



Institut für Schicht- und Ionentechnik

***Optische und elektrische
Eigenschaften von Schichtsystemen
aus porösem Silizium***

Dirk Georg Hunkel

***Optische und elektrische
Eigenschaften von Schichtsystemen
aus porösem Silizium***

Dirk Georg Hunkel

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3672
ISSN 0944-2952
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3672
D82 (Diss. RWTH Aachen, 1999)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Optische und elektrische Eigenschaften von Schichtsystemen aus porösem Silizium

Interferenzfilter aus porösem Silizium haben seit langem ein breites Anwendungsgebiet. In dieser Arbeit ist es gelungen, durch die Entwicklung einer neuen Ätztechnik das Anwendungsgebiet von porösen Interferenzfiltern nochmals zu erweitern. Dabei wird durch eine lineare laterale Veränderung der Stromdichte auf der Substratoberfläche eine keilförmige poröse Schicht erzeugt. Das Ätzen von untereinander liegenden keilförmigen Schichten unterschiedlicher Dicke und Keilwinkel ist mit dieser Ätztechnik ebenfalls möglich. Durch die Verwendung von Schichtsystemen mit keilförmigen porösen Einzelschichten können Interferenzfilter hergestellt werden, die einen lateralen Gradienten der Reflexions- bzw. Transmissionswellenlänge aufweisen. Aufbauend auf diesem Interferenzfiltertyp konnte ein Photometer als Einchipbauelement realisiert werden. Das Photometer zeichnet sich vor allem durch seine einfache Herstellungsweise und seine geringe Größe aus.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die elektrischen Eigenschaften von Einzel- und Vielschichtsystemen untersucht. Die Modifikation der Ätzparameter führt zu einer Variation der Strukturgröße des porösen Siliziumskelettes. Da die Fermilänge von Silizium in der Größenordnung der Strukturabmessung liegt, kann je nach Strukturgröße unterschiedlich starkes Quantenconfinement bzw. die dadurch verursachte Bandaufweitung auftreten. Durch die mögliche vertikale Veränderung der Strukturgröße entsteht auch ein vertikal unterschiedlich starkes Quantenconfinement. Die von dem Quantenconfinement erzeugte Bandmodulation ist die Grundlage der Bauelementkonzeption. Es lassen sich theoretisch einige Bauelemente entwerfen. Speziell wurde ein Schichtsystem mit negativem differentiellen Widerstand (NDR) untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß NDR-Effekte in porösen Schichten einer bestimmten Porosität unabhängig von der Schichtfolge auftreten. Die Modellvorstellungen von Koshida [91] konnten mit einem Zusatz als Erklärung des Effektes bestätigt werden. Die zeitliche Stabilität des Effektes muß noch verbessert werden.

Optical and electrical properties of porous silicon layer systems

Porous silicon Interference Filters have long had a broad field of applications. In the present work the field of applications for porous interference filters could be reasonably enhanced by a new etching technique. Thereby wedge shaped porous layers are etched by a laterally linearly varying current density along the substrate surface. With this technique it is also possible to etch layers lying above each other, with different thickness and apex angle. These layers can be used to form interference filters with a laterally varying reflection or transmission wavelength. Based on this type of interference filters a one-chip photometer was realized. The photometer has major advantages due to its simple production method and its smallness.

In the second part of the work the electrical properties of single and multi-layer structures were investigated. The modification of etching parameters leads to a variation of the silicon skeleton size dimensions. Because the Fermilength in silicon lies close to the size dimension of the silicon skeleton quantum confinement appears. The band broadening is then due to the extent of the quantum confinement. It is thus possible to achieve a band modulation by a vertical variation of the size dimension in the silicon skeleton. The band modulation can be used as the design basis for several devices. Here a layer system with negative differential resistance (NDR) was investigated. It could be shown that the NDR effect exists in layers of a particular porosity independent of the layer system composition. The explanation of the effect given by Koshida [91] is found to be valid with a small modification. The ageing stability has to be improved.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlegende Eigenschaften des porösen Siliziums	5
2.1 Herstellung	5
2.2 Halbleiterelektrochemie	8
2.2.1 Wässrige Elektrolyte	8
2.2.2 Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt	11
2.2.3 Entstehungsprozeß von porösem Silizium	15
2.2.4 Inhomogenes Ätzen	21
2.3 Mikrostruktur	24
2.3.1 Porosität	25
2.3.2 Kristallinität und Verspannung	27
2.4 Schichtsysteme	29
2.4.1 Tiefeninhomogenitäten und Grenzflächen	30
2.5 Optische Eigenschaften von porösem Silizium	32
2.5.1 Der Brechungsindex poröser Schichten	32
2.5.2 Effektiv-Medien-Theorien	35
2.6 Elektrische Eigenschaften von porösem Silizium	39
2.6.1 Leitfähigkeit der porösen Schicht	40
2.6.2 Negative differentielle Widerstände (NDR)	46
2.6.3 NDR-Effekte in porösem Silizium	49
3. Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von porösem Si- lizium	55
3.1 Elektronenmikroskopie	55
3.2 Optische Messungen	56
3.3 Tiefenmessungen	58

3.4	Leitfähigkeitsmessungen	58
3.5	Lumineszenzmessungen	59
4.	Strukturierungsmethoden und Verbesserung der Tiefenhomogenität	61
4.1	Optische Lithographie	61
4.2	Reaktives Ionen-Ätzen	63
4.3	Ätzmasken zur Strukturierung	63
4.4	Herstellung eines IR-Filters durch beidseitiges Ätzen	64
4.4.1	Herstellung und Ergebnisse	65
4.5	Verbesserung der Tiefenhomogenität	67
4.5.1	In-situ Schichtdicken-Messung und Ergebnisse	68
5.	Grundlagen passiver optischer Bauelemente	71
5.1	Bragg und Fabry-Perot Filter	71
5.2	Schichtdesign mit einem Standard-Optimierungs- und einem evolutionären Algorithmus	75
5.2.1	Standard Optimierung	75
5.2.2	Evolutionäre Optimierung	76
6.	Laterales Ätzen	77
6.1	Eichung der lateralen Ätzrate	79
6.2	Laterale Filter	83
7.	Herstellung eines Photometers	91
7.1	Funktionsweise	91
7.2	Herstellung	92
7.3	Ergebnisse	93
8.	Untersuchungen zu Leitfähigkeitseffekten in Schichten aus porösem Silizium	97
8.1	Schichten mit moderater n-Dotierung	97
8.1.1	Beleuchtungsvariation an moderat n-dotierten Schichten	99
8.2	Schichten mit hoher n-Dotierung	102
8.2.1	Druckabhängigkeit des NDR-Effekts	107

9. Zusammenfassung	111
--------------------------	-----

1. Einleitung

*Gott erschuf den Festkörper,
der Teufel die Oberfläche.*

Wolfgang Pauli

Dem Zitat von Pauli zufolge ist poröses Silizium wegen seiner großen inneren Oberfläche sicherlich kein „göttliches“ Material. Aber gerade das macht es auch zu einem sehr interessanten Werkstoff. Da es außerdem noch Strukturen in der Größe von wenigen Nanometern beinhalten kann und deshalb Quanten-Confinement auftritt, ist poröses Silizium in vielen Bereichen anwendbar. Nachdem Uhlir [92] 1956 das poröse Silizium „entdeckte“, entwickelten sich in den 90iger Jahren hohe Erwartungen an diese Technologie. Die Entdeckung von effizienter Photolumineszenz war die Ursache. Eine auf Silizium basierende Optoelektronik schien damit in den Bereich des Möglichen zu rücken. Insbesondere Quantisierungseffekte, die durch Strukturen des selbstorganisierten Wachstums der porösen Schicht entstehen, weckten das Interesse der Forscher. Inzwischen ist weitgehend unumstritten, daß Quantisierungseffekte für das Lumineszenzverhalten entscheidend sind.

Neben der Entwicklung von aktiven optischen Bauelementen wie Leuchtdioden hat sich eine sehr erfolgreiche Technologie im Bereich der passiven optischen Anwendungen entwickelt. Es ist inzwischen gelungen, optische Interferenzfilter zu produzieren, die Laserqualität erreicht haben. Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich deshalb mit dem Ätzmechanismus, der zur Bildung von porösen Schichten führt. Ziel ist es, den Mechanismus zu verstehen und vor allem Techniken zu entwickeln, diesen lokal zu beeinflussen. Es eröffnen sich hierdurch viele neue Anwendungsmöglichkeiten für poröses Silizium. Insbesondere ist es für optische Anwendungen wünschenswert, poröse Schichten mit einem keilförmigen Verlauf

des Tiefenprofils zu erzeugen. Unter Verwendung dieser Schichten lassen sich Interferenzfilter erzeugen, die eine laterale veränderliche Reflexionswellenlänge aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, sowohl solche Filter herzustellen als auch aus diesen durch eine weitere Prozessierung integrierte Spektrometer zu erzeugen.

In den vergangenen Jahren konnten die Erwartungen bezüglich der Elektrolumineszenz nach ersten vielversprechenden Ergebnissen nicht voll erfüllt werden. Insbesondere müssen weiter deutliche Einschränkungen bei den Anwendungsmöglichkeiten von porösem Silizium als Leuchtdiode zur Datenübermittlung gemacht werden. Die erreichbaren Übertragungsfrequenzen sind noch zu gering. Bei Untersuchungen zum Stromtransport, die eigentlich dem Verständnis der Lumineszenz gewidmet waren, stellte sich heraus, daß poröse Schichten einen negativen differentiellen Widerstand (NDR) aufweisen [91]. Ein negativer differentieller Widerstand bei Raumtemperaturen auf nicht epitaktischen Substraten ist in der Silizium-Technologie ein Novum. Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich deshalb mit der Untersuchung von Leitfähigkeitsmechanismen und speziell mit dem Verständnis des NDR-Effekts in Schichten aus porösem Silizium. Der NDR-Effekt kann möglicherweise, obwohl noch kein vollständig befriedigendes Erklärungsmodell vorliegt, mit dem Auftreten von Quanten-Confinement erklärt werden. Ließen sich Anwendungen auf der Basis von Quanten-Confinement durch selbstorganisiertes Wachstum realisieren, wäre dies ein weiterer Schritt auf dem Weg, Bauelemente, die bis jetzt der III-V Technologie vorbehalten waren, in Silizium zu implementieren.

Ein weiteres Anwendungsfeld von porösem Silizium ist die Herstellung von thermisch stabilen Infrarot-Filtern. Die Schwierigkeit in der Herstellung von Infrarot-Interferenzfiltern ist die große Schichtdicke, die wegen des langwelligen Lichts benötigt wird. Sowohl konventionelle als auch poröse Filter haben hier Probleme zu bewältigen. Bei konventionellen Filtern ist die Schichtstabilität schwierig zu gewährleisten. Poröse Filter weisen eine Tiefeninhomogenität in dicken Schichten auf. Durch eine Modifizierung des Elektrolyten konnte in dieser Arbeit eine größere Homogenität erreicht werden. Leider weisen freitragende poröse Filter eine sehr geringe mechanische Stabilität auf. Es ist deshalb die Herstellung von Transmissionsfiltern untersucht worden, die aus extrem dünnen Substraten her-

gestellt werden. Dabei werden auf beiden Seiten des Substrats poröse Schichten erzeugt, so daß in der Substratmitte eine kristalline Schicht übrig bleibt. Diese ist der optische Resonator des Fabry-Perot Filters und verleiht dem Filter auch eine höhere mechanische Stabilität.

Zusammenfassend soll in dieser Arbeit zuerst das, nach Paulis Zitat, zumindest schwierig zu verstehende Material poröses Silizium hinsichtlich seiner elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert werden. Die einfache Herstellung und die Möglichkeit, durch selbstorganisiertes elektrochemisches Ätzen Strukturen, die Quanten-Confinement aufweisen, zu erzeugen, machen dieses Material sehr interessant. Es bietet durch diese Eigenschaften sowohl im elektrischen als auch im optischen Bereich neue und vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten, von denen im zweiten Teil dieser Arbeit einige untersucht werden.

2. Grundlegende Eigenschaften des porösen Siliziums

Einkristallines Silizium wird in fluorionenhaltigen Flüssigkeiten chemisch und elektrochemisch geätzt. Bei bestimmten Herstellungsparametern entsteht aus dem Siliziumsubstrat eine schwammartige Struktur mit offener Porosität, in der das stehengebliebene Silizium noch eine einkristalline Struktur besitzt. Die Morphologie der Probe, z.B. Porengröße, Schichtdicke und Porositätsgrad, läßt sich durch Variation der Herstellungsparameter gut einstellen [10, 33, 34].

2.1 Herstellung

Poröses Silizium wird erzeugt, indem ein Siliziumwafer, hier meist mit $\langle 100 \rangle$ Orientierung, in verdünnter Flußsäure durch Anlegen eines anodischen Potentials geätzt wird. Dabei muß eine Stromdichte unterhalb eines kritischen Wertes eingehalten werden, sonst wird das Silizium flächig abgetragen.

Die Herstellung erfordert lediglich eine Ätzzelle und eine Stromquelle. Eine typische Versuchsanordnung ist in Abb. 2.1 dargestellt. Ein Siliziumsubstrat mit ohmschem Rückseitenkontakt wird auf eine vergoldete Kupferplatte gelegt. Auf dem Substrat wird zur Abdichtung ein O-Ring aus Viton¹ platziert, auf den dann die eigentliche Ätzzelle aus Teflon¹ gestülpt wird. Die Ätzzelle drückt durch ihr Gewicht den O-Ring fest auf das Substrat und verhindert so das Auslaufen der Flußsäure. Gleichzeitig wird der Kontakt zwischen Substrat und vergoldeter Kupferplatte hergestellt. In die Öffnung der Ätzzelle wird noch eine Gegenelektrode in Form eines Platinnetzes eingebracht. Auf diesem Grundprinzip fußend sind eine Vielzahl weiterer Ätzzellen gebaut worden, die z.B. zusätzliche Referenzelektroden, Umwälzpumpen oder Beleuchtungseinrichtungen integrieren. In dieser Arbeit sind Zellen in unterschiedlicher Modifikation mit 1 bis 6 cm O-Ringdurchmesser verwendet worden. Die Elektrolytmenge variiert je nach Zel-

¹ ® DuPont

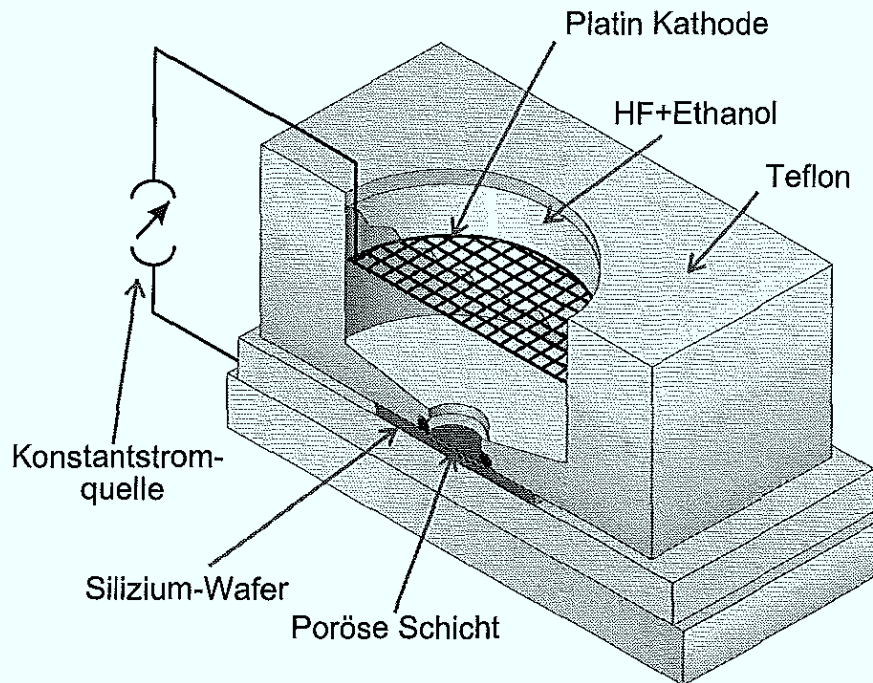


Abbildung 2.1. Ätzzelle zur Herstellung porösen Siliziums

le zwischen 10 und 150 ml. Der am häufigsten verwendete Elektrolyt besteht aus Flußsäure:Wasser:Ethanol im Verhältnis 1:1:2. Der Versuchsaufbau ist einfach und schnell zu handhaben. Als Stromquelle wird normalerweise eine computerkontrollierte SourceMeasurementUnit (SMU) benutzt. In dieser Arbeit wurde entweder eine Keithley High Current SMU238 oder eine Keithley SMU2400 verwendet.

Die Ätzungen werden im allgemeinen galvanostatisch vorgenommen (die Stromdichte wird konstant gehalten, das Potential kann frei variieren). Dies hat den Vorteil, daß Kontaktwiderstände z.B. zwischen Siliziumsubstrat und dem vergoldeten Kupferblock oder dem Elektrolyt/Gegenelektroden-Kontakt ohne Bedeutung sind.

Die Eigenschaften der porösen Schicht hängen stark von Höhe und Art der Dotierung des Substrates ab. So können in moderat p-dotierten Substraten ($0.18 \Omega\text{cm}$) nur Porendurchmesser von wenigen nanometern erzeugt werden, während in stärker p-dotierten Substraten Poren mit größerem Durchmesser von 20 bis 100 nm entstehen. Die maximal erreichbare Porosität und die Morphologie der Schicht hängen nicht ausschließlich von der Stromdichte ab, sondern sind in

ihren Grenzen von der Substratdotierung bestimmt, wobei nochmals Unterschiede zwischen p- und n-dotierten Substraten auftreten.

Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate haben alle eine $\langle 100 \rangle$ Orientierung und sind wegen der geringeren lateralen Dotierungsschwankungen mit dem Czochalski-Verfahren [85] hergestellt worden.

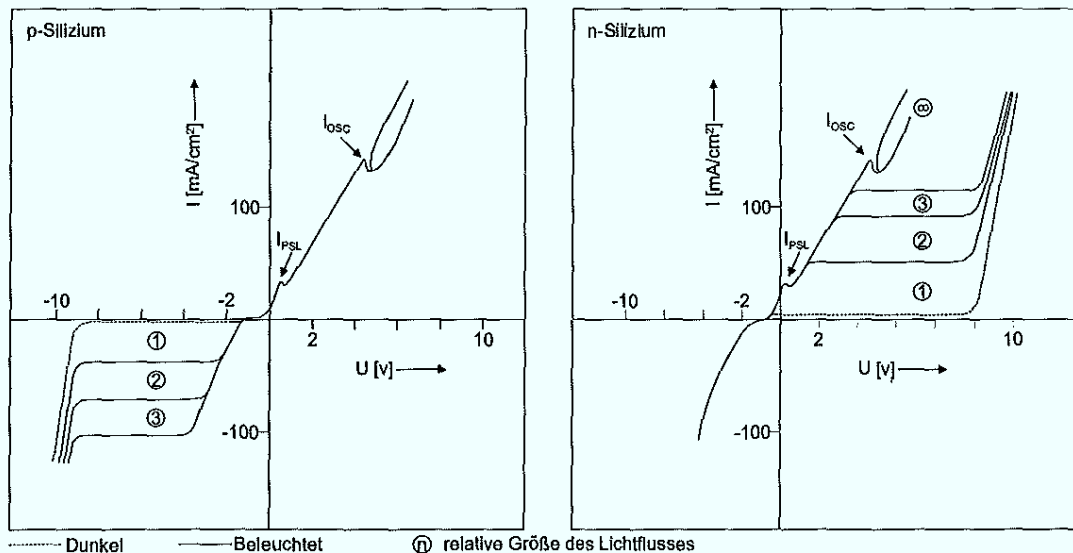


Abbildung 2.2. Strom/Spannungs-Kennlinien des Silizium/Elektrolyt-Kontakts im Dunkeln (----) und unter Beleuchtung (—) (nach Föll [30]). Während bei positiven Spannungen Siliziumatome in Lösung gehen, wird bei negativen Spannungen das Silizium nicht angegriffen. Die genaue Form der Kennlinien hängt außer von der Substratdotierung auch von der Flußsäurekonzentration ab.

In Abb. 2.2 sind exemplarische Strom/Spannungs-Kurven für n- und p-dotierte Substrate ohne Beleuchtung und bei unterschiedlicher Intensität der Beleuchtung dargestellt. Die Stromdichte, unterhalb der poröse Schichten entstehen, ist mit I_{PSL} gekennzeichnet. Oberhalb dieser Stromdichte findet Elektropolieren statt. Bei noch größeren Stromdichten ist eine Stromdichteschwankung zu beobachten, die durch die Entstehung von Gasbläschen (Wasserstoff) ausgelöst wird. Aus Abb. 2.2 b ist zu entnehmen, daß in moderat n-dotierten Substraten poröse Schichten nur unter Beleuchtung geätzt werden können. In hochdotierten n-Substraten ist ein Ätzen von porösen Schichten auch ohne Beleuchtung möglich.

2.2 Halbleiterelektrochemie

In diesem Abschnitt soll auf die speziellen elektrochemischen Gegebenheiten eines Elektrolyt/Halbleiter-Kontaktes näher eingegangen werden. Die Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens ist für das Verständnis der Ätzprozesse unerlässlich. Insbesondere sollen im folgenden der Verlauf des Fermi-niveaus im Elektrolyten und im Halbleiter bzw. die daraus resultierenden Bandverbiegungen erklärt werden. Weiterhin sollen die Nukleation der Poren und die Besonderheit des Ätzverhaltens erörtert werden.

2.2.1 Wässrige Elektrolyte

Als wässrige Elektrolyte werden ionisch leitende Flüssigkeiten bezeichnet. Ihre Leitfähigkeit hängt von der Konzentration und der Beweglichkeit der Ionen ab. Die Ionen sind insbesondere in polaren Flüssigkeiten (z.B. Wasser oder Ethanol) von einer Solvathülle umgeben. Als Solvathülle wird eine Schicht von polaren Molekülen bezeichnet, die sich durch elektrostatische Wechselwirkung um ein Ion anlagern. In Abb. 2.3 ist ein positives und ein negatives Ion mit der es umgebenden Solvathülle dargestellt. Durch die Bildung der Solvathülle erfahren die Ionen eine zusätzliche Änderung des Energieniveaus, diese wird Solvationsenergie genannt. Die Größe der Solvathülle ist für die Beweglichkeit entscheidend, während die Solvationsenergie für das elektrochemische Energieniveau des Elektrons bezüglich beispielsweise des Vakuumniveaus der bestimmende Parameter ist. Dies ist vergleichbar der Änderung der Austrittsarbeit durch Adsorbate auf einer Halbleiteroberfläche.

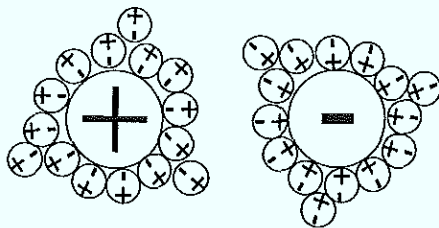


Abbildung 2.3. Kation(+) und Anion(-) im wässrigen Elektrolyt mit den umgebenden Solvathüllen.

In Elektrolyten mit Redoxsystemen wird jedes Ion als Teil eines Redoxpaares betrachtet. Das Redoxpaar besteht aus einer oxidierten Spezies O , aus der durch den Übergang eines Elektrons die reduzierte Spezies R wird (2.1).



In *jedem* Elektrolyten mit Redoxsystemen stellt sich ein Redoxpotential ein. Dieses ist das elektrochemische Potential der Elektronen im Elektrolyt und damit die Entsprechung des Fermi-niveaus im Halbleiter.

$$E_{F,redox} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (2.2)$$

In der Gleichung wird mit [O] die Konzentration der oxidierten Spezies und mit [R] die Konzentration der reduzierten Spezies bezeichnet.

Aus der Nernst-Gleichung 2.2 ist ersichtlich, daß bei einem definierten Redoxpotential $E_{F,redox}$ die entsprechende Konzentration der oxidierten und reduzierten Ionen im Elektrolyt vorhanden sein muß. Befindet sich zu Anfang im Elektrolyt ein Ion, das keinen Redoxpartner hat, so wird dieser entsprechend der Nernst-Gleichung gebildet. Der Typ des sich bildenden Redoxpartners wird in Pourbaix-Diagrammen beschrieben [74].

In wässrigen Elektrolyten können mehrere Redoxpaare enthalten sein. Das Redoxpotential ist dann ein Mischpotential aus den einzelnen Redoxpaaren. Wenn der Luftsauerstoff nicht aus dem wässrigen Elektrolyten entfernt wird, bildet sich immer das Redoxpaar H_2O/O_2 . In dem in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyt befindet sich neben dem Redoxpaar H_2O/O_2 auch noch das Redoxpaar F/F^- . Dieses kann aber wegen der langsamen Kinetik und der niedrigen Konzentration des atomaren Fluors (ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) das Redoxpotential, welches durch H_2O/O_2 vorgegeben ist, nicht wesentlich beeinflussen. Im vorliegenden Fall ist aber das Redoxpotential bei der üblichen Herstellungsweise des Elektrolyten starken Schwankungen unterworfen, weil die Löslichkeit des Sauerstoffs die Konzentration desselben bestimmt. Da aber die Löslichkeit von Druck und Temperatur abhängt, schwankt das Redoxpotential je nach Umgebungsparametern.

Eine Theorie der reversiblen Elektronenübergänge zwischen Festkörpern und Redoxsystemen wurde von Gerischer [36] basierend auf den Vorstellungen von Gurney [42] entwickelt. Einem Elektron im Elektrolyten wird dabei ein Energieterm zugewiesen. Dabei stellen reduzierte Spezies von Elektronen besetzte Zustände und oxidierte Spezies unbesetzte Zustände dar. Als elektrochemisches Potential (Energie) wird hier die Arbeit definiert, die benötigt würde, um ein Elektron aus seiner Solvathülle ins Vakuumniveau zu transportieren. Dabei wird

angenommen, daß die Reorganisation der Solvathülle langsam gegenüber dem Ladungsdurchtritt des Elektrons ist (Frank-Condon-Prinzip). Fluktuationen in der Größe oder Struktur der Solvathülle sind für eine Aufweitung des elektrochemischen Energieniveaus der Elektronen verantwortlich. Die Gleichungen 2.3 und 2.4 beschreiben die Zustandsdichte der besetzten D_{red} und unbesetzten Zustände D_{ox} [67]. In Abb. 2.4 sind die Zustandsdichten für oxidierte und reduzierte Zustände dargestellt.

$$D_{red} = D_{red}^0 \exp\left(-\frac{(E - E_{red}^0)^2}{4kT\lambda}\right) = D_{red}^0 \exp\left(-\frac{(E - E_{F,redox} - \lambda)^2}{4kT\lambda}\right) \quad (2.3)$$

$$D_{ox} = D_{ox}^0 \exp\left(-\frac{(E - E_{ox}^0)^2}{4kT\lambda}\right) = D_{ox}^0 \exp\left(-\frac{(E - E_{F,redox} + \lambda)^2}{4kT\lambda}\right) \quad (2.4)$$

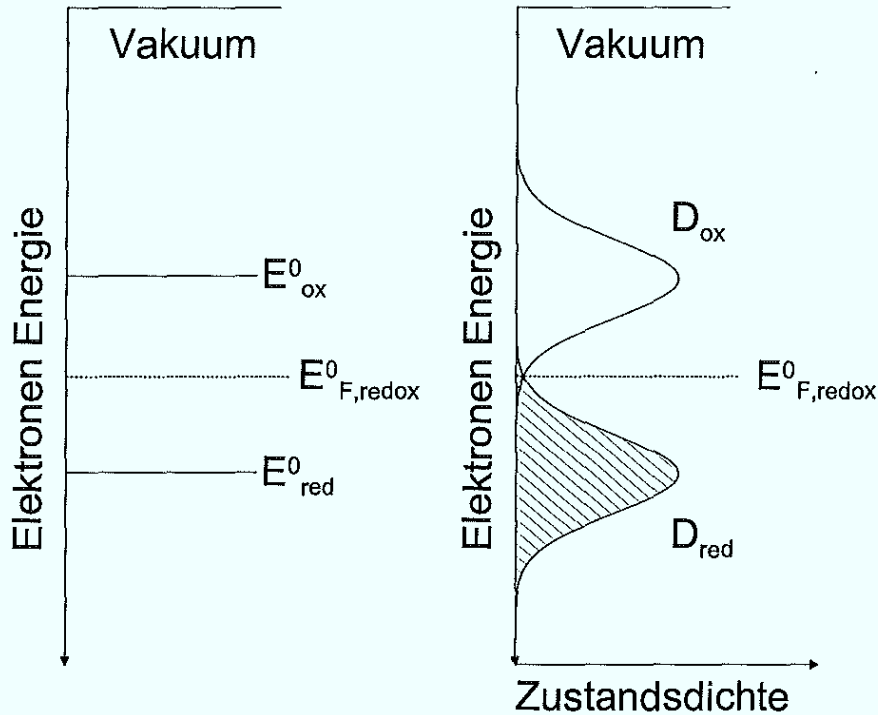


Abbildung 2.4. Zustandsdichte und Energien eines Redoxsystems [67].

Hier ist λ die Reorientierungsenergie der Solvathülle. Wenn ein Elektronenübergang stattfindet, hat der neue Zustand wegen des Frank-Condon-Prinzips zuerst noch die Solvathülle des vorherigen Zustandes. Nach kurzer Zeit reorientiert sich die Solvathülle, die dazu benötigte oder frei werdende Energie wird

Reorientierungsenergie genannt. In Abb. 2.5 werden die Energierterme der Elektronen in reduzierten und oxidierten Zuständen mit noch nicht reorganisierter und reorganisierte Solvathülle dargestellt. Dabei bezeichnet der untere Index den Zustand der Solvathülle.

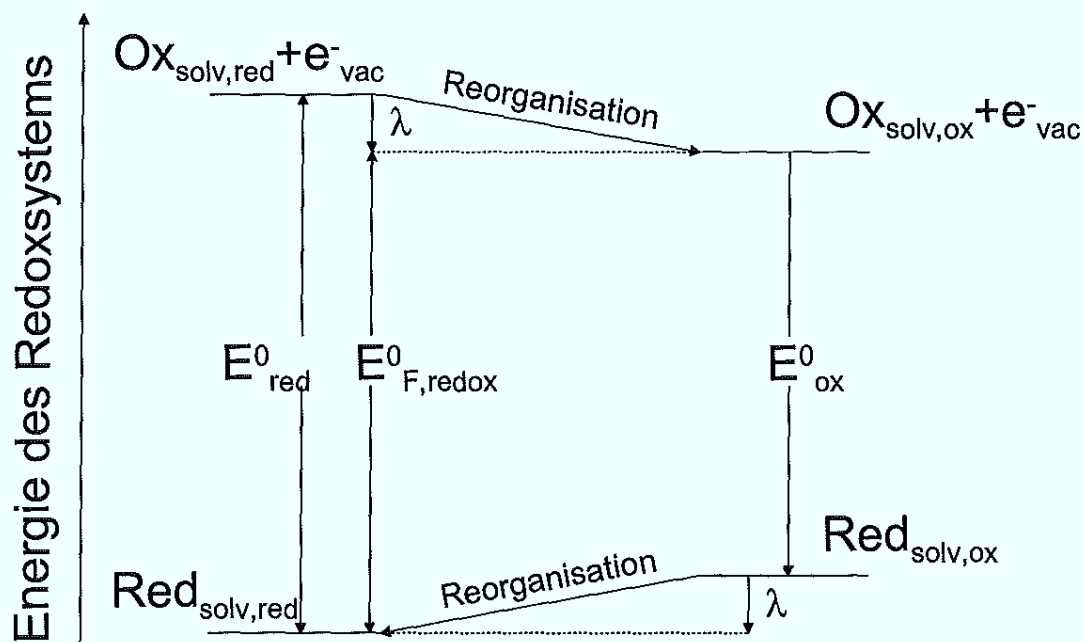


Abbildung 2.5. Energierterme eines Redoxsystems mit oxidierten und reduzierten Zuständen.

2.2.2 Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt

An der Grenzschicht zwischen Halbleiter (oder Festkörper) und Elektrolyt bildet sich eine Doppelschicht. Sie besteht aus Ionen, Molekülen oder orientierten Dipolen. Die Dicke dieser sogenannten Helmholtzschicht entspricht ungefähr dem Radius der adsorbierten Spezies. Bei Anlegen einer Spannung tritt der Spannungsabfall bei Metall/Elektrolytgrenzflächen nur in der Helmholtzschicht auf. Bei Halbleiter/Elektrolytgrenzflächen tritt der Spannungsabfall je nach Ladungsträgerkonzentration über der Raumladungszone des Halbleiters oder über der Helmholtzschicht des Elektrolyten oder über beiden auf. In den meisten Fällen ist die Ionenkonzentration des Elektrolyten groß im Vergleich zur Ladungsträgerkonzentration des Halbleiters. Dies hat zur Folge, daß der Spannungsabfall hauptsächlich in der Raumladungszone des Halbleiters stattfindet. Die Potential-

und Ladungsverteilung in der Raumladungszone des Halbleiters wird durch die Poisson-Gleichung 2.5 gegeben.

$$\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0}[N_D - N_A - n(x) + p(x)] \quad (2.5)$$

Hierin sind N_D und N_A die Donor- und Akzeptordichten und $n(x)$ und $p(x)$ die Elektronen- und Löcherkonzentrationen.

Beim Kontakt des Halbleiters mit dem Elektrolyten gleichen sich die Fermi-niveaus der beiden Systeme an.

$$E_{F,HL} = E_{F,redox} \quad (2.6)$$

Dies beinhaltet den Austausch von Elektronen über die Grenzfläche, bis sich die entsprechende Potentialdifferenz aufgebaut hat. Die dabei prinzipiell möglichen Biegungen der Energiebänder und die Zustandsdichten sind in Abb. 2.6 dargestellt. Die Bandverbiegung hängt, wenn man Adsorptionen an der Halbleiteroberfläche vernachlässigt, von den relativen Lagen der Fermi-niveaus im Halbleiter und im Elektrolyten ab. Das Fermi-niveau des Halbleiters ergibt sich in dieser Betrachtungsweise durch den Abstand Leitungsband-Fermi-niveau plus der Elektronenaffinität χ an der reorganisierten, aber nicht kontaminierten Halbleiteroberfläche.

$$E_{F,HL} - E_{F,redox} = eU_{band} \quad (2.7)$$

Die Verbiegung der Bänder unter Berücksichtigung von spezifischer Adsorption ist theoretisch schwierig zu erfassen. Experimentell ist das Flachbandpotential zugänglich (Abb. 2.6 a,c). Das Flachbandpotential läßt sich aus der Mott-Schottky-Gleichung über die Kapazität der Raumladungszone bestimmen.

$$C_{HL}^{-2} = \frac{2}{qN_{HL}\epsilon\epsilon_0} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (2.8)$$

In dieser Gleichung ist C_{HL} die Kapazität der Raumladungszone des Halbleiters, N_{HL} die Ladungsträgerdichte, V_{fb} das Flachbandpotential und V das angelegte Potential. Das Potential, bei dem die Kapazität der Raumladungszone im Halbleiter maximal wird, ist das Flachbandpotential. Vom diesem ausgehend kann

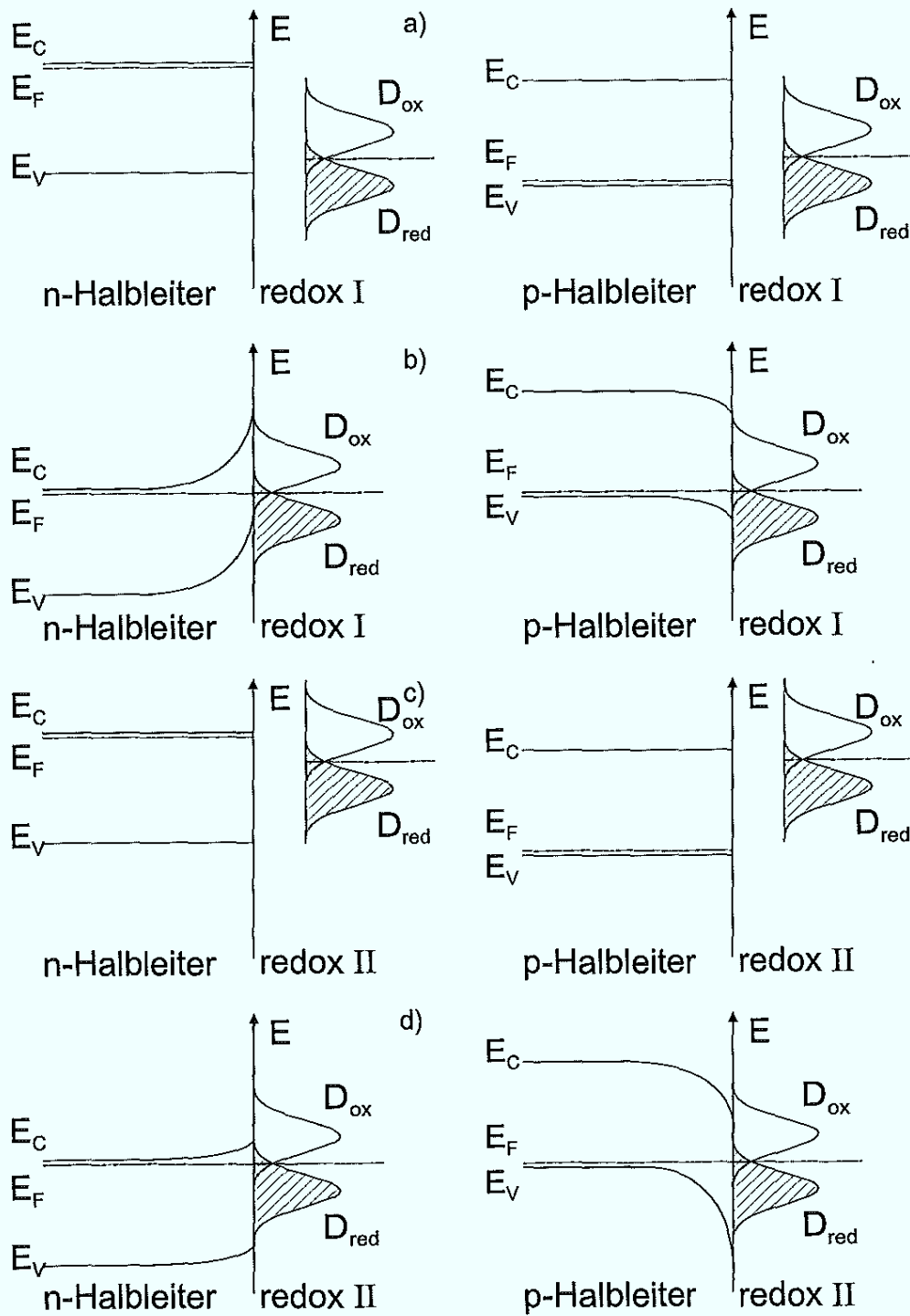


Abbildung 2.6. Relative Energien an der Grenzfläche Halbleiter/Redoxsystem mit zwei verschiedenen Redoxsystemen Redox I in a, b und Redox II in c, d. In a und c ist die energetische Lage vor den Kontakt dargestellt, dies spiegelt auch die Verhältnisse der Flachbandlagen wieder [67].

dann die Bandverbiegung leicht berechnet werden. Leider sind Experimente, die das Flachbandpotential an Silizium bestimmen, sehr schwierig durchführbar. Insbesondere an p-dotiertem Silizium entsteht durch die anodischen Auflösung eine poröse Schicht, die die Kapazitätsmessung verfälscht. Es muß deshalb so schnell gemessen werden, daß die poröse Schicht sehr dünn bleibt. Aus Untersuchungen von Ottow [73] ergibt sich ein Flachbandpotential von ca 0.14 V gegen SCE (gesättigte Kolomel-Elektrode). Dies bedeutet nach den Richtlinien der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [3] eine energetische Lage von -4.2 eV gegenüber dem Vakuumniveau. Theoretisch müßte sich das Flachbandpotential mit der Dotierung ändern. Dieser Effekt ist wegen der Fehlergröße der Messung nicht sichtbar. Das Flachbandpotential wird deshalb dotierungsunabhängig angegeben.

