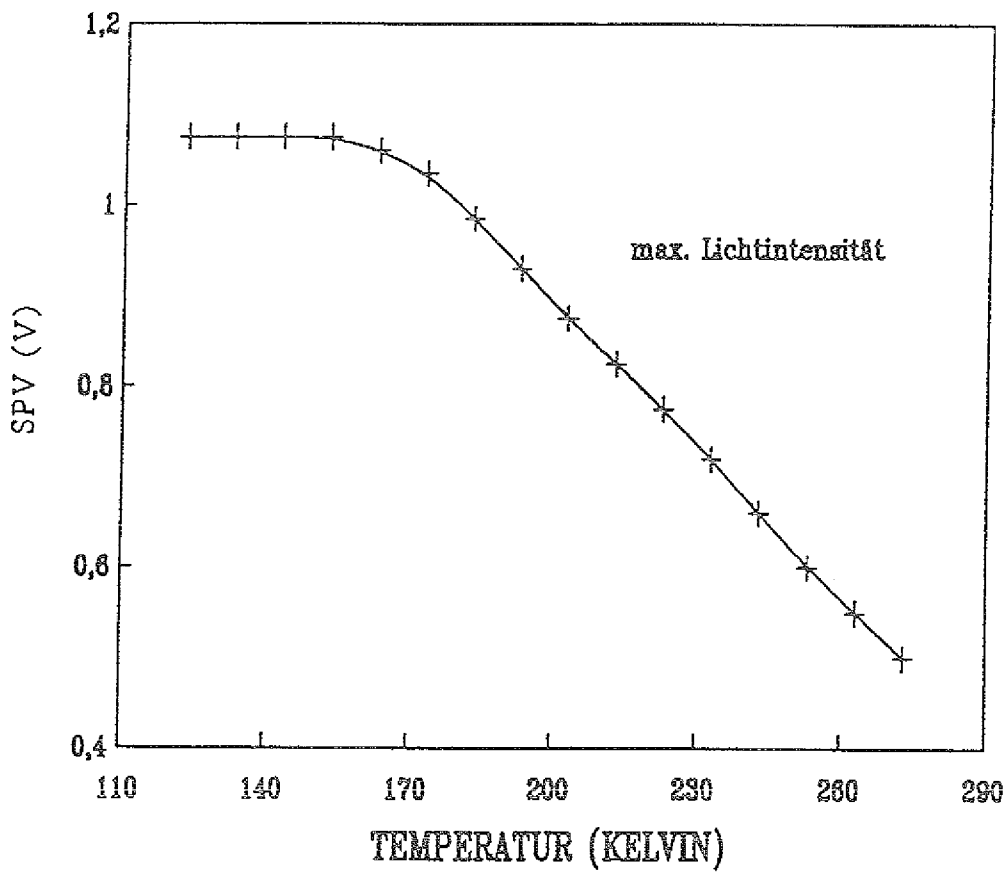


Abb.27: SPV(T) p-Si: $3 \cdot 10^{15} cm^{-3}$

Bis 173 K verläuft die SPV proportional mit sinkender Temperatur; nach einer kurzen Übergangsphase hat sie dann bei 153 K ihren Sättigungswert von 1075 mV erreicht. Dies entspricht bis auf 100 mV der Bandlücke in Silizium.

Die Einsatztemperatur der SPV konnte nicht gemessen werden; extrapoliert man die gemessenen Werte zu SPV(T)=0, ergibt sich $T_{einsatz} = 373$ K.
Die Abhängigkeit der SPV von der Lichtintensität zeigt Abb.28. Auch hier tritt bei tiefen Temperaturen eine Sättigung der SPV mit der Lichtintensität auf.

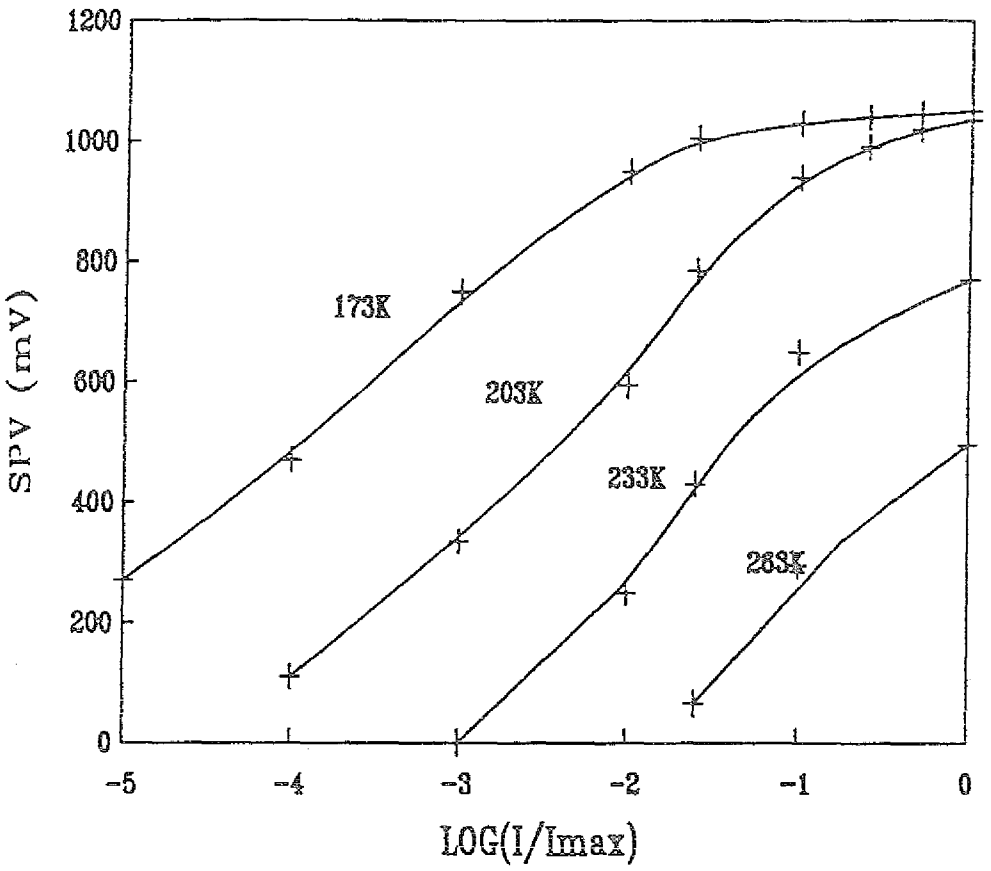


Abb.28 SPV(I_L) p-Si: $3 \cdot 10^{15} cm^{-3}$

Auch der Kurvenverlauf bei kleineren Intensitäten zeigt nicht die von der reinen Oberfläche gewohnte Proportionalität zu ln I_L/I_{max}. Versucht man die

"geschwungenen" Kurvenverläufe durch Geraden anzunähern, erhält man Werte für die Proportionalitätskonstante zwischen A = 7 bis A = 9.

Wiederum ist die SPV bei Probendotierungen 10^{14}-10^{16} cm^{-3} weitgehend konstant und fällt erst bei 10^{17} cm^{-3} auf die Hälfte ab. Bei dieser Dotierung läuft die Kurve SPV(I_L) auch wieder ungefähr proportional zu ln I_L/I_{max}. Die in Abb. 29 dargestellten Geraden weisen Steigungen von A = 4-5 auf. Selbst bei Dotierungen von $5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} existiert noch eine SPV von 20 mV.