Desweiteren läßt sich das Fermi-niveau im Halbleiter auch über die Auswertung der diodenartigen Strom/Spannungs-Kennlinie berechnen. Unter der Annahme, daß das Fermi-niveau des Elektrolyten gegenüber einer Referenzelektrode ermittelbar ist, kann das Fermi-niveau des Halbleiters über die Barrierenhöhe aus der diodenartigen Strom/Spannungskennlinie errechnet werden. Dabei wird die Strom/Spannungskennlinie über eine Vierpunktmessung gegen eine Referenzelektrode ermittelt. In Abb. 2.7 ist eine Strom/Spannungskennlinie für die in dieser Arbeit verwendeten Substrate und Elektrolyte mit der dazugehörigen Anpassung der Diodenkennlinie aus Gleichung 2.9 dargestellt. Es wurde dabei versucht, die Meßbedingungen gegenüber den realen Ätzbedingungen so wenig wie möglich zu verändern.

$$j = A^{**}T^2 \exp(-e\phi_b/kT) \cdot [\exp(eV/nkT) - 1] \quad (2.9)$$

A^{**} ist die modifizierte Richardson-Konstante, ϕ_b gibt die Barrierenhöhe an. n ist der Idealitätsfaktor der Diode.

Es ergibt sich eine Barrierenhöhe von 0.37 eV. Das Fermi-niveau des Elektrolyten liegt ca. $+400 \pm 100$ mV über dem Energieniveau einer SCE (gesättigte Kolomel-Elektrode).

$$-4.2(\phi_{SCE}) + 0.4 - 0.37 = q\chi \quad q\chi - \eta = E_F = -4.1 \pm 0.2 \quad (2.10)$$

Dies ergibt ein Fermi-niveau von ca. $-4.1 \pm 0.2 \text{ eV}$ gegen das Vakuum-niveau. Dabei ist χ die Elektronenaffinität und η ist der Abstand Leitungsband-Fermi-niveau.

Der Wert von ca. -4.1 eV zeigt, daß die einfachere Bestimmungsmethode der Energie des Fermi-niveaus über die Stromspannungskennlinie auch gute Ergebnisse liefert.

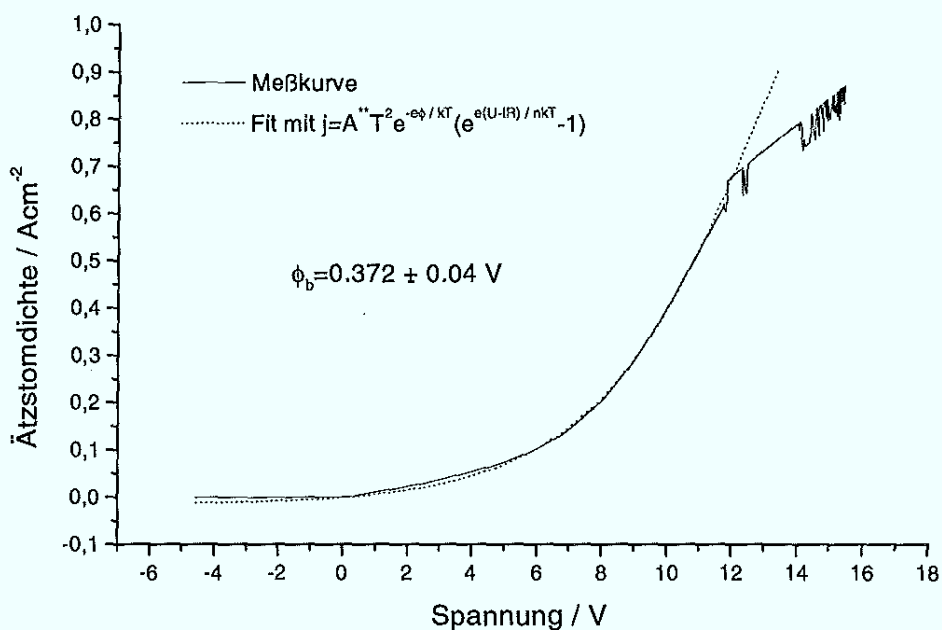


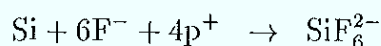
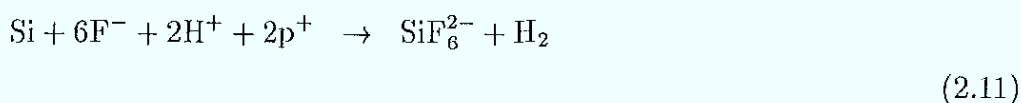
Abbildung 2.7. Diodenartige Strom/Spannungskennlinie eines Elektrolyt/Halbleiterkontaktes mit der numerischen Anpassung von Gleichung 2.9.

2.2.3 Entstehungsprozeß von porösem Silizium

Der Entstehungsprozeß von porösem Silizium ist bis jetzt noch nicht vollständig verstanden. Insbesondere die Nukleation der Poren in einem homogenen Substrat ist noch nicht geklärt. Nachdem sich die anfängliche Vermutung einer fluoterminierten Substratoberfläche als nicht richtig erwiesen hatte, wird nun von ei-

ner wasserstoffterminierten Oberfläche ausgegangen [20, 52]. P. Allongue et al. [1] haben nach SIMS-Untersuchungen (Secondary Ion Mass Spectroscopy) mit deuterierten Elektrolyten ein Eindringen von Wasserstoff in den Festkörper festgestellt. Dies führt zu Störstellen, an denen die Nukleation der Poren stattfinden kann. Ebenfalls von Bedeutung für den elektrochemischen Prozeß könnte ein Fermi-niveaupinning sein, das durch die Störstellen verursacht würde [70].

Poröses Silizium entsteht durch die anodische Auflösung des Substrats nach den Summenformeln [57].



Dabei tritt nach Untersuchungen von Memming u.a. [75, 68, 57] der erste Auflösungsmechanismus (divalente Auflösung) bei niedrigen Überspannungen und der zweite (tetravalente Auflösungen) bei hohen Überspannungen auf.

In Abb. 2.8a ist die wasserstoffterminierte Oberfläche eines <100> Substrates abgebildet. Im ersten Schritt wandert ein Defektelektron (Loch) an die Oberfläche und schwächt die Si-H Bindung eines Si(0) Oberflächenatoms. Diese Bindung wird nun von einem F^- -Ion aufgebrochen. Das F^- -Ion bildet mit dem Wasserstoffproton ein HF-Molekül; ein ungepaartes Elektron verbleibt beim Si-Atom. Die Energie des ungepaarten Elektrons liegt nach Gerischer [43] in der Bandlücke. Dieses Elektron wird über thermische Anregung in das Leitungsband angehoben. Ein zweites F^- -Ion besetzt nun die freie Bindung (Abb 2.8c). Durch die starke Elektronegativität des Fluorions wird auch die Bindung zu dem tieferliegenden Substratom geschwächt und kann von einem HF-Molekül aufgebrochen werden. Dabei wird das Substratom wieder wasserstoffterminiert zurückgelassen. Es liegt nun ein Si(II)-Zwischenzustand mit einer Bindung zu einem tieferliegenden Substratom, einer Wasserstoff- und zwei Fluorbindungen vor. In dieser Situation spaltet sich nach Kooij [53] der Mechanismus je nach Überspannung in den di- oder tetravalenten Pfad auf.

Im divalenten Pfad wird durch die kleinere Überspannung auch eine kleinere Stromdichte hervorgerufen. Diese führt zu einem Anstieg der Defektelektronendichte an der Grenzfläche. Der Argumentation von Kooij [53] folgend wandert

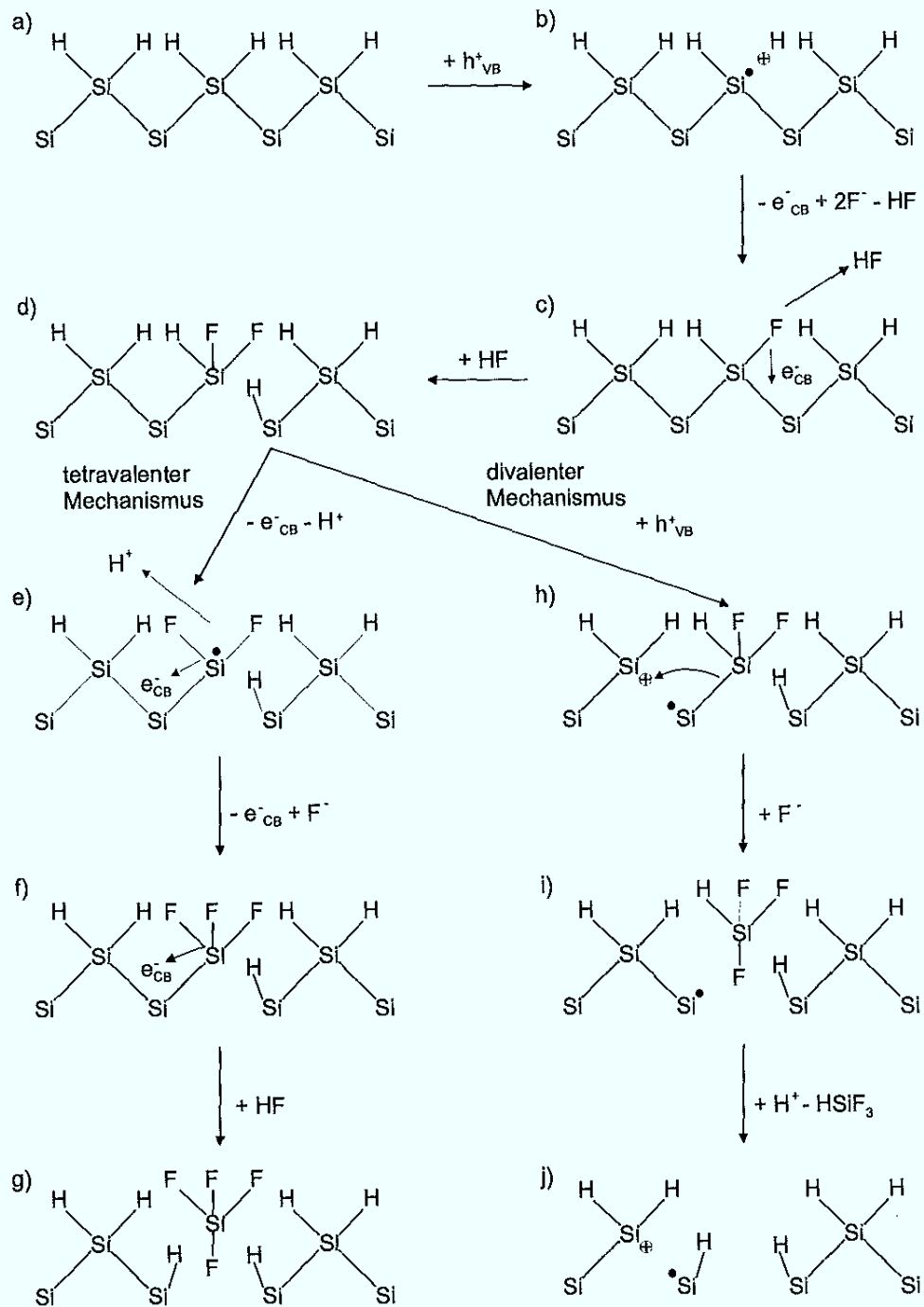


Abbildung 2.8. Di- und tetravalenter Auflösungsmechanismus von Silizium in Flußsäure.

deshalb ein Defektelektron bevorzugt an eine direkt unter der Oberfläche liegende Si-Si Bindung. Diese kann sowohl ungeschwächt als auch geschwächt sein. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Defektelektron neben einer geschwächten Si-Si Bindung lokalisiert ist, wird wegen der höheren Defektelektronendichte stark ansteigen. In Abb. 2.8h ist diese Situation dargestellt. Aus dieser Situation heraus kann anschließend die Bindung des schon komplexierten Si-Atoms mit dem tieferliegenden Substratatom unter Verwendung eines F^- -Ions zu der defektelektron-geschwächten Bindung umklappen. Es hat sich somit ein $HSiF_3$ -Komplex aus der Oberfläche gelöst. Zurück bleibt ein Si-Atom mit einem ungepaarten Elektron, das in einem weiteren Schritt wasserstoffterminiert wird. In dem abgelösten Komplex wird zuerst noch das H- durch ein F-Atom ausgetauscht und anschließend wird auch hier ein SiF_2^- -Komplex gebildet.

Der tetravalenten Pfad ist noch nicht so gut verstanden wie der divalente. Im tetravalenten Pfad wird die noch verbleibende Si-H Bindung aufgebrochen und ein Elektron ins Leitungsband injiziert. Diese Bindung war durch die zwei benachbarten Fluorbindungen geschwächt. Die freie Bindung wird unter Injektion eines zweiten Elektrons von einem F^- -Ion besetzt. Die noch verbleibende Bindung zu dem tieferliegenden Substratatom ist wegen der nun drei Fluorbindungen sehr schwach und leicht von einem HF-Molekül aufzubrechen. Folglich hat sich das SiF_4 -Molekül vom Substrat gelöst und wird von 2 weiteren F^- -Ionen zu dem wasserlöslichen SiF_6^{2-} komplexiert.

Damit ist aber die Frage, warum eine poröse Struktur entsteht, noch nicht ausreichend beantwortet. Für den Entstehungsprozeß wurden mehrere Modelle vorgeschlagen. An dieser Stelle sollen die wichtigsten Modelle kurz erläutert werden.

- Beale-Modell [5]:

Das Beale-Modell geht von der Annahme aus, daß das Fermi-niveau in der Bandmitte gepinnt wird. Diese Annahme leitet Beale aus der Auswertung von Strom/Spannungs-Kurven bei verschiedenen Substratdotierungen ab. Neuere Untersuchungen von Mönch [70] gehen von einem Fermi-niveaupinning an ein-diffundierten Wasserstoffstörstellen aus. Aus dem Fermi-niveaupinning resultiert eine Schottky-Barriere und damit die Ausbildung einer Raumladungszone. In dieser ist der Halbleiter an Ladungsträgern verarmt. Die weitere Ätzung des

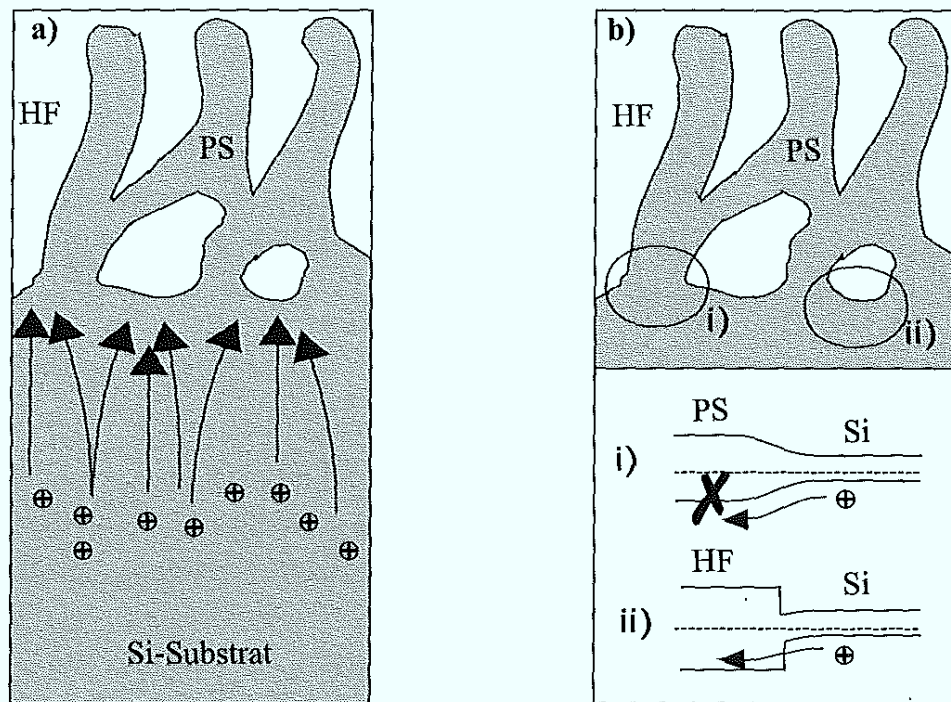


Abbildung 2.9. Schematische Darstellung von Ätzmodellen für poröses Silizium:
a) Beale-Modell b) Quanten-Modell.

Halbleiters wird so durch das Fehlen von Ladungsträgern (hier Defektelektro-
nen) verhindert. Am Porenboden hingegen konzentrieren sich die Feldlinien.
Der Ladungsträgertransport entlang der Feldlinien erzeugt so einen gerichteten
Ätzprozeß am Porenboden, Abb. 2.9a. Die unterschiedlichen Mikrostrukturen
von hoch und niedrig dotiertem p-Silizium führt Beale auf den unterschiedli-
chen Mechanismus zur Überwindung der Schottky-Barriere zurück. Bei niedrig
dotiertem p-Silizium müssen die Ladungsträger die Barriere durch thermische
Emission überwinden. Bei hoch dotierten Substraten ist die Raumladungszone
hingegen so dünn, daß Tunnelprozesse der Ladungsträger durch die Schottky-
Barriere möglich sind. Die Mikrostruktur von niedrig n-dotierten Substraten
kann durch das Beale-Modell nicht erklärt werden.

- Diffusionsbegrenztes Modell [82]:

In diesem Modell wird die Wanderung von Löchern aus der Tiefe des Sub-

strats zur angeätzten Oberseite als ein stochastischer Prozeß beschrieben. Diese führt zu einem verstärkten Ätzen am Porenboden, weil die Ladungsträger hier mit der größten Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind. Die Diffusionslänge der Löcher ist der entscheidende Parameter in diesem Modell. Es können zwar die Unterschiede zwischen p- und n-dotierten Substraten erklärt werden. Die unterschiedlichen Mikrostrukturen zwischen niedrig und hoch dotierten p- Substraten lassen sich aber nicht erklären.

- Quantenmodell [82]:

Das Quantenmodell geht von sehr kleinen Kristallitgrößen (wenige nm) in der porösen Schicht aus. In den einzelnen Kristalliten können deshalb Quantisierungseffekte auftreten. Unter anderen [25, 78] haben Lehmann und Gösele [37, 57] durch photoelektronenspektroskopische Untersuchungen eine Absenkung der Valenzbandkante und eine Anhebung der Leitungsbandkante im Verhältnis 1:2 beobachtet. Dies bewirkt eine Vergrößerung der Bandlücke auf bis zu 2 eV, die im Einklang mit theoretischen Berechnungen von Lannoo [79, 27] steht. Dabei erhöht sich die Größe der Bandlücke mit kleiner werdender Abmessung der Kristallite. Die Bandlückenvergrößerung in den Kristalliten bewirkt, daß Defektelektronen aus dem Volumen nicht mehr oder nur mit geringer Wahrscheinlichkeit in die Kristallite eindringen können. In Abb. 2.9b i) ist dieser Zustand durch ein Bändermodell mit der entsprechenden Barriere dargestellt. Die Kristallite sind gegen ein Fortschreiten des Ätzprozesses immun, weil Defektelektronen, wie in 2.2.3 erläutert, für den Auflösungsmechanismus notwendig sind. Das Ätzen kann deshalb nur am Porenboden stattfinden: hier können Defektelektronen noch in den Elektrolyt übertreten und ein Ätzen bewirken. In Abb. 2.9b ii) ist dies durch den flachen Bandverlauf dargestellt.

Durch eine Erhöhung der Stromdichte, die mit einer Erhöhung der Ätzspannung einhergeht, kann die Barriere in den Kristalliten von Defektelektronen übersprungen werden. Die Kristallite werden so lange kleiner, bis die Barriere wieder die entsprechend Höhe erreicht hat. Das Quantenmodell kann deshalb die ätzstromabhängige Porosität bzw. Kristallitgröße erklären. In makroporösem Silizium sind die Strukturen so groß, daß keine Quantisierung auftritt. Hier

versagt das Quantenmodell naturgemäß.

2.2.4 Inhomogenes Ätzen

Die lokale Ätzstromdichte auf der Oberfläche des Substrates ist entscheidend für die entsprechende lokale Porosität und die Ätzrate. Durch die Variation der lokalen Ätzstromdichte lassen sich deshalb gezielt inhomogene poröse Schichten herstellen. Von besonderem Interesse in dieser Arbeit sind Schichten, die einen linearen lateralen Verlauf der optischen Dichte aufweisen (keilförmige Schichten), da sie erweiterte optische Anwendungen ermöglichen.

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, die lokale Ätzstromdichte zu variieren. Erwähnt seien hier folgende:

- Beleuchtungsvariation:

Durch Beleuchtung der Oberfläche kann der Ätzstrom wie in Abb. 2.2 dargestellt verändert werden. Es kann also durch gezielte Beleuchtung mit lokal unterschiedlicher Intensität eine Variation des lokalen Ätzstroms erreicht werden. Die erreichbare Abstufung der Porosität ist von der Substratdotierung abhängig. Nach Experimenten mit p-dotierten Substraten ergab sich, daß die Abstufung der Porosität nur kleine Werte annehmen kann. In der praktischen Anwendung bereitete bei diesem Verfahren das Auftreten von Streulicht Schwierigkeiten. Zusätzlich erwärmten sich der Elektrolyt und das Substrat wegen der benötigten hohen Beleuchtungsintensität. Dies kann zu einer zusätzlichen thermisch bedingten Ätzratenvariation führen.

- Thermische Variation:

Die Ätzrate wird auch durch eine Änderung der Temperatur beeinflusst [81]. Es ist so denkbar, durch gezielt durchgeführte lokale Erwärmung oder Abkühlung den gewünschten Effekt zu erreichen. Zu diesem Verfahren liegen noch keine praktischen Erfahrungen vor.

- Magnetische Variationen:

Aus Untersuchungen von Nakagawa et al. [72] geht hervor, daß auch das Anlegen bzw. die Variation eines Magnetfeldes die Ätzrate beeinflusst. Auch hier sind vielfältige Möglichkeiten denkbar, eine lokale Variation der Ätzrate zu erzielen. Nakagawa benutzt ein senkrecht zur Probenoberfläche stehendes Magnetfeld. Für eine laterale Variation der Ätzrate müßte deshalb ein lateral inhomogenes Magnetfeld senkrecht auf der Probenoberfläche stehen.

- Elektrische Variationen:

In dieser Arbeit soll besonders auf die Variation der lokalen Ätzrate eingegangen werden, die sich mit Hilfe eines elektrischen Feldes erzielen läßt. Dieses Verfahren wurde hier erstmals erprobt und angewandt. Das Konzept ist einfach anzuwenden und ermöglicht ein breites Anwendungsspektrum.

In der folgenden Beschreibung wird angenommen, daß das Halbleitersubstrat horizontal liegt. Über dem Halbleiter befindet sich in z-Richtung der Elektrolyt, der die Oberfläche benetzt. Dies entspricht den Bedingungen der meisten realen Versuchsaufbauten. Das Ferminiveau im Halbleiter kann durch das Anlegen eines elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche (x-Koordinate) gekippt werden. Dazu muß eine Potentialdifferenz entlang der x-Koordinate des Substrates angelegt werden (im folgenden Querspannung genannt). Dies ist natürlich mit einem Stromfluß verbunden, dessen Größe von der Geometrie und dem spezifischen Widerstand des Substrats abhängig ist. Es kann davon ausgegangen werden, daß der Stromfluß fast nur durch den Halbleiter und nicht durch den Elektrolyt stattfindet, weil die Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche eine diodenartige Strom/Spannungs-Kennlinie mit sehr kleinem Sperrstrom aufweist (siehe Abb. 2.2).

Die Bänder des Halbleiters weisen deshalb eine parabolische Krümmung entlang der z-Koordinate auf. Der Ursprung der Krümmung liegt im Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt, wie er in Kapitel 2.2.2 beschrieben wird. Die Größe der parabolischen Krümmung wird durch die ortsabhängige Feldstärke (x-Koordinate) zwischen dem gekippten Ferminiveau im Halbleiter und dem Ferminiveau im Elektrolyt bestimmt. Das Ferminiveau im Elektrolyt wird dabei durch das Potential der Kathode (Platinnetz im Elektrolyt) vorgegeben. Damit entsteht entlang

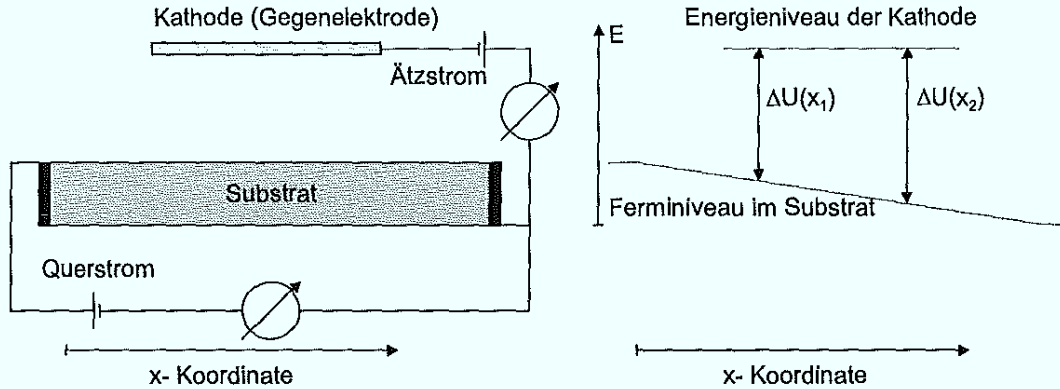


Abbildung 2.10. Potentiakdifferenz zwischen der Substratoberfläche bzw. dem Fermi-niveau und der Kathode

der x-Koordinate eine gleichmäßig stärker werdende parabolische Krümmung der Bänder des Halbleiters. Entlang der y-Koordinate verändert sich die Krümmung der Bänder nicht.

In einer anderen Betrachtungsweise kann angenommen werden, daß sich die Potentialdifferenz zwischen dem gekippten Fermi-niveau im Substrat und der Kathode (hier das Platinnetz im Elektrolyt) mit der x-Koordinate verändert. Dies bedeutet, daß auf der Substratoberfläche lokal die Stromdichte anzutreffen sein wird, die mit der entsprechenden Potentialdifferenz verbunden ist. Die Verbindung zwischen Potentialdifferenz und Stromdichte ist die bekannte Strom/Spannungskurve des Elektrolyt/Halbleiter-Kontaktes aus Abb. 2.2. In Abb. 2.10 ist die Ortsabhängigkeit der Potentialdifferenz zwischen dem Fermi-niveau im Substrat und der Kathode dargestellt.

Bei vorgegebenem Gesamtätzstrom I_{ges} hängen die Unterschiede in der lokalen Ätzstromdichte von der Umrißform der geätzten Fläche ab (z.B. kreisförmig oder quadratisch).

$$I_{ges} = \int \int \frac{U(x,y)}{\rho l} b(x,y) dx dy \quad (2.12)$$

Hierin ist $U(x,y)$ die ortsabhängige Spannungsdifferenz zwischen Substratoberfläche und Kathode, ρ der spezifische Widerstand des Elektrolyten und l der Abstand Substratoberfläche-Kathode, $b(x,y)$ ist die Parametrisierung der zu ätzenden Fläche. Durch die Form der zu ätzenden Fläche kann bei gleicher Querspannung und gleichem I_{ges} die Funktion $U(x,y)$ verändert werden.

2.3 Mikrostruktur

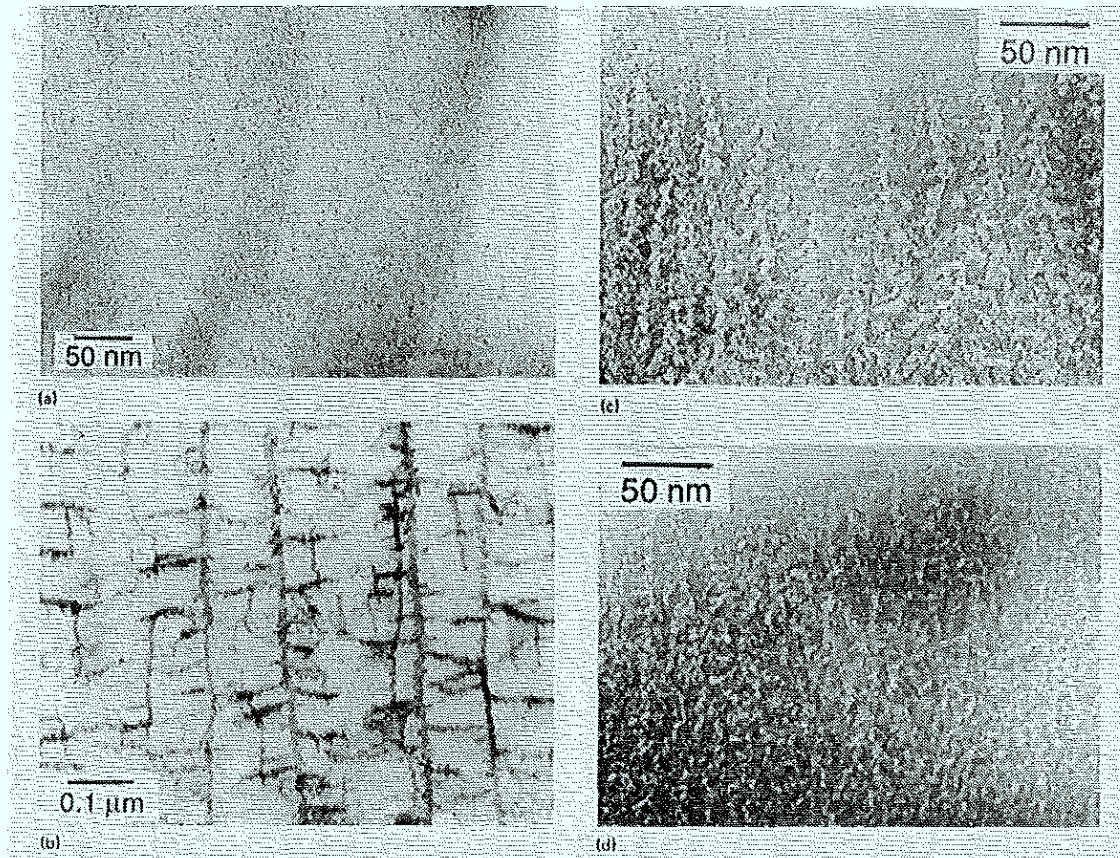


Abbildung 2.11. TEM-Querschnittsaufnahmen von porösem Silizium unterschiedlicher Mikrostruktur, hergestellt auf a) moderat p-dotiertem Substrat, b) moderat n-dotiertem Substrat, c) hoch p-dotiertem Substrat, d) hoch n-dotiertem Substrat.

Wie bereits erwähnt wurde, besteht poröses Silizium aus einem offenen schwammartigen Gerüst aus einkristallinem Silizium. Die dabei auftretenden Hohlräume sind durch die anodische Auflösung des Siliziums entstanden und werden im allgemeinen Poren genannt. Die typischen Abmessungen sowohl des Gerüsts als auch der Poren gehen von wenigen nm bis in den μm -Bereich. Die Morphologie des porösen Siliziums ist dabei sehr stark von der Substratdotierung abhängig. So weisen sowohl hoch dotierte n- als auch hoch dotierte p-Substrate

vertikale Ätzkanäle auf. Hingegen sind geringer ($\sigma \approx 0.2 \Omega\text{cm}^{-2}$) dotierte n- und p-Substrate im allgemeinen von eher homogener und isotroper Morphologie.

Poröses Silizium wird in Bezug auf die Porengröße, den IUPAC Richtlinien [51] für poröses Material folgend, in Klassen eingeteilt:

- Makroporöses Silizium [56, 26] :
Porendurchmesser $> 50 \text{ nm}$, entsteht bei der Anodisierung niedrig n-dotierter Substrate
- Mesoporöses Silizium [25, 82, 5]:
Porendurchmesser $2 \dots 50 \text{ nm}$, entsteht bei der Anodisierung von hoch p- und n-dotierten Substraten
- Mikroporöses Silizium [25, 82, 5]:
Porendurchmesser $< 2 \text{ nm}$, entsteht bei der Ätzung von niedrig und moderat p-dotierten Substraten sowie der beleuchtungsunterstützten Anodisierung von niedrig n-dotierten Substraten auf der Oberfläche der Makroporen.

Neben der oben erwähnten Einteilung wird gebräuchlicherweise auch der Begriff „nanoporöses Silizium“ verwendet. Dieser bezieht sich statt auf die Porengröße auf die Größe der Silizium-Kristallite.

2.3.1 Porosität

Die Porosität P gibt den Volumenanteil der Poren in der porösen Struktur an. Der Füllfaktor $F = 1 - P$ bezeichnet den Volumenanteil der verbleibenden Kristallite. Die Porosität kann über gravimetrische Methoden bestimmt werden. Dabei wird das Substrat vor und nach dem Anodisieren gewogen. Anschließend wird die poröse Struktur in einer Natriumhydroxidlösung (NaOH) aufgelöst und das Substrat nochmals gewogen [10, 2]. Außerdem kann die Porosität durch Gasabsorptionsexperimente [47, 15] und aus optischen Reflexionsmessungen berechnet werden.

Unter atmosphärischen Bedingungen sind typischerweise Porositäten zwischen 30% und 80% erreichbar. Schichten mit größerer Porosität sind nur als sehr dünne Zwischenschichten, eingebettet zwischen Schichten geringerer Porosität, stabil.

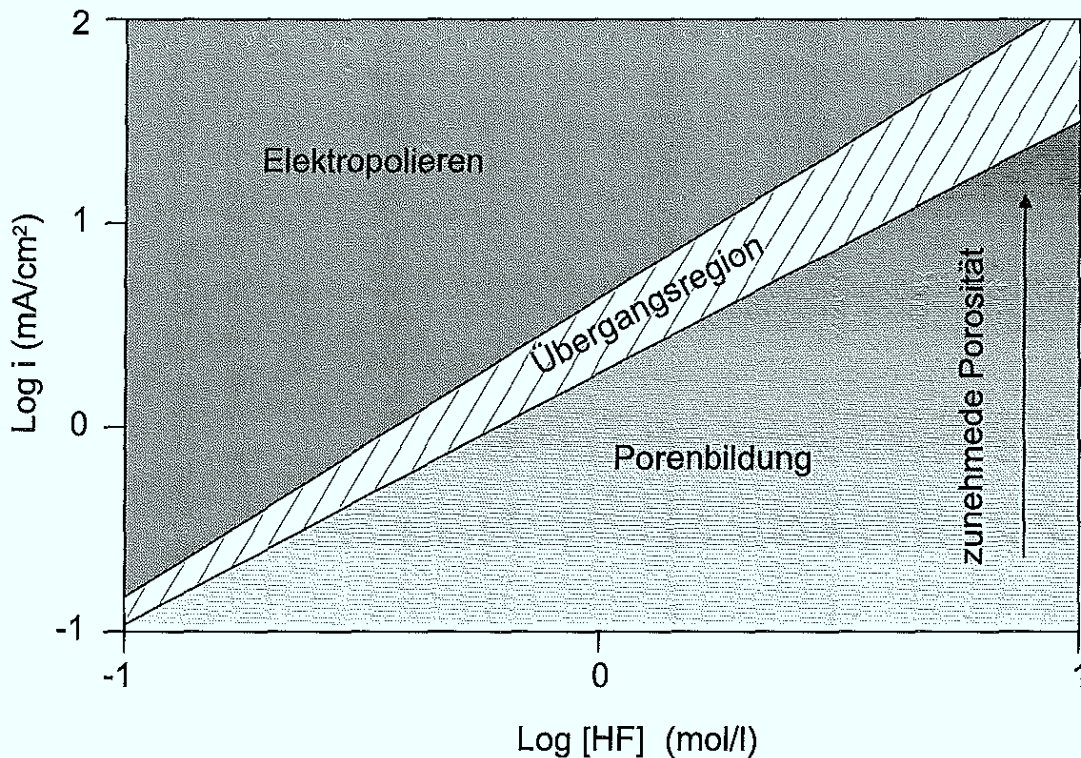


Abbildung 2.12. Lage der Porenentstehungs-, Übergangs-, und Elektropolier-Bereiche als Funktion der HF-Konzentration und der Ätzstromdichte [82]

Dicke Schichten hoher Porosität sind so instabil, daß sie der beim Trocknen auftretenden Spannung nicht gewachsen sind und kollabieren [25, 40]. Die Spannung entsteht vermutlich durch die Oberfläche des Elektrolyten, wenn dieser aus den Poren verdunstet und die Poren nur noch zum Teil mit Elektrolyt gefüllt sind. Der restliche Elektrolyt versucht seine Oberfläche zu minimieren, dabei treten Kräfte auf, die das poröse Silizium zerstören. Das Auftreten der Oberflächenspannungen kann durch den Prozeß des überkritischen Trocknens vermieden werden [2, 32, 23]. Dabei wird bei geeignetem Druck und entsprechender Temperatur unter CO₂-Atmosphäre verhindert, daß sich eine Phasengrenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase einstellt. Mit diesem Verfahren wurden bereits Schichten mit Porositäten größer als 95% hergestellt [25].

Wie bereits erwähnt kann die Porosität über die Stromdichte eingestellt werden. Die Porosität ist aber auch noch von der Konzentration der F⁻-Ionen abhängig. Je größer die F⁻-Konzentration ist, desto geringer ist die Ätzrate und die entstehende Porosität. In Abb. 2.12 ist die Porosität in Abhängigkeit von den Pa-

rametern Stromdichte und HF-Konzentration dargestellt. Für die in dieser Arbeit eingesetzten Substrate und Elektrolyte erhielt Berger [10] mit

$$P = a + bj \quad (2.13)$$

einen linearen Zusammenhang zwischen der Porosität P und der Stromdichte j mit den Parametern a und b , deren Werte in der Tabelle 2.1 dargestellt sind.

Dotierung N_A [cm^{-3}]	Elektrolyt $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} : \text{Et.}$	Porosität $P = a + bj$		Bereich [mAcm^{-2}]
		a [%]	b [%/ mAcm^{-2}]	
$2 \cdot 10^{15}$	1:1:2	63.5	0.119	20-110
$1 \cdot 10^{17}$	1:1:2	63.5	0.119	20-110
$1 \cdot 10^{17}$	2:2:1	44.3	0.075	30-280
$1 \cdot 10^{19}$	1:1:2	36.0	0.119	30-220
$1.4 \cdot 10^{20}$	1:1:2	74.0	0.119	20-110

Tabelle 2.1. Parameter zur Porositätsberechnung in Abhängigkeit von der Stromdichte [10]

Die Ätzrate r wird in Abhängigkeit von der Stromdichte in nm/sec angegeben und ist damit von der Rate der abgelösten Atome/sec unabhängig. Die Valenz gibt an, wieviele Defektelekttronen pro abgelöstes Atom benötigt werden. Wie in Kapitel 2.2.3 dargestellt, schwankt die Valenz je nach Ätzspannung zwischen 2 und 4. Der typische Wert der Valenz für p^0 -Silizium beträgt 2.4. Eine numerische Anpassung durch Berger [10] ergab eine funktionale Beschreibung der gemessenen Ätzrate nach

$$r(j) = \frac{j}{(a + bj) \cdot (c + dj)} \cdot \frac{28.08}{2.33 \cdot 1.602 \cdot 6.022} \cdot \frac{\text{nm/s}}{\text{mA/cm}^2} \quad (2.14)$$

mit den Parametern aus Tabelle 2.2 .

2.3.2 Kristallinität und Verspannung

An Oberflächen bilden sich im Vergleich zum Volumenmaterial andere Energie- (dangling bonds) und Kristallzustände (Rekonstruktionen) aus. Poröses Silizium

Substrat	a	b [cm ² /mA]	c	d [cm ² /mA]	Bereich [mA/cm ²]
p ⁰	0.476	0.001	2.971	0.00089	1...165
p _I ⁺	0.314	0.002	2.439	-0.00182	1...500

Tabelle 2.2. Parameter zur Beschreibung der Ätzrate gemäß Gl. 2.14 [10]

ist wegen seiner enormen inneren Oberfläche und dem geringen Ausmaß der Kristallite ein Material, auf das die Oberfläche sehr großen Einfluß hat. Insbesondere hängen sowohl optische als auch elektrische Eigenschaften von der Oberflächenbeschaffenheit ab.

Direkt nach dem Ätzen wird davon ausgegangen, daß die Oberfläche von porösem Silizium mit atomarem Wasserstoff terminiert ist [70]. Die wasserstoffpassivierte Oberfläche ist unter atmosphärischen Bedingungen nicht stabil und wird deshalb durch eine Oxidschicht verdrängt [88]. Es ist durch thermische und chemische Verfahren auch möglich, die poröse Struktur vollständig zu oxidieren [55]. Durch FTIR-Untersuchungen kann der Prozeß des langsamen Oxidierens der Oberfläche gut nachgewiesen werden [88]. Dabei wird der Sauerstoff vorwiegend zuerst in die rückwärtigen Bindungen (back bonds) eingebaut [50].