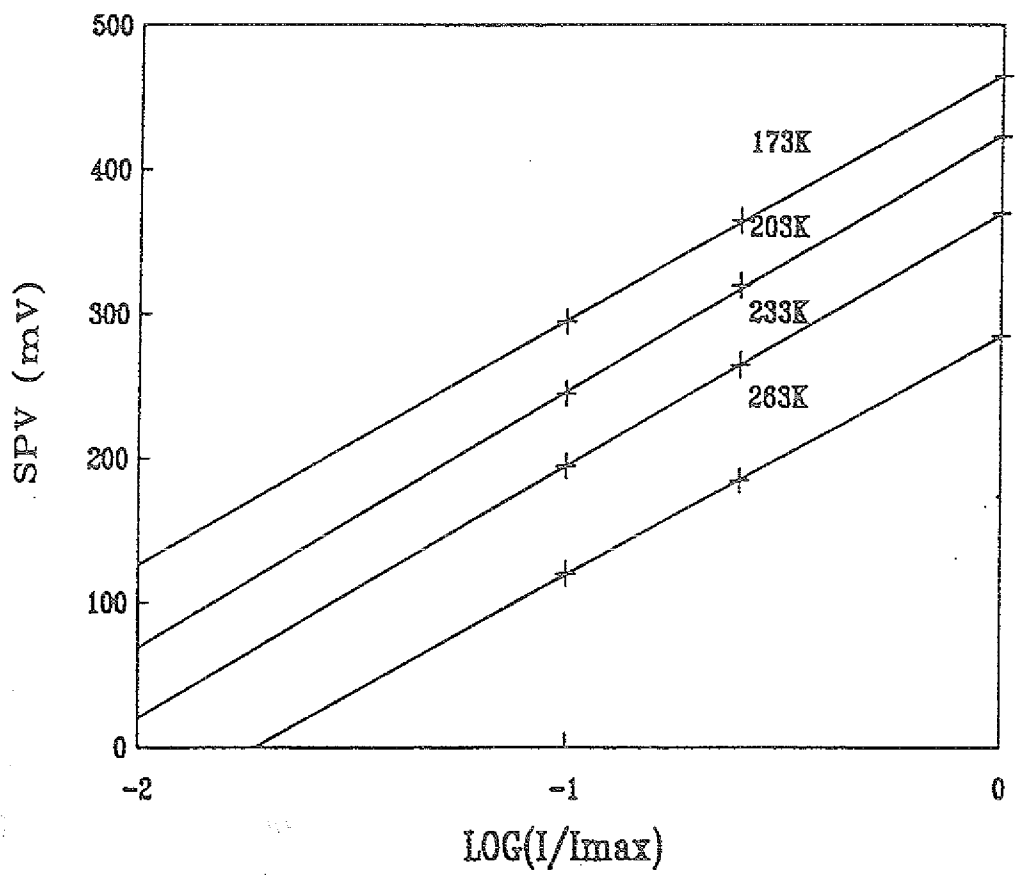


Abb.29: SPV(I_L) p-Si: $3 \cdot 10^{17} cm^{-3}$

IV.2.2.2 Die n-dotierte Si(111)H Oberfläche

Ein völlig anderes Bild bietet die Oberflächenphotospannung bei n-dotierten Proben. Für Dotierungen > $1 \cdot 10^{13} cm^{-3}$ ist keine SPV meßbar. Ab $N_D \approx 10^{13}$ cm^{-3} vergrößert sich die Austrittsarbeit bei Lichteinstrahlung, d.h. die SPV hat die gleiche Richtung wie bei p-dot. Silizium. Das läßt darauf schließen, daß an der n-Si(111)H- Oberfläche eine Anreicherungsrandschicht besteht.
Die Abhängigkeit der SPV von der Temperatur ist wiederum linear bis zu 163 K und gerät dann in eine Sättigung (Abb.30).

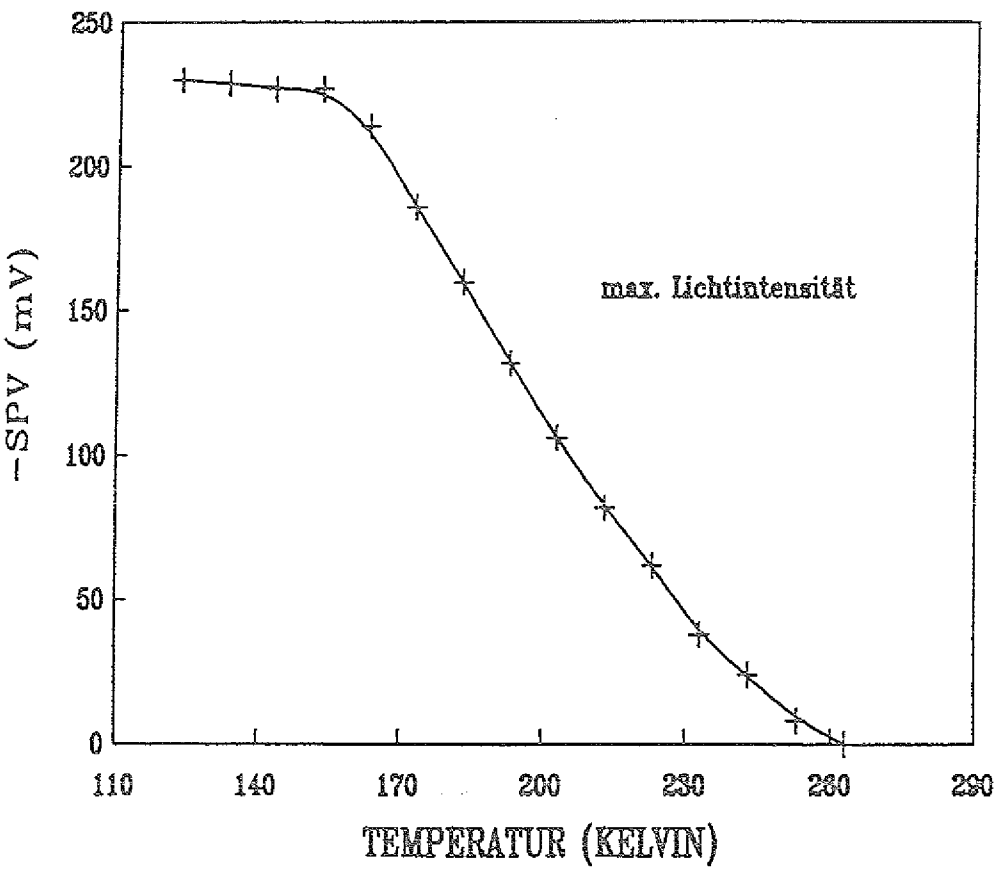


Abb.30: SPV(T) n-Si: $1 \cdot 10^{12} cm^{-3}$

Die Intensitätsabhängigkeit zeigt ebenfalls eine beginnende Sättigung bei tiefen Temperaturen.