Durch die Entstehung von neuen Oberflächen wird auch die Gitterkonstante des darunter befindlichen Materials beeinflusst. Bei kristallinen Siliziumoberflächen wird im Vakuum abhängig von der Kristallorientierung das Entstehen von unterschiedlich restrukturierten Oberflächen beobachtet. In porösem Silizium sind die offenen Bindungen nach dem Ätzen wasserstoffterminiert und eine Restrukturierung der Oberfläche ist deshalb nicht wahrscheinlich. Wegen des großen Oberflächen/Volumenverhältnisses weisen die Kristallite eine sehr starke Verspannung auf. Diese ist in Röntgenbeugungsexperimenten (XRD = X-Ray Diffraction) nachgewiesen worden [25, 84, 6]. Die Gitterkonstante parallel zur Substratoberfläche wird dabei wegen des Kontaktes zum Substrat nicht so stark gedehnt wie die Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche. Dieser Effekt führt makroskopisch zu einer konvexen Krümmung der porösen Schicht [40]. Diese ist von S. Mellita in Röntgenbeugungsexperimenten anschaulich nachgewiesen worden [69].

2.4 Schichtsysteme

Übereinander gestapelte Schichten unterschiedlicher Porosität werden als Schichtsystem bezeichnet. Schichtsysteme beeinflussen sowohl die optischen als auch die elektrischen Eigenschaften von porösem Silizium auf gravierende Weise. Da Schichten mit unterschiedlicher Porosität unterschiedliche Brechungsindizes haben, können Interferenzfilter und Wellenleiter hergestellt werden [55]. Bei den elektrischen Eigenschaften ändern sich mit der Porosität vor allem die Leitfähigkeit und der Bandabstand. Die Änderung des Bandabstandes wurde benutzt, um den Versuch zu unternehmen, resonante Tunnelkioden aus porösem Silizium herzustellen [94]. Schichtsysteme können durch zwei unterschiedliche Techniken hergestellt werden:

Zum einen kann ein Substrat mit Schichten unterschiedlicher Dotierungen gewählt werden. Das Ätzen mit gleichförmiger Stromdichte ergibt eine dotierungsabhängige Porosität der Schichten. Grund ist der bereits erwähnte Effekt, daß die Porosität bei gleicher Stromdichte abhängig von der Ladungsträgerkonzentration ist [10, 11]. Dieses Verfahren ist jedoch aufwendig, da entweder epitaktisch gewachsene oder ionenimplantierte Substrate benötigt werden. Außerdem weisen geätzte Schichtsysteme aus epitaktischen Substraten vertikale Inhomogenitäten auf. Schichtsysteme aus ionenimplantierten Substraten sind wegen der durch die Implantation verursachten Fehlstellen häufig inhomogen.

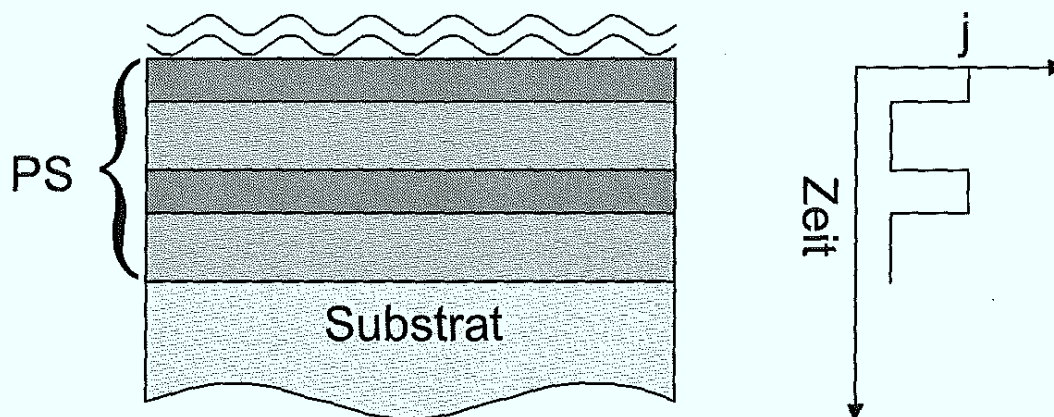


Abbildung 2.13. Herstellung von Schichtsystemen aus Schichten unterschiedlicher Porosität durch zyklische Modulation der Stromdichte

Das zweite Verfahren beruht auf einer Variation der Stromdichte und bietet eine besonders einfache und elegante Methode zur Herstellung von Schichtsystemen. Es hat weiterhin den großen Vorteil, daß kommerziell erhältliche Substrate ohne vorherige Präparation verwendet werden können. Substrate mit epitaktisch gewachsenen Schichten werden nicht mehr benötigt [93, 10, 55, 33]. Dieses Verfahren bietet auch die Möglichkeit, beliebige z.B. sinusförmige Porositätsverläufe in den Porositätsgrenzen des jeweiligen Substrates herzustellen. Das Verfahren beruht auf dem besonderen Ätzverhalten von Silizium. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, findet bei der Entstehung von porösem Silizium der Ätzprozeß nur am Porenboden statt. Die poröse Schicht wird deshalb nur nach „unten“ dicker und nicht zur Seite „dünner“. Die schon erzeugte poröse Schicht wird nicht *elektrochemisch* weiter geätzt, wobei das *chemische* Ätzen nicht gestoppt wird. Durch eine Variation der Stromdichte kann so unter einer bereits bestehenden porösen Schicht eine zweite Schicht mit anderem Porositätsgrad erzeugt werden. Dabei wird die Schichtdicke durch die Länge der Ätzzeit mit der jeweiligen Stromdichte bestimmt. In den meisten Fällen wird die Stromdichte zyklisch variiert (s. Abb. 2.13), so daß ein Schichtsystem mit abwechselnd hoher und niedriger Porosität entsteht.

2.4.1 Tiefeninhomogenitäten und Grenzflächen

Wichtige Parameter für die Qualität von Schichtsystemen ist die Homogenität und die Grenzflächenschärfe der Schichten.

Die Tiefeninhomogenität kann durch zwei Effekte verursacht werden. Zum ersten können die zuerst geätzten Schichten durch ihre längere Verweilzeit im Elektrolyten noch chemisch nachgeätzt werden. Dieser Effekt ist bei üblichen Ätzzeiten noch nicht besonders ausgeprägt. Der zweite Effekt wird durch eine Konzentrationsänderung der F^- -Ionen verursacht. Wie in Kapitel 2.3.1 dargestellt, ist die Ätzrate von der F^- -Ionenkonzentration abhängig. Da der Ätzprozeß nur am Porenboden stattfindet, muß gewährleistet sein, daß hier die F^- -Ionenkonzentration konstant bleibt. Durch das ungünstige Verhältnis von Porenlänge zu Porendurchmesser ist ein Austausch des Elektrolyten in den Poren mit dem Elektrolyten in der Ätzzelle nur bedingt möglich. Dies bedeutet, daß die F^- -Ionenkonzentration in den Poren ständig abnimmt [25, 90, 89]. Allerdings sind die HF-Moleküle in der

gebräuchlichen Elektrolytzusammensetzung von 1:1:2 HF:Wasser:Ethanol nur zu ca. 0.3% dissoziiert.

$$\frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 7.2 \cdot 10^{-4} \quad (2.15)$$

Beim Verbrauch von F^- -Ionen können diese aus dem HF-Molekül „Vorrat“ nachdissoziieren. Dabei steigt aber zwangsläufig die H^+ -Ionenkonzentration. Durch diesen Vorgang wird schließlich das Gleichgewicht bei einer immer niedrigeren Konzentration von F^- -Ionen erreicht. Dieser Vorgang kann durch die Zugabe eines pH-Puffers verzögert werden. Untersuchungen zur Zusammensetzung des pH-Puffers und Ergebnisse sind in Kapitel 4.5 dargestellt.

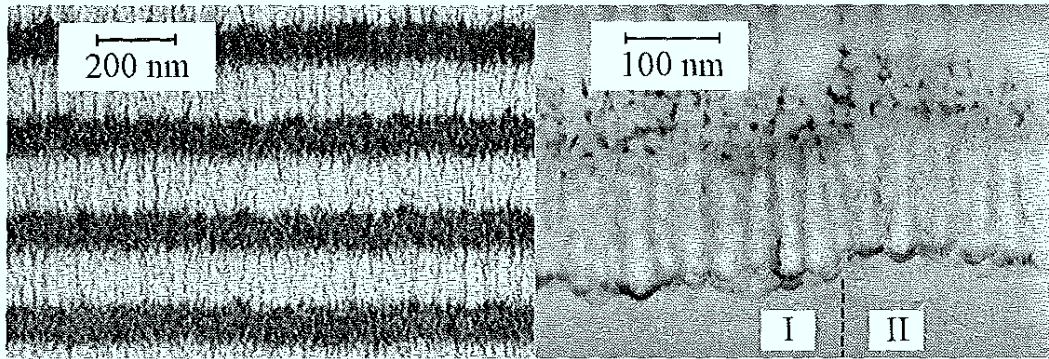


Abbildung 2.14. TEM-Aufnahme der Tiefeninhomogenität zwischen unterschiedlichen Schichten in mikroporösem Silizium

Die Grenzflächenschärfe zwischen den porösen Schichten ist vor allem für die optischen Eigenschaften des Schichtsystems von entscheidender Bedeutung. Die erreichbare maximale Reflexivität von optischen Filtern ist stark von der Rauigkeit abhängig. Die diesem Effekt zugrundeliegende Korrelation zwischen Rauigkeit und Lichtstreuung ist bereits qualitativ untersucht worden [62, 60, 61].

Bei Schichtsystemen treten im allgemeinen drei unterschiedliche Typen von Grenzflächen auf. Die Grenzfläche zwischen Luft und der ersten porösen Schicht, die Grenzflächen zwischen porösen Schichten unterschiedlicher Porosität und schließlich die Grenzfläche zwischen der letzten porösen Schicht und dem kristallinen Substrat.

Die Entstehung von Rauigkeiten an den Grenzflächen kann durch zwei unterschiedliche Effekte zustande kommen. Der vertikale Übergang zwischen Schichten unterschiedlicher Porosität erfolgt nicht unmittelbar, sondern es bildet sich eine Übergangszone, in der sich die Porosität kontinuierlich anpaßt. Röntgenbeugungsexperimente ergaben bei mikro- und makroporösem Silizium eine Übergangszone von 10 bis 20nm [21, 22]. TEM-Untersuchungen von M. Berger ergaben ebenfalls Werte in diesem Bereich [10]. Die Übergangszone hat damit dieselben Ausmaße wie die typische Kristallitgröße des entsprechenden Materials.

Der zweite Effekt besteht im Auftreten einer lateralen Rauigkeit. Diese kommt durch ein unterschiedlich schnelles Fortschreiten der Ätzfront zustande. Auf der rechten Seite von Abb. 2.14 ist im Bereich I die Ätzfront weiter fortgeschritten als im Bereich II. Die vermutete Ursache ist das Auftreten von Dotierungsschwankungen in Verbindung mit der Dotierungsabhängigkeit des Ätzprozesses [10, 55, 62, 60]. Dieser Prozeß ist rein stochastischer Natur und kann nur durch die Verwendung sehr dotierungshomogener Substrate unterdrückt werden.

2.5 Optische Eigenschaften von porösem Silizium

Poröses Silizium weist einen durch den Porositätsgrad einstellbaren Brechungsindex auf. Aufgrund dieser Eigenschaft lassen sich eine Vielzahl von passiven optischen Bauelementen, z.B. Interferenzfilter, Wellenleiter, Fabry-Perot-Filter, optische Gitter usw. herstellen.

2.5.1 Der Brechungsindex poröser Schichten

In mikro- und mesoporösem Silizium sind sowohl die Kristallite als auch die Poren sehr viel kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Das nach dem Ätzen stehengebliebene einkristalline Siliziumskelett wird hier als eine Folge von Kristalliten gesehen, die miteinander verbunden sind. Poröses Silizium läßt sich deshalb mit Hilfe einer Effektiv-Medien-Theorie als effektives isotropes Medium mit vernachlässigbarer Lichtstreuung beschreiben. Dies ist nicht nur für Licht im sichtbaren, sondern auch im infraroten Wellenlängenbereich möglich. Die optischen Eigenschaften werden dabei über den komplexen Brechungsindex

$$n = \bar{n} + ik \quad (2.16)$$

beschrieben. Es wird dabei sowohl eine komplexe dielektrische Funktion

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \equiv \bar{n}^2 - k^2 - 2ink = n^2 \quad (2.17)$$

als auch eine komplexe Suszeptibilität

$$\chi = \chi_1 + i\chi_2 \quad \text{mit} \quad \chi = \varepsilon - 1 \quad (2.18)$$

eingeführt, wobei

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right)} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_1 = \bar{n}^2 - k^2 \quad (2.19)$$

und

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_2 = 2\bar{n}k \quad (2.20)$$

ist. Der effektive Brechungsindex $\bar{n}$ setzt sich dabei aus den Brechungsindizes bzw. den dielektrischen Funktionen der zwei Phasen poröses Silizium und Luft zusammen. Die Effektiv-Medien-Theorie legt dabei abhängig von der Morphologie des Substrates fest, wie die jeweiligen Brechungsindizes zu dem effektiven Brechungsindex zusammengefaßt werden. Es sind dabei abhängig von der Morphologie des Substrates Vereinfachungen zum allgemeinen Fall der Bergman-Theorie (siehe unten) möglich. Dabei muß leider festgestellt werden, daß die dielektrische Funktion von massivem Silizium nicht als dielektrische Funktion der Kristallite verwendet werden kann. Dies bedeutet, daß sowohl die Morphologie als auch die dielektrische Funktion der Siliziumkristallite ermittelt werden müssen.

Die dielektrische Funktion der Kristallite wird zum einen von dem sehr großen Oberflächen-Volumen-Verhältnis beeinflusst. Im Verhältnis zum Volumen der Kristallite treten sehr viele gebrochene Bindungen sowie die entsprechenden Anlagerungen von Fremdatomen auf. Außerdem kann die Aufweitung der Gitterkonstante [40] die dielektrische Funktion beeinflussen.

Zum anderen treten bei Kristallitgrößen unterhalb von ca. 20 nm Quantisierungseffekte auf, die eine Aufweitung der Bandlücke und dadurch eine Blauverschiebung der Absorptionskante bewirken [25, 57]. Deshalb ist eine theoretische Beschreibung sowohl der Morphologie als auch der dielektrischen Funktion der Kristallite bis jetzt noch nicht bekannt. Stattdessen wird auf einen empirischen

Ansatz zurückgegriffen. Dabei werden die einzelnen Molekülschwingungen durch harmonische Oszillatoren beschrieben,

$$\chi_{Harm.Oszillator} = \frac{\Omega_P^2}{\Omega_{TO}^2 - \tilde{\nu}^2 - i\tilde{\nu}\Omega_\tau} \quad (2.21)$$

wobei $\chi = \varepsilon - 1$ die Suszeptibilität ist. Ω_P steht für die Oszillatorstärke, Ω_τ für die Dämpfung und Ω_{TO} für die Resonanzposition. $\tilde{\nu} = \omega/2\pi c_0$ ist die Wellenzahl. Wegen der stochastischen Verteilung der Schwingungsebenen und Veränderungen in der Umgebung der Oszillatoren tritt eine Gaußverbreiterung auf, die zu den sogenannten Brendel-Oszillatoren führt [87, 48].

$$\chi(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(\Omega - \Omega_{TO})^2}{2\sigma^2}\right) \frac{\Omega_P^2}{\Omega^2 - \tilde{\nu}^2 + i\tilde{\nu}\Omega_\tau} d\Omega \quad (2.22)$$

Eine reale dielektrische Funktion kann so durch mehrere Brendel-Oszillatoren approximiert werden. W. Theiß [87, 86] und M. Berger [10] ist es gelungen, mit diesem Ansatz eine Änderung der dielektrischen Funktion von Kristalliten im Vergleich zu massivem Silizium insbesondere im Bereich der Interbandübergänge nachzuweisen.

Eine weitere Möglichkeit der Beschreibung von dielektrischen Funktionen bietet das Drude-Modell. Hier wird von einem Plasma quasi freier Elektronen (oder Plasma von Defektelektronen) ausgegangen, das durch das einfallende Licht angeregt wird. In Festkörpern treten Plasmafrequenzen meistens im infraroten Bereich auf.

$$\chi_{Drude} = -\frac{\tilde{\nu}_P^2}{\tilde{\nu}^2 + i\tilde{\nu}\tilde{\nu}_\tau} \quad (2.23)$$

Hier werden nur die Parameter Plasmafrequenz $\tilde{\nu}_P$ und Dämpfungskonstante $\tilde{\nu}_\tau$ verwendet. Beide Parameter sind mit der Ladungsträgerkonzentration und deren Beweglichkeit verknüpft. Messungen an porösem Silizium haben eine gegenüber massivem Silizium verringerte Plasmafrequenz gezeigt. Dies kann als eine verringerte Ladungsträgerdichte innerhalb der Kristallite interpretiert werden [87, 86], wodurch die These von Ottow [73] unterstützt wird, daß die Ätzung bevorzugt an Dotierungsatomen einsetzt und deshalb die Ladungsträgerkonzentration im porösen Silizium verringert ist.

2.5.2 Effektiv-Medien-Theorien

Um nun den Brechungsindex bzw. die dielektrische Funktion von porösem Silizium zu ermitteln, müssen die dielektrische Funktion der Poren (hier als Vakuum approximiert) und die dielektrische Funktion der Kristallite (durch Brendel-Oszillatoren dargestellt) zu einer effektiven dielektrischen Funktion zusammengesetzt werden. Dabei werden die Poren als Matrix und die Kristallite als eingebettetes Material angenommen. Die allgemeinste Theorie ist von Bergman erarbeitet worden [12, 13].

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left(1 - (1 - P) \int_0^1 \frac{g(n, P)}{\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_m - \varepsilon_b)} - n} dn \right) \quad (2.24)$$

In dieser Gleichung wird die dielektrische Funktion des eingebetteten Materials (hier die Kristallite) mit ε_b bezeichnet. Die dielektrische Funktion der Matrix wird mit ε_m bezeichnet und die effektive dielektrische Funktion ist ε_{eff} , wobei ε_{eff} dem ε aus Gleichung 2.17 entspricht. P ist die Porosität. Die Funktion $g(n, P)$ wird spektrale Dichte genannt. Sie ist eine normalisierte Verteilungsfunktion

$$\int_0^1 g(n, P) dn = 1 \quad (2.25)$$

mit der die Morphologie des Materials beschrieben wird. Andere Materialeigenschaften gehen nicht ein. n ist die Integrationsvariable und hat keine physikalische Bedeutung. In den meisten Fällen, wie auch bei porösem Silizium, ist es nicht möglich, $g(n, P)$ theoretisch anzugeben. Es wird deshalb gerne auf einfachere Ansätze wie die von Garnett [66], Bruggemann [19], Looyenga [63] oder Sturm [83] zurückgegriffen. Diese sind aber nur für Substrate spezifischer Morphologien gültig. Für die Beschreibung von porösem Silizium hat sich der Ansatz von Looyenga als ausreichend und wegen seiner Einfachheit als vorteilhaft herausgestellt:

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = (1 - P)\varepsilon_b^{1/3} + P\varepsilon_m^{1/3} \quad (2.26)$$

Als freie Parameter gehen hier nur die dielektrischen Funktionen der beiden Materialien und die Porosität ein. Eine ausführliche Diskussion der verschiedenen Effektiv-Medien-Theorien und ihrer Anwendbarkeit auf poröses Silizium findet sich bei Hilbrich [48], Arntzen [64] und vor allem bei Theiß [87, 86].

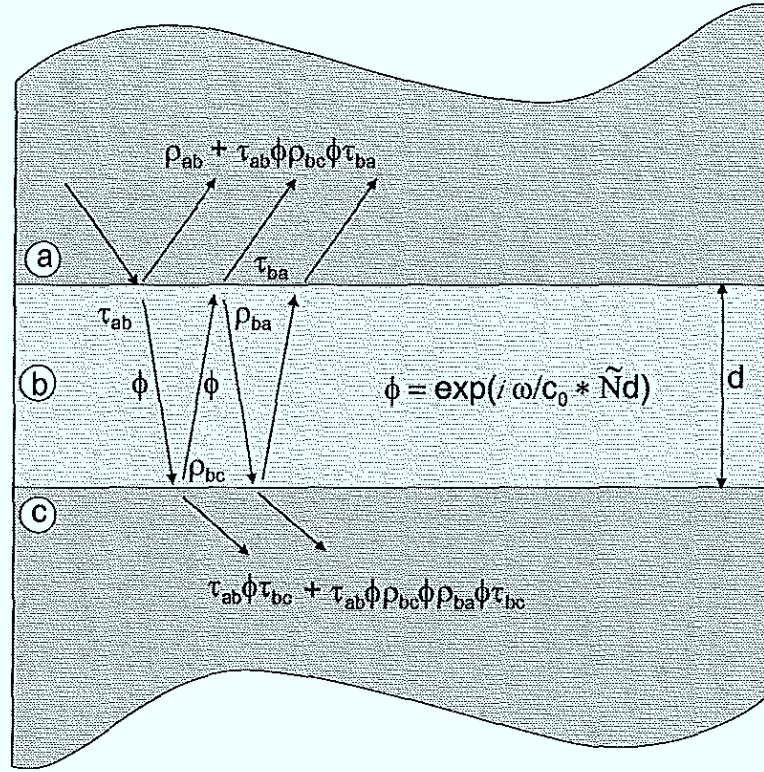


Abbildung 2.15. Die Reflexion und Transmission einer Einzelschicht wird durch das kohärente Aufsummieren der einzelnen Teilwellen errechnet.

Die effektive dielektrische Funktion wird dabei aus Anpassungen von Reflexionsspektren von Einzel- und Multischichtsystemen gewonnen. Die numerische Anpassung ist mit Hilfe des Programmpaketes SCOUT (SCientific Objects and UTilities) vorgenommen worden. Die Reflexion wird dabei über folgenden Ansatz berechnet: Für alle Schichten werden zuerst die generalisierten Transmissions- und Reflexionskoeffizienten ermittelt. Als Beispiel werden diese an der Grenzfläche a/b für die s-Polarisation angegeben.

$$\rho_{ab} = \frac{\tilde{N}_a - \tilde{N}_b}{\tilde{N}_a + \tilde{N}_b}, \quad \tau_{ab} = \frac{2\tilde{N}_a}{\tilde{N}_a + \tilde{N}_b} \quad (2.27)$$

Hierin ist

$$\tilde{N}_{a,b} = \sqrt{\varepsilon(\omega) - n_{a,b}^2 \sin^2 \alpha} \quad (2.28)$$

der generalisierte komplexe Brechungsindex, wobei α der Einfallswinkel und $n_{a,b}$ der reelle Brechungsindex der Schicht a oder b ist. Anschließend werden die generalisierten Transmissions- und Reflexionskoeffizienten über alle Schichten kohärent aufsummiert. Die Art der Aufsummierung wird aus Abb. 2.15 deutlich. Der Reflexions- und der Transmissionskoeffizient eines Drei-Schicht Systems mit den Grenzflächen a/b und b/c können ausgedrückt werden als:

$$r = \rho_{ab} + \frac{\tau_{ab}\phi\rho_{bc}\phi\tau_{ba}}{1 - \rho_{bc}\phi\rho_{ba}\phi} \quad (2.29)$$

$$t = \frac{\tau_{ab}\phi\tau_{bc}}{1 - \rho_{bc}\phi\rho_{ba}\phi} \quad (2.30)$$

Hierin wird als

$$\phi = \exp(i\frac{\omega}{c_0}\tilde{N}d) \quad (2.31)$$

ausgedrückt. Die Vielfachreflexionen werden über eine Potenzreihenentwicklung in den Bruchausdruck überführt.

Soll der Reflexions- oder Transmissionskoeffizient eines Multischichtsystems berechnet werden, so können zuerst aus den untersten zwei Schichten und dem Substrat die Koeffizienten für ein Drei-Schicht System nach dem oben vorgestellten Formalismus ermittelt werden. Die unterste Schicht und das Substrat wird anschließend als das neue Substrat gesetzt. So wird der Schichtstapel schrittweise von unten nach oben durchgerechnet. Am Ende können die Koeffizienten für den gesamten Schichtstapel berechnet werden.

Für den Sonderfall eines Bragg-Filters, der nur aus $\lambda/4$ -Schichten besteht, kann der Reflexionskoeffizient auch in geschlossener Form angegeben werden.

$$r = \left[\frac{n_s - (n_L/n_H)^{2N}}{n_s + (n_L/n_H)^{2N}} \right]^2 \quad (2.32)$$

wobei n_s der Brechungsindex des Substrates ist und n_L, n_H die Brechungsindizes der H- oder L-Schicht sind. An dieser Formel wird deutlich, daß der Brechungsindexquotient für große Reflexivität so groß wie möglich sein sollte.

Von besonderem Interesse für praktische Anwendungen ist der Zusammenhang zwischen eingesetzter Ätzstromdichte und erhaltenem Brechungsindex. Dieser

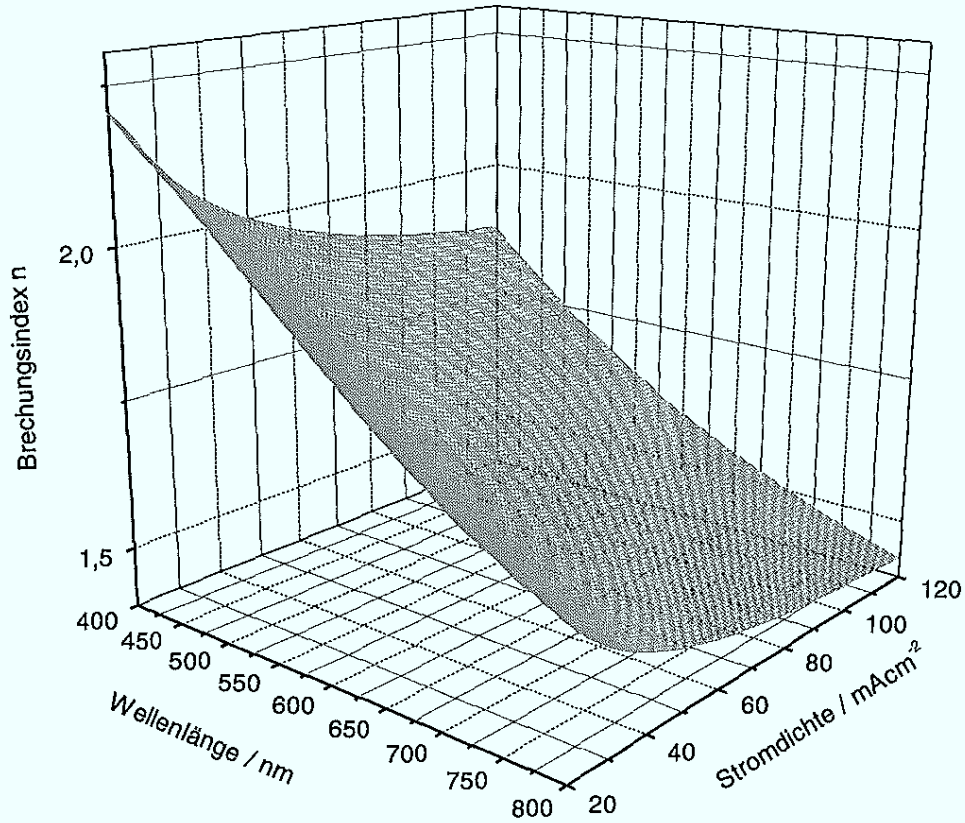


Abbildung 2.16. Dreidimensionale Darstellung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Ätzstromdichte für p^0 -Silizium

wurde von Berger [10] durch eine numerische Anpassung von Reflexionsspektren von Einzelschichten untersucht. Dabei wurde der Ansatz von Looyenga benutzt. Die in Abb. 2.16 dargestellten Dispersionsbeziehungen für makro- und mikroporöses Silizium ergeben sich aus der Gleichung 2.33. Dabei ist hier nur der Realteil von n dargestellt.

$$\begin{aligned}
 n(\tilde{\nu}, j) &= n_0(j) + A(j) \cdot \exp(\tilde{\nu}/t(j)) \\
 n_0(j) &= a + b \cdot \exp(-j/c) \\
 A(j) &= d + e \cdot \exp(-j/f) \\
 t(j) &= g + h \cdot \exp(-j/k)
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

Hierin werden die Parameter aus Tabelle 2.5.2 verwendet. Diese Kalibrierung

Substrat				Gültigkeitsbereich
p^0	$a = 1.208$	$b = 0.698$	$c = 91 \text{ mÅcm}^{-2}$	$30 \dots 165 \text{ mÅcm}^{-2}$
	$d = 0.00442$	$e = 0.03761$	$f = 41 \text{ mÅcm}^{-2}$	
	$g = 6880 \text{ cm}^{-1}$	$h = 4373 \text{ cm}^{-1}$	$k = 28 \text{ mÅcm}^{-2}$	
p_1^+	$a = 1.28$	$b = 1.44$	$c = 170 \text{ mÅcm}^{-2}$	$20 \dots 500 \text{ mÅcm}^{-2}$
	$d = 0.00146$	$e = 0.00792$	$f = 315 \text{ mÅcm}^{-2}$	
	$g = 5873 \text{ cm}^{-1}$	$h = -1158 \text{ cm}^{-1}$	$k = 300 \text{ mÅcm}^{-2}$	

Tabelle 2.3. Parameter zur Beschreibung des Brechungsindex im Spektralbereich von $400 \dots 1100 \text{ nm}$ gemäß Gl. 2.33 nach [10]

dient als Grundlage zum Entwurf aller im folgenden beschriebenen optischen Komponenten und Bauelemente.

Die hier dargestellten Parameter sind aus Reflexionsmessungen abgeleitet worden. Dies hat zur Folge, daß der Imaginärteil k bzw. ε_2 und damit die Absorptionskonstante bzw. die Lichteindringtiefe nur ungenau ermittelt werden konnten. Die Ursache hierfür ist, daß sich die Absorption von der Streuung an Rauigkeiten der Grenzflächen nicht unterscheiden läßt. Der Wert von ε_2 ist deshalb ungenau. Bei der Berechnung von $\bar{n}$ nach Gleichung 2.20 macht sich die Ungenauigkeit von ε_2 aber nicht bemerkbar, weil der Betrag von ε_2 sehr klein ist. Bei der Berechnung von k hingegen geht der Fehler von ε_2 sehr viel stärker ein. Das bedeutet, daß $\bar{n}$ trotz eines Fehlers von ε_2 sehr genau bestimmt werden kann. Genauere Werte für k wurden von Lehman [57], Kovalev [54] und Sagnes [78] durch Transmissionsmessungen an freitragenden porösen Schichten ermittelt.

2.6 Elektrische Eigenschaften von porösem Silizium

Die elektrischen Eigenschaften einer porösen Schicht lassen sich ebenfalls durch den Porositätsgrad beeinflussen. Durch die Kristallitgröße läßt sich der Bandabstand einstellen. Die gezielte Modulation des Bandabstandes ist prinzipiell für elektronische Bauelemente interessant. Leider weist jedoch poröses Silizium wegen

seiner schwammartigen Struktur eine schlechte Leitfähigkeit und eine hohe Fehlstellenkonzentration auf. Dies schränkt die Möglichkeiten der Realisierung von Bauelementen ein. Deshalb wird die Leitfähigkeit von porösem Silizium hauptsächlich untersucht, um grundlegende Prozesse der Elektrolumineszenz zu verstehen. Ein weiteres Ziel ist es, die einkoppelbare Stromdichte zu erhöhen, um die Lumineszenz zu verstärken. Gegenüber massivem Silizium ist die Leitfähigkeit von porösem Silizium um bis zu sechs Größenordnungen kleiner. Dies ist nicht durch das fehlende Material der porösen Schicht zu erklären. Deweiteren sinkt die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit kaum im Vergleich zu massivem Silizium, auch die Bandaufweitung reicht nicht aus, um den großen Leitfähigkeitseinbruch zu erklären. Zur Zeit gibt es noch keine vollständig befriedigende Erklärung. In makroporösem Silizium werden Oberflächenzustände wegen des großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses als Erklärung von den meisten Autoren favorisiert. In mikroporösem Silizium wird von einem Leitfähigkeitsmechanismus ähnlich dem in amorphen Strukturen ausgegangen.

Zusätzlich haben sowohl Wang et al. [94] als auch Koshida et al. [91] über das Auftreten von NDR-Effekten (Negative Differential Resistance) in der Strom/Spannungs-Charakteristik von Multilayer-und Singlelayer-Strukturen aus porösem Silizium berichtet. Dies war ein Anlaß der hier vorgestellten Arbeit. Bauelemente mit einer NDR-Charakteristik werden in der Hochfrequenztechnik benötigt. Die Möglichkeit, diese Bauelemente zukünftig in der Form von porösem Silizium sehr einfach herstellen zu können, und das Verständnis der NDR-Charakteristik sind Gegenstand der Untersuchungen.

2.6.1 Leitfähigkeit der porösen Schicht

Üblicherweise wird die Leitfähigkeit von porösem Silizium bestimmt, indem DC-Strom/Spannungskurven zwischen einem Top-Kontakt und dem ohmschen Rückseitenkontakt des Substrates aufgenommen werden. Der ohmsche Rückseitenkontakt wird schon zur Herstellung der porösen Schicht benötigt. Der metallische Top-Kontakt wird nach dem Ätzen der Schicht über eine Schattenmaske durch Elektronenstrahlverdampfen aufgebracht. Es wird dabei versucht, einen ohmschen Top-Kontakt durch die Wahl des entsprechenden Metalls zu gewährleisten.

Schichten aus porösem Silizium, die auf einem kristallinen Siliziumsubstrat stehen, weisen eine diodenartige Strom/Spannungskurve auf. Es ist noch nicht

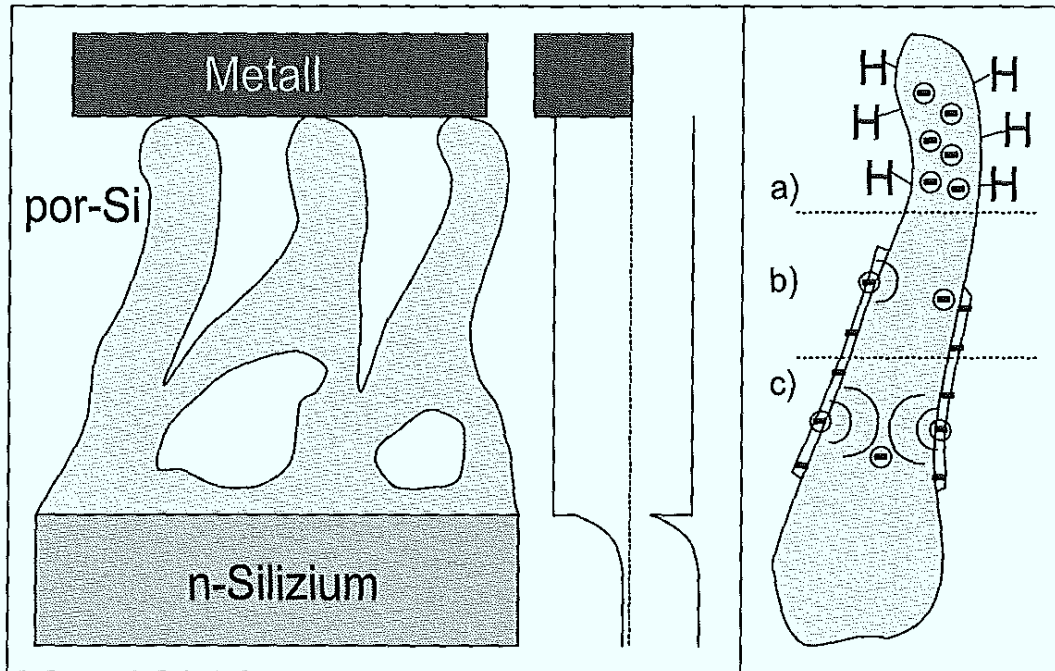


Abbildung 2.17. a): Korallenartige Struktur der porösen Schicht mit der dazugehörigen Bandaufweitung beim Übergang vom Substrat auf die poröse Schicht. b): Veränderung des leitfähigen Bereichs eines einzigen Leitungspfades bei unterschiedlichen Oberflächenzuständen.

vollständig geklärt, ob der Übergang vom kristallinen Substrat auf die poröse Schicht oder der Übergang von der porösen Schicht auf den Top-Kontakt die Barriere der Diode darstellt. Die meisten Literaturstellen gehen von einer Aufweitung der Bandstruktur in der porösen Schicht aus [37, 24, 8, 77]. Deshalb wird die Barriere an dem Übergang vom kristallinen Substrat auf die poröse Schicht gesehen. In Abb. 2.17a ist der vorgeschlagene Bandverlauf in den Übergang eingezeichnet. Das Fermi-niveau in der porösen Schicht ist in der Bandmitte fixiert (mid-gap pinning). Hierfür ist die große Zahl von Trap-Zuständen verantwortlich.

Die poröse Schicht besteht aus einem einkristallinen Silizium-Skelett mit korallenartiger Struktur. Die typische Strukturgröße beträgt ca. 5-75 nm. In Abb. 2.17a ist diese Struktur beispielhaft dargestellt. Für die Leitfähigkeit in porösem Silizium existieren verschiedene Modelle. Dabei wird abhängig von der

Strukturgröße (meso- oder mikroporöses Silizium) von unterschiedlichen Mechanismen ausgegangen.

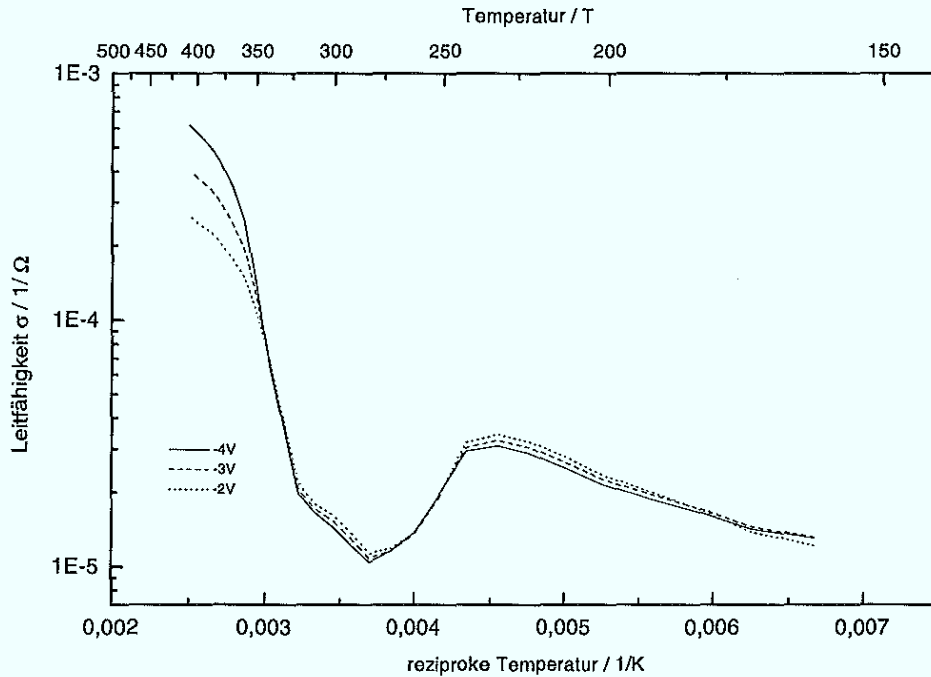


Abbildung 2.18. Arrheniusauftragung der Leitfähigkeit. Es ist der Logarithmus der Leitfähigkeit über der reziproken Temperatur aufgetragen.

In mikroporösem Silizium nehmen Ben-Chorin et al. bei tiefen Temperaturen einen Stromtransport durch einen Hopping-Mechanismus in einem selbstähnlichen Netzwerk aus porösem Silizium an [7, 9]. Es wird davon ausgegangen, daß die Ladungsträger in der Nähe des Fermi-niveaus von Trap- zu Trapzustand hüpfen. Die Leitfähigkeit eines Hoppingtransports wird durch Gleichung 2.34 beschrieben.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{\alpha^3}{\rho_0 k T} \right)^{1/4} \right] \quad (2.34)$$

Dabei ist ρ_0 die Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-niveaus und α^{-1} der charakteristische Abstand der Zustände. Dieses Modell erweiternd haben Ben-Chorin et al. festgestellt, daß es in Strukturen aus porösem Silizium zwei charakteristische Abstände gibt. Zum ersten existiert ein Abstand in der Größe der Kristallite (ca. 5-10 nm) und zum zweiten ein Abstand in der Größe der Inhomogenitäten der Struktur (ca. 100 nm).

Bei Raumtemperatur wird ein Pool-Frenkel-Mechanismus vorgeschlagen. Dabei wird davon ausgegangen, daß einzelne Kristallite durch Quanten-Confinement Trap-Zustände für Ladungsträger bilden bzw. Trapzustände durch Störungen der Morphologie vorhanden sind. Die Aktivierungsenergie dieser Zustände wird durch das elektrische Feld erniedrigt. Die thermische Anregung kann deshalb leichter stattfinden. Die Größe des Stroms in Abhängigkeit von der angelegten Spannung ist in Gleichung 2.35 dargestellt.

$$I = I_0 \exp \left[\frac{-E_A}{kT} + \frac{e}{kT} \left(\frac{eV}{\pi \epsilon \epsilon_0 d} \right)^{1/2} \right] \quad (2.35)$$

Hierbei ist E_A die Aktivierungsenergie, ϵ die Dielektrizitätskonstante und d die Dicke der porösen Schicht. Die typische Aktivierungsenergie beträgt ca. 0.5 eV [7]. Zur Verifikation dieser Modellvorstellungen sind temperaturabhängige Strom/Spannungskurven aufgenommen worden. In Abb. 2.18 ist aus diesen Daten in einer Arrheniusauftragung der Logarithmus der Leitfähigkeit über der reziproken Temperatur dargestellt. Es sind klar drei Bereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien zu erkennen. Bei tiefen Temperaturen kann, mit dem von Ben-Chorin vorgeschlagenem Modell des Hopping-Transports, der Quotient der Parameter α^3/ρ bestimmt werden. Da es aber keine aussagekräftigen Angaben über die Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-niveaus gibt, können die Parameter nicht einzeln bestimmt werden. Im Bereich von 230 bis 300 K ergibt sich eine Übergangszone der Leitfähigkeit, für die es noch keine plausible Erklärung gibt. Im Bereich von über 300 K kann der Pool-Frenkel-Mechanismus als Modell der Leitfähigkeit herangezogen werden. Es ergibt sich hier eine Aktivierungsenergie von ca. 0.36 eV, die in akzeptabler Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren ist.

In den Untersuchungen von Lehmann et al. wird mesoporöses Silizium verwendet. Dieses weist kein Quanten-Confinement auf [58]. Lehmann et al. gehen davon aus, daß sich in der Oxidschicht auf der porösen Struktur Oberflächenzustände bilden. Sind diese besetzt, was bei Raumtemperatur der Fall ist, schränken sie durch ihre Coulombabstoßung den für Ladungsträger passierbaren Bereich der Leitungspfade ein oder blockieren ihn ganz. Für die Leitfähigkeit ist dabei nur der für den Ladungsträgertransport zu Verfügung stehende übrigbleibende Bereich entscheidend. Dessen Größe hängt natürlich auch noch von der Morphologie der Struktur ab. Da die typische Ausdehnung der Coulomb-Blockade in derselben Größenordnung wie die Strukturgröße liegt, haben die Oberflächenzustände sehr starken Einfluß auf die Leitfähigkeit. In Abb. 2.17b ist die Verengung des leitfähigen Bereichs dargestellt. Teil a) der Abbildung zeigt die wasserstoffterminierte Oberfläche. Hier steht die poröse Struktur vollständig den Ladungsträgern zur Verfügung. In Teil b) der Abbildung ist der leitfähige Bereich durch besetzte Oberflächenzustände zum Teil eingeschränkt, während im Fall c) der leitfähige Bereich fast vollständig blockiert ist. Das Modell von Lehmann wird durch eigene Untersuchungen über die Alterungsabhängigkeit der Leitfähigkeit von porösen Schichten unterstützt. Frisch geätztes poröses Silizium weist eine wasserstoffterminierte Oberfläche [70] und damit noch keine störenden Oberflächenzustände auf. Wird der Wasserstoff während der Alterung an Luft durch Sauerstoff verdrängt, so entsteht eine Oxidschicht. Diese verringert die Leitfähigkeit stark. In Abb. 2.19 ist die gemessene Strom/Spannungskurve einer porösen Schicht jeweils 15 min und 48 Stunden nach der Herstellung dargestellt. Es ist eine um Größenordnungen kleinere Leitfähigkeit zu erkennen, wobei die Kurvenform unverändert bleibt. Giebel et al. kamen zu ähnlichen Ergebnissen [35]. Die eigenen Kurven wurden dabei mit der Gleichung 2.36 für den thermionischen Strom gefittet.

$$j = A^{**}T^2 \exp(-e\phi_b/kT) \cdot [\exp(e(V - JR_s A)/nkT) - 1] \quad (2.36)$$

A^{**} ist die modifizierte Richardson-Konstante, ϕ_b gibt die Barrierenhöhe am Übergang vom kristallinen Substrat zur porösen Schicht an. $JR_s A$ ist der Spannungsabfall am Bahnwiderstand der porösen Schicht. n ist der Idealitätsfaktor, bei „normalen“ Dioden bewegt er sich zwischen 1 und 2. Bei porösen Schichten sind Idealitätsfaktoren von bis ca. 150 auch von anderen Autoren ermittelt worden [28]. Die numerische Anpassung der Daten der nanoporösen Struktur aus

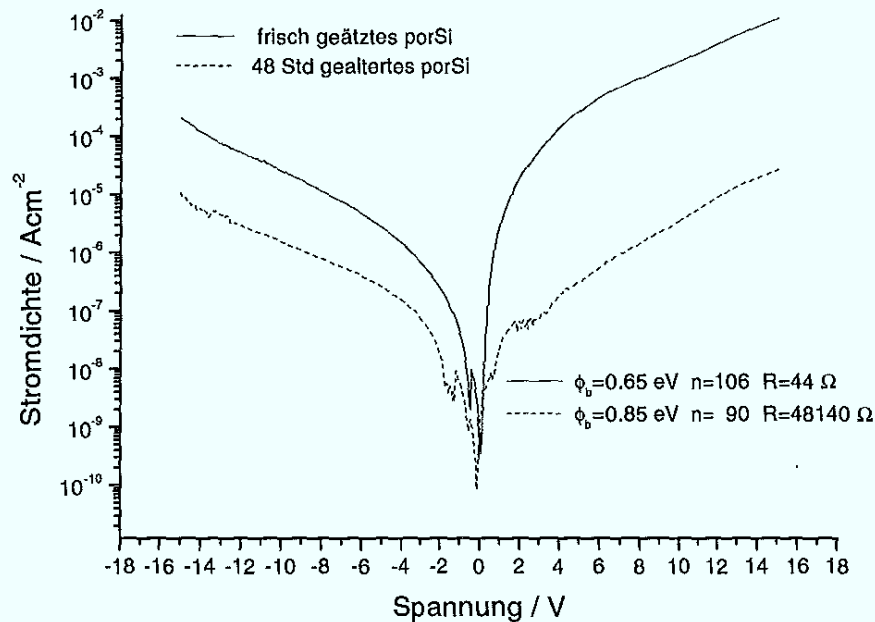


Abbildung 2.19. Leitfähigkeit einer porösen Schicht: nach der Herstellung (ca. 15 min) und nach 48 Stunden Alterung unter atmosphärischen Bedingungen.

Abb. 2.19 ergibt folgendes Bild: Bei der gealterten Schicht hat die Barrierenhöhe von 0.65 auf 0.85 eV zugenommen. Der Idealitätsfaktor ist nicht wesentlich verändert, während der Bahnwiderstand um den Faktor 1000 angestiegen ist. Die Verminderung der Leitfähigkeit wird also durch zwei Effekte verursacht. Zum einen steigt der Bahnwiderstand sehr stark an, dies wird sicherlich durch die veränderte (oxidierte) Oberfläche verursacht. Zum anderen verkleinert sich der präexponentielle Faktor $A^{**}T^2 \exp(-e\phi_b/kT)$ durch den Anstieg der Barrierenhöhe um den Faktor 2500. Der Anstieg der Barrierenhöhe kann sich durch eine Vergrößerung des Bandabstandes in der porösen Schicht ergeben. Dies kann durch eine Verstärkung des Quanten-Confinements entstehen. Dazu muß eine Verkleinerung der Kristallite bzw. des leitfähigen Bereichs der Kristallite erfolgen. Auch dies ist durch eine Veränderung der Oberfläche möglich.

2.6.2 Negative differentielle Widerstände (NDR)

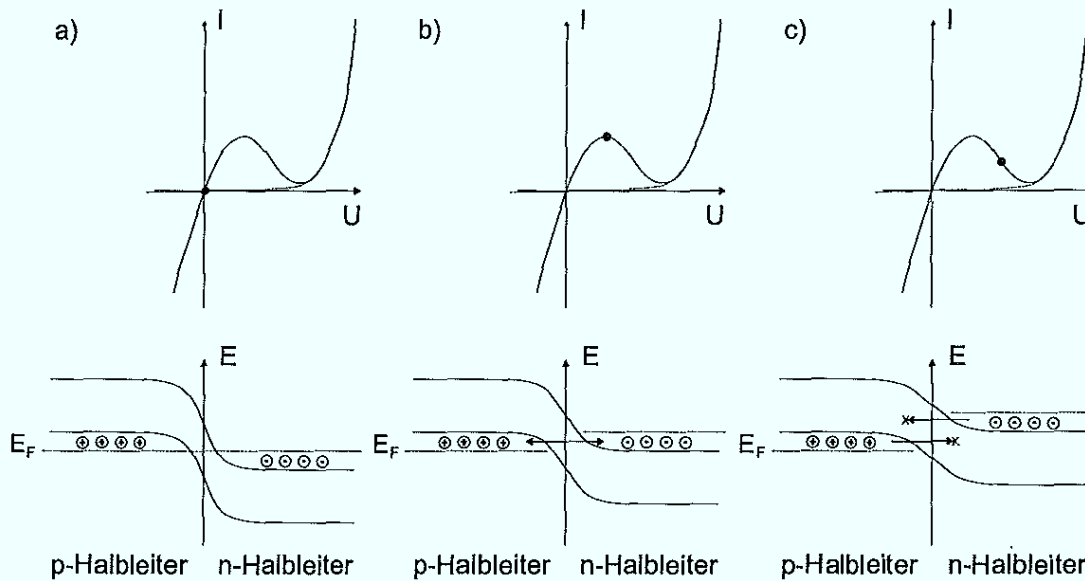


Abbildung 2.20. Bänderschema einer Tunneldiode bei unterschiedlichen Spannungen. In der darüberliegenden Strom/Spannungskurve ist die jeweilige Potentialstelle durch einen schwarzen Punkt gekennzeichnet. Zum Vergleich ist die Strom/Spannungskurve einer gewöhnlichen Diode gestrichelt dargestellt.

In diesem Kapitel wird die Physik von Bauelementen erklärt, die einen NDR aufweisen. An Hand dieser Modelle soll eine Übertragung auf Strukturen aus porösem Silizium versucht werden.

NDRs sind sowohl an Tunnel- (Esaki-) als auch an resonanten Tunneldioden beobachtbar. Aus der Messung von Strom/Spannungskurven an oxidbedeckten Halbleiteroberflächen sind ebenfalls NDR-Phänomene bekannt.

Im Fall der Tunneldiode wird ein p/n-Übergang mit beidseitig entarteter Dotierung hergestellt. In Abb. 2.20a ist die Bandverbiegung ohne angelegte Spannung dargestellt. Die starke Bandverbiegung ermöglicht schon bei kleinen Spannungen ein Tunneln von Ladungsträgern zwischen Leitungs- und Valenzband (Abb. 2.20b). Dabei steigt gegenüber einer normalen Diode der Strom stark an. Bei größeren Spannungen verschieben sich die Bänder so weit gegeneinander, daß kein Tunneln mehr möglich ist, weil bei dieser Energie keine besetzbaren Zustände

vorhanden sind. Die Ladungsträger müßten in die Bandlücke tunneln. Anschaulich ist dies in Abb. 2.20c dargestellt. Der Strom weist bei dieser Spannung keine Erhöhung mehr gegenüber gewöhnlichen Dioden auf. Im weiteren Verlauf der Strom/Spannungskurve hat die Tunneldiode die Charakteristik einer gewöhnlichen Diode. Der NDR-Effekt tritt hier durch Tunneln von Ladungsträgern in einem bestimmten Potentialbereich auf [46].

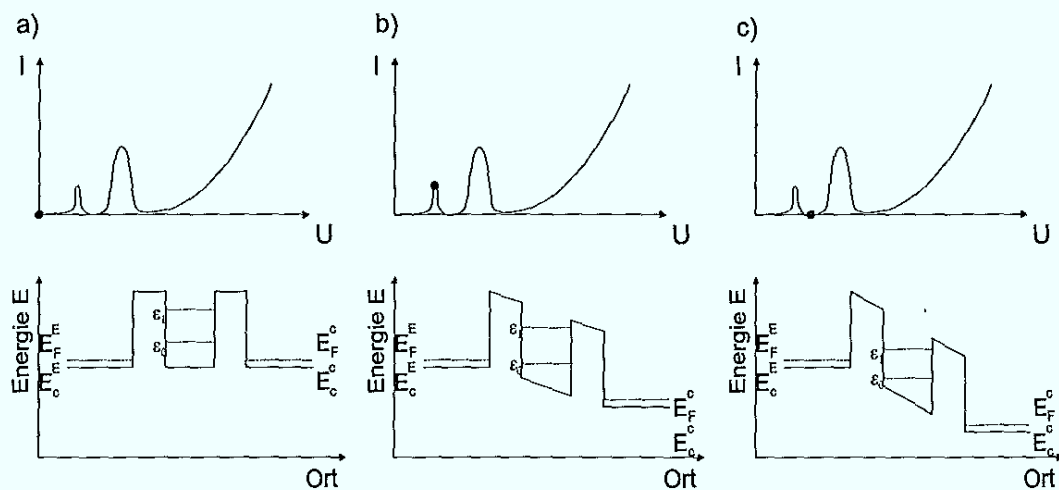


Abbildung 2.21. Leitungsbandschema einer resonanten Tunneldiode bei unterschiedlichen Spannungen. In der darüberliegenden Strom/Spannungskurve ist die jeweilige Potentialstelle durch einen schwarzen Punkt gekennzeichnet.

Die resonante Tunneldiode weist als wesentliches Merkmal eine Doppelbarrierenstruktur im Bandverlauf auf. Zwischen den Barrieren eingeschlossen befindet sich dabei ein Potentialtopf. In diesem können sich quasigebundene Elektronenzustände ausbilden. Je nach der Dimensionalität des Potentialtopfs (zwei- oder eindimensional) bildet sich eine unterschiedliche Anzahl von erlaubten Elektronenzuständen der Energie ϵ_x aus. Weitere unabdingbare Bedingung für resonantes Tunneln ist die Existenz von Elektronenreservoirs außerhalb der beiden Barrieren, sowie die Störstellenfreiheit des Potentialtopfs. In Abb. 2.21a ist der Bandverlauf einer symmetrischen resonanten Tunneldiode ohne angelegte Spannung dargestellt. Das Fermi-niveau links des Potentialtopfs ist mit E_F^E , das rechts

des Potentialtopfs mit E_F^K bezeichnet. Wird nun eine Spannung angelegt, fällt diese wegen der guten Leitfähigkeit der Elektronenreservoirs (entartete Dotierung) nur an der Doppelbarrierenstruktur ab. Dies führt zu der in Abb. 2.21b dargestellten Veränderung der Bandstruktur. Dabei wird die energetische Lage der quasi gebundenen Elektronenzustände gegenüber dem Fermi-niveau links und rechts des Potentialtopfs verändert. In dem hier dargestellten Fall wird das linke Elektronenreservoir zum Emitter (E_F^E) und das rechte zum Kollektor (E_F^K). Befindet sich ein quasi gebundener Elektronenzustand zwischen dem Fermi-niveau und der Leitungsbandkante des Emitter-Elektronenreservoirs, können gekoppelte resonante Tunnelprozesse durch die beiden Barrieren stattfinden. Dies führt zu einem Anstieg des Stroms. Wird die Spannung weiter erhöht, stoppt der Prozeß des resonanten Tunnelns und der Strom sinkt trotz steigender Spannung (Abb. 2.21c). Dieser Prozeß wiederholt sich beim nächsthöheren Energiezustand. Die Strom/Spannungskurve einer resonanten Tunnelodiode weist deshalb mehrere Abschnitte mit negativen differentiellen Widerständen auf [31, 39].

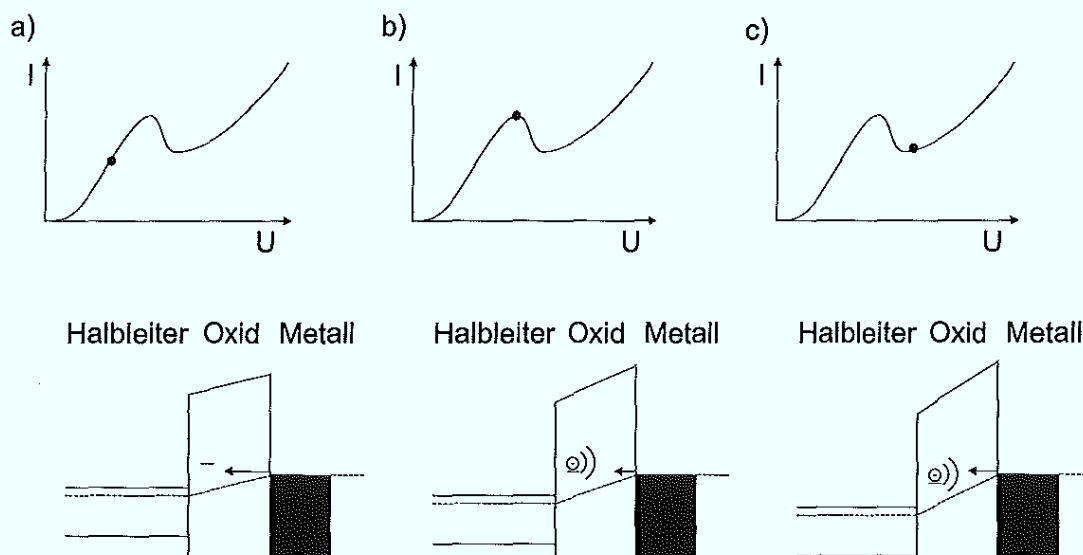


Abbildung 2.22. Schematische Darstellung des NDR-Effekts beim Tunneln durch eine dünne Oxidschicht mit Trap-Zuständen. In der darüberliegenden Strom/Spannungskurve ist die jeweilige Potentialstelle durch einen schwarzen Punkt gekennzeichnet.

Bei Untersuchungen von oxidbedeckten Halbleiteroberflächen mit einem STM (Scanning Tunneling Microscope) fanden Hamers und Koch [44] in Strom/Spannungskurven einen NDR. Zur Erklärung dieses Phänomens wird von Trap-Zuständen in der Oxidschicht ausgegangen. Beim Anlegen einer Spannung wird der Stromfluß durch Tunnelprozesse über die Oxidschicht getragen. Ab einer gewissen Spannung können die Trap-Zustände in der Oxidschicht besetzt werden, wobei sich die Lebensdauer dieser Zustände im Millisekundenbereich [16, 76] bewegt. In Abb. 2.22b ist die Besetzung eines Trapzustandes dargestellt. Die bei höheren Spannungen nachfolgenden Elektronen erfahren durch die besetzten Zustände eine abstoßende Wechselwirkung, die sogenannte Coulomb-Blockade. Dies verringert die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit auch den Stromfluß. Bei noch höheren Spannungen ergibt sich dann die normale Steigerung des Stromflusses (s. Abb. 2.22c). Die Umstände einer STM-Messung sind nicht unbedingt mit den Verhältnissen einer porösen Oberfläche mit Metall-Topkontakt zu vergleichen. Durch die korallenartige Struktur der porösen Schicht ergeben sich aber stark lokalisierte Leitungspfade, die in ihren Abmessungen (ca. 5-50 nm) mit denen aus STM-Messungen vergleichbar sind. Die Anzahl der Leitungspfade ist bei der übliche Größe des Topkontakts (500 μm) gegenüber dem STM extrem erhöht.

2.6.3 NDR-Effekte in porösem Silizium

Über NDR-Effekte in porösem Silizium ist von Wang et al. [94] 1996 zum ersten Mal berichtet worden. Als Substrat wird dabei n-dotiertes $<100>$ Silizium mit einem spezifischen Widerstand von 1-5 Ωcm verwendet. Der Elektrolyt setzt sich aus HF:Wasser:Ethanol im Verhältnis 1:1:8 zusammen. Die Ätzstromdichte beträgt konstant 20 mA/cm². Während des Ätzvorgangs wurde die Probe mit monochromatischem UV-Licht der Wellenlänge 365 nm mit der Intensität von 750 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ beleuchtet. Zur Erzeugung einer Übergitterstruktur wurde die UV-Quelle zyklisch an- und ausgeschaltet. Es wurden dabei bis zu 20 Schichten hergestellt.

Zur Erklärung des NDR-Effekts wurde von Wang das Modell der resonanten Tunnelodiode herangezogen. Durch die Modulation des Lichts soll ein Schichtsystem mit abwechselnd hoher und niedriger Porosität entstehen. Durch Quantisierungseffekte in der hochporösen Schicht wird in dieser eine Aufweitung der Bandstruktur angenommen. Dies könnte zu einer Bandstruktur führen, die der einer

resonanten Tunnelndiode ähnelt. Durch die 10-fache Wiederholung der Schichtabfolge entstünde eine resonante Tunnelndiode mit der entsprechenden Anzahl von Potentialtöpfen.

Dieser Erklärungsansatz läßt aber einige Fragen offen. Zuerst ist fraglich, ob die geometrische Dicke der niedrigporösen Schicht (Potentialtopf) die Dimension (wenige nm) erreicht, die für die Ausbildung von quasi gebundenen Elektronenzuständen erforderlich ist. Insbesondere ist hier noch die Störstellenfreiheit des Potentialtopfs aus porösem Silizium kritisch zu hinterfragen. Eine weitere Bedingung für resonantes Tunneln ist die Existenz von Elektronenreservoirien. Der metallische Top-Kontakt über der porösen Schichtfolge könnte als ein Elektronenreservoir dienen, das andere Reservoir müßte dann das kristalline Siliziumsubstrat unter der porösen Schicht sein. Wegen der niedrigen Dotierung ist es aber fraglich, ob das Substrat die Funktion eines Reservoirs übernehmen kann, bzw. ob Tunnelprozesse wegen der niedrigen Dotierung mit ausreichender Wahrscheinlichkeit stattfinden würden. Weiter fraglich scheint zu sein, ob die gleichzeitige Aufweitung von Leitungs- und Valenzband in porösem Silizium resonantes Tunneln nicht verhindert. Bei resonanten Tunnelndioden der III-V-Material-Gruppe wird nur eine Leitungsbandmodulation benutzt, um die Potentialtöpfe zu definieren. Auch scheint fraglich, ob eine resonante Tunnelndiode mit 10 Potentialtöpfen noch eine ausgeprägte NDR-Charakteristik aufweisen würde. Theoretisch wird hier eine starke Verwaschung der Kennlinie erwartet [49].

Das von Wang et al. vorgeschlagene Erklärungsmodell scheint aus den oben erwähnten Gründen zumindest fraglich zu sein. Experimentell (siehe Kapitel 8.1) konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen homogenen porösen Schichten und porösen Schichten, die exakt nach Wangs Herstellungsmethode entstanden sind und eine Übergitterstruktur aufweisen sollten, festgestellt werden. Die Morphologie der Probe (Durchschlagsporen) läßt die Existenz einer Übergitterstruktur wenig wahrscheinlich sein. Das Modell hat also keinen realen Hintergrund, die Übergitterstruktur ist nicht vorhanden, und wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Von Koshida et al. wurde 1997 erneut eine Messung von NDR-Effekten an porösem Silizium vorgestellt [91]. Als Substrat wurde hier n^+ -Silizium ($0.018\Omega\text{cm}$) mit einem ohmschen Rückseitenkontakt verwendet. Die Ätzstromdichte beträgt 50 mA/cm^2 bei einer Ätzzeit von 60 s. Die Proben werden unter Beleuchtung von

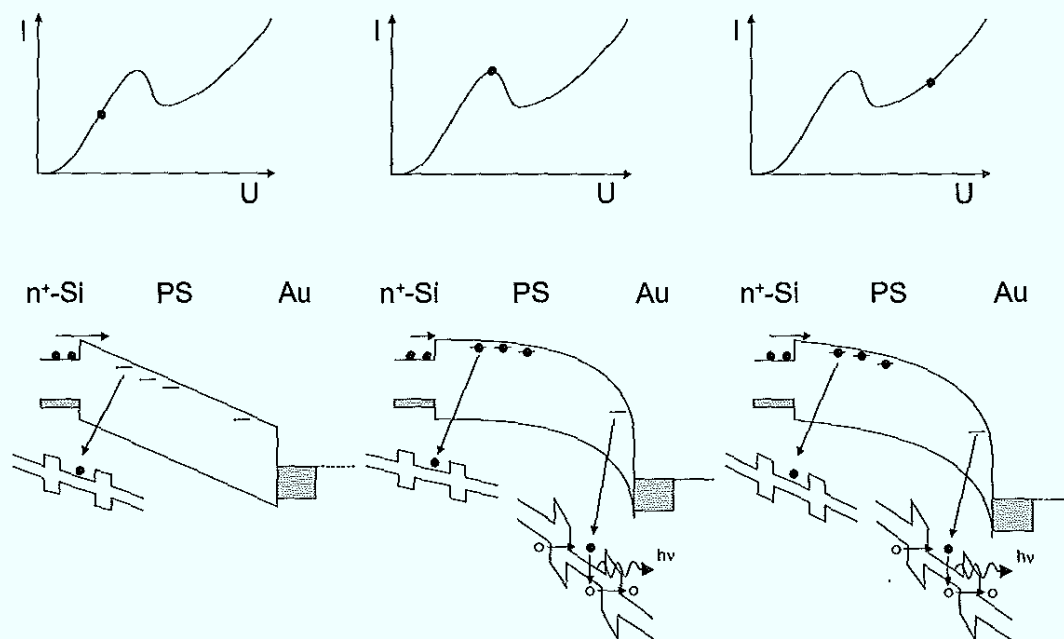


Abbildung 2.23. Bandschema einer porösen Schicht bei unterschiedlichen angelegten Spannungen. In der darüberliegenden Strom/Spannungskurve ist die jeweilige Potentialstelle durch einen schwarzen Punkt gekennzeichnet.

einer 500 W Glühlampe mit Wolframdraht erzeugt. Der Elektrolyt setzt sich aus einem HF(55%):Ethanol Gemisch im Verhältnis 1:1 zusammen. Direkt nach dem Ätzen wird als Top-Kontakt ein 10 nm dünner Goldfilm aufgebracht. Gleichzeitig mit der Aufnahme der Strom/Spannungskurve wurde die Elektrolumineszenz gemessen. Experimentell wurde bei Raumtemperatur und Umgebungsbedingungen das Auftreten eines NDR bei ca. 10 V beobachtet. Gleichzeitig mit dem Auftreten des NDRs setzte die Elektrolumineszenz ein.

Koshida et al. nehmen die in Abb. 2.23a gezeigte Bandstruktur an. Es wird davon ausgegangen, daß in der porösen Schicht eine generelle Bandaufweitung stattfindet. Beim Übergang von kristallinem Silizium in die poröse Schicht bildet sich deshalb eine Barriere. Diese ist nach Koshida für die diodenartige Strom/Spannungskurve verantwortlich. Der Stromtransport erfolgt durch die Injektion von Elektronen aus dem Substrat in die poröse Schicht. Die Rate der Injektion wird durch die Größe des elektrischen Feldes bestimmt. Es wird dabei

zusätzlich noch angenommen, daß die Bandstruktur durch sehr kleine Kristallite lokal noch stärker aufgeweitet ist (s. Nebenbild). Die Kristallite sind durch Striche in der Zeichnung dargestellt. Bis zu einer Spannung von unter ca. 10 V können die Kristallite nicht besetzt werden. Der Stromtransport wird in diesem Spannungsbereich durch die Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt. Ab einer Spannung von ca. 10 V können die Elektronen in die Kristallite tunneln. Hier übernehmen sie nach Koshida die Rolle von ortsfesten Ladungen. Dies führt zu einer parabolischen Bandkrümmung, wie sie in Abb. 2.23b dargestellt ist. Die Bandkrümmung wird dabei nicht etwa durch eine überproportional ansteigende Spannungsdifferenz, sondern durch die ortsfesten Ladungen verursacht. Die dargestellte parabolische Bandkrümmung führt zu einem schwächeren elektrischen Feld in der Nähe des Übergangs vom Substrat auf die poröse Schicht. Dieses schwächere Feld mindert die Rate der injizierten Elektronen (dargestellt durch die Länge des Pfeils) und damit den Strom. Der NDR-Effekt tritt auf. In der Nähe des Gold-Topkontaktes steigt dagegen gleichzeitig das elektrische Feld stark an. Hier können die Elektronen unter Photonenemission durch die Kristallite tunneln, es entstehen keine ortsfesten Ladungen. Gleichzeitig müßte deshalb mit dem Auftreten des NDRs die Photoemission detektierbar sein. Dies ist von Koshida festgestellt worden. Bei weiterer Erhöhung der Spannungsdifferenz bleiben die Bänder zwar parabolisch gekrümmt, aber das elektrische Feld an der Grenze zwischen Substrat und poröser Schicht nimmt wieder zu. Die Rate der injizierten Elektronen steigt deshalb wieder an und die Strom/Spannungskurve nimmt den in Abb. 2.23c dargestellte Verlauf.

Das von Koshida vorgeschlagene Modell kann den NDR-Effekt im wesentlichen plausibel erklären. Kritisieren läßt sich aber die parabolische Krümmung der Bänder. Es ist nicht unbedingt einsichtig, daß sich nur in der Nähe der Grenze zwischen Substrat und poröser Schicht ortsfeste Ladungen bilden. Es kann aber unterstützend angenommen werden, daß Tunnelprozesse wegen der hohen Zustandsdichte im Goldkontakt räumlich hier zuerst und am wahrscheinlichsten stattfinden. Die dargestellte Bandverbiegung würde sich dann auch aus einer homogen mit ortsfesten Ladungen besetzten porösen Schicht als stabiler Zustand nach sehr kurzer Zeit von selbst einstellen.

Die Meßergebnisse vieler Proben differierten trotz der sehr einfachen Herstellung und den guten Meßbedingungen sehr stark. Desweiteren ist die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse nach einem zweiten Meßdurchlauf oft nicht gegeben. Es soll deshalb hier erwähnt werden, daß die NDR-Charakteristik vielleicht durch einfachere physikalische Phänomene hervorgerufen werden könnte als die oben vorgestellten Quantisierungseffekte. So könnten z.B thermische Effekte eine Rolle spielen.

Eine Abschätzung der durch den Stromfluß während der Messung in der porösen Schicht verursachten Erwärmung ergibt für den Temperaturanstieg Werte von bis zu 200 K. In diesem Temperaturbereich kann sich die innere Oberfläche der porösen Schicht durchaus verändern. An wasserstoffterminierten Oberflächen könnten Wasserstoffbindungen brechen. Eine Bandverbiegung, die durch die veränderten Oberflächenzustände hervorgerufen wird, kann den Stromfluß stark minimieren [58]. Es könnte also durch eine Erwärmung während der Messung selbst die innere Oberfläche der porösen Schicht verändert werden. Infolgedessen würde sich eine andere Bandverbiegung einstellen, die die Leitfähigkeit reduziert. In dieser Betrachtungsweise würde der Stromfluß durch die von ihm selbst verursachte thermische Erwärmung eine Veränderung erfahren, die sich als NDR-Effekt niederschlagen könnte. Der NDR-Effekt hätte also eine rein thermische Ursache.

Auch dünne Oxidschichten zwischen dem porösen Siliziumskelett und dem Gold-Topkontakt könnten über den in Kapitel 2.6.2 erklärten Effekt die NDR-Charakteristik erzeugen. Dabei wird angenommen, daß ab einer gewissen Spannung Trap-Zustände in der Oxidschicht besetzt werden. Diese erschweren über ihre Coulombabstoßung den weiteren Transport von Ladungsträgern und damit den Stromfluß. Nach dem Ätzen weist die poröse Oberfläche sicherlich eine Wasserstoffterminierung auf. Während der Zeit, die zur Montage der Proben auf einen Halter und dem Einschleusen in der Aufdampf-Ofen verstreicht, könnte sich aber eine dünne Oxidschicht bilden.

Abschließend kann der NDR-Effekt als noch nicht vollständig theoretisch verstanden bezeichnet werden. Das Erklärungsmodell von Koshida ist nach Meinung des Autors das bislang einzige plausible Erklärungsmodell. Die mangelnde Reproduzierbarkeit der Experimente schließt aber eine andere Erklärung nicht aus.

3. Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von porösem Silizium

In diesem Kapitel sollen die gängigen Methoden zur Charakterisierung von porösem Silizium beschrieben werden.

3.1 Elektronenmikroskopie

Die in dieser Arbeit vorgestellten mikroskopischen Untersuchungen sind entweder mit Hilfe eines SEM (Scanning Electron Microscope) des Typs Cambrige S 360 oder mit einem TEM (Transmission Electron Microscope) des Typs Joel 4000FX durchgeführt worden. Untersuchungen mit dem SEM werden typischerweise bei Beschleunigungsspannungen von 5 bis 20 kV durchgeführt. Mit abnehmender Beschleunigungsspannung nimmt der Kontrast zu und die Auflösung ab. Bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV beträgt die Auflösung ca. 5 nm, bei 5 kV lassen sich nur noch Strukturen bis ca. 60 nm auflösen [14]. Es ist deshalb nicht möglich, mit einem SEM die Mikrostruktur von porösem Silizium zu bestimmen, da diese eine Größe von unter 50 nm aufweist und ein ausreichender Kontrast nur bei 5 kV gegeben ist. Der Kontrast wird über die Rate der emittierten Sekundärelektronen bestimmt. Dies bedeutet, hochporöse Schichten erscheinen heller, weil nur noch wenige Volumenprozent des Siliziums zur Emission der Sekundärelektronen zur Verfügung stehen. Es ist aber gut möglich, Schichtdicken und Porositätsunterschiede im SEM zu unterscheiden. Es werden deshalb häufig Untersuchungen an Schichtsystemen zur Bestimmung der Schichtdicke und der Qualität der Grenzflächen durchgeführt. Der laterale Verlauf von Schichtdicken kann über einige cm Länge gut bestimmt werden. Die Untersuchungen haben den Nachteil, daß ihre Aussagefähigkeit von der Beschaffenheit der Bruchkante abhängt. So erscheint sehr oft die Grenzfläche zwischen der obersten porösen Schicht und dem Vakuum sehr verwaschen. Die hat zur Folge, daß Schichtdickenmessungen ein Fehler von ca. ± 100 nm anhaftet.

Untersuchungen von porösen Schichten im TEM sind wegen der Präparation sehr viel aufwendiger. In die poröse Schicht wird dafür senkrecht zur Entstehungsrichtung ein Loch geätzt. Die ÄtZRänder sind dabei so dünn, daß sie von dem Elektronenstrahl durchdrungen werden können. Die durchstrahlbare Dicke beträgt bei einer Elektronenenergie von bis zu 400 keV ca. 50 bis 300 nm. Dabei erscheinen die Poren hell und das Silizium dunkel. Die Untersuchungen sind vor allem für die Aufklärung der Mikrostruktur sowie für die Messung der Grenzflächenrauheiten geeignet. Durch den Ätzzvorgang bei der Präparation können Änderungen der Morphologie auftreten. Dies muß insbesondere bei der Beurteilung von hochporösen Schichten bedacht werden.

3.2 Optische Messungen

Zur optischen Bestimmung von Eigenschaften der porösen Schichten werden Reflexionsmessungen durchgeführt. Eine numerische Anpassung an die Reflexionsspektren erfolgt mit Hilfe des Programmpakets SCOUT. Es werden die Parameter Schichtdicke, Porosität und die dielektrische Funktion des Siliziumskeletts angepasst. Die gesamte poröse Schicht wird dabei durch eine Effektiv-Medientheorie beschrieben. In Kapitel 2.5.1 ist dies ausführlich dargestellt. Die Charakterisierung von Schichtsystemen ist ebenfalls möglich. Der prinzipielle Aufbau des Schichtsystems muß aber bekannt sein.

Für Messungen mit hoher Ortsauflösung wurde ein Weißlichtinterferometer mit Justiertisch des Typs Atos Micromap 512 verwendet. Der Spektralbereich umfaßt den Bereich von 400 bis 815 nm bei einer Auflösung von 0.8 nm. Die minimale Größe des Meßpunktes beträgt ca. 50 μm bei einer Ortsgenauigkeit von $\pm 10 \mu\text{m}$. Als Referenz dient ein Silizium-Wafer mit oxidfreier Oberfläche [10].

Messungen mit hoher Präzision bezüglich der absoluten Reflexivität und geringerer Ortsauflösung wurden mit einem Spektralphotometer des Typs Perkin-Elmer $\lambda 2$ durchgeführt. Dazu wurde eine selbst konstruierte Reflexionseinheit verwendet. Der Spektralbereich reicht von 9000 bis 50000 cm^{-2} . Dies entspricht dem Wellenlängenbereich von 200 bis 1100 nm. Die minimale spektrale Auflösung beträgt über dem gesamten Wellenlängenbereich 1 nm. Das einfallende Licht ist monochromatisch und unpolarisiert. Der Einfallswinkel beträgt 8° . Der Durchmesser

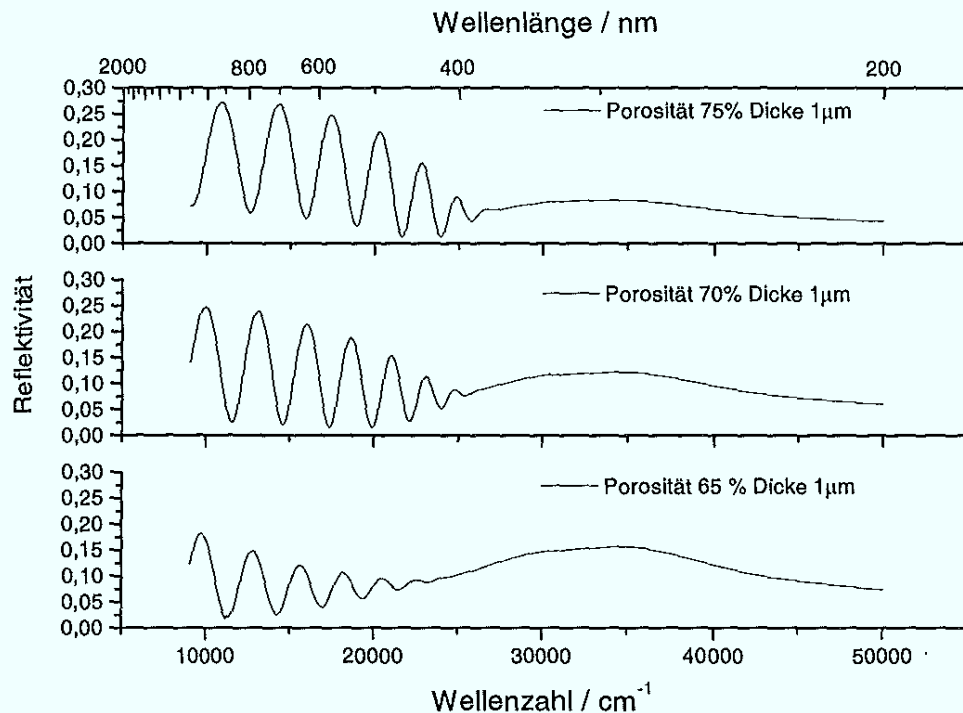


Abbildung 3.1. Mit dem Perkin-Elmer Spektralphotometer gemessene Reflexionsspektren von Einzelschichten unterschiedlicher Porosität. Im Wellenzahlbereich von 9000 bis 20000 cm^{-1} sind Schichtdickenoszillationen zu erkennen. Im Bereich höherer Wellenzahlen sinkt die Reflexivität aufgrund zunehmender Absorption. Die Anpassungen an die gemessenen Spektren erfolgt mit Hilfe eines Parametersatzes, dessen wichtigste Bestandteile die Porosität, die Schichtdicke und die dielektrische Funktion des Siliziumskeletts sind.

des Meßpunktes kann durch das Einsetzen unterschiedlicher Blenden variiert werden. Für orts aufgelöste Messungen steht eine Schlitzblende von $400 \cdot 2000 \mu\text{m}$ zur Verfügung. Für nicht orts aufgelöste Messungen ist ein Blendensatz mit Durchmessern von 1 bis 5 mm vorhanden. Als Referenz wird ein oxidfreier Silizium-Wafer verwendet. Dabei müssen Micro-Kratzer vermieden werden, da diese die Reflexivität im UV-Bereich stark beeinflussen.

Desweiteren wurden für infrarot-Messungen ein FTIR-Spektrometer (Fourier Transforming Infra-Red) des Typs Bruker IFS 66v verwendet. Der Spektralbereich umfaßt die Wellenzahlen von 3000 bis 10000 cm^{-1} bei einer Auflösung von 1 cm^{-1} . Als Referenz wird auch hier ein oxidfreier Silizium-Wafer verwendet.