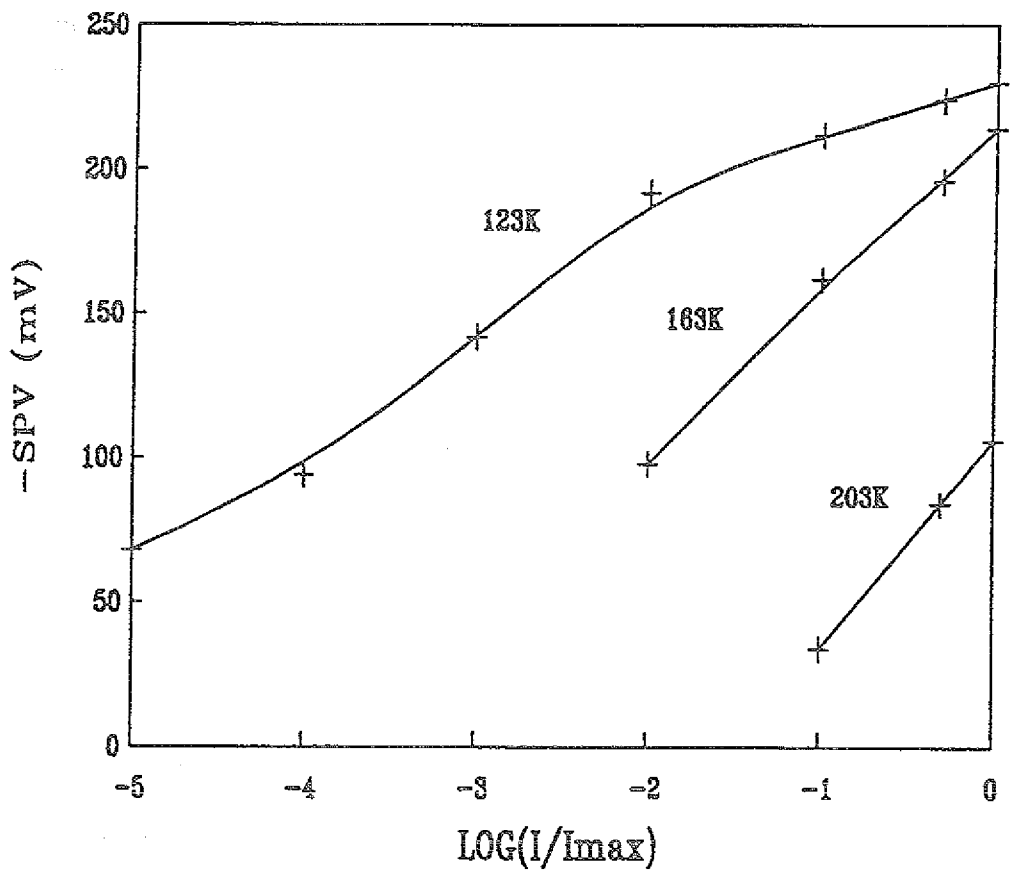


Abb.31: SPV(I_L) n-Si: $1 \cdot 10^{12} cm^{-3}$

IV.3. REPRODUZIERBARKEITSPROBLEME

Zu Beginn der Arbeit wurde der Rezipient, da noch kein Schleusensystem vorhanden war, nach jedem Probenwechsel neu ausgeheizt. Bei den anschließenden SPV-Messungen zeigte sich, daß trotz durchgeführter Sputter-Heizzyklen kein Probenzustand erreicht werden konnte, der reproduzierbare Messungen erlaubte. Nach jedem Heizen der Proben auf 800°C (zum Zwecke der Oxiddesorption) ergaben sich andere Abhängigkeiten der SPV von der Temperatur bzw. Lichtintensität. Generell waren die Oberflächenphotospannungen klein und fielen bei kleineren Intensitäten stark ab (siehe Abb. 32)

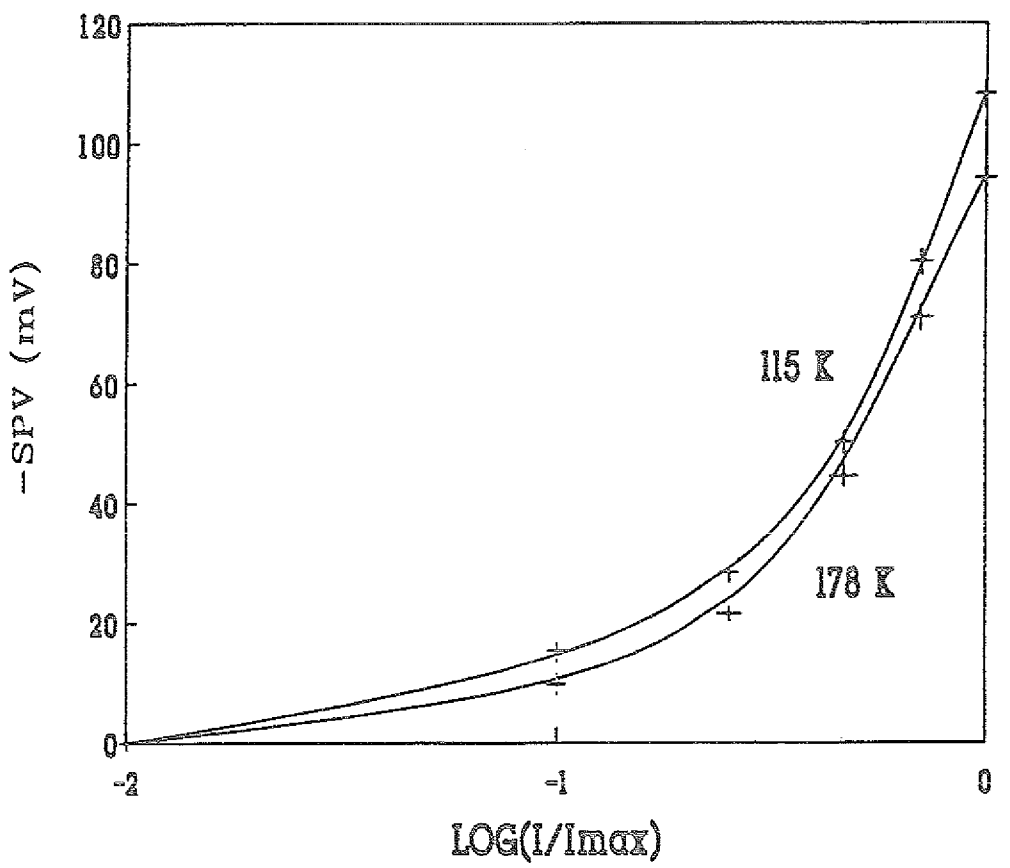


Abb.32: SPV(I_L) n-Si: $9 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}

Bei manchen n-dotierten Proben zeigte die SPV sogar ein "falsches" Vorzeichen, das heißt eine nominell n-dotierte Probe verhielt sich an der Oberfläche wie eine p-dotierte. Es gab sogar Wechsel des SPV-Vorzeichens in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. Lichtintensität (siehe Abb. 33).

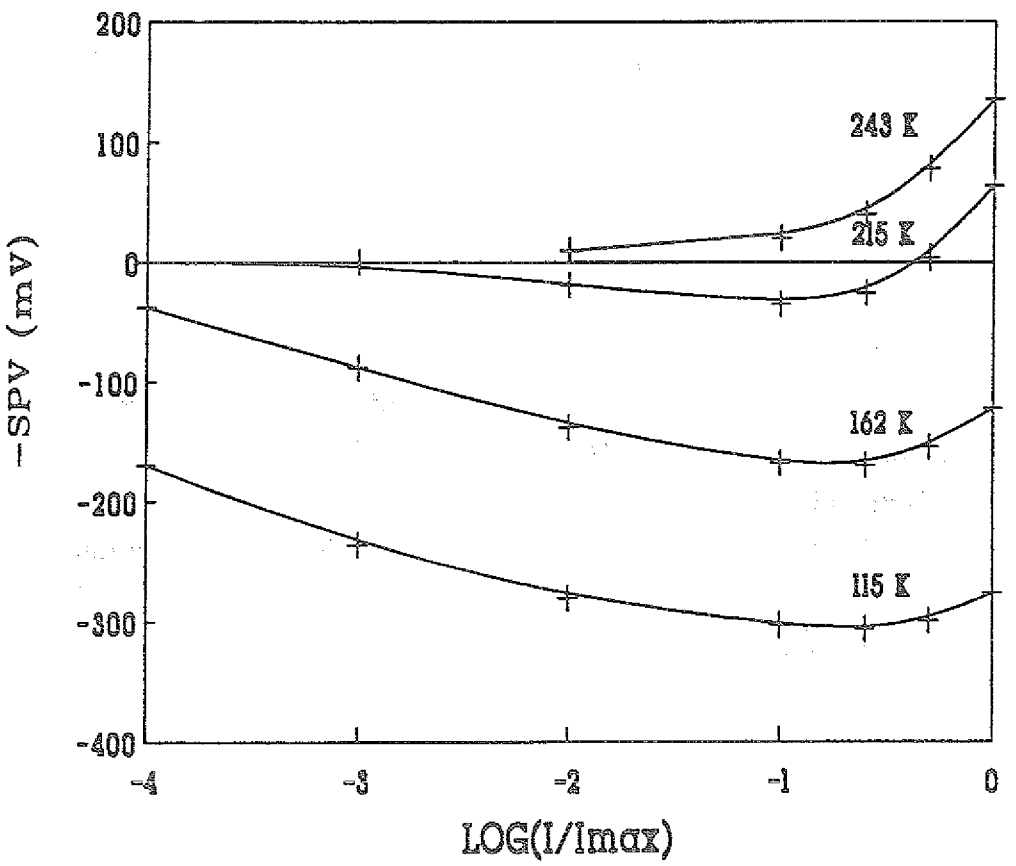


Abb.33 SPV(I_L) n-Si: $9 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}

All diese Vorgänge legten die Vermutung nahe, daß sich auf der Oberfläche der Proben ein Dotierstoff befand, der bei höheren Temperaturen in die Probe eindiffundierte und die p-Leitung hervorrief.

Aus der Literatur ist bekannt /72/, daß Borkontaminationen solche Effekte verursachen können. Bor ist ein effizienter Dotierstoff und diffundiert bei Temperaturen von 800°C sehr gut in das Silizium ein.
Über die Herkunft des Bors gibt es geteilte Auffassungen:
Manche Autoren vermuten, daß das Bor aus den verwendeten Reinigungschemikalien auf die Probe gelangt /73/, andere halten die Borsilikat-Schaugläser des Rezipienten für die Quelle /72/. Einig ist man sich nur darüber, daß das Bor als oxidische Verbindung auf der Oberfläche liegt und erst durch Temperaturerhöhung in die Probe eindiffundiert und elektrisch aktiv wird.

Da mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie kein Bor auf der Oberfläche der untersuchten Proben zu entdecken war, wurden die Proben mehreren üblichen Heizzyklen bei 800°C unterzogen und anschließend ein Bor-Tiefenprofil mit der Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS) erstellt. Dabei zeigte sich deutlich das vermutete Borprofil im nominell n-dotierten Silizium (Abb.34). Bei Vergleichsmessungen an einer ungeheizten n-Probe war nur ganz nah an der Oberfläche Bor nachzuweisen.

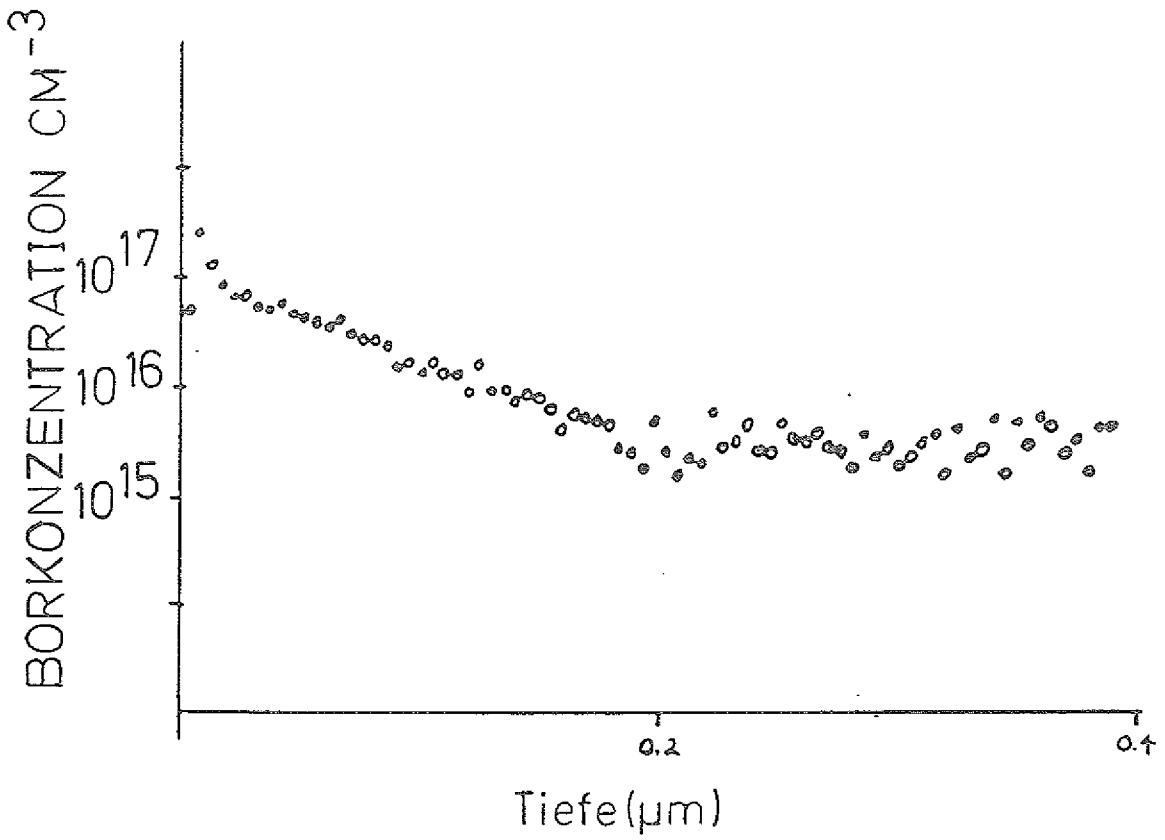


Abb.34 SIMS-Profil n-Si: $9 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}

Da das Bor bei jedem weiteren Heizen der Probe auf 1073°C weiter diffundiert, sind damit die beobachteten Nicht- Reproduzierbarkeiten der SPV-Messungen zu erklären. Wie in /72/ gezeigt wurde, ist die Bor-Konzentration an der Oberfläche so groß, daß nominell n-dotierte Siliziumproben p-dotierte Oberflächenschichten aufweisen. Somit läßt sich auch die Vorzeichenumkehr des SPV-Signals erklären.

Folgende Maßnahmen wurden getroffen, um die Borkontamination der Proben zu verhindern:

Chemisches Ätzen der Siliziumproben, um die Oxidschicht samt dem darin befindlichen Bor zu beseitigen,

Passivierung der Proben durch Wasserstoffbelegung

Verwendung ultrareinster Chemikalien

Einbau einer Probenschleuse, um Proben ohne Belüften und Ausheizen des Rezipienten wechseln zu können. Der Übergang von Bor aus den Borsilikat-Schaugläsern auf die Probe kann nämlich nur dann stattfinden, wenn der Rezipient belüftet ist /72/.

Damit war es möglich, die Borverunreinigungen auf den Proben zu beseitigen und zu reproduzierbaren SPV-Messungen zu kommen.

KAPITEL V

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

V.1. DIE REINE Si(111)7X7-OBERFLÄCHE

V.1.1 Die Dunkelaustrittsarbeit

Aus den Messungen der CPD ohne Beleuchtung, bei Variation der Temperatur, geht eindeutig hervor, daß das Ferminiveau an der Oberfläche bei Temperaturen > T_0 gepinnt ist. Die Änderung der Lage des Ferminiveaus im Volumen beträgt bei Dotierungen von 10^{14} cm^{-3} im durchfahrenen Temperaturbereich ungefähr 1.5 meV/K. Folgte das Ferminiveau an der Oberfläche dieser Volumenshift, so ließe sich die damit verbundene Änderung der CPD mit Hilfe der Kelvinmethode leicht detektieren .

Bei Temperaturen kleiner als ein Wert T_0, der von Probe zu Probe variiert, zeigt sich dann doch eine Änderung der Lage des Ferminiveaus in Richtung des Ferminiveaus im Volumen. Bedingt durch eine geringe Zustandsdichte am Ferminiveau /44/, ist bei der Temperatur T_0 die Umladung des Zustands vollständig abgeschlossen und das Ferminiveau kann nicht mehr gehalten werden. Da die Zustandsdichte am Ferminiveau durch Defektzustände an der Oberfläche bestimmt wird, sind auch die unterschiedlichen T_0-Werte für verschiedene Proben verständlich. Wegen der umfangreichen Probenpräparation kann durchaus damit gerechnet werden, daß die Defektdichte statistischen Schwankungen unterliegt.