In Abb. 3.1 sind typische Reflexionsspektren von Einzelschichten unterschiedlicher Porosität dargestellt. Diese sind mit dem Perkin-Elmer Spektralphotometer aufgenommen worden. Im Wellenzahlbereich von 9000 bis 20000 cm^{-1} sind Schichtdickenoszillationen zu erkennen. Mit steigender Porosität ist eine Abnahme der Reflexivität im UV-Spektralbereich (2500-50000 cm^{-1}) zu erkennen. Gleichzeitig nimmt die Reflexivität im sichtbaren Spektralbereich (9000-25000 cm^{-1}) zu. Dies kann durch die Vergrößerung der Bandlücke mit steigender Porosität erklärt werden [57]. Eine Vergrößerung der Bandlücke führt zu einer Verschiebung der Absorption in den UV-Spektralbereich und vermindert damit gleichzeitig die Absorption im sichtbaren Spektralbereich.

3.3 Tiefenmessungen

Tiefenmessungen sind neben den SEM-Untersuchungen auch mit einem Tiefenprofilometer des Typs Sloan DEKTAK 3030A durchgeführt worden. Dabei ist zur Erhöhung der Genauigkeit nicht die gesamte poröse Schicht entfernt worden, sondern jeweils nur ein schmaler Streifen entlang der Mitte der porösen Schicht. Dazu wird der Wafer bis auf diesen Streifen mit Adhäsionsfolie abgedeckt. Anschließend kann der offenliegende Streifen porösen Siliziums in 1 M NaOH aufgelöst werden. Durch das Vermessen der beiden Kanten des Streifens ist es möglich, eine Genauigkeit von ± 5 nm zu erreichen. Dies ist höher als die Genauigkeit der SEM-Messungen. Es lassen sich mit diesem Verfahren auch sehr einfach laterale Tiefenänderungen ermitteln.

3.4 Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an einem Suss-Spitzenmeßplatz mit einem HP-A4542 Semiconductor-Parameter-Analyser durchgeführt. Dieser verfügt über einen Spannungsbereich von ± 100 V bei einer maximalen Spannungsauflösung von 0.1 μV in einem Bereich von ± 5 V und einer Stromauflösung von 1 pA. Alle Messungen werden spannungsgetrieben durchgeführt. Dabei kann die Anzahl der SDM-Zyklen (Source Delay Measurement) pro Spannungswert frei eingestellt werden. Es lassen sich so über statistische Mittelung sehr kleine Fehler erreichen. Der Meßplatz verfügt über eine Vakuumkammer, in der Temperaturen

von 77 K bis 500 K eingestellt werden können. Der minimal erreichbare Druck beträgt 10^{-7} bar.

3.5 Lumineszenzmessungen

Die Messungen der Elektrolumineszenz ist durchgeführt worden, um die Korrelation zwischen dem Auftreten eines negativen differentiellen Widerstandes und dem Einsetzen der Photoemission zu untersuchen. Die Lumineszenzmessungen sind nicht spektral aufgelöst worden. Als Detektor ist eine stickstoffgekühlte Germanium-Diode benutzt worden.

4. Strukturierungsmethoden und Verbesserung der Tiefenhomogenität

Poröses Silizium zeichnet sich unter anderem durch seine einfache Herstellungsweise aus. Das Bestreben vieler Arbeitsgruppen ist es deshalb, Bauelemente mit möglichst geringem technologischen Aufwand herzustellen. Weiterhin ist es aber auch möglich, die meisten CMOS-Technologien [85, 80] auf Schichten aus porösem Silizium anzuwenden. Dies eröffnet eine Fülle von neuen Möglichkeiten zur Herstellung von Bauelementen. Hier sei besonders der bei Siemens entwickelte Kondensator auf Basis von strukturiertem porösem Silizium erwähnt [59].

4.1 Optische Lithographie

Optische- und Elektronenstrahl-Lithographie sind die am häufigsten angewandten Prozesse zur Strukturierung von Oberflächen. Dabei wird die Oberfläche des Wafers mit einem photoempfindlichen Lack (Resist) beschichtet. Der Lack wird aufgeschleudert und zeichnet sich durch eine sehr gleichmäßige Dicke aus. Danach wird der belackte Wafer durch eine Chrommaske mit parallelem UV-Licht belichtet. Im belichteten Teil des Lacks werden durch das harte UV-Licht Bindungen zerstört. Deshalb kann der belichtete Teil des Lacks anschließend mit Hilfe eines chemischen Entwicklers entfernt werden.

Die Auflösung und die Tiefenschärfe der Lithographie wird durch die Lichtwellenlänge bestimmt. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Belichter MA6 der Firma Suss sind bei einer Wellenlänge von 365 nm Strukturgrößen von ca. 700 nm möglich.

Bei der Anwendung dieser Technik auf porösem Silizium treten zwei Probleme auf. Zum ersten dringt der Photolack in die Poren ein und läßt sich nicht mehr vollständig aus diesen entfernen. Dieser Effekt wurde mit XPS-Untersuchungen (X-ray Photoemission Spectroscopy) nachgewiesen [71].

Zum zweiten kommt die poröse Schicht während der Entwicklung in Kontakt mit der alkalischen Entwicklerflüssigkeit. Poröses Silizium löst sich in basischen Flüssigkeiten durch seine große innere Oberfläche sehr schnell auf. Untersuchungen von M. Krüger [55] bezüglich der standardmäßig verwendeten Entwickler (AZ400K und AZ312MIF) ergaben, daß die Entfernung des Lacks mit diesen Entwicklern auch die poröse Schicht vollständig entfernt.

Um diesen unerwünschten Effekt zu vermeiden, wird auf die poröse Schicht eine ca. 100 nm dünne Metallschicht aufgedampft. In diesem Zusammenhang hat sich Titan am besten bewährt. Auf der Metallschicht sind die üblichen photolithographischen Schritte möglich, ohne die poröse Schicht zu beeinträchtigen. Stattdessen tritt das Problem der Beseitigung der Metallschicht auf. Es bieten sich hier drei Möglichkeiten an:

Die Metallschicht kann durch naßchemisches Ätzen, durch Oxidieren oder durch reaktives Ionen-Ätzen abgetragen werden. Naßchemisches Ätzen wird normalerweise mit pH-gepuffertem Ammoniumfluorid durchgeführt. Die hier verwendete Ätzmischung Riedel-deHaen AF91-9 weist eine HF-Konzentration von 2% auf. Die Auflösung der 100 nm dicken Titanschicht dauert 15..60 s und erfolgt unter starker Blasenentwicklung. Diese ist so heftig, daß die darunterliegende poröse Schicht stark in Mitleidenschaft gezogen wird. Aus diesem Grund kommt dieses Verfahren nur für mechanisch stabile mesoporöse Schichten in Betracht. Die Oxidation der Metallschicht mit $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ im Verhältnis 2:1 erfolgt weniger heftig, so daß die poröse Schicht nicht mechanisch zerstört wird. Die Ätzrate ist aber so unbestimmt, daß ein Kontakt der porösen Schicht mit $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ nicht zu vermeiden ist. Dieser hat zur Folge, daß die poröse Schicht in ihrer ganzen Tiefe sofort vollständig oxidiert wird. Dies ist für optische Anwendungen eher von Vorteil, weil die Absorption besonders im blauen Spektralbereich durch die Oxidation stark zurückgeht. Es muß aber eine Brechungsindexänderung in Kauf genommen werden, die jedoch schon bei der Herstellung berücksichtigt werden kann.

Die Metallschicht kann auch durch RIE-Ätzen entfernt werden. Dieser Prozeß verändert die poröse Schicht am wenigsten. Es wird dabei ein SF_6 -Plasma verwendet. Dieses ätzt sowohl Titan als auch poröses Silizium. Die Ätzraten sind stark unterschiedlich, in Titan beträgt sie ca. 50 nm/min, in porösem Silizium

ca. 2400 nm/min. Dies bedeutet, daß der Ätzprozeß sofort nach Entfernen der Titanschicht gestoppt werden muß.

4.2 Reaktives Ionen-Ätzen

Reaktives Ionen-Ätzen (auch RIE: Reactive Ion Etching) ist wegen seiner guten Steuerbarkeit und seiner hohen Selektivität ein wichtiger Prozeß in der Halbleitertechnologie. Seine Charakteristik hängt stark vom Material ab. Insbesondere weist poröses Silizium eine stark differierende Ätzrate im Vergleich zu massivem Silizium auf (Tabelle 4.2). In der RIE-Kammer liegt die zu ätzende Probe auf einer großflächigen Graphitelektrode. An dieser wird gegenüber einer anderen Elektrode eine hochfrequente Wechselspannung angelegt. Dabei werden die in den Reaktor geleiteten Prozeßgase bei Drücken von wenigen mbar teilweise dissoziiert (0.1% .. 10%) bzw. ionisiert (0.001% .. 0.01%). Durch die einsetzende Plasmaentladung entsteht zwischen den Elektroden ein Spannungsgefälle. Durch den Spannungsabfall werden Ionen in Richtung auf die zu ätzende Fläche beschleunigt. Die Energie der Ionen kann einige keV erreichen. Wenn die Potentialdifferenz groß ist, treffen die Ionen in einem kleinen Einfallswinkel auf die Probe. Dies führt zu stark anisotroper Ätzung. Der Ätzmechanismus ist eine Mischung aus physikalischem Ätzen (Sputterätzen), bei dem das Material durch den Impuls der auftreffenden Ionen abgetragen wird, und chemischem Ätzen, bei dem das Material mit dem Plasma chemisch reagiert. Die beiden Ätzprozesse beeinflussen sich gegenseitig. Es können sich sowohl chemische Produkte bilden, die erst durch Bindungsschwächung ein Absputtern ermöglichen, als auch durch den Ionenbeschuß Oberflächenzustände entstehen, die erst ein chemisches Ätzen möglich machen. Desweiteren können die Ionen die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion zur Verfügung stellen, die diese zum Starten benötigt.

Die RIE-Ätzraten von porösem Silizium sind untersucht worden. In der folgenden Tabelle sind abhängig von der Porosität Ätzraten aufgeführt.

4.3 Ätzmasken zur Strukturierung

Eine weitere Möglichkeit zur Strukturierung ist das Aufbringen von Ätzmasken vor der Anodisierung der porösen Schicht. Mit dieser Technik ist es möglich,

Substrat	Anodisierungs- stromdichte [mA/cm ²]	Anodisierungs- zeit [s]	RIE-Ätzrate [nm/s]
$p^0 0.18 \Omega \text{cm}$	30	111	17 ± 2
p^0	120	34.5	21 ± 3
$p_2^+ 0.01 \Omega \text{cm}$	20	112	8 ± 1
p_2^+	300	15.1	22 ± 3

Tabelle 4.1. RIE-Ätzraten für mikro- und mesoporöses Silizium, hergestellt mit unterschiedlichen Ätzstromdichten. Die Schichtdicken wurden mittels SEM bestimmt. Die Ätzrate für Silizium-Volumenmaterial beträgt bei den hier verwendeten Parametern 200 nm/min [55].

wesentlich schärfere Übergänge zwischen geätzter und nicht geätzter Fläche zu erzielen, als es bei der in Kapitel 2.1 beschriebenen Ätzzelle möglich ist. Desweiteren läßt sich dadurch eine höhere Integrationsdichte von Strukturen erreichen. Es treten allerdings unerwünschte Nebeneffekte auf. Es findet ein Unterätzen unter den Rand der Ätzmaske statt, das zusätzlich anisotrop sein kann.

Die Ätzmasken können dabei entweder aus gehärtetem Photolack, Siliziumdioxid (SiO_2) oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) bestehen. Die Ätzmasken aus gehärtetem Photolack sind einfach herzustellen, zeichnen sich aber durch ein ausgeprägtes und anisotropes Unterätzverhalten aus. Ätzmasken aus Siliziumdioxid lösen sich in den normalerweise verwendeten Elektrolyten sehr schnell auf und werden deshalb nur für besondere Anwendungen benützt. Am geeignetesten sind Ätzmasken aus Siliziumnitrid. Diese werden durch ein PECVD-Verfahren (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) abgeschieden und weisen nach einer Temperung eine ausreichende Standzeit auf. Die typische Unterätzlänge unter Ätzmasken aus Siliziumnitrid beträgt ca. 2 μm bei einer Tiefe von 10 μm . Dabei bildet sich ein homogenes Tiefenprofil aus. Die minimale Strukturgröße in porösem Silizium wird deshalb durch die Unterätzlänge und nicht durch die Photolithographie limitiert.

4.4 Herstellung eines IR-Filters durch beidseitiges Ätzen

Transmissions-Filter (Fabry-Perot) aus porösem Silizium für den infraroten Spektralbereich stellen wegen der geringen Absorption in diesem Spektralbereich eine gute Anwendungsmöglichkeit dar. Es ist wünschenswert, freitragende Filter herzustellen, die unter anderem Anwendungen als hochtemperaturbeständige Filter haben könnten. Eine weitere Einsatzmöglichkeit sind Demultiplexer im Bereich

der optischen Datenübertragung. Die Methode, freitragende Filter durch Ablösen vom Substrat zu erzeugen, ist wegen der geringen mechanischen Stabilität der porösen Schichten schwierig. Das Ablösen vom Substrat geschieht durch sehr kurzes Anlegen einer hohen Stromdichte als letzten Schritt. Hierbei wird die letzte poröse Schicht bedingt durch die hohe Stromdichte vollständig weggeätzt und der Filter löst sich vom Substrat.

Ziel dieser Arbeit war es, einen freitragenden, doch mechanisch stabilen Fabry-Perot-Filter mit einer Transmissionswellenlänge von 1500 nm herzustellen. Dazu wird ein ca. 10 μm dünnes p^0 (0.018 Ωcm) Silizium-Substrat der Orientierung $\langle 100 \rangle$ verwendet. In das Substrat werden von beiden Seiten poröse Schichten geätzt, so daß in der Mitte ein optischer Resonator aus kristallinem Silizium stehen bleibt. In Abb. 4.1 ist der schematische Aufbau eines solchen Filters dargestellt. Es entstehen durch diese Herstellungsart zwei Vorteile. Erstens ist der Filter durch die kristalline Schicht mechanisch stabiler und zweitens machen sich Tiefeninhomogenitäten nicht so stark bemerkbar, weil von beiden Seiten jeweils ein nur halb so dickes Schichtpaket geätzt werden muß.

4.4.1 Herstellung und Ergebnisse

Die rißfreie Teilung der dünnen Substrate in handhabbare Stücke erwies sich als schwierig. Die letztlich erfolgreichste Methode ist das Laserschneiden. Dabei wird ein gepulster Nd-Yag-Laser des Typs Continuum 80-20 verwendet. Die Pulsenenergie beträgt ca. 20 mJ bei einer Pulslänge von 10 ns und einer Wellenlänge von 532 nm. Die maximale Schußfrequenz ist 20 Hz. Die optimale Schneidegeschwindigkeit wird bei einem Vorschub des Substrates von ca. 5 μms^{-1} erreicht. Anschließend wird die Dicke des Substrates elektronenmikroskopisch bestimmt. Ausgehend von der bekannten Dicke sowohl des optischen Resonators $d = \frac{\lambda/2}{n_{\text{subs}}}$ als auch der H-Schicht $d = \frac{\lambda/4}{n_H}$ läßt sich die L-Schicht so dimensionieren, daß sich der entsprechende Filter ergibt.

Das dünne Substrat wird zum Ätzen mit Gallium-Indium-Eutektikum-Kontakten versehen. Um eine bestmögliche Kontaktierung zu erreichen, wird das Eutektikum kreisförmig um die zu ätzende Stelle aufgebracht. Anschließend wird das Substrat von jeder Seite mit der unmodifizierten Ätzzelle geätzt.

In Abb. 4.2 ist das Transmissionspektrum eines nach dem obigen Verfahren hergestellten Fabry-Perot-Filters zu sehen.

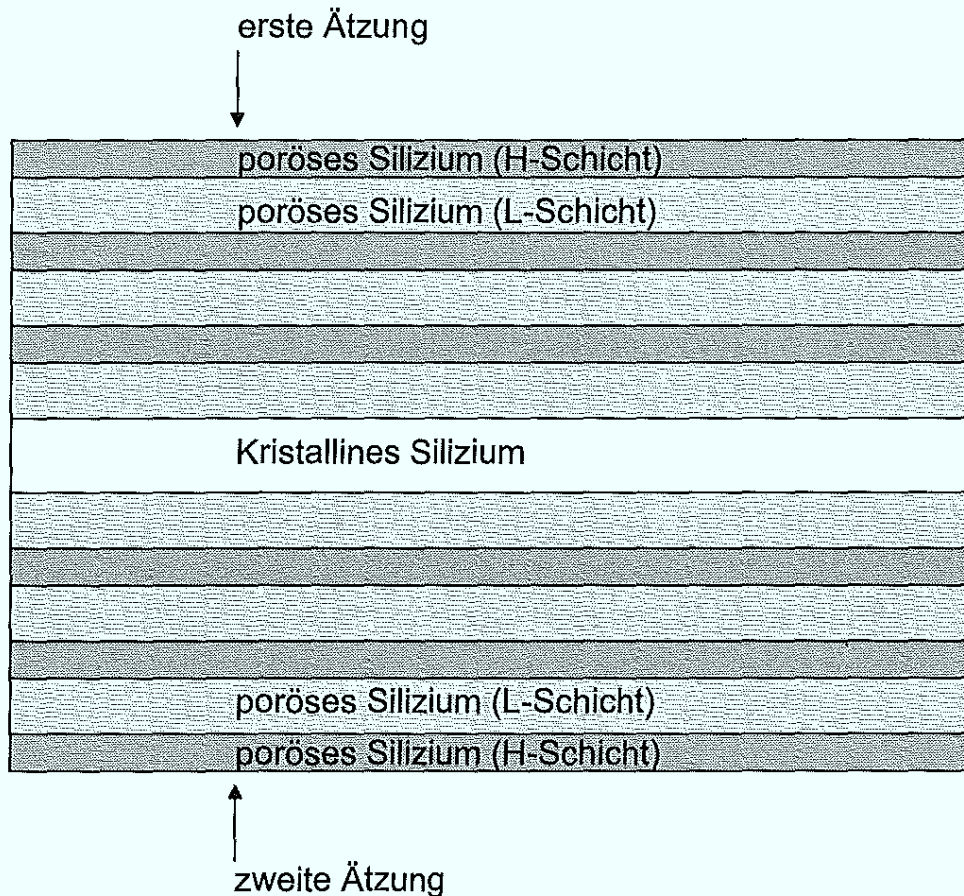


Abbildung 4.1. Schematischer Aufbau eines freitragenden, von beiden Seiten geätzten Fabry-Perot-Filters, aus $10\text{ }\mu\text{m}$ dicken Silizium-Substraten hergestellt.

Das Maximum der Transmission liegt bei ca. 1400 nm und hat eine Halbwertsbreite von ca. 150 nm . Desweiteren sind insbesondere im Wellenlängenbereich über 1500 nm sehr deutliche Seitenbanden der Transmission zu erkennen. Diese werden durch Interferenzeffekte an der gesamten Dicke des Filters verursacht. Ihre Wellenlänge beträgt ca. 33 nm . Dies entspricht bei einer gesamten Filterdicke von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ und einem mittleren Brechungsindex des Filters von ca. 1.5 den Erwartungen.

Es ist deutlich zu erkennen, daß der Filter keine optimale Wirkung zeigt. Die Ursache ist in der Kontaktierung zu sehen. Da das Substrat nicht mit einem Rückseitenkontakt versehen werden kann, ist die Stromverteilung in der zu ät-

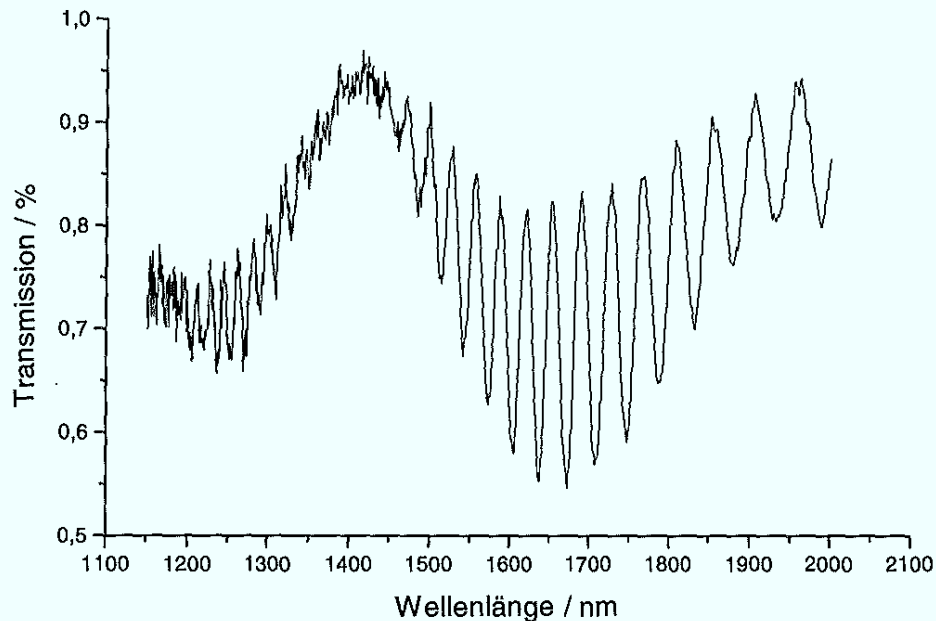


Abbildung 4.2. Transmissionsspektrum eines freitragenden Fabry-Perot-Filter aus porösem Silizium.

zenden Fläche inhomogen. Dies bedeutet, die Ätzung unterliegt einer Störung. Die zu ätzenden Schichten werden lateral inhomogen. Die Erklärung des Effekts ist in Kapitel 2.2.4 dargestellt. Die Störung verstärkt sich noch, wenn die zweite Ätzung vorgenommen wird, weil hier noch weniger kristallines Substrat für den Stromtransport zur Verfügung steht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Herstellung von freitragenden Fabry-Perot-Filtern mit kristallinem Resonator möglich ist. Ein Problem stellt die Inhomogenität der Ätzung dar. Möglicherweise kann dies durch einen Flüssigelektrolyt-Rückseitenkontakt umgangen werden.

4.5 Verbesserung der Tiefenhomogenität

Ziel der nachfolgend beschriebenen Experimente war es, die Tiefeninhomogenität beim Ätzen dicker poröser Schichten zu minimieren. Insbesondere bei der Her-

stellung von IR-Filtern ist es wegen der großen Wellenlänge nötig, dicke Schichten herzustellen. Die Qualität von IR-Filtern leidet aber deutlich unter Tiefeninhomogenitäten. Es soll festgestellt werden, ob die Minimierung der Tiefeninhomogenität durch Veränderung der Elektrolytzusammensetzung erreicht werden kann.

Der in Kapitel 2.4.1 vorgestellte Ansatz wird hier nochmals kurz erklärt. Beim Verbrauch von F^- -Ionen durch das Ätzen entsteht eine Anreicherung von H^+ -Ionen. Diese verhindert durch eine Verschiebung des Gleichgewichts ein Nachdissoziieren von F^- -Ionen aus HF-Molekülen. Die F^- -Ionenkonzentration sinkt und die Ätzrate verändert sich. Dies führt zu inhomogenem Ätzen. Wird die Anreicherung von H^+ -Ionen durch einen pH-Puffer unterdrückt, bleibt die F^- -Ionenkonzentration länger konstant und der Ätzprozeß gleichmäßig. Dazu wurde der ursprüngliche Elektrolyt (1:1:2 HF:H₂O:Ethanol) modifiziert. Statt des Ethanols wurde ein pH-Puffer mit einem pH-Wert von 1.1 verwendet, der aus einer NaCl:Glycin:HCl:H₂O-Mischung besteht. Das Ethanol diente im ursprünglichen Elektrolyt hauptsächlich als Netzmittel. Die Benetzung der Oberfläche ist von großer Bedeutung, da der Elektrolyt in die geätzten Poren eindringen muß, um ein Fortschreiten der Ätzung zu ermöglichen. In der neuen Zusammensetzung übernimmt eine langkettige Seife (Titron) die Funktion des Netzmittels. Die Konzentration des Titron liegt dabei im Bereich von 0.05 %.

Untersucht wird die Auswirkungen des pH-Puffer/HF-Verhältnisses auf die Homogenität der porösen Schicht. Dabei ist die Titron-Konzentration konstant gehalten worden, weil ab einer Konzentration von über 0.1 % eine sehr starke Schaumbildung während des Ätzens einsetzt und die Benetzung auch noch bei sehr geringen Konzentrationen ausreichend ist. Es ist deshalb eine Konzentration von 0.05 % gewählt worden.

4.5.1 In-situ Schichtdicken-Messung und Ergebnisse

Zur Verifikation der Homogenität wird das Schichtdickenwachstum von Einzelschichten aus porösem Silizium während des Wachstumsprozesses (in-situ) untersucht. Dazu wird die in Kapitel 2.1 beschriebene Ätzzelle um einen Diodenlaser mit 800 nm Wellenlänge und eine PIN-Photodiode erweitert. Die Substratoberfläche wird mit dem abgeschwächten und defokussierten Laserstrahl unter einem Winkel von 20° beleuchtet. Die während des Tiefenwachstums auftretenden Intensitätsschwankungen des reflektierten Lichts werden mit einer Photodiode auf-

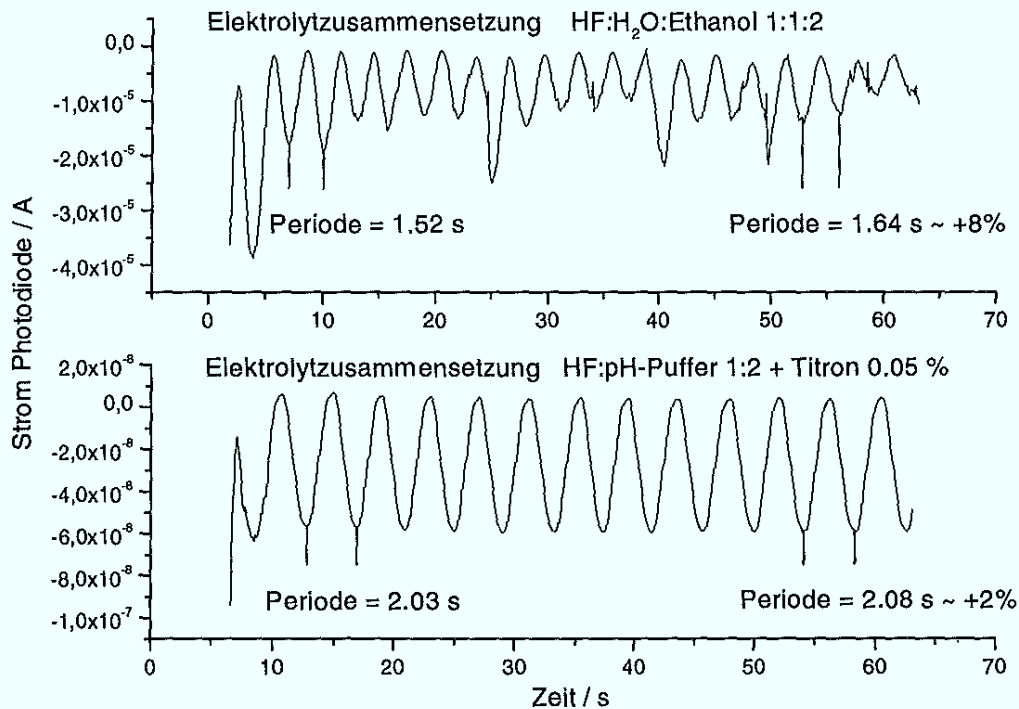


Abbildung 4.3. Zeitlicher Verlauf der sinusförmigen Intensitätsschwankungen des reflektierten Lichts.

genommen. Die Ursache der Intensitätsschwankungen sind Schichtdickeninterferenzen. Während der Dickenzunahme wird sowohl die Bedingung für konstruktive als auch für destruktive Interferenz mehrmals durchlaufen. Dies erzeugt im zeitlichen Verlauf eine sinusförmig schwankende Intensität des reflektierten Lichts. In Abb. 4.3 sind die zeitlichen Intensitätsschwankungen des reflektierten Lichts dargestellt. Bei gleichmäßiger Zunahme der Schichtdicke bleibt die Frequenz der sinusförmigen Schwankung konstant. Ändert sich die Geschwindigkeit der Zunahme oder der Brechungsindex des zuwachsenden Schichtabschnitts, so verändert sich die Frequenz der Intensitätsschwankung. Im oberen Teil der Abb. 4.3 sind die Verhältnisse für den üblicherweise verwendeten Elektrolyten dargestellt. Die Anpassung einer Sinusfunktion an den vorderen und hinteren Kurvenabschnitt ergab eine Zunahme der Frequenz um 8 %. Mit dem modifizierten Elektrolyten ergab sich ein Zunahme von nur 2 %. Der modifizierte Elektrolyt besteht aus

HF:pH-Puffer im Verhältnis 1:2. In Tabelle 4.5.1 sind die Zunahmen der Frequenz bei unterschiedlicher Zusammensetzung des Elektrolyts aufgetragen.

Zusammensetzung HF:pH-Puffer	Frequenzzunahme [%]	Fehler [%]
1:1:2 HF:H ₂ O:Ethanol	+8.0	± 1.0
1:1	+3.5	± 1.0
1:2	+2.0	± 0.7
1:3	-0.4	± 1.0
1:9	+0.5	± 1.0

Tabelle 4.2. Frequenzzunahme der Intensitätsschwankung bei unterschiedlichen Elektrolytzusammensetzungen

Hier wird deutlich, daß das Konzept des pH-gepufferten Elektrolyten eine erhebliche Verbesserung der Homogenität des Schichtwachstums erzeugt. In der Tabelle ist zu sehen, daß die Homogenität der Schicht mit kleiner werdendem HF/pH-Puffer-Verhältnis besser wird. Gleichzeitig nimmt aber bei einem kleinen HF/pH-Puffer-Verhältnis auch die F⁻-Ionenkonzentration ab. Dies führt zu einer starken Zunahme der Ätzrate und zu mit dem bloßen Auge sichtbaren lateralen Inhomogenitäten. Es wurde deshalb ein Verhältnis von 1:2 gewählt. Dabei sind keine lateralen Inhomogenitäten sichtbar. Die F⁻-Ionenkonzentration ist noch in der Größenordnung des herkömmlichen Elektrolyts. Die hiermit erreichten Ergebnisse sind zufriedenstellend.

Zusammenfassend zeigt die Modifikation des Elektrolyten gute Ergebnisse. Die Homogenität der Schichten konnte deutlich gesteigert werden. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die F⁻-Ionenkonzentration bzw. die Abnahme der Konzentration für die Inhomogenität des Schichtwachstums verantwortlich ist.

5. Grundlagen passiver optischer Bauelemente

Passive optische Bauelemente sind aus dem Versuch entstanden, Leuchtdioden (LEDs) aus Silizium zu entwickeln. Hierbei kam man auf die Idee, beruhend auf dem Prinzip der Vielstrahlinterferenz, optische Komponenten herzustellen [10]. Es sind dabei viele Typen von Interferenzfiltern, z.B. Bragg- oder Fabry-Perot-Filter, entstanden. Auf dieser Grundlage sind auch komplexerer und zum Teil aktive optische Systeme wie farbselektive Photodioden oder Photometer realisiert worden. Die Herstellung an sich beruht auf der Möglichkeit, Schichtsysteme (s. Kapitel 2.4) mit Schichten unterschiedlichen Brechungsindex zu fabrizieren. An dieser Technologie ist besonders vorteilhaft, daß der Brechungsindex stufenlos von ca. 1.3 bis 3 eingestellt werden kann und daß der Aufwand für die Herstellung von einfachen Bragg-Filtern bis zu komplexen Rugate-Filtern praktisch gleich groß ist.

5.1 Bragg und Fabry-Perot Filter

Die Reflexion an Schichten unterschiedlichen Brechungsindex kann als optisches Analogon der Fouriertransformation aufgefaßt werden. Das Reflexionsspektrum von weißem Licht an einem Schichtsystem kann als Fouriertransformation des Brechungsindexprofils dargestellt werden [45, 17, 29] .

$$R(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(x) e^{ifx} dx \quad (5.1)$$

wobei $R(f)$ die Reflexivität in Abhängigkeit von der Lichtfrequenz ist und $n(x)$ das Brechungsindexprofil in Abhängigkeit vom Ort darstellt. Es wird dabei angenommen, daß der obere Halbraum Vakuum ($n = 1$) und der unter Halbraum massives Silizium ($n = 3.6$) ist. Es ist in dieser Darstellung gut vorstellbar, daß

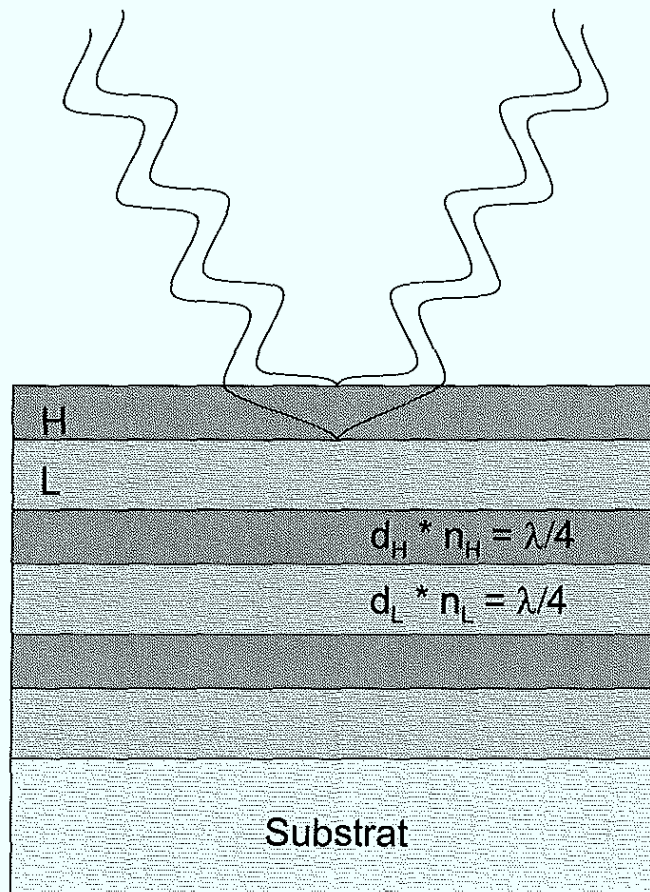


Abbildung 5.1. Schichtstruktur eines Bragg-Filters mit konstruktiver Interferenz zwischen der Lichtwelle, die an der Filteroberfläche reflektiert wird, und der Lichtwelle, die am ersten Brechungsindexsprung reflektiert wird. Die erstere erfährt einen Phasensprung, die zweite nicht.

z.B. ein kastenförmiger Verlauf des Brechungsindex kein scharfes Reflexionsmaximum erzeugen kann, und daß sich Nebenmaxima der Reflexion über und unterhalb des absoluten Maximums ausbilden. Ein scharfes Reflexionsmaximum kann nur durch einen sinusförmigen Verlauf (Rugate-Filter) erzeugt werden. Dabei wird die Bezeichnung Rugate-Filter im allgemeinen für Filter mit einem kontinuierlichen Verlauf des Brechungsindex verwendet.

Ein Bragg-Reflektor ist ein Interferenzfilter mit einem zyklischen kastenförmigen Brechungsindexverlauf. Er reflektiert nur eine Wellenlänge stark, das restliche Spektrum wird nur schwach reflektiert oder vollständig absorbiert. Der Bragg-Filter wirkt deshalb als Farbfilter für das reflektierte Licht. Der Filter besteht aus einer zyklischen Abfolge von Schichten hohen und niedrigen Brechungsindex. Im Bild der Fouriertransformation erzeugt eine zyklische Abfolge eines Schichtsy-

stems eine Hauptreflexion mit entsprechenden Nebenreflexionen über- und unterhalb der Frequenz der Hauptreflexion. Die Schichten mit hohem Brechungsindex n_H werden H-Schicht (High Refractive Index Layer) genannt. Entsprechend wird die Schicht mit niedrigem Brechungsindex n_L L-Schicht (Low Refractive Index Layer) genannt. Das Maximum der Reflexion wird erreicht, wenn die optische Dicke der Schichten d_{opt} einem Viertel der Wellenlänge entspricht: $d_{opt} = \lambda/4$. Die optische Dicke ist mit der physischen Dicke $d_{opt} = d * n_{H,L}$ über den Brechungsindex verknüpft. Der Schichtstapel wird deshalb auch als $\lambda/4$ -Stapel bezeichnet [45, 4].

Das in den Filter eindringende Licht durchläuft dabei Mehrfachreflexionen an den Grenzflächen der Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex. Es erfährt zusätzlich jeweils bei der Reflexion an einer Schicht mit höherem Brechungsindex einen Phasensprung von π . Die Filterwirkung kommt also durch Vielstrahlinterferenz zustande.

Die übliche Notation für solch ein Schichtsystem ist $a(HL)^m s$, wobei a für Vakuum oder Luft (air) und s für das Substrat (hier Silizium) steht, m gibt die Anzahl der Wiederholungen an. Typischerweise beginnt der Filter mit einer H-Schicht, weil der Reflexionssprung zwischen Vakuum und Filter damit maximal wird und deshalb Streuverluste minimiert werden.

Beispielhaft soll die konstruktive Interferenz zwischen einem Lichtstrahl, der an der Oberfläche, und einem Lichtstrahl, der am ersten Brechungsindexsprung reflektiert wird, erklärt werden. In einem HL-Filter erfährt die Oberflächenreflexion einen Phasensprung um π und damit einen Gangunterschied von $\lambda/2$. Das eindringende Licht durchquert auf dem Hin- und Rückweg die H- $\lambda/4$ -Schicht und hat deshalb beim Austritt auch einen Gangunterschied von $\lambda/2$. Das eindringende Licht erfährt keinen Phasensprung, weil es an einer Schicht niedrigeren Brechungsindex reflektiert wird. Durch die konstruktive Interferenz wird Licht dieser Wellenlänge vollständig reflektiert. Für alle anderen Wellenlängen sind die oben geschilderten Bedingungen nicht erfüllt, das Licht dieser Wellenlängen wird deshalb weniger stark oder überhaupt nicht reflektiert (destruktive Interferenz). In Abb. 5.1 ist ein Bragg-Filter dargestellt. Hier erfolgt der Lichteinfall unter ca. 30° .

Ein Fabry-Perot-Filter ist ein Transmissionsfilter. Er entsteht, wenn zwischen zwei Bragg-Reflektoren ein optischer Resonator (Cavity) eingefügt wird. Die opti-

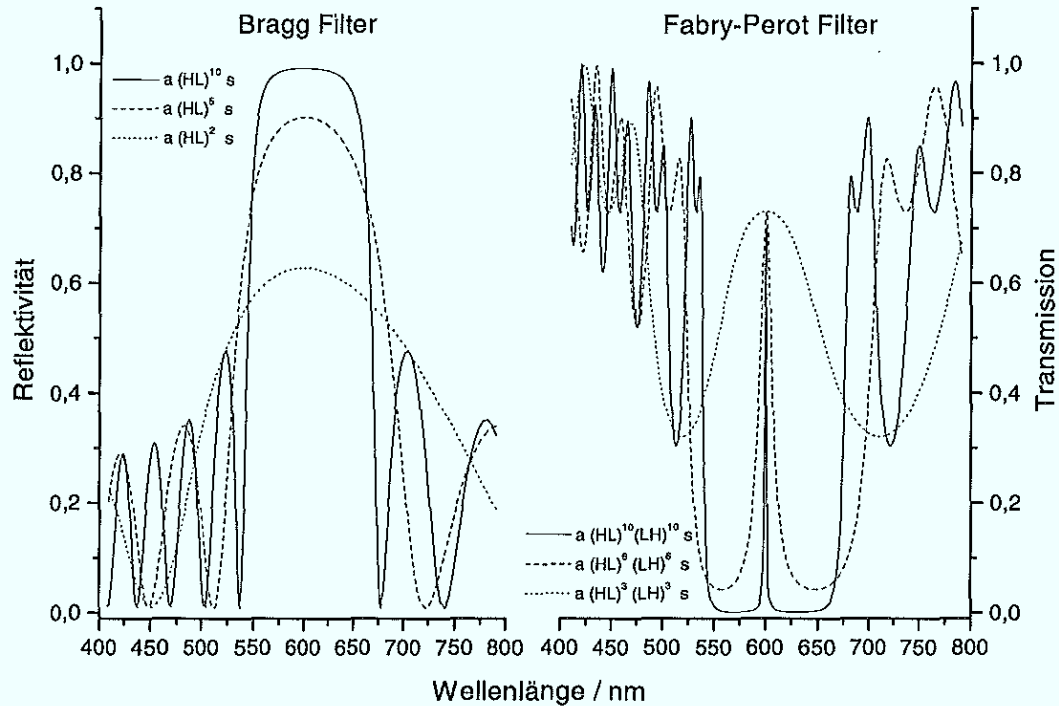


Abbildung 5.2. Theoretische Reflexionsspektren von Bragg- und Fabry-Perot-Filtern mit unterschiedlicher Anzahl von porösen Schichten. Der Brechungsindex der H-Schicht beträgt $n_H = 1.8$ und der Brechungsindex der L-Schicht beträgt $n_L = 1.4$. Dabei wurde die Dispersion der porösen Schichten vernachlässigt. Für das Silizium-Substrat wurde die gemessene Dispersionsbeziehung verwendet.

sche Dicke des Resonators bestimmt die Wellenlänge, bei der maximale Transmission auftritt. Dabei muß die optische Dicke des Resonators $d_{opt,cavity} = \lambda/2$ der angestrebten Transmissionswellenlänge betragen. Die Notation dieses Filtertyps ist entweder $a(HL)^m(LH)^ns$ oder $a(LH)^m(HL)^ns$, wobei der Resonator niedrigen oder hohen Brechungsindex aufweist. Die optischen Eigenschaften der Filter hängen unter anderem auch von der Größe des Brechungsindexquotienten n_H/n_L ab. Wird dieser maximal, so steigt die Schärfe der Reflexionsmaxima an. Poröses Silizium ist wegen der großen Bandbreite der möglichen Brechungsindizes sehr gut für Interferenzfilter geeignet. Eine weitergehende Behandlung der Optimierung von Interferenzfiltern insbesondere von Fabry-Perot-Filtern findet sich bei M. Krüger [55].