Unverständlich bleibt dagegen, warum das Ferminniveau bei Temperaturen tiefer als T_0 an der Oberfläche stärker variiert als im Volumen.

V.1.2. Die Oberflächenphotospannung

Die gemessenen Oberflächenphotospannungen sind, gemessen an den Ergebnissen ähnlicher Experimente aus der Literatur, sehr hoch. Zum direkten Vergleich bieten sich Messungen von E.Reese /32/ an: Dort wurden Si(100)-Oberflächen unter vergleichbaren Bedingungen, aber unterschiedlicher Oberflächenpräparation, untersucht. Die SPV_{max}-Werte lagen dort bei 380 mV(n-dot) und 160 mV(p-dot). Die Flächen wurden mit Sputtern und Ausheizen präpariert. Zum Vergleich führte ich die gleichen Messungen mit Shiraki-gesäuberten Si(100)-Kristallen (ohne Wasserstoffbedeckung) durch. Es ergaben sich SPV_{max}-Werte von 550 mV (n-dot) und 360 mV (p-dot), also ca.200 mV mehr. Bei der Si(111)7x7-Oberfläche liegen die Werte bei 360 mV (n-Probe) und 500 mV (p-Probe). Gemäß Gleichung II.9 läßt sich diese Vergrößerung der SPV auf eine Verkleinerung des Dunkelstroms I_0 zurückführen. Eine unterschiedliche Oberflächenpräparation kann z.B. bei den Oberflächenzuständen zu Änderungen der Einfangquerschnitte von Elektronen und Löchern führen. Dies beeinflußt direkt die Größe der SPV (siehe Glg.II.5). Eine andere Erklärungsmöglichkeit bieten Froitzheim et al./60/: Sie fanden heraus, daß Oberflächenverunreinigungen wie Kohlenstoff durch Sputtern in oberflächennahe Volumenbereiche gedrückt werden. Dort wirken sie als Rekombinationszentren und verkleinern die Oberflächenphotospannung erheblich. Bei den chemischen Reinigungsverfahren ist dieses Problem nur in geringerem Maße vorhanden.

Bei der Analyse des Datenmaterials zeigte sich, daß das Verhalten der Oberflächenphotospannung bezüglich Lichtintensität und Temperatur bei vielen Proben gut mit Hilfe der Glg II.10 beschrieben werden kann. Also gilt:

$$eU = AkT \cdot \ln I_L/I_0$$

$$\text{mit } I_0 = C \cdot K_{n,p} \cdot N_s \cdot N_c/L_{n,p} \cdot \exp(-E_a/AkT)$$

(Bedeutung der Symbole siehe Seite 12)

Die Werte des phänomenologischen Proportionalitätsfaktors A von 1 bis 1.5 entsprechen genau den bei realen Silizium-Solarzellen beobachteten /22/. Diese Abweichungen von der idealen Kennlinie werden durch eine zusätzliche Stromkomponente des Dunkelstroms I_0 erklärt. Es tritt ein Rekombinationsstrom über Rekombinationszentren in der Raumladungszone auf /22,65/. Diese Stromkomponente wurde bereits 1957 von Sah et al. /66/ diskutiert; es ergab sich eine Abhängigkeit von E/2kT. Je nach Stärke des Rekombinationsstroms resultieren Werte für A zwischen eins und zwei. Die unterschiedlichen Werte für den Proportionalitätsfaktor A lassen sich damit auf eine von Probe zu Probe unterschiedliche Dichte an Rekombinationszentren in der Raumladungszone zurückführen. Wie in Kap.III bereits erwähnt, können während des Heizens auf 1070 K zurückgebliebene Oberflächen-Verunreinigungen in das Volumen eindiffundieren und dort als Rekombinationszentren wirken. Auch die bei einigen Proben festgestellten zu kleinen Photospannungen bei kleinen Intensitäten lassen sich auf diesen Rekombinationsstrom zurückführen. Im Bereich kleiner Ströme (Intensitäten) wirkt sich diese Stromkomponente nämlich stärker aus /20,65/. Zu dieser Interpretation paßt auch die Tatsache, daß an solchen Proben die Oberflächenphotospannung insgesamt geringer ist. Viele Ladungsträger rekombinieren nämlich bereits in der Raumladungszone und erreichen die Oberfläche gar nicht mehr.

Aus dem Vorzeichen der SPV läßt sich entnehmen, daß sowohl bei n- als auch bei p-dotierten Proben Verarmungsrandschichten bestehen. Daher müssen die Oberflächenzustände sowohl Akzeptor- als auch Donatorcharakter haben, um die unterschiedlichen Oberflächenladungen erzeugen zu können. Lägen die Akzeptor- und Donatorzustände energetisch deutlich getrennt innerhalb der Bandlücke, wäre die Lage des Oberflächenferminiveaus bei n-und p-dotiertem Silizium unterschiedlich. Da die Austrittsarbeit aber bei allen Proben den gleichen Wert hat, ist es wahrscheinlicher, daß am Ferminiveau ein Zustand vorliegt, der sowohl Akzeptor- als auch Donatorcharakter besitzt.

Daß die Größe der Oberflächenphotospannung über einen weiten Bereich nicht von der Dotierung abhängt, ist nicht weiter verwunderlich. Parameter wie die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger , die die Größe der SPV mitbestimmen, hängen nur schwach von der Dotierung ab; viel stärker geht hier die Dichte der Rekombinationszentren in der Bandmitte ein /70/. Erst wenn die Dichte der Donatoren oder Akzeptoren vergleichbar mit der Dichte der Oberflächenzustände (umgerechnet auf das Volumen) wird, hat die letztere keinen Einfluß mehr auf die Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche; Die Bandverbiegung verschwindet und mit ihr auch die Oberflächenphotospannung.

Aus dem Verhältnis der Oberflächenphotospannungen von p- und n-dotierten Proben läßt sich die Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche und damit die Bandverbiegung abschätzen. Teilt man die Bandlücke gemäß den SPV_{max}-Werten von 550 mV und 360 mV auf, ergibt sich $(E_f-E_v) = 680$ meV. Das Oberflächenferminiveau liegt also in der oberen Hälfte der Bandlücke. Genauer ließe sich dieser Wert aus der Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Glg. II.6 ermitteln. Leider ergibt die Auswertung in allen Fällen unrealistisch große Werte. Der Grund für diese Abweichung liegt wahrscheinlich in der geringen Dichte des Oberflächenzustands beim Ferminiveau:

Wie bereits oben ausgeführt, ist der Zustand am Ferminiveau wegen seiner geringen Dichte bei einer bestimmten Temperatur erschöpft, und das Ferminiveau beginnt zu driften. Die Bandverbiegung wird nicht mehr größer und die maximal mögliche SPV gerät in eine Sättigung mit der Temperatur. Dies wurde bei den obigen Messungen deswegen nicht so interpretiert, weil die SPV auf den Dunkelwert bei gepinnten Ferminiveau bezogen wurde.

Die geringe Zustandsdichte hat aber noch eine weitere Auswirkung: Nähert sich der Oberflächenzustand der Erschöpfung, d.h. ist er so gut wie voll besetzt, wird die Zahl der freien Plätze immer geringer. Die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons vom Leitungsband in den Zustand wird kleiner und bekommt eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit. Dieser Effekt stört das Gleichgewicht zwischen den Rekombinationsströmen von Elektronen und Löchern und führt zu einer vergrößerten Oberflächenphotospannung. Das in Kapitel II entwickelte Modell ist nicht mehr anwendbar. Als Konsequenz führt die Auswertung nach Gleichung II.6 zu unrealistisch großen Aktivierungsenergien. Die Schwankung der E_a-Werte von Probe zu Probe läßt sich, wie schon bei der Dunkelaustrittsarbeit, mit einer unterschiedlichen Oberflächenzustandsdichte am Ferminiveau erklären.

V.2 DIE WASSERSTOFFBEDECKTE OBERFLÄCHE

V.2.1. Die Dunkelaustrittsarbeit

Bei konstanter Temperatur gibt es gemäß Glg. III.1 zwei Ursachen für die Verminderung der Austrittsarbeit durch die Wasserstoffbedeckung:

1. Änderung der Bandverbiegung
2. Änderung der Elektronenaffinität

Messungen der Oberflächenphotospannung an der Si(111)H-Oberfläche (Kap.V.2.2.) zeigen, daß das Ferminiveau hier in der Nähe des Leitungsbandes gepinnt ist. Im Vergleich zur reinen Oberfläche verschiebt sich das Ferminiveau an der Oberfläche also um ca. 400 meV. Um den gleichen Betrag vermindert sich daher die Austrittsarbeit.
Die Änderung der Elektronenaffinität kann wiederum zwei Ursachen haben:

1. Der adsorbierte Wasserstoff kann eine Dipolschicht bilden.
2. Die Aufhebung der Rekonstruktion kann ebenfalls zu einer Ladungsumverteilung führen.

Der Dipolcharakter der Wasserstoff-Schicht wird durch die Differenz der Elektronegativitäten von Silizium und Wasserstoff bestimmt. Da der Wasserstoff der Elektronegativere der beiden Bindungspartner ist, sollte die Adsorption zu einer Austrittsarbeitserhöhung führen. Nach dem Konzept von Pauling /67/, das eine Verknüpfung zwischen Elektronegativität und ionischem Charakter der chemischen Bindung erlaubt, sollte der Wasserstoff in der Si-H-Bindung eine Ladung von $-0.02*e_0$ tragen. Mönch et al. /68/ berechneten daraus für die Si(100) Fläche eine Erhöhung der Austrittsarbeit um 350 meV. Ähnliches dürfte auch für die Si(111) Fläche gelten. Das bedeutet, daß die Aufhebung der

7x7-Rekonstruktion durch die Wasserstoff-Bedeckung eine Senkung der Austrittsarbeit um ca. 750 meV bewirken muß. Eine solche Abnahme läßt sich nur verstehen, wenn die 7x7-Rekonstruktion ein erhebliches Dipolmoment hat, welches zu einer vergrößerten Elektronenaffinität führt. Da durch die Wasserstoff-Adsorption eine 1x1-Struktur erzeugt wird, die Rekonstruktion also völlig aufgehoben ist, wird die Elektronenaffinität kleiner. Messungen von Koke und Mönch /69/ zeigen für die Gesamtabnahme der Elektronenaffinität an der Si(111)7x7-Oberfläche bei Wasserstoff-Adsorption einen Wert von 400meV. Diese 400 meV, zuzüglich den 400 meV aus der Änderung der Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche, ergeben die beobachtete Abnahme der Austrittsarbeit von 800 meV.

Die Wasserstoff-Adsorption führt zu einer Absättigung freier Valenzen an der Halbleiteroberfläche und somit zu einer Verringerung der Oberflächenzustandsdichte.

Durch die stark verringerte Oberflächenzustandsdichte müßte das Ferminiveau an der Oberfläche wie im Volumen laufen, kein Pinning und damit auch keine Bandverbiegung auftreten. Stattdessen ist keine Variation des Oberflächenferminiveaus über den gesamten durchfahrenen Temperaturbereich festzustellen. Die Ursache dafür wird in Kap.V.2.2. besprochen.

V.2.2. Die Oberflächenphotospannung

Die Ergebnisse der SPV-Messungen an wasserstoffbedeckten n-und p-Proben legen folgendes Bild der Oberfläche nahe:

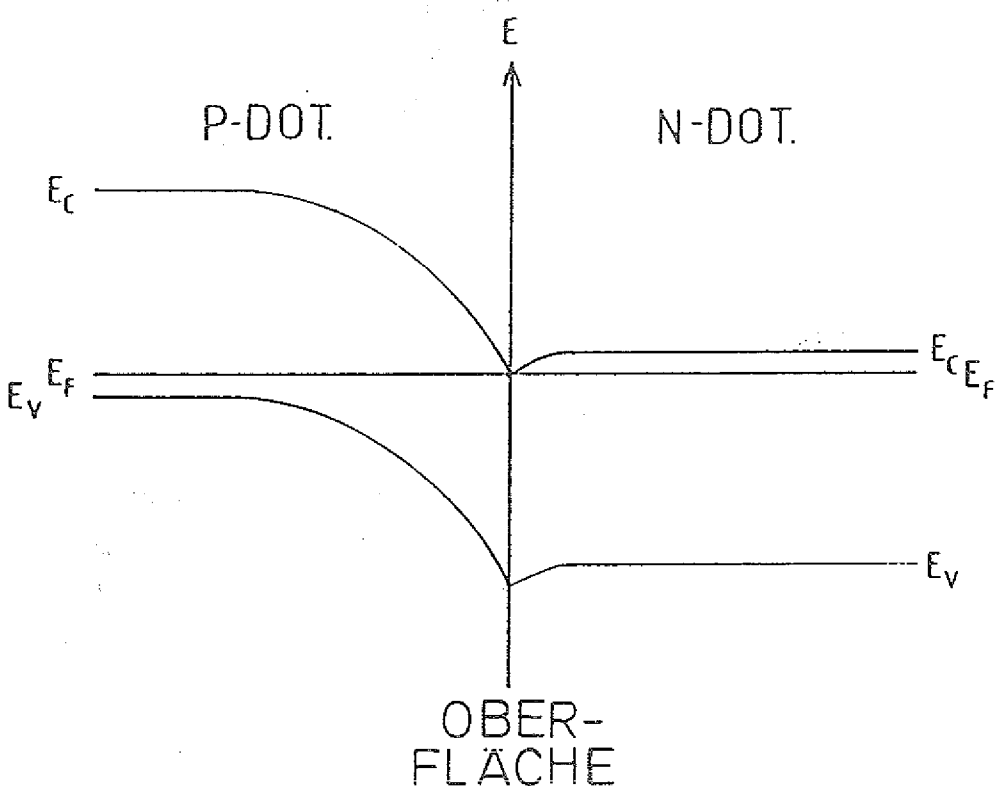


Abb.35: Energiebänder in Oberflächennähe bei der wasserstoff-bedeckten Si(111)-Oberfläche.

Das Ferminiveau an der Oberfläche ist in direkter Nähe des Leitungsbandes gepinnt. Bei p-dotierten Proben führt dies zu einer Bandverbiegung, die ungefähr gleich der Größe der Bandlücke ist und zu den extrem großen Oberflächenphotospannungen. Die Bandverbiegung erreicht nicht genau den Wert der Bandlücke, da das Ferminiveau bei 120 K noch ca. 100 meV von der Valenzbandkante entfernt ist.

Bei n-dotierten Proben kann hier eine Bandverbiegung nur dann existieren, falls das Ferminiveau im Volumen tiefer in der Bandlücke liegt als an der Oberfläche. In diesem Fall kommt es zur Ausbildung einer Anreicherungsrandschicht. Je kleiner die Dotierung, desto größer die Bandverbiegung. Aufgrund des elektrischen Feldes in der Raumladungszone werden die Löcher von der Oberfläche weggetrieben. Ein Abbau der Bandverbiegung ist nur durch einen Elektronenstrom in die Zustände möglich. Eine deutliche Erhöhung der Zahl der Elektronen durch Licht ist aber nur bei sehr schwach dotierten Proben zu erwarten. Wie Testmessungen ergaben, zeigt sich bei Raumtemperatur und Dotierungen von $N_d=6*10^{11}$ cm^{-3} eine Photoleitung die fünfmal größer als die Dunkelleitung ist. Nur bei schwach dotierten n-Proben gibt es daher eine Oberflächenphotospannung. Das Vorzeichen der SPV richtet sich nach dem Abbau der Bandverbiegung, zeigt hier also in die gleiche Richtung wie bei den p-Proben. Wegen der erreichten Sättigung der SPV kann die Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche hier eindeutig bestimmt werden.