Wie bereits erwähnt, können mit porösem Silizium auch kontinuierliche Brechungsindexverläufe realisiert werden. Diese Rugate-Filter können sehr schmale Reflexionsmaxima aufweisen [18, 38, 41]. Es ist ebenfalls möglich, das Auftreten der Seitenbanden, wie sie in Abb. 5.2 zu erkennen sind, zu unterdrücken. Ein weiteres Anwendungsgebiet von Rugate-Filtern ist es, breitbandige Reflexionscharakteristiken zu erzeugen. Dabei soll z.B. der gesamte sichtbare Spektralbereich (400 - 800 nm) mit gleichmäßiger Intensität reflektiert werden. Der Filter würde den Eindruck eines Spiegels vermitteln.

5.2 Schichtdesign mit einem Standard-Optimierungs- und einem evolutionären Algorithmus

Das in Abb. 5.2 dargestellte Transmissionsspektrum eines Fabry-Perot-Filters hat den Nachteil, daß es außer der gewünschten Transmission bei 600 nm auch in den Spektralbereichen 400 bis 530 nm und 680 bis 800 nm Licht durchläßt. Um diesen Effekt zu unterdrücken, benötigt man Interferenzfilter, die über den gesamten sichtbaren Spektralbereich reflektieren. Ein zwischen zwei solche Filter eingefügter optischer Resonator würde einen verbesserten Fabry-Perot-Filter erzeugen.

Zur Lösung des Problems ist sowohl ein Standard-Optimierungs-Algorithmus als auch ein evolutionärer Algorithmus von M. Marso implementiert worden.

5.2.1 Standard Optimierung

Bei der Standard-Optimierung wird zuerst das Reflexionsspektrum einer Ausgangskonfiguration errechnet. Anschließend wird das Reflexionsspektrum einer zufälligen Variation der Ausgangskonfiguration bestimmt. Beide Spektren werden einem Vergleich mit dem gewünschten Spektrum unterzogen und die Konfiguration, die das bessere Spektrum liefert – sei es die variierte oder die „alte“ – wird als neue Ausgangskonfiguration gesetzt. Anschließend wird der obige Vorgang wiederholt. Dabei ist natürlich zu beachten, daß sich die Variation nur in bestimmten Grenzen bewegen darf. Es hat sich gezeigt, daß mit dieser Methode eine Vielzahl von gewünschten Spektrenformen gut approximiert werden kann [65].

5.2.2 Evolutionäre Optimierung

Ein evolutionärer Algorithmus erzeugt aus mehreren Ausgangskonfigurationen durch Kreuzen neue Konfigurationen. Hierbei wird unter Kreuzen verstanden, daß aus jeweils zwei Konfiguration ein zufälliger Teil in eine neuen Konfiguration unverändert übernommen wird und so die neue Konfiguration aus den beiden alten Konfigurationen aufgebaut ist. Dabei kann noch eine zufällige Modifikation eingebaut werden (Mutation). Es wird dabei aus einer Elterngeneration die gleiche Anzahl von Kindern erzeugt. Anschließend werden die Konfigurationen bewertet und die besten als neue Elterngeneration gesetzt. Es hat sich gezeigt, daß es auch sinnvoll ist, die beste Konfiguration zu löschen, weil sonst ein inzuchtähnliches Verhalten auftreten kann. Dieses verhindert dann das Auffinden einer noch besseren Konfiguration [65].

6. Laterales Ätzen

Ätzungen mit einem lateralen Gradienten der Schichtdicke erweitern nochmals das Spektrum der realisierbaren aktiven und passiven optischen Bauelemente. Es ist mit diesem Verfahren möglich, Bragg oder Fabry-Perot-Filter herzustellen, die einen lateralen Verlauf der Reflexionswellenlänge aufweisen. In diesem Kapitel soll der Mechanismus des lateralen Ätzens ausführlich erklärt und die Eichung der lateralen Ätzstromdichte dargestellt werden. Aus der lateralen Ätzstromdichte läßt sich über die schon bekannten Eichungen [10] die laterale optische Dicke aus Tiefe und Brechungsindex errechnen. Mit dieser können dann Filter mit lateralem Gradienten der Reflexions- oder Transmissionswellenlänge entworfen werden.

Im folgenden Kapitel wird die *Ätzstromdichte* nicht mehr als Stromdichte, sondern als Ätzstrom bezeichnet, um Verwechslungen mit der neuen lokalen Ätzstromdichte auf der Substratoberfläche auszuschließen. Der Ätzstrom und der Querstrom sind nun Parameter, die den Verlauf und die Größe der lokalen Ätzstromdichte vorgeben. Wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben, wird an das Substrat neben dem Ätzstrom auch noch ein lateraler Strom angelegt. Dies hat zur Folge, daß das Fermi-niveau entlang der x-Koordinate gekippt wird. Entlang der x-Koordinate verändert sich nun das Potential linear zwischen dem gekippten Fermi-niveau und der Gegenelektrode (siehe Abb. 2.10). Aufgrund der Strom/Spannungskurve (Abb. 6.3) stellt sich entlang der x-Achse nun auch ein Stromdichteverlauf ein. Dieser führt zu lateral unterschiedlichem Ätzen.

Es ist zuerst notwendig, die Kontaktierung des Substrates zu ändern. Normalerweise wird das Substrat mit einem ohmschen Rückseitenkontakt versehen. Dies verbietet sich hier, weil der gesamte Querstrom nur über den Rückseitenkontakt fließen würde. Der Wafer könnte keine Potentialdifferenz zur Kippung des Fermi-niveaus aufbauen. Es sind deshalb entweder mit Gallium-Indium-Eutektikum entlang eines 2 mm breiten Streifens auf der rechten und linken Seite ohmsche Kontakte erzeugt worden, oder es sind Cr-Pt-Au Kontaktstreifen aufmetallisiert

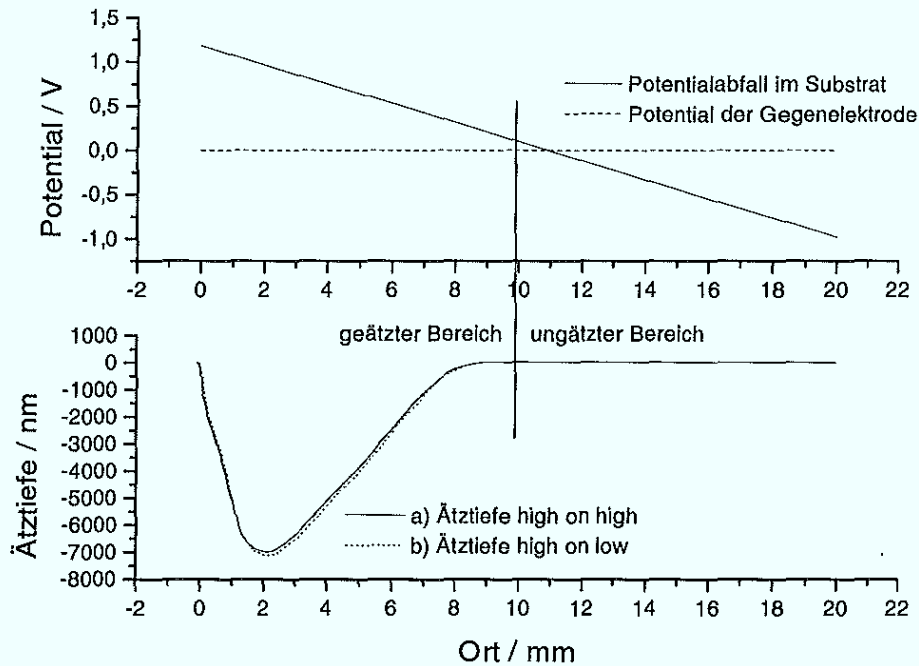


Abbildung 6.1. Tiefenprofile von Einzelschichten unterschiedlicher Kontaktierung und den dabei anliegenden Potentialen. Ab dem Nulldurchgang des Potentials wird das Substrat nicht weiter angeätzt, weil hier das Substrat auf kathodischem Potential gegenüber der Gegenelektrode liegt.

worden. Es entstehen nun zwei Möglichkeiten, die Stromkreise der Ätzstromquelle und der Querstromquelle zu verbinden. Der Querstrom wird so geführt, daß sich links am Substrat das hohe Potential (high) und sich rechts das niedrige Potential (low) befindet. Die Ätzstromquelle muß so geschaltet sein, daß das Substrat anodisch (high) gegen die Gegenelektrode (low) ist. Es gibt nun die Möglichkeit, das hohe Potential der Ätzstromquelle entweder an das hohe oder an das niedrige Potential der Querstromquelle anzuschließen. Es waren keine Unterschiede in der Ätzcharakteristik zwischen den beiden Verschaltungsmethoden feststellbar. In Abb. 6.1 sind zwei Tiefenprofile einer Einzelschicht mit einem Ätzstrom von 100 mA/cm^2 und einem Querstrom von 900 mA zu sehen, wobei Kurve a) high on high und Kurve b) high on low kontaktiert waren. Im Rahmen der üblichen Schwankungen ist kein unterschiedliches Ätzverhalten erkennbar. Alle weiteren

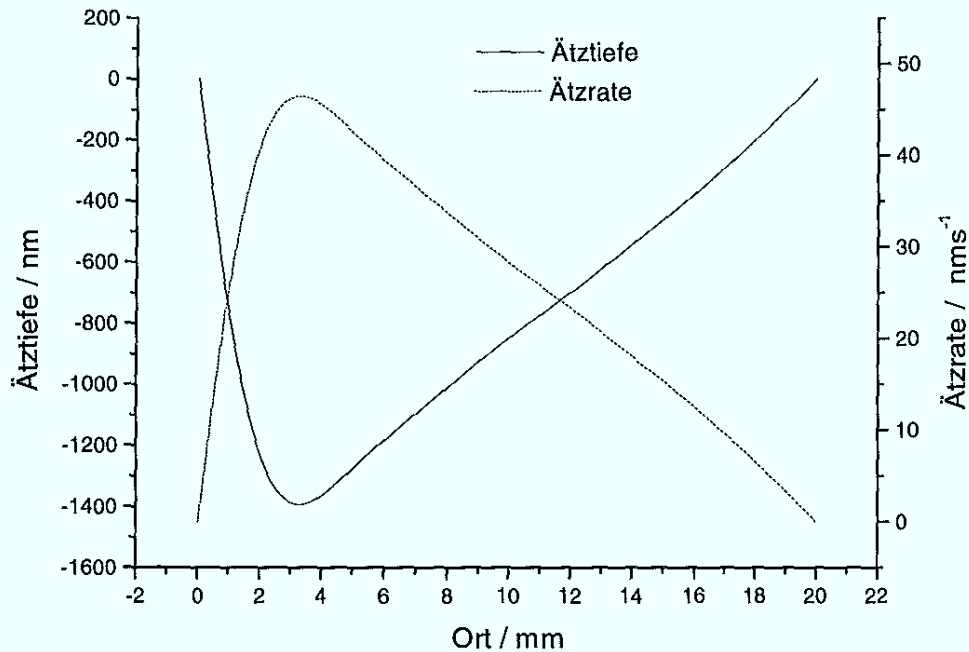


Abbildung 6.2. Ätzraten- und Ätztiefenverlauf einer Einzelschicht. Die Ätzrate ist positiv definiert. Die Ätztiefe wird von der Substratoberfläche aus bestimmt und ist deshalb negativ.

Proben sind deshalb mit dem hohen Potential der Ätzstromquelle kontaktiert an das hohe Potential der Querstromquelle hergestellt worden (high on high).

Als Stromquellen sind zwei Keithley 238 SMUs verwendet worden. Desweiteren ist sowohl die Ätzstromquelle als auch die Querstromquelle stromgeführt (galvanostatisch) betrieben worden. Dies hat den Vorteil, daß die Spannungsdifferenz, die sich zwischen linker und rechter Seite einstellt, nur von der Geometrie (Länge, Breite, Höhe) und der Substratdotierung abhängt ($U = \frac{\rho l}{bh} I$). Diese Parameter sind sehr gut definiert. Etwaige Kabel- oder Kontaktwiderstände bleiben so bedeutungslos. Dies gilt entsprechend für den Ätzstrom.

6.1 Eichung der lateralen Ätzrate

Die nachfolgend beschriebenen Eichungen sind mit einer Ätzzelle von 20 mm Durchmesser und Substraten von 30 x 40 mm Kantenlänge vorgenommen wor-

den. Als Substrate wurden ausschließlich prime quality wafer MEMC <100> p⁰ 0.18 Ω cm benützt. Es sind bei Ätzströmen von 300, 200 und 100 mA Eichungen der lateralen Ätzstromdichte in Abhängigkeit des Querstroms vorgenommen worden. Es wurden dabei zunächst im ersten Schritt die auftretenden Spannungen, deren zeitlicher Verlauf und die sich ergebenden Ätztiefen in Abhängigkeit von der x-Koordinate ermittelt. Im zweiten Schritt ist die ortsabhängige Ätztiefe gemessen worden. Aus den ermittelten Daten konnte das Ätzverhalten abgeleitet werden, das es ermöglicht, die schon vorhandenen Eichungen zu Ätztiefe und Brechungsindex auf Ätzungen mit Querstrom zu übertragen.

In Abb. 6.2 ist der laterale Ätzraten- und Ätztiefenverlauf einer Einzelschicht mit 100 mA Ätzstrom und einem Querstrom von 175 mA aufgetragen. Die Ätzrate wird in nm/s angegeben und ist die normalisierte Größe. Es ist zu erkennen, daß am linken Rand fast sofort die maximale Ätztiefe erreicht wird. Der nicht sprunghafte Anstieg des Tiefenprofils ist auf unvermeidbare Randeinflüsse zurückzuführen. Diese Randeinflüsse sind aus Tiefenprofilen von Schichten ohne Querstrom bekannt. Ihre Ausdehnung ist mit den hier auftretenden Effekten vergleichbar. Im weiteren Verlauf fällt die Ätztiefe annähernd linear ab. Das Substrat muß dabei nicht zwangsläufig bis zum rechten Rand geätzt werden. Bei starken Querströmen wird ein Teil des Substrates nicht geätzt. Der Randeffect an der rechten Seite ist wegen der geringen Ätzrate nicht mehr zu sehen. Bei Schichten, die auch an der rechten Seite noch merkbare Ätzraten aufweisen, wird der Effekt wieder sichtbar.

In Abb. 6.1 ist auch der gemessene Potentialverlauf aufgetragen. Da beide Stromquellen nicht geerdet sind, ist die Gegenelektrode als willkürlicher Nullpunkt gewählt worden. An Hand des Potentialverlaufs kann nun ortsabhängig die Potentialdifferenz zwischen Substrat und Gegenelektrode abgelesen werden. Mit Hilfe der Strom/Spannungskurve aus Abb. 6.3 kann mit Kenntnis der Potentialdifferenz leicht die ortsabhängige Ätzstromdichte auf der Substratoberfläche berechnet werden.

Die Ätzstromdichte kann aber noch auf andere Weise bestimmt werden. In Kapitel 2.3.1 ist die Ätzrate als Funktion der Ätzstromdichte dargestellt. Aus der Umkehrfunktion kann die Ätzstromdichte aus der Ätzrate bzw. der Ätztiefe bestimmt werden. Die Ätztiefe wird dabei nach dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Verfahren mit einem Oberflächen-Profilometer ermittelt. In Abb. 6.4 ist

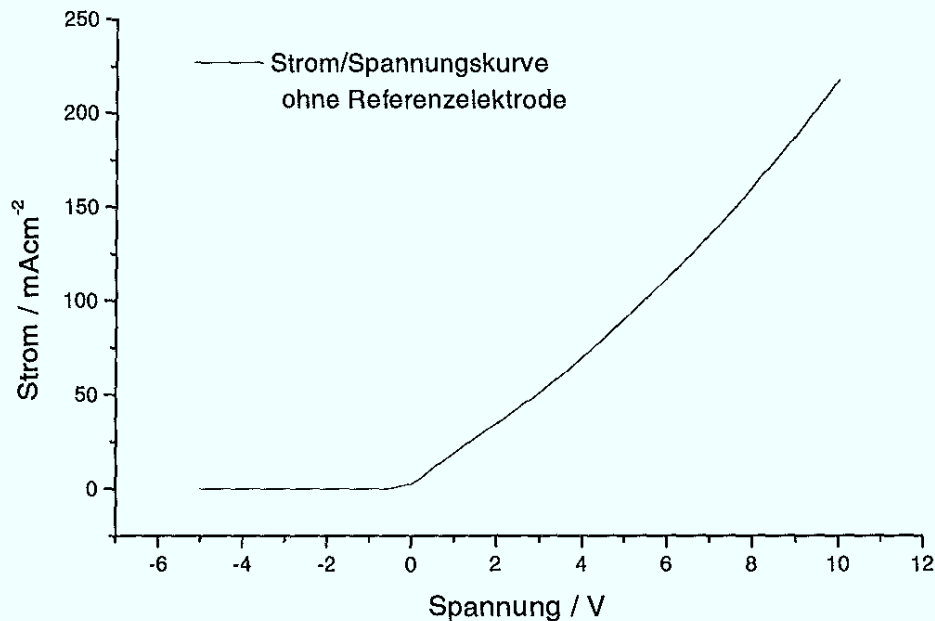


Abbildung 6.3. Strom/Spannungskurve des Elektrolyt/Halbleiter-Kontaktes ohne Referenzelektrode gemessen. Hieraus kann mit Hilfe der Potentialdifferenz die lokale Ätzstromdichte ermittelt werden.

die Ätzstromdichte einmal aus der Ätztiefe bestimmt und zum anderen aus dem Potentialverlauf mit Hilfe der Strom/Spannungskurve berechnet dargestellt. Die gute Übereinstimmung beider Kurven zeigt, daß die Eichung der Ätztiefe in sich widerspruchsfrei ist.

Wie aus Abb. 6.1 hervorgeht, ist der Potentialabfall im Substrat linear. Dies hat seine Ursache in der räumlichen Homogenität des Waferwiderstandes. Die Stromdichte, die aus der Potentialdifferenz resultiert, ist durch die Funktion der Strom-Spannungskurve gegeben. Diese hat einen diodenartigen Charakter und weist damit auch einen exponentiellen Anstieg auf. Der quasi lineare Verlauf der Ätztiefe ist deshalb nicht sofort verständlich. Aus der gemessenen Strom/Spannungskurve in Abb. 6.3 läßt sich entnehmen, daß der exponentielle Verlauf durch das Auftreten eines großen Widerstandes im relevanten Bereich sehr gut durch eine Gerade approximiert werden kann. Der Widerstand setzt sich zusammen aus dem sogenannten Durchtrittswiderstand und dem Elek-

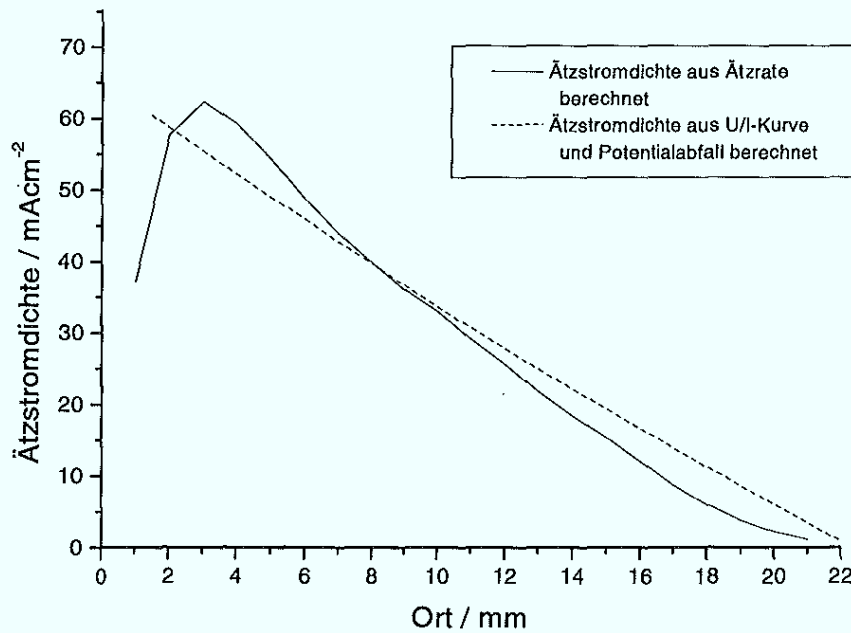


Abbildung 6.4. Vergleich der Ätzstromdichte bestimmt aus dem ortsabhängigem Potentialabfall und aus der ortsabhängigen Ätztiefe bzw. Ätzrate.

troltzwiderstand. Den Durchtrittswiderstand erfahren die Ladungsträger beim Übertritt aus dem Substrat in den Elektrolyten. Anschaulich gesehen entsteht der Durchtrittswiderstand durch die chemische Reaktion, die für die Aufnahme der Ladungsträger aus dem Halbleiter im Elektrolyten ablaufen muß. Dies wird durch einen zusätzlichen Faktor (Durchtrittsfaktor) im Exponenten der Strom/Spannungsgleichung ausgedrückt. In Gleichung 2.9 ist der Durchtrittsfaktor in n enthalten.

Für die ortsabhängige Ätzstromdichte $j(x, i_{\text{ätz}}, i_{\text{quer}})$ ergibt sich folgender Zusammenhang, wobei die hier angegebenen Parameter der Gleichung für jeweils nur einen bestimmten Ätzstrom gültig sind. Es wurde exemplarisch ein Ätzstrom von 100 und 300 mA gewählt.

$$j(x, i_{\text{ätz}}, i_{\text{quer}}) = ((a + bi_{\text{quer}}) + (c + di_{\text{quer}}) \cdot x) \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \quad (6.1)$$

Hierin ist $i_{\text{ätz}}$ der Ätzstrom und i_{quer} der Querstrom. In Tabelle 6.1 sind die Parameter für die obigen Gleichung dargestellt.

Ätzstrom [mA]	a	b [1/mA]	c [1/mm]	d [1/(mA mm)]	Bereich [mm]
100	40.8	0.17	-0.75	0.22	0 ... 20
300	118.9	0.22	-2.05	0.019	0 ... 20

Tabelle 6.1. Parameter zur Beschreibung der lateralen Ätzrate gemäß Gl. 6.1

Es ergibt sich also die Möglichkeit, durch das Anlegen eines Querstroms Schichten mit einem nahezu linear abfallenden Tiefenprofil zu erzeugen. Die Potentialdifferenz zwischen der Gegenelektrode und dem gekippten Fermi-niveau bestimmt die lokale Ätzstromdichte. Der Wert der Ätzstromdichte läßt sich an Hand der Strom/Spannungskurve bestimmen. Für die Steilheit der Verkippung ist der Querstrom die entscheidende Größe. Der Ätzstrom dagegen bestimmt die absolute Größe der Potentialdifferenz. Diese Aussage gilt streng nur im Fall einer linearen Stromspannungskurve. Der Fehler durch die Nichtlinearität der Stromspannungskurve wird durch die jeweilige Eichung bei den einzelnen Ätzströmen minimiert.

6.2 Laterale Filter

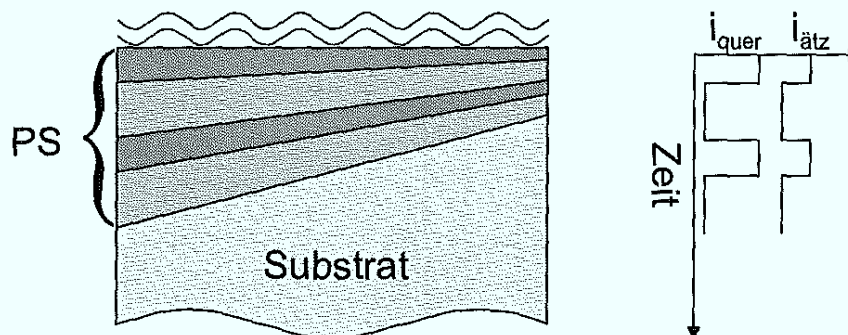


Abbildung 6.5. Herstellung von keilförmigen Schichtsystemen aus Schichten unterschiedlicher Porosität durch zyklische Modulation sowohl des Ätzstroms als auch des Querstroms.

Aus Einzelschichten mit lateralem Gradienten lassen sich analog zu den in Kapitel 5.1 beschriebenen Filtern Interferenzfilter mit lateral variierender Reflexions- bzw. Transmissionswellenlänge herstellen. Für diese Art von Filtern ist ein breites Anwendungsspektrum denkbar. Im Gegensatz zu normalen Filtern muß bei lateralen Filtern jedoch sowohl der Ätzstrom als auch der Querstrom zyklisch umgeschaltet werden. Dadurch können Schichtstapel aus keilförmigen Einzelschichten hergestellt werden. In Abb. 6.5 ist die Entstehung des keilförmigen Schichtstapels durch das Zusammenspiel von Quer- und Ätzstrom graphisch dargestellt.

Die Kenntnis des lateralen Verlaufs der optischen Dicke ist notwendig zum Entwurf der oben erwähnten Filter. Der Brechungsindex einer porösen Schicht ist in Kapitel 2.5.1 erklärt worden. Da weder der Brechungsindex noch die Ätzrate eine lineare Funktion der Ätzstromdichte sind, ergibt sich aus dem linearen Verlauf der Ätzstromdichte kein linearer Verlauf der optischen Dicke. In Abb. 6.6 ist der Verlauf der optischen Dicke über dem Ort dargestellt. Die Nichtlinearität der optischen Dicke ist nicht besonders ausgeprägt. Dies erweist sich beim Entwurf von optischen Filtern als Vorteil. Bei einem optimalen Filter müßten über den gesamten Ortsverlauf die optischen Dicken der H- und L-Schichten jeweils $\lambda/4$ betragen. Dabei muß die Dispersionsbeziehung noch berücksichtigt werden, die eine von der Wellenlänge abhängige Änderung des Brechungsindex bewirkt. Der Brechungsindex einer Schicht mittlerer Porosität ändert sich von 1.5 im blauen Spektralbereich bis zu 1.7 im roten Spektralbereich. Dieser Effekt ist natürlich von der Porosität bzw. der Ätzstromdichte abhängig. Im allgemeinen ist der Brechungsindex im grünen bis roten Spektralbereich (550 - 800 nm) annähernd konstant. Im blauen Spektralbereich (400 - 550 nm) kann der Brechungsindex bis zu Werten von ca. 3.1 exponentiell ansteigen. Die Absorption nimmt hier ebenfalls stark zu. In Abb. 2.16 ist dies graphisch dargestellt. Aus den oben erwähnten Gründen ist es nicht möglich, einen „perfekten“ Bragg- oder Fabry-Perot-Filter zu entwerfen. Allgemein gilt, daß der Filter umso geringere Fehler aufweist, je schmaler die Bandbreite des reflektierten Lichts ist. Eine weitere Schwierigkeit im Entwurf der Filter entsteht, weil der Unterschied des Brechungsindex zwischen der H- und L-Schicht maximal sein sollte, um eine gute Reflexivität zu erzielen (s. Gleichung 2.32). Aus Tabelle 2.5.2 geht hervor, daß sich die lokale Stromdichte innerhalb gewisser Grenzen bewegen muß. Bei normalen Bragg-Filtern wird deshalb die H-Schicht den größtmöglichen und die L-Schicht den kleinstmögli-

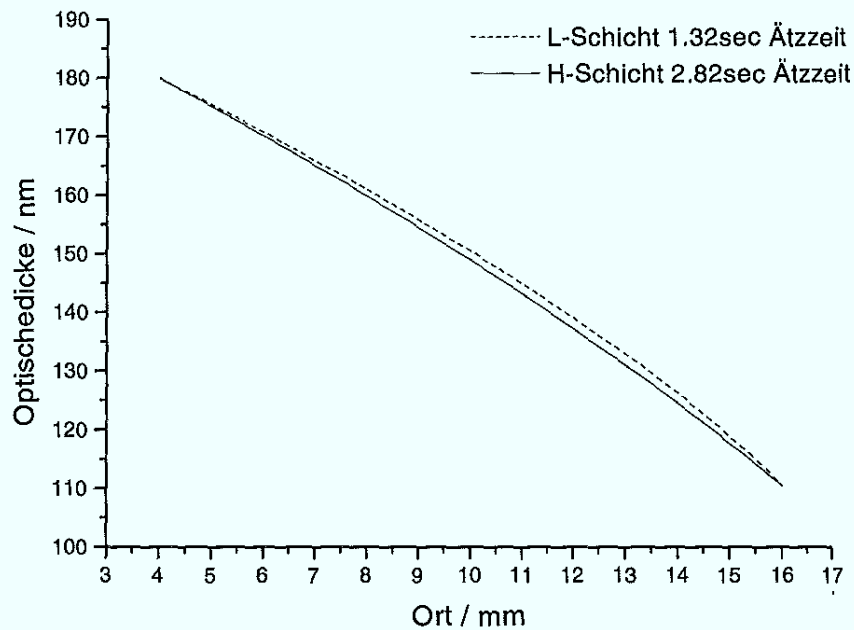


Abbildung 6.6. Lateraler Verlauf der optischen Dicke der L- und H-Schicht eines realen Bragg-Filters mit lateralem Gradienten der Reflexionswellenlänge. Die beiden $\lambda/4$ -Schichten passen nur an den Orten $x=4$ und $x=16$ mm exakt zusammen. Die Abweichung im restlichen Bereich ist eine zwangsläufige Folge der nichtlinearen Abhängigkeit des Brechungsindex und der Ätztiefe von der Stromdichte.

chen Brechungsindex aufweisen. Ein typischer lateraler Bragg-Filter von 20 mm Länge und einem aktiven Bereich von 4 - 16 mm mit einer Reflexionswellenlänge entlang der x-Koordinate von 720 - 440 nm kann dieses Entwurfskriterium nicht erfüllen. Es wird zwar auch die größtmögliche Änderung des Brechungsindexes ausgenutzt, aber der höchste Brechungsindex tritt bei 720 nm $\approx x = 16$ mm in der H-Schicht auf, während der niedrigste Brechungsindex bei 440 nm $\approx x = 4$ mm in der L-Schicht auftritt. In Abb. 6.7 ist der laterale Verlauf der Brechungsindizes und der Verlauf des Brechungsindexquotienten (n_H/n_L) dargestellt. Bei normalen Filtern beträgt der Quotient des Brechungsindexes $n_H/n_L \approx 1.5$. Bei dem hier dargestellten Filter ist insbesondere im blauen Spektralbereich (Ortskoordinate $x > 12$ mm) der Quotient kleiner als 1.2. Dies hat zur Folge, daß die Reflexivität zum einen durch die größere Absorption im blauen Spektralbereich als auch

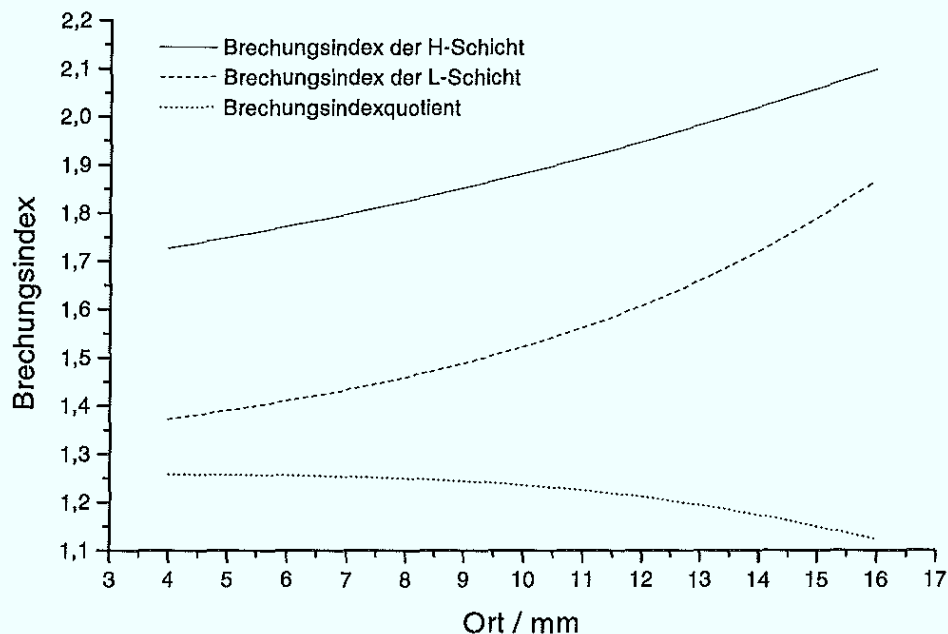


Abbildung 6.7. Lateraler Verlauf des Brechungsindex der H- und L-Schicht und des Brechungsindexquotienten eines realen Bragg-Filters mit lateralem Gradient der Reflexionswellenlänge.

durch den kleineren Brechungsindexquotienten negativ beeinflusst wird (s. Gleichung 2.32). In Abb. 6.8 ist die Reflexivität als Funktion der Wellenlänge und der x-Koordinate dargestellt. Es ist zu erkennen, daß der Wellenlängenverlauf linear ortsabhängig ist. Desweiteren ist die erwähnte Abschwächung der Reflexivität im blauen Spektralbereich deutlich zu sehen.

Weiterhin ist auch die Qualität der Grenzschicht zwischen den Schichten unterschiedlicher Porosität von Bedeutung für die Qualität des Filters. Da hier noch keine Erfahrungen für laterale Filter vorlagen, sind zwei mögliche Verfahren untersucht worden. Zum ersten ist der Ätzstrom und der Querstrom gleichzeitig umgeschaltet worden. Dies erfordert eine zeitliche Genauigkeit der Stromquellen von ca. 1 ms. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Keithley SMU286 war eine Genauigkeit des Umschaltens von wenigen μs erreichbar. Die zweite Methode sieht ein Umschalten des Querstroms vor, während der Ätzstrom kurzzeitig abgeschaltet ist. Dabei betrug die Abschaltzeit der Ätzstromquelle einige ms. Mit

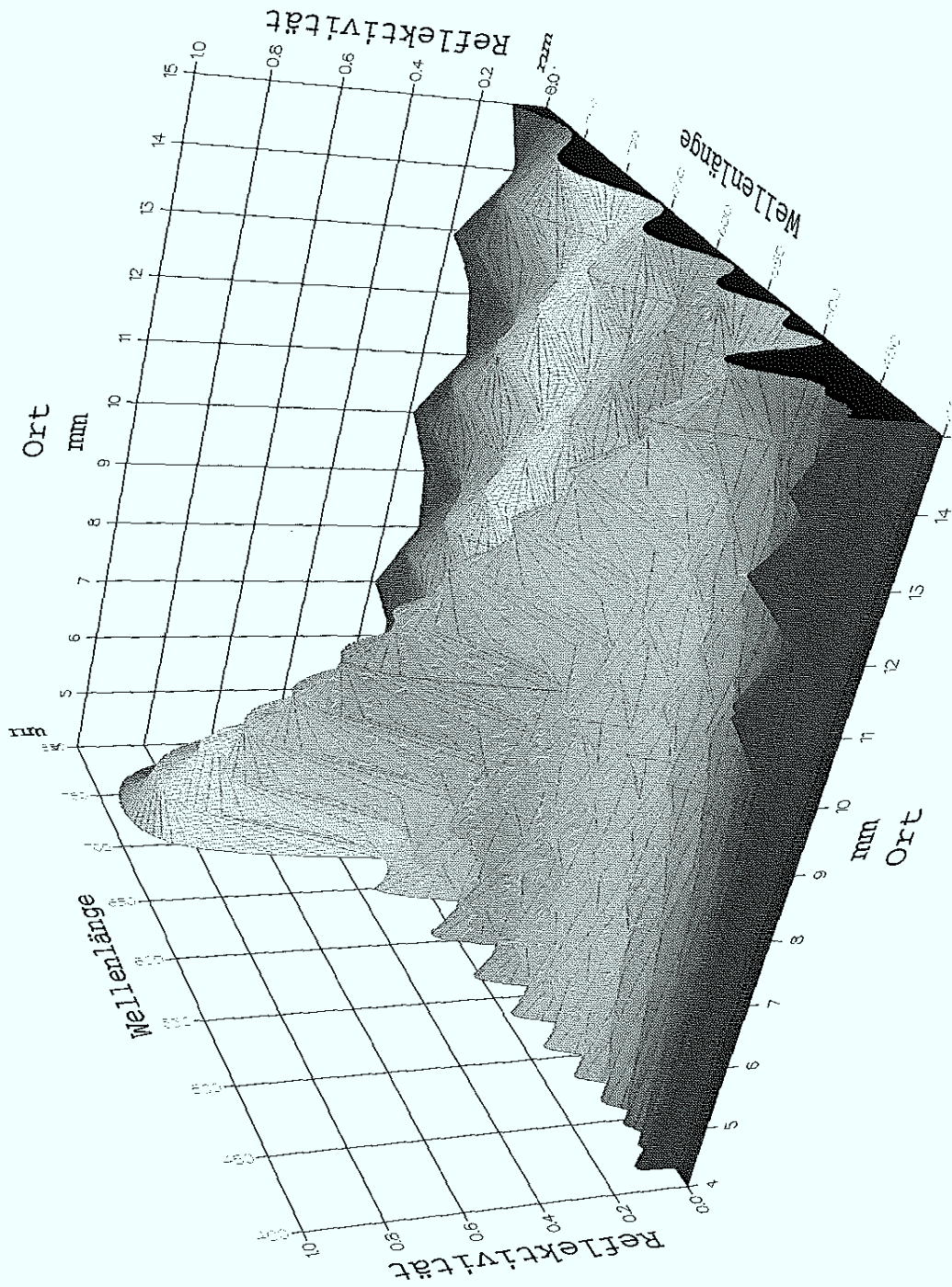


Abbildung 6.8. Gemessene Reflexivität als Funktion der Wellenlänge und der x-Koordinate. Die Grauskala gibt die Reflexivität an.

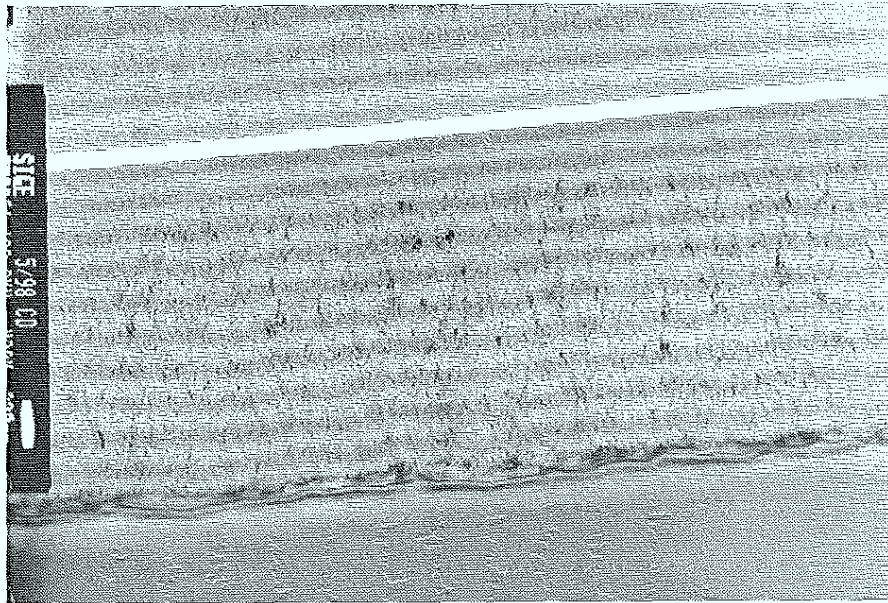


Abbildung 6.9. TEM-Aufnahme einer Schichtstruktur mit lateralem Gradienten. Zur Herstellung wurden der Ätz- und Querstrom gleichzeitig umgeschaltet.