Es erhebt sich nun die Frage, warum das Ferminiveau am Leitungsband gepinnt ist. Eine Bandverbiegung, wie in Abb.33 skizziert, muß ihre Ursache in einer starken positiven Ladung an der Oberfläche haben. Auf Grund der Elektronegativitätsverhältnisse (siehe Kap.V.2.1) kann diese positive Ladung nicht vom Wasserstoff stammen; dieser tendiert eher dazu negativ geladen zu sein. Aus der Literatur sind auch keine Messungen oder Rechnungen bekannt, die darauf schließen lassen, daß durch die Wasserstoff-Adsorption ein zusätzlicher, adsorbatinduzierter Zustand am Leitungsband auftritt.

Eine mögliche Erklärung böte eine Verunreinigung der Oberfläche durch Ammonium-NH_4^+-Ionen, die aus der ammoniakalischen Chabal-Lösung stammen. Obwohl im Auger-Spektrum keine derartigen Verunreinigungen zu erkennen sind, kann diese Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen werden, da selbst kleinste Mengen positiver Ionen Bandverbiegungen an der Oberfläche hervorrufen.

Die bei den wasserstoffbedeckten p-Proben beobachteten, sehr großen Photospannungen, die bereits bei hohen Temperaturen (370K) einsetzen und bei 153 K in die Sättigung gehen, lassen sich mit einer Verkleinerung des Dunkelstroms I_0 durch die Adsorption erklären: Die Oberflächenzustandsdichte wird drastisch vermindert und zahlreiche Rekombinationskanäle an der Oberfläche entfallen.
Auf die Frage, warum die Intensitätsabhängigkeit der Oberflächenphotospannung nicht den von der reinen Oberfläche gewohnten Verlauf zeigt, konnte keine befriedigende Antwort gefunden werden.

KAPITEL VI

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit sowie die Oberflächenphotospannung an Si(111)7x7 Oberflächen mit Hilfe der Kelvinmethode gemessen. Dabei wurde die Abhängigkeit der SPV von der Temperatur, der Lichtintensität und der Dotierung der Proben untersucht. Alle Messungen sind sowohl an der reinen als auch an der wasserstoffbedeckten Oberfläche durchgeführt worden.

Die Präparation der Siliziumoberflächen erfolgte mit chemischen Methoden, die aus der Halbleitertechnologie stammen. Mit einem von Chabal et al./53/ vorgeschlagenem Verfahren konnten die Oberflächen anschließend mit Wasserstoff bedeckt und somit passiviert werden.

In einem weiten Temperaturbereich erweist sich die Austrittsarbeit der reinen und wasserstoffbedeckten Oberfläche als unabhängig von der Temperatur. Das läßt auf ein Pinning des Ferminiveaus an der Oberfläche schließen. Bei den reinen Proben wird dieses Pinning bei tiefen Temperaturen aufgrund zu niedriger Zustandsdichte am Ferminiveau aufgehoben.

Die Abhängigkeit der Oberflächenphotospannung der reinen Oberfläche von der Temperatur und der eingestrahlten Lichtintensität läßt sich mit folgender Formel beschreiben:

$$eU = AkT \ln(I_L/I_0)$$

Diese Gleichung kann auch mit Hilfe eines einfachen Modells abgeleitet werden. Außerdem können Analogien zwischen der Oberflächenphotospannung an der freien Halbleiteroberfläche und der Leerlaufspannung einer beleuchteten Solarzelle aufgezeigt werden; für beide Effekte erhält man ähnliche Abhängigkeiten von der Temperatur und der Lichtintensität.

Bei einigen Proben wurden Abweichungen vom idealen Verhalten gemäß obiger Gleichung nachgewiesen. Im Rahmen des für reale Silizium-Solarzellen entwickelten Formalismus ließen sich diese Effekte befriedigend erklären.

Die Größe der Oberflächenphotospannung erwies sich als weitgehend unabhängig von der Höhe der Dotierung; erst wenn aufgrund starker Dotierung die Bandverbiegung kleiner wird, reduzierte sich auch die SPV und verschwand bei Dotierungen > $10^{18}cm^{-3}$ schließlich ganz.

Aus dem Größenverhältnis der Oberflächenphotospannung an n- und p-Proben ließ sich die Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche auf ca. 0.7 eV über dem Valenzband abschätzen.

Wegen der geringen Zustandsdichte konnte eine Auswertung nach dem einfachen Modell nicht zur Bestimmung der Bandverbiegung genutzt werden. Qualitativ ließen sich die Effekte, die zu dieser Abweichung führten, jedoch erklären.

Die Oberflächenphotospannung, die bei den wasserstoffbedeckten Proben auftritt, läßt sich nicht mit der angegebenen Formel beschreiben. Hier bleibt die Auswertung auf die erreichten Sättigungswerte beschränkt.

Einer extremen Inversionsschicht mit einer Bandverbiegung der Größe 1.075 eV bei den p-dotierten Proben und eine leichte Anreicherungsschicht bei den n-dotierten Proben weisen auf die Existenz einer starken positiven Oberflächenladung hin. Diese kann nicht auf die Wasserstoffbedeckung zurückgeführt werden und stammt wahrscheinlich von einer Kontamination durch Ammonium-Ionen.

Die Senkung der Austrittsarbeit um 800 meV durch die Wasserstoffbedeckung erklärt sich durch die veränderte Lage des Oberflächen-Ferminiveaus und durch die Aufhebung der 7x7-Rekonstruktion.
Die Analyse des vorliegenden Datenmaterials zeigt, daß durch Messungen der Oberflächenphotospannung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Lichtintensität Aussagen über die Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche und Abschätzungen über verschiedene Oberflächenparameter gemacht werden können. Gleichzeitig wird aber auch klar, daß ein einfaches Modell nicht zur Klärung aller auftretenden Phänomene ausreicht. Um z.B. den Einfluß der geringen Zahl freier Zustände auf die SPV zu beschreiben, müßte der veränderte Rekombinationsstrom der Elektronen in den Oberflächenzustand berücksichtigt werden. Dies kann nur innerhalb einer numerischen Simulation erfolgen. Vielleicht lassen sich damit präzisere Werte für die Zustandsdichte in der Nähe des Ferminiveaus bestimmen.
Ein weiterer wichtiger Parameter, der zur Interpretation der SPV-Daten nützlich wäre, ist die Diffusionslänge der Minoritätsträger in der untersuchten Probe. Diese ließe sich zum Beispiel mit der Oberflächenphotospannungstechnik /71/ bestimmen.
Zur umfassenderen Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften einer Halbleiteroberfläche müssen allerdings neben der Methode der Oberflächenphotospannung auch noch andere Verfahren zur Oberflächencharakterisierung eingesetzt werden. Da die SPV-Messung mit der Kelvinsonde zerstörungsfrei arbeitet, eignet sie sich besonders gut dazu, in Kombination mit anderen Verfahren eingesetzt zu werden. Gerade das Beispiel der wasserstoffbedeckten Oberfläche verdeutlicht die Notwendigkeit, neben den etablierten Oberflächenanalyse-Verfahren wie Auger Electron Spectroscopy, noch empfindlichere Analysemethoden einzusetzen, da selbst geringste Verunreinigungen der Oberfläche große Auswirkungen auf die elektronische Struktur haben.

KAPITEL VII

LITERATURVERZEICHNIS

/1/ J.E.Tamm, Z.Physik, 76 (1932) 849

/2/ W.Shockley, Phys.Rev., 56 (1939) 317

/3/ V.A.Kiselev, Revue Phys. Appl., 25 (1990) 277

/4/ J.Lagowski, C.Balestra, H.C.Gatos, Surf.Sci. 27 (1971) 547

/5/ H.Dember, Z.Physik 32 (1931) 554, 33 (1932) 207

/6/ A.Many, Y.Goldstein, N.B.Grover, Semiconductor Surfaces North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1965

/7/ W.Shockley, W.T.Read, Phys.Rev., 87 (1952) 835

/8/ W.H.Brattain, Phys.Rev., 72 (1948) 345

/9/ W.H.Brattain, J.Bardeen, Bell System Tech.J., 32(1953) 1

/10/ C.B.G.Garrett, W.H.Brattain, Phys.Rev., 99 (1955) 376

/11/ W.H.Brattain, C.G.B.Garrett, Bell System.Tech.J., 35 (1956) 1019

/12/ C.G.B.Garrett, W.H.Brattain, Bell System Tech.J., 35 (1956) 1041

/13/ D.R.Frankl, E.A.Ulmer, Surf.Sci., 6 (1966) 115

/14/ D.L.Lile, Surf.Sci., 34 (1973) 337

/15/ E.O.Johnson, Phys.Rev., 111,1 (1958) 153

/16/ D.R.Frankl, Surf.Sci., 3 (1965) 101

/17/ L.J.Brillson, D.W.Kruger, Surf.Sci., 102 (1981) 518

/18/ W.Kuhlmann, M.Henzler, Surf.Sci., 69 (1977) 533

/19/ E.O.Johnson, RCA Review, (Dez 1957) 556

/20/ B.Goldstein et al., Appl.Phys.Lett., 39, 3, (1981) 258

/22/ H.J.Hovel in Solar Cells, Vol 11 of Semiconductors and Semimetals, Ed.: R.K.Willardson, A.C.Beer, Academic Press, New York 1975

/23/ N.Kasupke, M.Henzler, Surf.Sci., 54 (1976) 111

/24/ W.Kuhlmann, M.Henzler, Surf.Sci. 99 (1980) 45

/25/ B.Goldstein, D.J.Szostak, Surf.Sci., 99 (1980) 235

/26/ J.Lagowski, C.Balestra, Surf.Sci., 29 (1972) 203

/27/ B.Adamowicz, Surf.Sci., 231 (1990) 1
/28/ H.Lüth in Topics in Surface Chemistry, Ed.: E.Kay Plenum Press New York (1978)
/29/ W.Mönch et al., J.Vac.Sci.Technol., 19 ,3 (1981) 525
/30/ J.Clabes, M.Henzler, Phys.Rev.B. 21,2 (1980) 625
/31/ M.Foller, Dissertation KFA Jülich, Juli 1987
/32/ E.Reese, Dissertation KFA Jülich, Januar 1988
/33/ F.Meyer, M.J.Spaarnay in Surface Physics of Phosphors and Semiconductors, Ed.: C.G.Scott, C.E.Reed, Academic Press London (1975)
/34/ R.Butz, KFA Jülich, unveröffentlichte Messung
/35/ Binnig et al., Phys.Rev.Letters, 50 (1983) 120
/36/ Takayanagi et al., J.Vac.Sci.Technol.A3, (1985) 1502
/37/ R.Butz, KFA Jülich, unveröffentlichte Messung
/38/ G.V.Hansson,R.J.G.Uhrberg, S.A.Flodström, Surf.Sci., 89 (1979) 159
/39/ D.M.Zehner et al., Phys.Rev.B 24,8 (1981) 4875
/40/ R.J.Hamers, R.M.Tromp, J.E.Demuth, Surf.Sci., 181 (1987) 346
/41/ D.E.Eastman, F.J.Himpsel.,F.J.van der Veen, Solid State Commun., 35 (1980) 345
/42/ G.V.Hansson, R.I.G.Uhrberg, S.A.Flodström, J.VAc.Sci.Technol., 16 (1979) 1287
/43/ Y.J.Chabal, J.E.Rowe, D.A.Zwemer, Phys.Rev.Lett., 46 (1981) 600
/44/ J.E.Demuth, B.N.J.Pearson, J.Vac.Sci.Technol.B2, 3 (1984) 384
/45/ D.J.Chadi et al., Phys.Rev.Lett., 44 (1980) 799
/46/ F.Honzay et al., Surf.Sci., 99 (1980) 28
/47/ G.V.Hansson et al., Surf.Sci., 99 (1980) 13
/48/ F.J.Himpsel, G.Hollinger, R.A.Pollak, Phys.Rev.B., 28, 12 (1983) 7014
/49/ M.Erbudak,T.E.Fischer, Phys.Rev.Lett., 29, 11 (1972) 732
/50/ D.M.Zehner et al., Phs.Rev.B, 24, 8 (1981) 4875
/51/ W.Mönch in Springer Series in Chem. Phys., 35 (1984) 501
/52/ E.A.McRae, C.W.Caldwell, Phys.Rev.Lett., 46 (1981) 25

/53/ G.S.Higashi, Y.J.Chabal et al., Appl.Phys.Lett., 7 (1990) 656
/54/ Lord Kelvin, Phil.Mag., 46 (1898) 82
/55/ J.Abelson, G.deRosny, J.Physique 44 (1983) 993
/56/ R.Bachmann, Phys.Kond.Materie, 8 (1968) 31
/57/ K.Besocke, S.Berger, Rev.Sci.Instr., 47 (1976) 840
/58/ B.A.Joyce, Surf.Sci., 35 (1973) 1
/59/ R.G.Musket et al., Appl.of Surf.Sci., 15 (1983) 143
/60/ H.Froitzheim, U.Köhler, H.Lammering, Phys.Rev.B 30, 10 (1984) 5771
/61/ W.Kern, D.A.Puotinen, RCA Review, 31 (1970) 187
/62/ A.Ishizaka,Y.Shiraki, J.Electrochem.Soc., 133, 4 (1986) 666
/63/ D.Gräf, M.Grundner, R.Schulz, J.Appl.Phys. 68, 10 (1990) 5155
/64/ B.R.Weinberger et al., ApplPhys., 60 (1986) 3232
/65/ S.M.Sze, Physics of Semiconductor Devices, J.Wiley and Sons, New York (1981)
/66/ C.T.Sah, R.N.Noyce, W.Shockley, Proc.Ire 45, (1957) 1228
/67/ L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University, Ithaca, New York, 1940
/68/ W.Mönch et al, J.Vac.Sci.Technol. 19,3 (1981) 313
/69/ P.Koke, W.Mönch, Verhandl. DPG 1982, O 75, 941
/70/ R.F.Pierret, Semiconductor Fundamentals, vol1, Addison Wesley Publishing Company, Reading, Ms, (1988)
/71/ A.M.Goodman, J.Appl.Phys., 32, 12 (1961) 2550
/72/ M.Liehr et al, J.Appl.Phys., 61, 9 (1987) 4619
/73/ A.Casel, E.Sasse, H.Kibbel, Fresenius Z.Anal.Chem., 333 (1989) 522

Danksagung

Herrn Professor Dr.Heribert Wagner danke ich für die Themenstellung und die Möglichkeit die Arbeit im Institut für Schicht- und Ionentechnik durchführen zu können. Seine stete Diskussionsbereitschaft und seine wertvollen Anregungen haben die Durchführung meiner Arbeit sehr gefördert.

Dies gilt gleichermaßen für Herrn Dr.Rainer Butz, der meine Arbeit betreute.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Walter Müller für seine tatkräftige Hilfe bei der Lösung aller technischen Probleme.

Desweiteren danke ich Herrn Alois Beuel für weitere technische Hilfe und allen meinen Doktorandenkollegen für zahlreiche Diskussionen und die kollegiale Zusammenarbeit.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2587
Februar 1992
ISSN 0366-0885