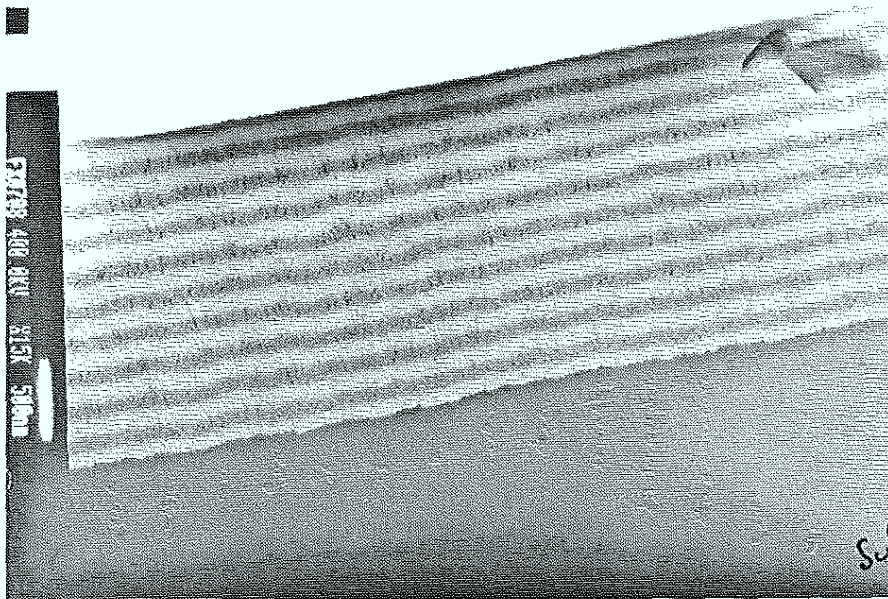


Abbildung 6.10. TEM-Aufnahme einer Schichtstruktur mit lateralem Gradienten. Zur Herstellung wurde während der Umschaltung des Querstroms der Ätzstrom kurzzeitig abgeschaltet.

der erzielbaren Genauigkeit der Stromquellen ist ein Umschalten innerhalb der Abschaltzeit immer gewährleistet. Die Auswertung von TEM-Bildern zur Güte des Interfaces ergab keine signifikante Änderungen der Qualität abhängig vom Verfahren. Im folgenden ist deshalb immer die gleichzeitige Umschaltung benützt worden.

In Abb. 6.9 ist ein Bild von einem Schichtsystem dargestellt, daß mit gleichzeitiger Umschaltung von Ätz- und Querstrom hergestellt wurde. Die Abb. 6.10 zeigt das nach dem zweiten Verfahren hergestellte Schichtsystem. Es ist zu erkennen, daß die jeweils ersten beiden Schichten ein glattes Interface aufweisen. Die darauf folgenden Schichten sind im Vergleich dazu sehr wellig. Diese Störung des Interfaces tritt bei Filtern ohne lateralen Gradienten nicht auf. Es liegt deshalb nahe, die Ursache der Störung im Anlegen des Querstroms zu sehen. Vermutlich reagiert das Ätzverfahren durch das Anlegen des Querstrom empfindlicher auf Störstellen und Dotierungsschwankungen im Substrat.

7. Herstellung eines Photometers

In diesem Kapitel sollen die Möglichkeiten zur Herstellung eines monolithischen Photometers erörtert werden. Ziel war es, ein monolithisches Photometer zu konstruieren, das im sichtbaren bis infraroten Bereich in der Lage ist, eine Auflösung von ca. 30 nm zu erreichen. Zur Herstellung des Photometers sollen nur Standard-Reinraumprozesse verwendet werden. Eine CMOS-Kompatibilität (Complementary Metal Oxide Semiconductor) wird angestrebt.

7.1 Funktionsweise

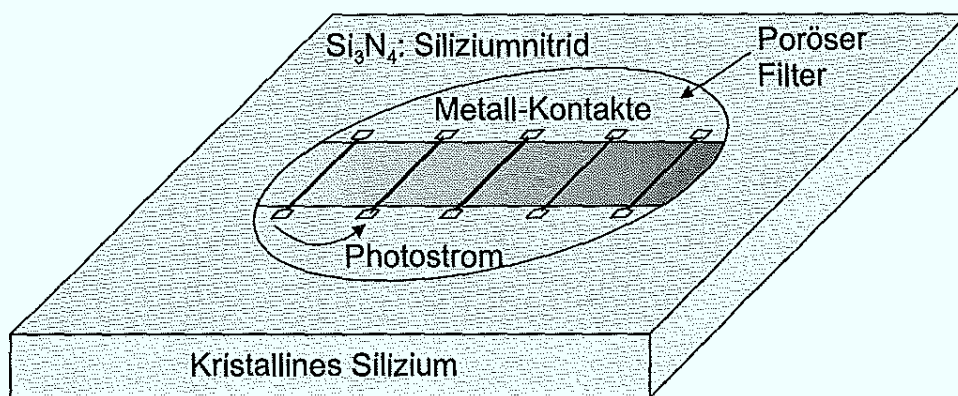


Abbildung 7.1. Prinzipieller Aufbau eines Photometers mit Fabry-Perot-Filter und metallisierten Kontakten zur Messung des Photostroms unter dem porösen Filter.

Die erste Schicht des Photometers ist ein Fabry-Perot-Filter mit lateralem Gradienten der Transmissionswellenlänge. Es wurde ein aHL⁵LH⁵s-Filter verwendet. In Abb. 7.1 ist der laterale Gradient der Filterschicht an der Grauabstufung zu erkennen. Die an der Stelle x durch die Filterschicht transmittierten Photonen

sind entsprechend der Fabry-Perot-Charakteristik des Filters quasi monochromatisch. Die Größe des Photostroms an der Stelle x kann deshalb als Maß für die Intensität des Lichts der entsprechenden Wellenlänge verwendet werden. Dabei wird der Photostrom nur im Siliziumsubstrat, welches als Photowiderstand dient, erzeugt. Um eine Farbauflösung zu erhalten, muß der Photostrom entlang der x -Koordinate orts aufgelöst gemessen werden. Dazu werden in die poröse Filterschicht mittels RIE-Ätzen parallel zur y -Achse sehr schmale Gräben geätzt, die bis auf das Substrat reichen. In die entstanden Gräben wird ein ohmscher Metallkontakt eingebracht. Zwischen zwei Metallfingern kann der Photostrom orts aufgelöst gemessen werden. Für die Aufnahme eines Spektrums müssen die Photoströme zwischen allen Metallkontakten gemessen werden. Dabei wird der Photostrom immer nur zwischen jeweils benachbarten Metallkontakten ermittelt. Über die Dichte der Metallkontakte kann deshalb die spektrale Auflösung des Photometers bestimmt werden. Die typische Breite der Metallkontakte beträgt 5-10 μm . Ihr Abstand kann von 100 μm bis zu 2 mm reichen.

7.2 Herstellung

Die Herstellung des Photometers erfolgt in acht Schritten:

1. Herstellung des porösen Filters
2. Aufdampfen einer Titanschicht
3. Deposition einer Siliziumnitrid-Schicht über einer Schattenmaske
4. Lithographische Definition der Metallisierungsgräben
5. RIE-Ätzen der Gräben
6. Ti/Pt/Au-Metallisierung zu Erzeugung der ohmschen Metallkontakte
7. Lift-off der überschüssigen Ti/Pt/Au-Metallschicht
8. Abtragen der Titanschicht durch $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$

Zuerst wird der poröse Fabry-Perot-Filter mit lateralem Gradient hergestellt. Es wird ein aHL⁵LH⁵s Filter verwendet. Die größte nutzbare Transmissionswellenlänge beträgt 720 nm und liegt am Ort $x=4$ mm, die kleinste beträgt 440 nm und liegt beim Ort $x=16$ mm lokalisiert. Der geätzte Bereich des Filters hat einen Durchmesser von 20 mm. Anschließend wird über eine Schattenmaske 200 nm Siliziumnitrid in einem LPCVD Schritt aufgebracht. Lediglich ein $5 \cdot 20 \text{ mm}^2$ breiter

Streifen entlang der x-Achse bleibt frei. Dieser Streifen definiert den aktiven Bereich des Photometers. Im dritten Schritt wird eine 100 nm dicke Titanschicht über den gesamten Filter aufgetragen. Auf dieser sind Lithographieschritte möglich, ohne die poröse Schicht in Mitleidenschaft zu ziehen (siehe Kapitel 4.1). Der folgende Lithographieschritt definiert die Gräben, in welche die ohmschen Metallkontakte eingebracht werden. Dazu wird eine Doppelschicht AZ5214-Photolack aufgetragen. Dies ergibt eine Schichtdicke des Photolacks von ca. 3 μm . Der Photolack wird belichtet und die Grabenstruktur entwickelt. Der Photolack dient jetzt als Ätzmaske für die RIE-Ätzung. Hier wird die große Dicke des Photolacks benötigt, um die erforderliche Standzeit in der RIE zu erreichen. Die RIE-Ätzung erfolgt mit einem SF_6 Plasma. Dabei wird sowohl die Titanschicht als auch die darunter befindliche poröse Schicht abgeätzt. Nach der RIE-Ätzung muß sich noch eine genügend dicke Photolackschicht auf dem Filter befinden. Diese wird benötigt, um noch einen Lift-off durchzuführen, nachdem eine Ti/Pt/Au-Metallisierung aufgebracht wurde. Nach dem Lift-off befinden sich in den Gräben auf dem Substrat die ohmschen Metallkontakte, zwischen denen der Photostrom gemessen wird. Auf dem restlichen Bereich des Filters befindet sich nun noch die Titanschicht. Diese muß entfernt werden, um die optischen Eigenschaften des Fabry-Perot-Filters zur Geltung zu bringen. Die Titan-Schicht wird mit einer 1:3 H_2O_2 : H_2SO_4 Mischung entfernt. Dabei wird sowohl die Titanschicht oxidiert und aufgelöst als auch die poröse Schicht vollständig oxidiert. Dies muß beim Entwurf der Schicht in Betracht gezogen werden, weil die optischen Eigenschaften der oxidierten porösen Schicht sich leicht gegenüber der unoxidierten Schicht verändern.

7.3 Ergebnisse

Die Metallkontakte des Photometers wurden entweder mit Nadeln kontaktiert, oder durch Bonddrähte mit einer Meßbrücke verbunden. Zur spektralen Messung der Photoströme zwischen benachbarten Metallkontakten wird der spektrale Bereich von 400 bis 800 nm mit Hilfe eines Monochromators des Typs Jobin Yvon H20 FIR abgefahren. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberhochdruckdampflampe. Die spektrale Auflösung des Monochromators beträgt ca. 1 nm.

Der Photostrom wird mit Hilfe eines Log-in-Verstärkers des Typs HP-D3435 gemessen. Bei allen Messungen wurde eine Bias-Spannung von 3 V verwendet.

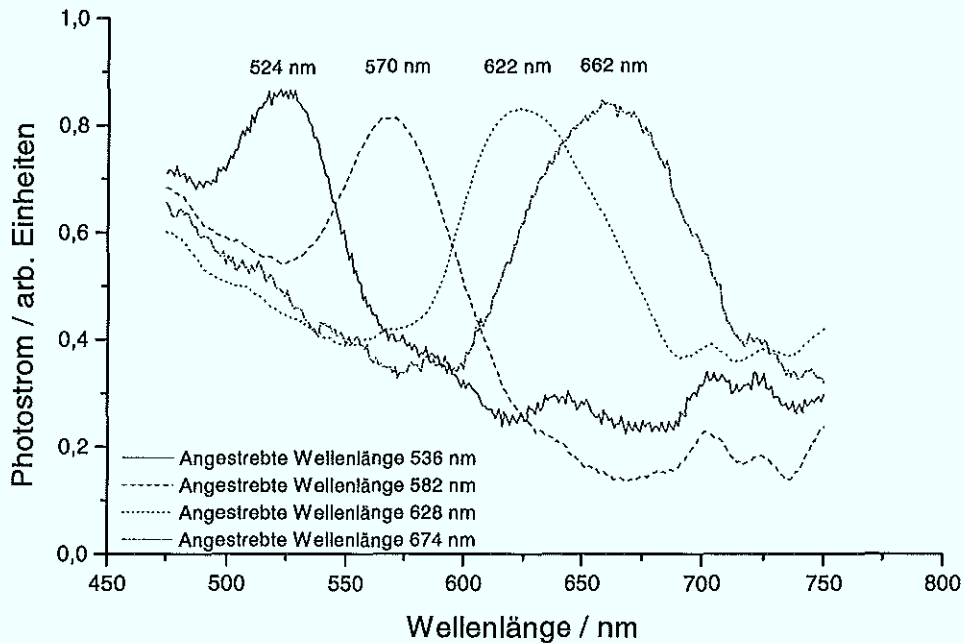


Abbildung 7.2. Photostrommessung eines integrierten Photometers.

In Abb.7.2 ist die Photostrommessung eines Filters dargestellt, der einen Abstand von 2 mm zwischen den einzelnen Metallkontakten aufweist. Die Metallkontakte sind 5 μm schmal und verbreitern sich an beiden Enden in ein Bondpad von 100 μm Breite. Die bei diesem Abstand der Metallkontakte zu erwartende Halbwertsbreite des spektralen Photostroms beträgt 46 nm. Im Wellenlängenbereich zwischen 500 - 600 nm wird diese Halbwertsbreite erreicht. Mit der Zunahme der Wellenlänge wird die Halbwertsbreite größer. Insbesondere die Messung bei 662 nm weist eine zu große Halbwertsbreite auf. Dies ist auf eine Schwäche in der spektralen Auslegung des Fabry-Perot-Filters in diesem Spektralbereich zurückzuführen. Durch eine verbesserte Auslegung kann die Verbreiterung des spektralen Photostroms beseitigt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Konzept des integrierten Photometers gut funktioniert. Die spektrale Auflösung kann durch einen kleineren Abstand zwischen den Metallkontakten noch verbessert werden. Wegen der geringen Breite der Metallkontakte ist keine signifikante Intensitätseinbuße des Photostroms zu befürchten. Eine verbesserte spektrale Auslegung des Fabry-Perot-Filters ist ebenfalls noch möglich. Diese würde nochmals eine Verringerung der Halbwertsbreite des spektralen Photostroms verursachen.

8. Untersuchungen zu Leitfähigkeitseffekten in Schichten aus porösem Silizium

In diesem Kapitel wird die experimentelle Bestimmung der Leitfähigkeit von porösen Schichten beschrieben. Alle Schichten sind mit einem HP Semiconductor-Parameter-Analyser vermessen worden. Dieser war in einen Suss Spitzenmeßplatz integriert. Die Messungen sind, wenn nichts anderes erwähnt wird, spannungsgetrieben durchgeführt worden.

8.1 Schichten mit moderater n-Dotierung

Es wurde zuerst versucht, die in Kapitel 2.6.3 beschriebenen Experimente von Wang et al. [94] zu reproduzieren. Als Substrat wird dabei n-dotiertes $\langle 100 \rangle$ Silizium mit einem spezifischen Widerstand von 1-5 Ωcm verwendet. Der Elektrolyt besteht aus HF:Wasser:Ethanol im Verhältnis 1:1:8. Die Ätzstromdichte beträgt 20 mA/cm². Während des Ätzvorgangs wurden die Proben mit monochromatischem UV-Licht der Wellenlänge 365 nm mit der Intensität von 750 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ beleuchtet. Es ist versucht worden eine, Übergitterstruktur durch zyklisches An- und Ausschalten der UV-Quelle zu erzeugen. Es sollten dabei bis zu 20 Schichten hergestellt werden.

In Abb. 8.1 ist eine typische Strom/Spannungskurve dieser Experimente dargestellt. Es zeigt sich ein diodenartiger Verlauf. Im Spannungsbereich von 4 - 6 V ist eine sägezahnartige Struktur erkennbar. Diese liegt im selben Spannungsbereich, für den Wang et al. den NDR-Effekt berichtet haben. Es kann hier leider nicht von einem NDR im klassischen Sinn ausgegangen werden. Es zeigt sich weiterhin, daß die sägezahnartige Struktur kein reproduzierbares Verhalten bei wiederholtem Messen aufweist. Desweiteren war es für die prinzipielle Form der Kurve völlig ohne Bedeutung, ob während der Herstellung eine zyklische Beleuchtungsvariation vorgenommen wurde oder nicht. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben in Abb. 8.2 zeigen, daß sich Durchschlagsporen gebildet

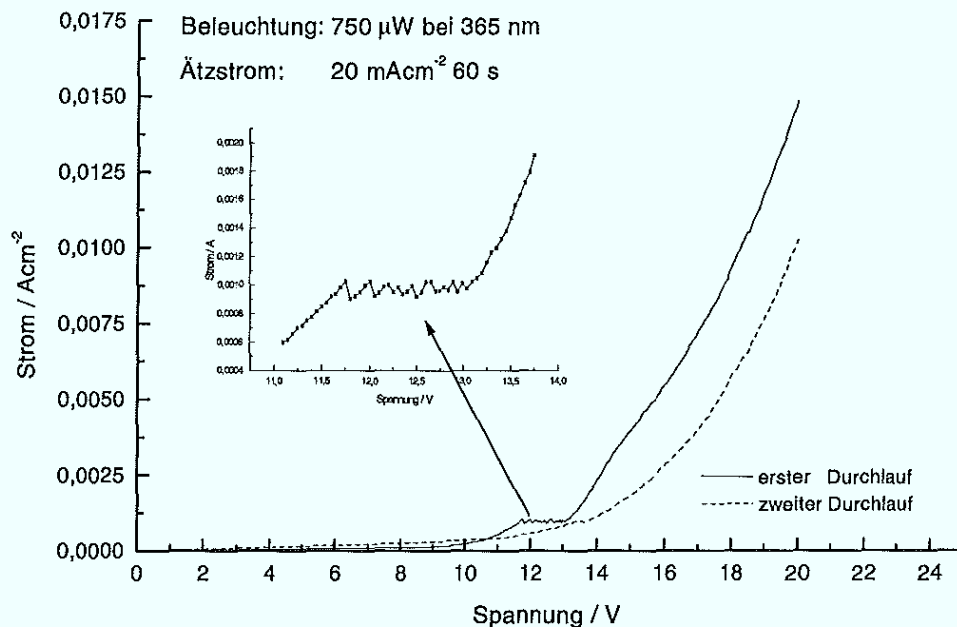


Abbildung 8.1. Strom/Spannungskurve von n-dotiertem 1-5 Ωcm porösem Silizium. Hergestellt unter Beleuchtung mit 750 μW der Wellenlänge 365 nm.

haben. Diese erreichen einen Durchmesser von ca. 5 μm und eine Tiefe von bis zu 20 μm (s. Abb. 8.3). Es ist sehr fraglich, ob unter diesen Bedingungen eine Übergitterstruktur entstehen kann. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist auch keine Struktur sichtbar.

Abschließend muß festgestellt werden, daß die experimentellen Ergebnisse von Wang nicht verifiziert werden konnten. Die theoretische Erklärung ist nach Meinung des Autors wenig wahrscheinlich. Bei SEM-Aufnahmen zeigte sich eine Morphologie der Proben (Durchschlagsporen), die die Entstehung von Übergitterstrukturen unwahrscheinlich macht. Das Erklärungsmodell von Wang bricht deshalb nicht nur theoretisch (s. Kapitel 2.6.3) sondern auch tatsächlich durch das Fehlen der Übergitterstruktur zusammen.

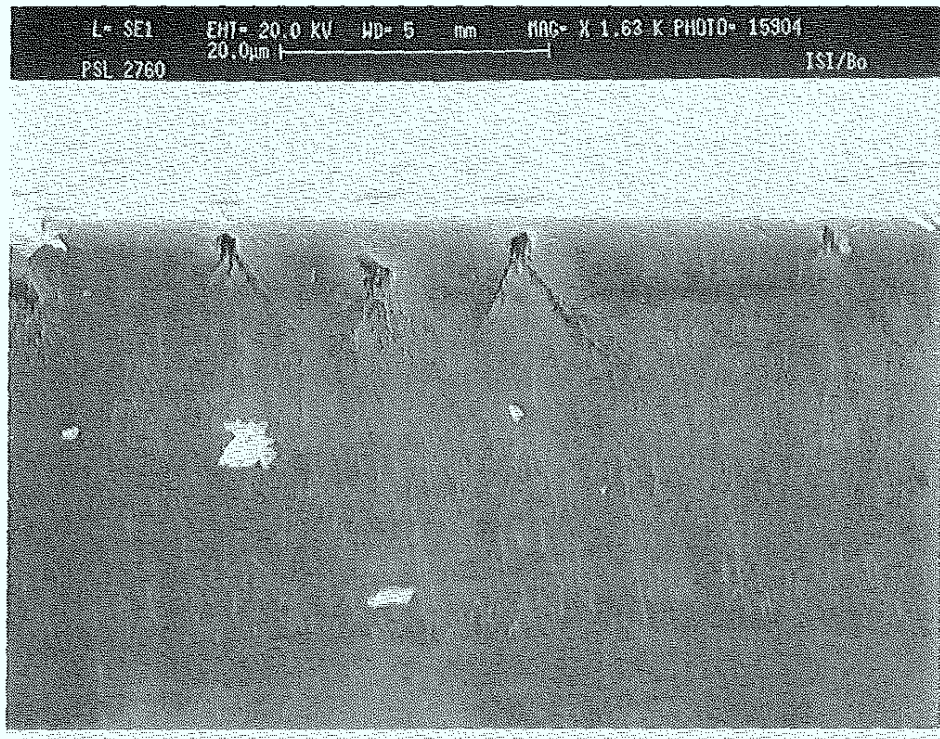


Abbildung 8.2. SEM-Bild einer porösen Schicht unter Modulation der Beleuchtungsintensität hergestellt (nach Wang). Es sind Durchschlagsporen zu sehen. Eine Übergitterstruktur ist unter den gegebenen Kontrastbedingungen nicht erkennbar.

8.1.1 Beleuchtungsvariation an moderat n-dotierten Schichten

Die Beleuchtungsintensität ist bei der Ätzung des hier verwendeten n-Silizium-Substrats sicherlich ein entscheidender Parameter. Durch die Photonen werden Elektron-Lochpaare erzeugt, deren Löcher für die Ätzung notwendig sind. Sind wegen schwacher Beleuchtung wenig Löcher vorhanden, kann nur eine kleine Stromdichte über den *normalen* Ätzmechanismus getragen werden. Bei der hier angewandten galvanostatischen Ätzung wird eine Stromdichte vorgegeben und das Netzgerät stellt die entsprechende Spannung ein. Im Fall einer kleinen Löcherkonzentration und einer vorgegebenen Stromdichte, die nicht mehr über den normalen Ätzmechanismus getragen werden kann, erhöht das Netzgerät die Spannung soweit, bis der eingestellte Ätzstrom fließt. Hier führt die Erhöhung der Spannung zur Bildung von Durchschlagsporen. Dieses äußerst inhomogene Ätz-

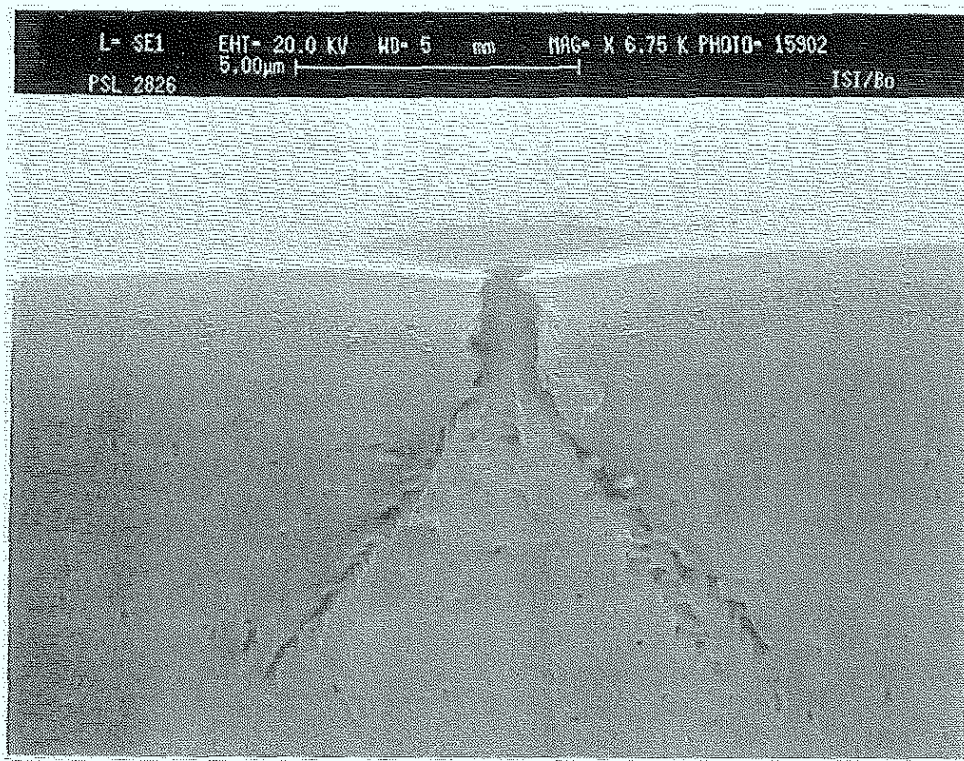


Abbildung 8.3. SEM-Bild einer Durchschlagspore. Es ist hier auch keine Übergitterstruktur erkennbar.

verhalten beeinflusst sicherlich auch die poröse Schicht, die neben den Durchschlagsporen steht.

Ausgehend von der Idee, daß die Durchschlagsporen auf eine geringe Defektelektronendichte hinweisen und damit die Morphologie der porösen Schicht ungünstig beeinflusst wird, scheint es sinnvoll, die Beleuchtungsintensität zu erhöhen. Es sind deshalb die folgenden Experimente durchgeführt worden.

Durch eine Erhöhung der Beleuchtungsintensität auf bis zu 20 mAcm^{-2} bei monochromatischem Licht der Wellenlänge 365 nm konnte die Bildung von Durchschlagsporen weitgehend vermieden werden. In Abb. 8.4 ist eine poröse Schicht abgebildet, die deutlich weniger Durchschlagsporen aufweist. Unter diesen Bedingungen konnten Strom/Spannungskurven gemessen werden, die einen NDR-ähnlichen Effekt aufweisen. In Abb. 8.5 sind mehrere hintereinander aufgenommene Meßkurven dargestellt. Alle Meßkurven weisen ein diodenartiges Verhalten auf. Die Meßkurve des ersten Durchlaufs zeigt einen sehr kleinen Sperrstrom.

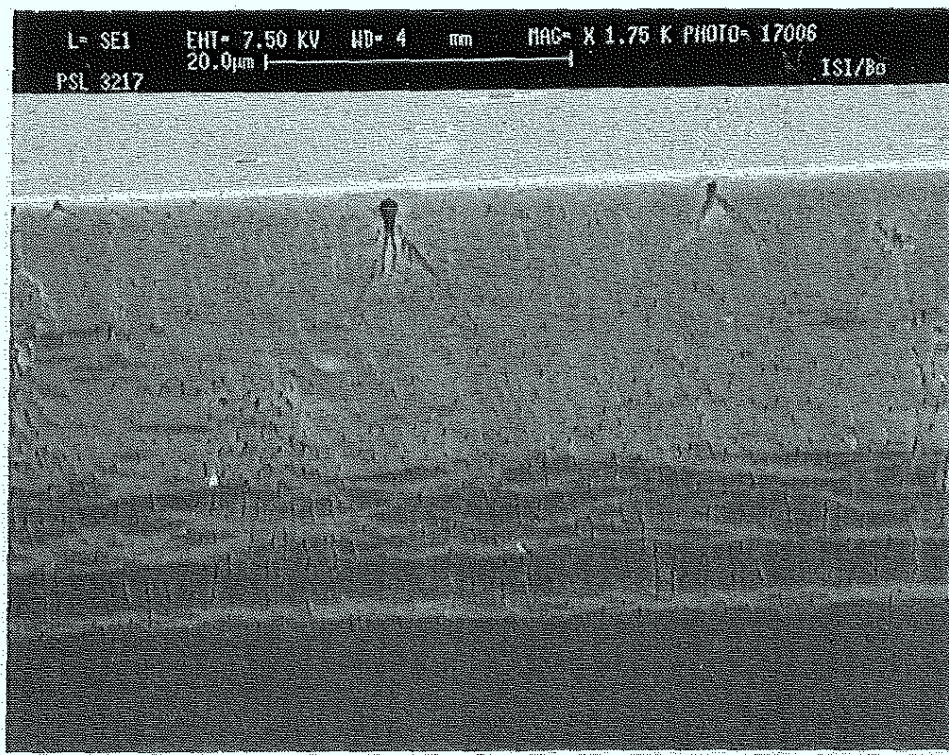


Abbildung 8.4. SEM-Bild einer porösen Schicht, geätzt unter ca. 10 mWcm^{-2} Beleuchtungsintensität bei 365 nm Wellenlänge. Die Dichte der Durchschlagsporen ist erkennbar gesunken.

Bei den folgenden Durchläufen steigt der Sperrstrom stark an. Dies kann durch eine Erhöhung der Temperatur verursacht werden. Eine numerische Anpassung der Strom/Spannungskurven mit Gleichung 2.36 ergab eine Temperaturerhöhung um ca. 150 K. Dabei wurde die Temperatur aus dem präexponentiellen Faktor $A^{**}T^2 \exp(-q\phi_b/kT)$ ermittelt. Für die Anpassung der ersten Kurve wurde eine Temperatur von 300°C angenommen. Daraus ergibt sich eine Barrierenhöhe von ca. $\phi_b = 0.6 \text{ eV}$. Die Anpassung der zweiten Kurve erfolgte dann mit dieser Barrierenhöhe und ergab den entsprechenden Temperaturanstieg. Bei keiner Probe konnte ein zeitlich stabiler NDR-ähnlicher Effekt festgestellt werden. Desweiteren waren Proben, die im Rahmen des Möglichen in identischer Weise hergestellt wurden, in ihren Ergebnissen sehr unterschiedlich. Es kann nicht von einem reproduzierbaren Experiment gesprochen werden. Zur weiteren Klärung des Effekts wurde das Beleuchtungsspektrum verändert. Es sind Proben mit unterschiedlicher Beleuchtungsintensität bei 413 nm und 485 nm Wellenlänge hergestellt wor-

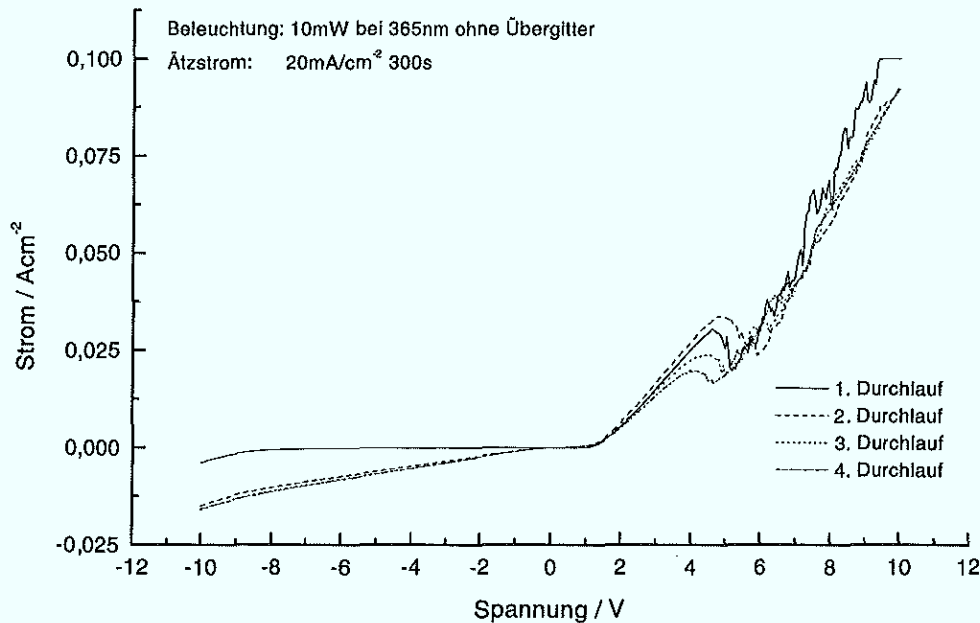


Abbildung 8.5. Hintereinander aufgenommene Strom/Spannungskurven einer porösen Schicht, geätzt unter ca. 20 mWcm^{-2} Beleuchtungsintensität bei 365 nm Wellenlänge.

den. Weiterhin sind auch mit weißem Halogenlicht Proben mit unterschiedlicher Beleuchtungsintensität hergestellt worden. Es zeigten sich keine signifikanten Änderungen zu den oben dargestellten Strom/Spannungskurven. Der NDR-ähnliche Effekt konnte nicht stabilisiert werden. Ein großer Prozentsatz der Proben zeigte überhaupt keine NDR-ähnlichen Effekte.

8.2 Schichten mit hoher n-Dotierung

Koshida et al. [91] veröffentlichten 1997 erneut Meßergebnisse mit NDR-Effekten in der Strom/Spannungskurve. Dabei wurde n^+ -Silizium ($0.018 \Omega \text{cm}$) mit einem ohmschen Rückseitenkontakt verwendet. Die Ätzstromdichte beträgt hier 50 mA/cm^2 bei einer Ätzzeit von 60 s. Die Proben sind während der Ätzung mit einer 500 W Wolframdraht-Glühlampe beleuchtet worden. Als Elektrolyt wird ein $\text{HF}(55\%):\text{Ethanol}$ Gemisch im Verhältnis 1:1 verwendet. Direkt nach dem

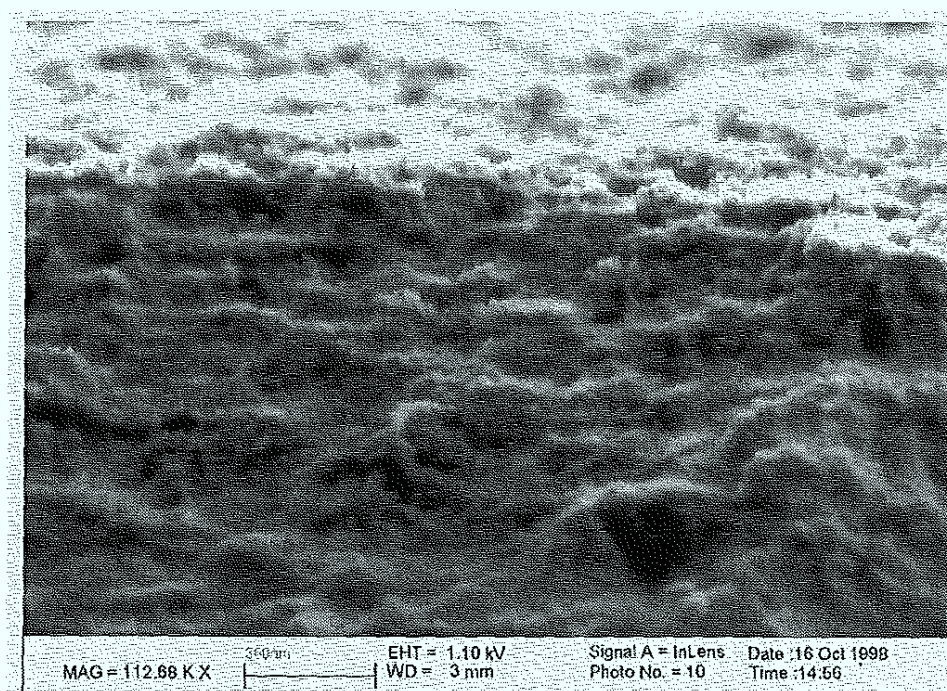


Abbildung 8.6. SEM-Bild einer porösen Schicht, hergestellt nach dem Verfahren von Koshida. Es ist eine homogene Morphologie ohne Durchschlagsporen erkennbar.

Ätzen wird als Top-Kontakt ein 10 nm dünner Goldfilm aufgebracht. In den hier vorgestellten Proben ist zum Teil die Dicke des Top-Kontaktes auf 500 nm erhöht worden.

In Abb. 8.6 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben zu sehen. Es ist eine homogene Morphologie ohne Durchschlagsporen sichtbar. Die TEM-Aufnahme in Abb. 8.7 zeigt einen Porendurchmesser von unter 20 nm. Das Auftreten von Quantisierungseffekten ist deshalb wahrscheinlich. Trotz gleicher Herstellungsweise der Proben sind verschiedene Ausprägungen des NDR-ähnlichen Effektes feststellbar. In Abb. 8.8 sind die drei am häufigsten auftretenden Ausprägungen dargestellt. Dabei sind die prinzipiellen Ausprägungen vom Vorzeichen der Spannungsänderung bei der Messung unabhängig. Das Vorzeichen der Spannungsänderung bestimmt, ob die Spannung von hohem Potential startend zu niedrigem Potential (-) oder von niedrigem startend zu hohem Potential durchgeführt wird. Der erste Ausprägungstyp ist in Abb. 8.8a dargestellt. Die Meßkurve scheint aus zwei unterschiedlichen Strom/Spannungskurven zu bestehen, die bei

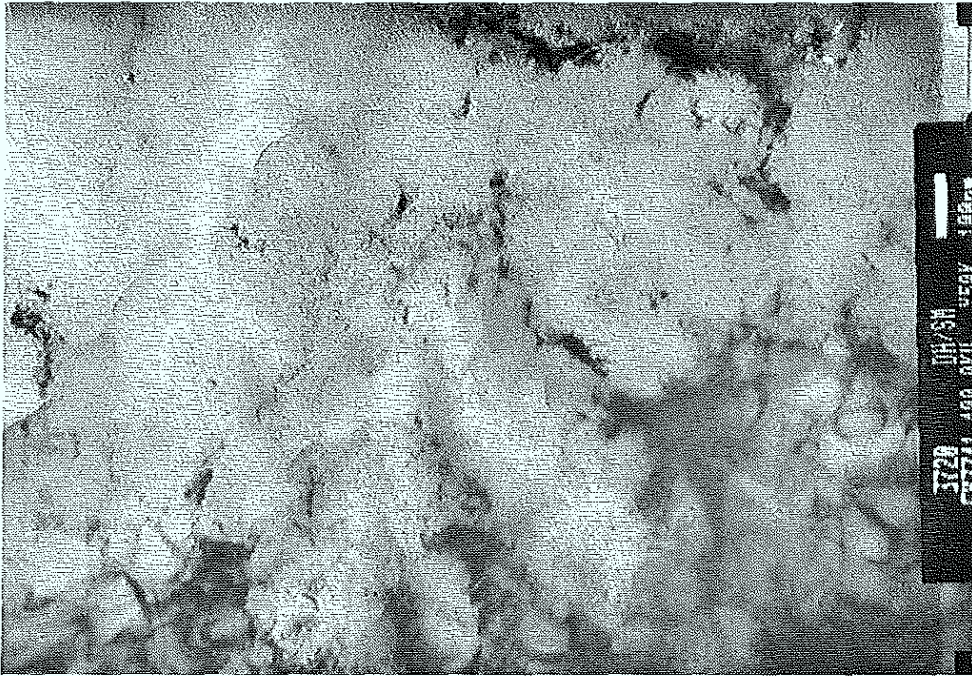


Abbildung 8.7. TEM-Bild einer porösen Schicht, hergestellt nach dem Verfahren von Koshida. Im linken Bereich ist zu erkennen, daß die Schicht sehr feinporig ist. Der Porendurchmesser liegt im Bereich weniger Nanometer.

einer gewissen Spannung (5 V) plötzlich wechseln. Eine numerische Anpassung der beiden Kurven ergibt für den Kurvenabschnitt bei niedrigen Spannungen ($U < 5$ V) einen Idealitätsfaktor von $n = 40$ und einen Barrierenhöhe von 0.6 eV. Für den Kurvenverlauf nach dem Einbruch des Stroms ($U > 5$ V) ergibt sich ein Idealitätsfaktor von $n = 80$ und eine Barrierenhöhe von 0.6 eV. Eine mögliche Ursache dieses Verlaufs könnte der Wechsel von Leitfähigkeitspfaden sein. Spekulativ kann angenommen werden, daß der erste Leitfähigkeitspfad bei 5 V zerstört worden ist und der Strom anschließend über einen anderen Leitungspfad mit der entsprechend anderen Strom/Spannungs-Charakteristik geflossen ist. Dies würde auch die Unreproduzierbarkeit dieser Ergebnisse erklären. In Abb. 8.8b ist der zweite häufig auftretende NDR-ähnliche Effekt dargestellt. Hier scheint im Gegensatz zu a) in einem Spannungsbereich (4.5 - 9 V) eine Änderung der Strom/Spannungs-Charakteristik aufzutreten. Der Idealitätsfaktor n ändert seinen Wert von ca. 170 auf ca. 100, wobei die Barrierenhöhe ihren Wert beibehält. In diesem Fall verbietet sich die einfache Erklärung von a), weil der Effekt „reversibel“ ist. Vor

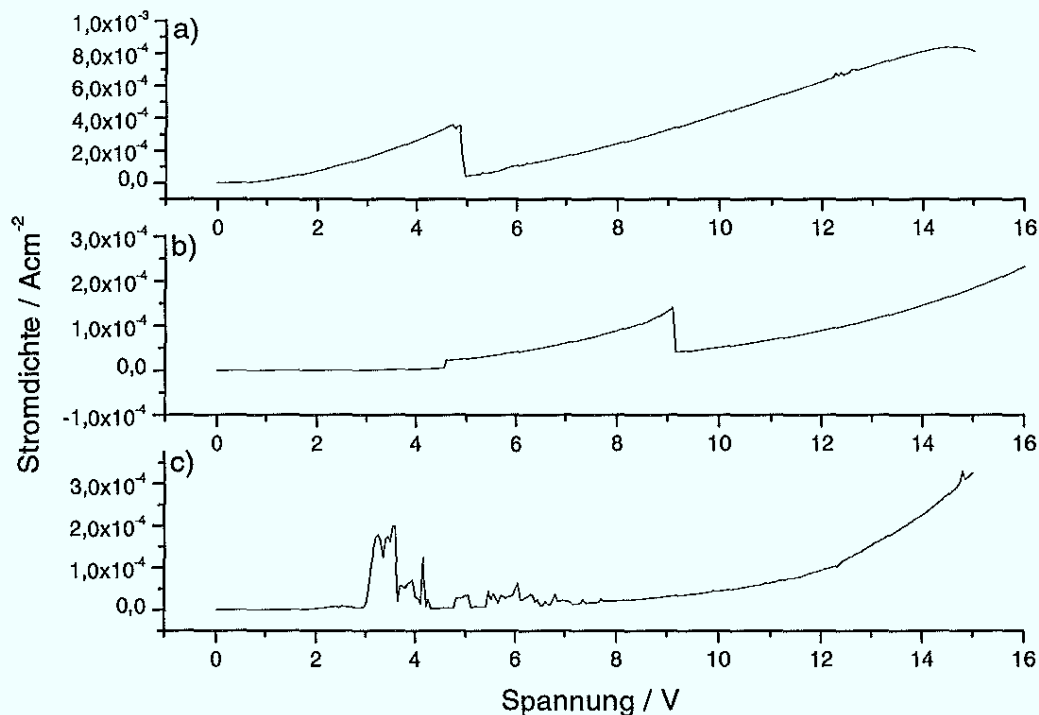


Abbildung 8.8. Die drei am häufigsten vorkommenden Typen von Strom/Spannungskurven einer porösen Schicht. Alle Schichten sind bei einer Stromdichte von ca. 50 mAcm^{-2} bei Beleuchtung mit einer 500 W Glühlampe geätzt worden.

und nach diesem Spannungsbereich (4.5 - 9 V) ist keine Änderung der Parameter feststellbar. In Abb. 8.9 ist die entsprechende Kurve mit den numerischen Anpassungen dargestellt. Der dritte Typ von NDR-Effekten ist in Abb. 8.8c dargestellt. Es zeigt sich auch hier eine diodenartige Form der Strom/Spannungskurven. Ab ca. 3 V ist ein NDR-Effekt sichtbar. Der Anstieg und der Abfall des Stroms sind deutlich ausgeprägt. Der NDR tritt unabhängig vom Vorzeichen der Spannungsänderung auf. Die Strom/Spannungskurve weist im Spannungsbereich von 3 - 5 V Oszillationen des Stroms auf. Diese können, bedingt durch minimale Spannungsfluktuationen des Meßgeräts, bei steilen Änderungen der Leitfähigkeit auftreten. Der Effekt der Stromoszillation ist von Messungen an resonanten Tunnelnioden mit NDR-Charakteristik bekannt. Dies deutet zum einen auf die Schwierigkeit der Messung hin, zum anderen kann es als weiterer Hinweis auf einen NDR gewertet werden. Der Idealitätsfaktor kann für den Spannungsbereich ab ca. 8 V mit ca.

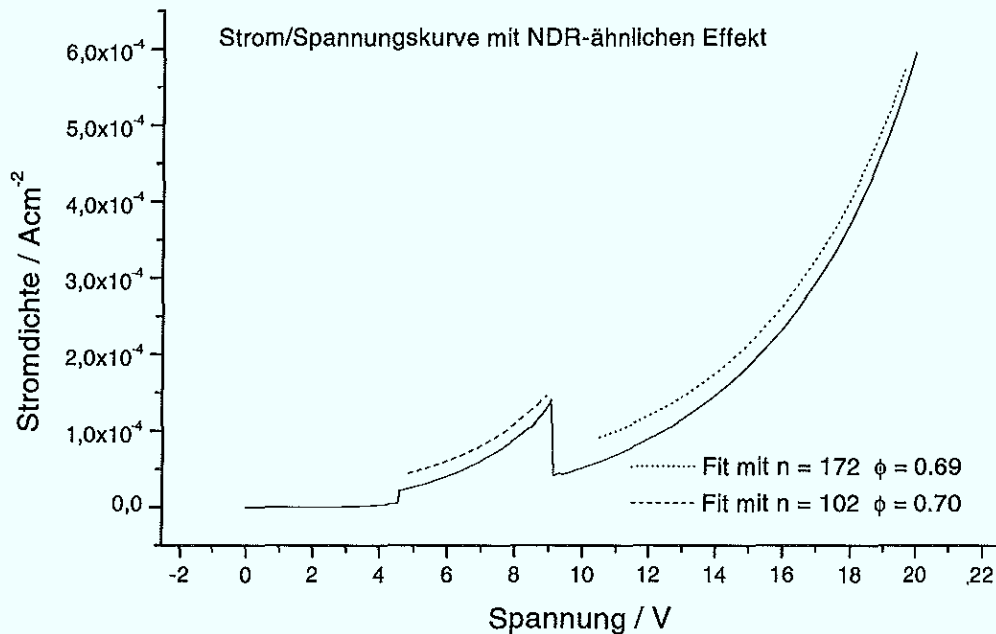


Abbildung 8.9. Numerische Anpassung an die unterschiedlichen Abschnitte der Strom/Spannungskurve. Die Anpassung sind wegen der besseren Sichtbarkeit leicht angehoben dargestellt.

80 angegeben werden. Die Kurven in Abb. 8.8b,c) können am ehesten mit dem in Kapitel 2.6.3 vorgestellten Erklärungsmodell von Koshida beschrieben werden.

In Abb. 8.10 sind zeitlich in kurzem Abstand aufgenommene Meßkurven des Typs c) dargestellt. Die hier abgebildeten Kurven sind geglättet. Das Maximum des NDRs verschiebt sich zu höheren Spannungen. Gleichzeitig wird das *peak-to-valley*-Verhältnis kleiner. Die Messung des NDR-Effekts kann typischerweise bis zu 30 mal wiederholt werden, bis der Effekt vollständig verschwunden ist. Der Effekt ist zwar im Vergleich zu den zwei oben geschilderten Effekten zeitlich stabiler, kann aber auch nicht als reproduzierbar angesehen werden. Um die Theorie zur Entstehung des NDR-Effekts von Koshida [91] zu verifizieren, ist während der Messung die Elektrolumineszenz aufgenommen worden. In Abb. 8.11 ist die Strom/Spannungskurve und die gleichzeitig gemessene Elektrolumineszenz dargestellt. Nach den theoretischen Vorstellungen von Koshida müßte gleichzeitig mit

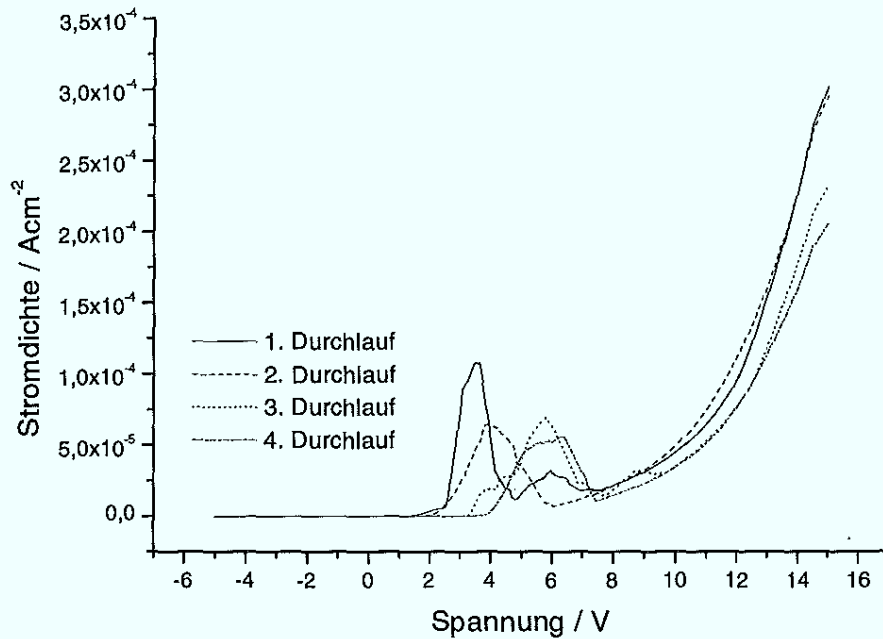


Abbildung 8.10. Hintereinander aufgenommene Strom/Spannungskurven einer porösen Schicht, geätzt unter ca. 50 mAcm^{-2} bei Beleuchtung mit einer 500 W Glühlampe.

dem Auftreten des NDR-Effekts auch die Elektrolumineszenz einsetzen. Diese würde durch das große elektrische Feld in der Nähe des Topkontaktes verursacht werden. Das große Feld soll den Elektronen ermöglichen, unter Photoemission durch die Kristallite zu tunneln. Leider konnte die Photolumineszenz nicht verifiziert werden. Zur Messung wurde eine gekühlte Germanium-Diode benutzt, deren Empfindlichkeit für die zu erwartenden Photonenzahl ausreichend sein sollte.

8.2.1 Druckabhängigkeit des NDR-Effekts

Die bis jetzt vorgestellten Meßergebnisse sind unter atmosphärischen Bedingungen entstanden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß etwaige Anlagerungen von polaren Molekülen (z.B. Wassermoleküle aus der Umgebungsluft) eine Veränderung der Oberflächenzustände und damit verbunden eine Änderung der Bandverbiegungen bewirken. Diese Anlagerungen könnten im Zusammenspiel mit thermischen Effekten eine Auswirkung auf den NDR-Effekt haben. Durch Wär-

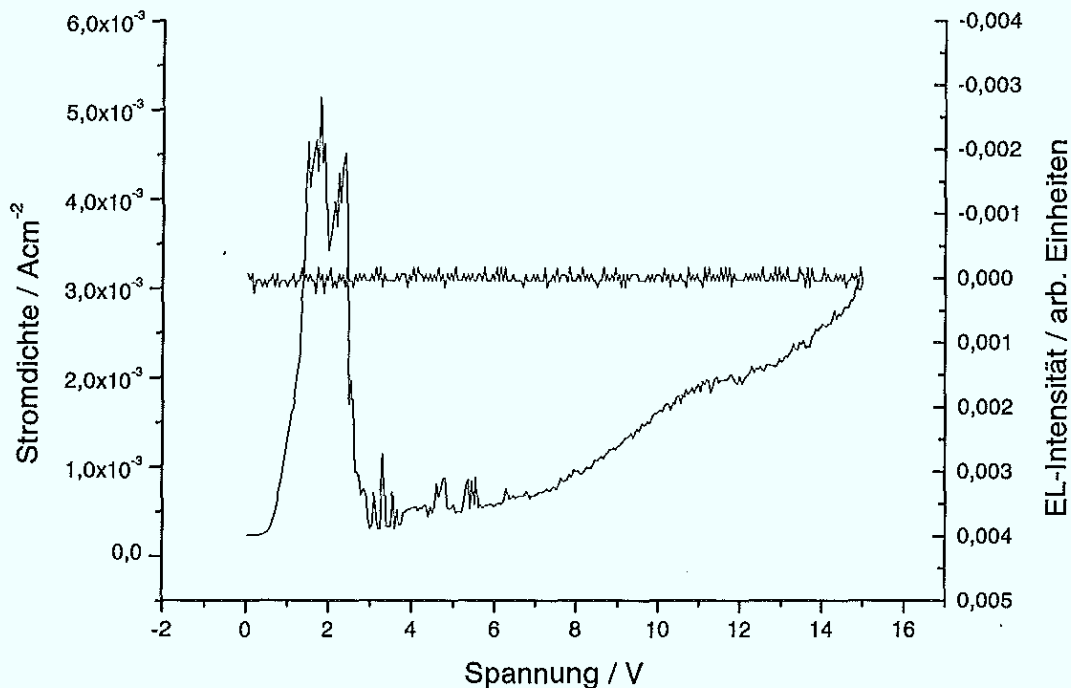


Abbildung 8.11. Strom/Spannungskurven mit gleichzeitig gemessener Photolumineszenz.

mezufuhr während der Messung könnten Wassermoleküle abdampfen und so die Bandverbiegung verändern. Dies wäre mit einer Änderung des Stromtransportes verbunden.

Wegen der schwierigen Reproduzierbarkeit der Ergebnisse können die Experiment bezüglich der Druckabhängigkeit nur einen Hinweis auf eine Erklärung geben. Es ist auch unter kleinen Drücken (10^{-7} bar) möglich, einen NDR-ähnlichen Effekt wie er z.B. in Abb. 8.10 dargestellt, ist zu messen. In Abb. 8.12 ist die Druckabhängigkeit eines NDR-ähnlichen Effekts dargestellt. Unterhalb von 1 mbar Druck ergeben sich bei dieser Probe keine signifikanten NDR-ähnlichen Effekte. Es ist eine sägezahnartige Struktur, ähnlich der bei den Experimenten von Wang (s. Kapitel 8.1) zu erkennen. Durch eine Zunahme des Drucks ist damit zu rechnen, daß sich Wassermoleküle an der Oberfläche ablagern. Dies könnte dann eine Auswirkung auf die Bandverbiegung und damit auf den leitfähigen Bereich haben. Spekulativ kann bei dieser Probe angenommen werden, daß sich erst durch die Veränderung der Oberflächenzustände (Anlagerung von Wassermolekü-

len) eine Verengung des leitfähigen Bereichs und damit ein Quanten-Confinement ergibt. Dieses könnte dann nach dem Modell von Koshida für die NDR-ähnlichen Effekte bei Drücken über 20 mbar verantwortlich sein. Die Änderung in der Kurvenform beim Anstieg des Drucks von 20 auf 200 mbar ist allerdings mit diesem Modell nicht erklärbar.

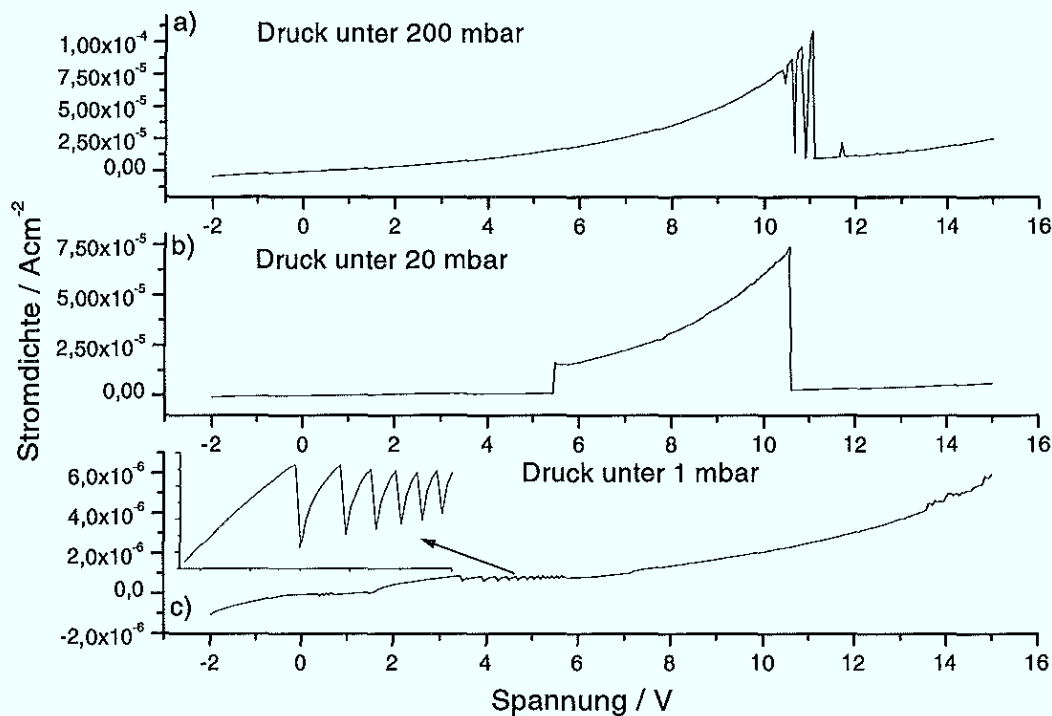


Abbildung 8.12. Druckabhängigkeit der Strom/Spannungskurven einer porösen Schicht.

In Schichten aus porösem Silizium können NDR-Effekte nachgewiesen werden. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist nicht optimal. Die theoretische Erklärung von Wang kann abschließend als wenig wahrscheinlich betrachtet werden. Es gelang nicht, NDR-Effekte in Proben, die nach dem von Wang beschriebenen Verfahren erzeugt wurden, zu messen. Die von Koshida vorgeschlagene Theorie zum NDR ist stichhaltiger. Es können hier aber auch nicht alle offenen Fragen beantwortet werden. Insbesondere die Annahme der parabolischen Bandkrümmung ist noch weiter klärungsbedürftig. Die nach dem Vorschlag von Koshida hergestellten Proben weisen zu einem gewissen Prozentsatz einen NDR auf. Auch hier ist

es aber nicht gelungen, Proben mit stabilen und reproduzierbaren NDR-Effekten herzustellen.

9. Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die elektrochemischen Gegebenheiten eines Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes erklärt. Aus dem Verständnis der energetischen Zustände der Ionen und der Lage des Fermi-niveaus im Elektrolyten konnten die Verhältnisse an der Grenzfläche, insbesondere die Bandkrümmung, beschrieben werden. Dadurch gelang eine erweiterte Charakterisierung des Ätzmechanismus. Es ist bekannt, daß der Ätzprozeß auf unterschiedliche Weise beeinflußt werden kann. Ziel war es, ein Verfahren zu entwickeln, durch das poröse Schichten mit einer lateralen Änderung des Tiefenprofils erzeugt werden können. Es wurden deshalb mehrere bekannte Verfahren untersucht und auch ein eigenes Verfahren entwickelt, das sich als die am besten geeigneteste Methode zur lateralen Variation der Ätzung erwies. Dabei wird zusätzlich zum normalen Ätzstrom ein elektrisches Feld parallel zur Oberfläche angelegt, es wird z.B. die linke Substratseite auf hohes und die rechte auf niedriges Potential gebracht. Dieses Feld kippt das Fermi-niveau im Substrat. Das wiederum bewirkt eine laterale Änderung der Ätzung, weil die Stärke der Ätzung durch die Potentialdifferenz zwischen Fermi-niveau im Substrat und Gegenelektrode im Elektrolyten gesteuert wird. Die laterale Änderung der Ätzung ist annähernd linear. Mit Hilfe dieser Technik wurden Interferenzfilter aus porösem Silizium hergestellt, die eine laterale Änderung der Reflexionswellenlänge aufweisen. Es konnten ebenfalls Fabry-Perot-Transmissionsfilter erzeugt werden. Diese Filter weisen eine laterale Änderung der Transmissionswellenlänge auf und dienten in dieser Arbeit als Basis der Entwicklung von integrierten Spektrometern. Dazu wird auf einem Silizium-Substrat zuerst der Fabry-Perot-Transmissionsfilter aus einem porösen Schichtsystem hergestellt. In diesen Filter werden mittels strukturiertem RIE-Ätzen schmale Gräben geätzt, die bis auf das kristalline Substrat reichen. Anschließend wird in die Gräben ein ohmscher Metallkontakt eingebracht. Zwischen zwei Metallkontakten kann ein Photostrom durch das kristalline Substrat gemessen werden. Die Grö-

ße des Photostroms hängt davon ab, ob an der entsprechenden Stelle Photonen den Fabry-Perot-Filter durchdringen können oder nicht. Wird der Photostrom gleichzeitig an lateral unterschiedlichen Stellen gemessen, kann wegen der Änderungscharakteristik der Transmissionswellenlänge ein Spektrum des einfallenden Lichts aufgenommen werden. Mit dieser Anwendung ist es, nach dem Wissen des Autors, hier erstmals gelungen, ein sehr kleines Spektrometer aus nur einem Bauelement zu realisieren.

Der zweite Teil der Arbeit umfaßt – angeregt durch Veröffentlichungen von Wang [94] und Koshida [91] – Untersuchungen zur Leitfähigkeit und NDR-Effekten (Negative Differential Resistance) in Schichten aus porösem Silizium. Das Fernziel war es, Bauelemente aus porösem Silizium mit NDR-Charakteristik zu entwickeln. In der üblichen Herstellungsweise der Proben wird in ein Silizium-Substrat eine poröse Schicht geätzt und anschließend mit einem aufmetallisierten Top-Kontakt versehen. Zwischen dem ohmschen Rückseitenkontakt des Substrates und dem Top-Kontakt können Strom/Spannungskurven aufgenommen werden. Es wird dabei davon ausgegangen, daß die Leitfähigkeitseffekte ausschließlich aus der porösen Schicht bzw. aus dem Übergang der kristallinen in die poröse Schicht resultieren. Dabei können Parameter wie Umgebungsluftdruck und Temperatur variiert werden. Im Jahr 1996 publizierten Wang et al. [94] einen NDR-Effekt in der Leitfähigkeit von porösen Schichten. Als Erklärungsmodell wird eine Bandstruktur in der porösen Schicht vorgeschlagen, die eine resonante Tunnel-diode, wie in epitaktisch gewachsenen III-V Halbleitern, erzeugen soll. Dabei soll die Bandstruktur durch eine Übergitterstruktur in der porösen Schicht erzeugt werden. Die experimentellen Ergebnisse von Wang konnten nicht reproduziert werden. Die Übergitterstruktur konnte in elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht gefunden werden. Weiterhin wäre die Struktur, wenn vorhanden, auch theoretisch nicht geeignet, eine resonante Tunnel diode zu bilden. Dem stehen sowohl die Strukturgröße in der porösen Schicht als auch die ungenügende Fehlstellenfreiheit des eventuellen Quantentopfs entgegen. Desweiteren ist fraglich, ob die nötigen Elektronenreservoirs zu beiden Seiten des Quantentopfs existieren. Das theoretische Erklärungsmodell von Wang ist deshalb schon allein wegen der fehlenden Übergitterstruktur nicht akzeptabel.

Es wurde dann versucht, durch eine Modifikation der Herstellungsparameter die Eigenschaften der Proben zu verbessern. Hierbei wurde keine Übergitterstruktur mehr angestrebt, sondern der NDR-Effekt sollte in homogenen Schichten erzeugt werden. Dies ist teilweise gelungen, führte aber nicht zu durchgreifenden Erfolgen. Es konnten keine stabil reproduzierbaren NDR-Effekte gemessen werden.

Koshida et al. [91] veröffentlichten im Jahr 1997 erneut Untersuchungen zur Leitfähigkeit in porösem Silizium. Hierin wird auch ein NDR-Effekt in der Leitfähigkeit dokumentiert. Die Experimente von Koshida sind teilweise erfolgreich wiederholt worden. Es zeigte sich NDR-Effekte in der Strom/Spannungs-Charakteristik, der in drei sehr häufig auftretenden Typen unterteilt werden konnte. Es wurde aber keine vollständig befriedigende Reproduzierbarkeit der Effekte erreicht. Die Modellvorstellung von Koshida geht von durch Quanten-Confinement erzeugten Zuständen in Kristalliten der porösen Schicht aus. Diese werden erst ab einer gewissen Spannung besetzt. Die Besetzung der Zustände verringert die Leitfähigkeit der porösen Struktur und der NDR-Effekt tritt auf. Die Modellvorstellungen von Koshida sind physikalisch plausibel und die zur Zeit einzige Erklärung für den NDR-Effekt. Durch die ungenügende Reproduzierbarkeit der Experimente ist aber eine Anwendungsmöglichkeit in Bauelementen momentan nicht zu erwarten.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit weitgehende Kenntnisse über den Ätzmechanismus in porösem Silizium erworben. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß in porösem Silizium ein NDR-Effekt in der Strom/Spannungskurve existiert. Die Grundlage dieses Effekts ist zumindest in einer Ausprägung der Strom/Spannungskennlinie im Quanten-Confinement des porösen Siliziums zu sehen. Wenn es gelingt, z.B. durch Auffüllen der Poren mit Polymeren eine stabile Oberfläche zu erreichen, sind weitere Fortschritte auf dem Weg zum Bauelement zu erwarten.

Im optischen Bereich konnte der Prototyp eines integrierten Spektrometers entwickelt werden. Auch hier ist noch weiteres Entwicklungspotential vorhanden, um die Anwendungsreife zu erreichen.

Literaturverzeichnis

1. P. Allongue, C. H. de Villeneuve, M. Bernard, J. Péou, A. Boutry-Forveille, C. Lévy-Clément, *Relationship between porous silicon formation and hydrogen incorporation*, Thin Solid Films **297** (1997).
2. R. Arens-Fischer, *Strukturbeeinflussung von porösem Silicium für optoelektronische Anwendungen*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1995).
3. A. Bard, R. Memming, B. Miller, *Terminology in Semiconductor electrochemistry and photoelectrochemical energy conversion*, Pure and Appl. Chem. **63** (1991) 4 569–596.
4. M. Bass, E. W. V. Stryland, D. R. Williams, W. L. Wolfe, *Handbook of Optics*, McGraw-Hill, (1995).
5. M. Beale, J. Benjamin, M. Uren, N. Chew, A. Cullis, *An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon*, Journal of Crystal Growth **73** (1985) 622–636.
6. D. Bellet, G. Dolino, M. Ligeon, P. Blanc, M. Krisch, *Studies of coherent and diffuse x-ray scattering by porous silicon*, J. Appl. Phys. **71** (1992) 1 145–149.
7. M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, *Nonlinear electrical transport in porous silicon*, Phys. rev. B **49** (1994) 4 2981–2984.
8. M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, *Band alignment and carrier injection at the porous-silicon-crystalline-silicon interface*, J. App. Phys. **77** (1995) 9 4482–4488.
9. M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, W. Schirmacher, M. Eberhard, *Hopping transport on a fractal: AC conductivity of porous silicon*, Phys. rev. B **51** (1995) 4 2199–2213.
10. M. Berger, *Poröses Silizium für die Mikrooptik: Herstellung, Mikrostruktur und optische Eigenschaften von Einzelschichten und Schichtsystemen*, Dissertation, RWTH Aachen, (1995).

11. M. Berger, R. Arens-Fischer, S. Frohnhoff, C. Dieker, H. Münder, H. Lüth, M. Arntzen, W. Theiß, *Formation and properties of porous si superlattices*, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Herausgeber R. Collins, C. Tsai, M. Hirose, F. Koch, L. Brus, volume 358 of *MRS Symp. Proc.*, 1995 S. 327–332.
12. D. Bergman, *ohne Titel*, Physics Reports C **43** (1978) 377.
13. D. Bergman, Herausgeber, *Les Méthodes de l'Homogénéisation*, Edition Eyrolles, Paris, (1985).
14. H.-P. Bochem, *Forschungszentrum Jülich GmbH, private Mitteilungen*.
15. G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino, *Porous silicon: The material and its application to SOI technologies*, Microelectronic Eng. **8** (1988) 293–310.
16. D. Bonell, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy; Theory, Techniques and Applications*, VCH NewYork, (1993).
17. B. Bovard, *Rugate filter design: the modified fourier transform technique*, Applied Optics **29** (1990) 1 24–30.
18. B. Bovard, *Rugate filter theory: an overview*, Applied Optics **32** (1993) 28 5427–5442.
19. D. Bruggemann, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen*, Ann. Phys. (Leipzig) **24** (1935) 636–679.
20. V. Burrows, Y. Chabal, G. Higashi, K. Raghavachari, S. Christman, *Infrared spectroscopy of Si(111) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology*, Appl. Phys. Lett. **53** (1988).
21. D. Buttard, D. Bellet, T. Baumbach, *X-ray diffraction investigation of porous silicon superlattices*, Thin Solid Films **276** (1996) 69–72.
22. D. Buttard, G. Dolino, D. Bellet, T. Baumbach, *X-ray diffraction and reflectivity studies of thin porous silicon layers*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., zur Veröffentlichung eingereicht (1998).
23. L. Canham, A. Cullis, C. Pickering, O. Dosser, T. Cox, T. Lynch, *Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying*, Nature **368** (1994) 133–135.
24. Z. Chen, T. Lee, G. Bosman, *Electrical band gap of porous silicon*, App. Phys. Lett. **64** (1994) 25 3446–3448.
25. A. Cullis, L. Canham, P. Calcott, *The structural and luminescence properties of porous silicon*, J. Appl. Phys. **82** (1997) 909–965.

26. A. Cullis, L. Canham, O. Dosser, *The structure of porous silicon revealed by electron microscopy*, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Herausgeber S. Iyer, R. Collins, L. Canham, volume 256 of *MRS Symp. Proc.*, 1992 S. 7–12.
27. C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, *Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon*, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 15 11024–11036.
28. D. Dimitrov, *Current-voltage characteristics of porous-silicon layers*, *Phys. rev. B* **51** (1995) 3 1562–1566.
29. J. Dobrowolski, D. Lowe, *Optical thin film synthesis program based on the use of fourier transforms*, *Applied Optics* **17** (1978) 19 3039–3050.
30. H. Föll, *Properties of Silicon-Electrolyte Junctions and Their Application to Silicon Characterisation*, *Appl. Phys. A* **53** (1991) 8–19.
31. A. Förster, *Resonant tunneling diodes: The effect of structural properties on their performance*, in *Festkörperprobleme / Advances in Solid State Physics*, Herausgeber R. Helbig, Vieweg und Sohn, 1997 S. 37–62.
32. S. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, T. Heinrich, J. Fricke, M. Arntzen, W. Theiß, *Characterisation of supercritically dried porous silicon*, *Thin Solid Films* **255** (1995) 115–118.
33. S. Frohnhoff, M. Berger, *Porous silicon superlattices*, *Adv. Mat.* **6** (1994) 12 963–965.
34. S. Frohnhoff, M. Berger, M. Thönissen, C. Dieker, L. Vescan, H. Münder, H. Lüth, *Formation techniques for porous silicon superlattices*, *Thin Solid Films* **255** (1995) 59–62.
35. G. Giebel, L. Pavesi, *About the I-V characteristic of metal-porous silicon diodes*, *phys. stat. sol. (a)* **151** (1995) 355–361.
36. H. Gerischer, *Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern*, *Z. physik. Chem. Neue Folge* **26** (1960).
37. U. Gösele, V. Lehmann, *Leuchtendes poröses Silizium: Quantum-Confinement oder kalte Kernfusion der Halbleiterphysik?*, *Phys. Bl.* **50** (1994) 3 241.
38. A. Greenham, B. Nichols, R. Woods, N. Nourshargh, K.L. Lewis, *Optical interference filters with continuous refractive index modulations by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition*, *Optical Engineering* **32** (1993) 5 1018–1024.
39. M. Griebel, *Transportuntersuchungen an resonanten Tunneldioden mit Abmessungen in Sub-Mikrometerbereich*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1997).

40. U. Grüning, A. Yelon, *Capillary and van der waals forces and mechanical stability of porous silicon*, Thin Solid Films **255** (1995) 135–138.
41. W. Gunning, R. Hall, F. Woodberry, W. Southwell, N.S. Gluck, *Codeposition of continuous composition rugate filters*, Applied Optics **28** (1989) 14 2945–2948.
42. R. Gurney, *Ions in Solution*, Proc. Roy. Soc. **Ser A** (1931) 134.
43. H. Gerischer, P. Allongue, V. C. Kieling, *The mechanism of the anodic oxidation of silicon in acidic fluoride solutions revisited*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993).
44. R. Hammers, R. Koch, *Physics and Chemistry of SiO and the Si-SiO Interface*, Plenum Press, (1989).
45. E. Hecht, *Optik*, Addison-Wesley, (1989).
46. K. Heime, *Elektronische Bauelemente*, (1995).
47. R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, *Porosity and pore size distributions of porous silicon layers*, J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 8 1994–2000.
48. S. Hilbrich, *Die optischen Eigenschaften von porösem Silicium: Anwendung in optischen Sensoren*, Dissertation, RWTH Aachen, (1997).
49. M. Indelkofer, *Forschungszentrum Jülich GmbH, private Mitteilungen*.
50. T. Ito, A. Yamaha, A. Hiraki, M. Satou, *Silicidation of porous silicon and its application for the fabrication of a buried metal layer*, Applied Surface Science **41/42** (1989) 310–305.
51. IUPAC, *Manual of Symbols and Terminology*, (1972).
52. P. Jacob, Y. Chabal, *Chemical etching of vicinal Si(111): Dependence of the surface structure and the hydrogen termination on the pH of the etching solutions*, J. Chem. Phys **95** (1991).
53. S. Kooij, *Silicon: Electrochemistry and Luminescence*, Dissertation, Universität Utrecht, (1997).
54. D. Kovalev, G. Polisski, M. Ben-Chorin, J. Diebner, F. Koch, *The temperature dependence of the absorption coefficient of porous silicon*, J. Appl. Phys. **80** (1996) 10 5978–5983.
55. M. Krüger, *Mikrostrukturierung von porösem Silicium für optische und optoelektronische Anwendungen*, Dissertation, RWTH Aachen, (1998).
56. V. Lehmann, *The physics of macropore formation in low doped n-type silicon*, J. Electrochem. Soc. **140** (1993) 10 2836–2843.

57. V. Lehmann, U. Gösele, *Porous silicon formation: A quantum wire effect*, Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 8 856–858.
58. V. Lehmann, F. Hofmann, F. Möller, U. Grüning, *Resistivity of porous silicon: a surface effect*, Thin Solid Films **255** (1995) 20–22.
59. V. Lehmann, W. Hönlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt, J. Willer, *A novel capacitor technology based on porous silicon*, Thin Solid Films **276** (1996) 138–142.
60. G. Lerondel, R. Romestain, *Quantitative analysis of the light scattering effect on porous silicon optical measurements*, Thin Solid Films **297** (1997) 114–117.
61. G. Lerondel, R. Romestain, S. Barret, *Roughness of the porous silicon dissolution interface*, J. Appl. Phys. **81** (1997) 9 6171–6178.
62. G. Lerondel, R. Romestain, F. Madeore, F. Muller, *Light scattering from porous silicon*, Thin Solid Films **276** (1995) 80–83.
63. H. Looyenga, *Dielectric constants of heterogeneous mixtures*, Physica **31** (1965) 401–406.
64. M. Arntzen, *Optische Spektroskopie an vertikal strukturiertem, porösem Silicium*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1994).
65. M. Marso, *Forschungszentrum Jülich GmbH, private Mitteilungen*.
66. J. Maxwell Garnett, *ohne Titel*, Philos. Trans. R. Soc. London **203** (1904) 385.
67. R. Memming, *Processes at semiconductor electrodes*, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Herausgeber B. Conway, J. Bockris, E. Yeager, S. Khan, R. White, Plenum Press, 1983 S. 529–588.
68. R. Memming, G. Schwandt, *Potential distribution and formation of surface states at the silicon-electrolyte interface*, Surface Sci. **5** (1966).
69. S. Milita, *Universität Mailand, private Mitteilungen*.
70. W. Mönch, *Hydrogen-modification of electronic surface, bulk, and interface properties of silicon*, Phys. stat. sol. (a) **159** (1997) 1 25–37.
71. H. Münder, M. Berger, S. Frohnhoff, M. Thönissen, H. Lüth, W. Theiß, L. Küpper, *The influence of microelectronic processing steps on the properties of porous Si-layers*, volume 244 of *NATO ASI Series, Series E: Appl. Sci.*, Kluwer Academic Publishers, (1993).

72. T. Nakagawa, H. Koyama, N. Koshida, *Control of structure and optical anisotropy in porous Si by magnetic-field assisted anodization*, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 21 3206–3208.
73. S. Ottow, *Elektrochemische Untersuchungen am Silizium/Flußsäure-Elektrolytkontakt und Anwendungen von nano- und makroporösen Siliziumschichten*, Dissertation, Cristian-Albrechts Universität Kiel, (1996).
74. M. Pourbaix, *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars & Cie, (1963).
75. R. Memming, G. Schwandt, *Anodic dissolution of Silicon in hydrofluoric acid solutions*, Surface Sci. **4** (1966).
76. P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, M. Enachescu, E. Stefanov, E. Hartmann, F. Koch, *Observation of Coulomb staircase and negative differential resistance at room temperature by scanning tunneling microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1996) 2 1229–1233.
77. F. Romstad, E. Veje, *Experimental determination of the electrical band-gap energy of porous silicon and the band offsets at the porous silicon/crystalline silicon heterojunction*, Phys. rev. B **55** (1997) 8 5220–5225.
78. I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P. Badoz, *Optical absorption evidence of a quantum size effect in porous silicon*, Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 10 1155–1157.
79. G. Sanders, Y. Chang, *Theory of optical properties of quantum wires in porous silicon*, Phys. Rev. B **45** (1992) 16 9202–9213.
80. G. Schumicki, P. Seegebrecht, *Prozeßtechnologie*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1991).
81. S. Setzu, G. Lèrondel, R. Romestain, *Temperature Effect on the Roughness of the Formation Interface of P-Type Porous Silicon*, J. Appl. Phys. **84** (1998) 6 3129–3133.
82. R. Smith, S. Collins, *Porous silicon formation mechanisms*, J. Appl. Phys. **71** (1992) 8 R1–R22.
83. J. Sturm, *Lichtausbreitung in inhomogenen Proben*, Dissertation, RWTH Aachen, (1993).
84. H. Sugiyama, O. Nittono, *Microstructure and lattice distortion of anodized porous silicon*, Journal of Crystal Growth **103** (1990) 156–163.
85. S. Sze, *VLSI Technology*, McGraw-Hill, New York, (1988).

86. W. Theiß, *The dielectric function of porous silicon, how to get it and how to use it*, Thin Solid Films **276** (1996) 7–12.
87. W. Theiß, *Optical properties of porous silicon*, Surface Science Reports **29** (1997) 3/4 91–192.
88. W. Theiß, P. Grosse, H. Münder, H. Lüth, R. Herino, M. Ligeon, *Chemical composition of porous silicon layers studied by IR spectroscopy*, Applied Surface Science **63** (1993) 240–244.
89. M. Thönissen, M. Berger, S. Billat, S. Hilbrich, G. Lerondel, M. Krüger, P. Grosse, H. Lüth, *Analysis of the depth homogeneity of p-PS by reflectance measurements*, Thin Solid Films **297** (1997) 92–96.
90. M. Thönissen, S. Billat, U. Frotscher, U. Rossow, M. Krüger, H. Lüth, M. Berger, *Depth inhomogeneity of porous silicon layers*, J. Appl. Phys. **80** (1996) 5 2990.
91. K. Ueno, N. Koshida, *Negative-resistance effects in light-emitting porous silicon diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 1096–1099.
92. A. Uhler, *Electrolytic shaping of germanium and silicon*, Bell Syst. Tech. J. **35** (1956) 333–347.
93. G. Vincent, *Optical properties of porous silicon superlattices*, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 18 2367–2369.
94. S. Wang, J. Lin, H. Tsai, *Influence of UV illumination condition on NDR performance of porous silicon superlattice*, Electronics Letters **32** (1996) 17 1618–1619.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3672
Juli 1999
ISSN 0944-2952