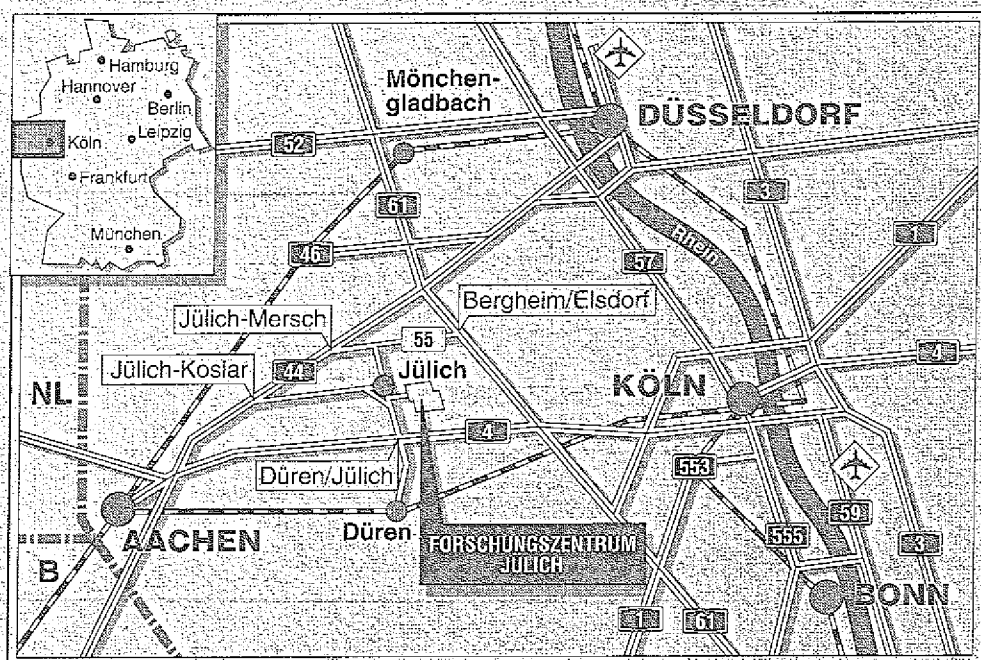


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Spektroskopische Charakterisierung
von Schichten und Schichtsystemen
aus porösem Silicium**

Markus Thönissen



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2979

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jüli-2979

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 024 61/61-61 02 · Telefax : 024 61/61-61 03 · Telex : 833556-70 kfa d

Spektroskopische Charakterisierung von Schichten und Schichtsystemen aus porösem Silicium

Markus Thönissen

[illegible]

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Herstellung poröser Siliciumschichten	3
2.1	Elektrochemie	3
2.2	Chemische Zusammensetzung	6
2.3	Mikrostruktur	6
2.4	Strukturbeeinflussung	8
2.5	Modelle zum Bildungsprozeß	11
3	Spektroskopische Charakterisierungsmethoden	15
3.1	Raman-Streuung	15
3.1.1	Makroskopische Theorie	15
3.1.2	Mikroskopische Theorie	18
3.1.3	Raman-Streuung an Nanokristalliten	19
3.1.4	Numerische Anpassung	21
3.2	Röntgenphotoemissionsspektroskopie	24
3.3	Reflexionsspektroskopie	26
3.4	Ellipsometrie	27
4	Experimentelle Grundlagen der Herstellung und Charakterisierung	29
4.1	Substratpräparation	29
4.2	Herstellungsprozeß	33
4.3	Herstellung von Schichtsystemen	33
4.4	Herstellung von Proben unter Beleuchtung	33
4.5	Gravimetrie	36
4.6	Raman-Spektroskopie und Photolumineszenz-Messungen	36
4.6.1	Aufbau des Meßplatzes	36
4.6.2	Meßbedingungen für poröses Silicium	38
4.7	Photoemissionsspektroskopie	39
4.8	Röntgenbeugung	40
4.9	Optische Reflexionsmessungen	42

5	Beleuchtungseinfluß auf die Mikrostruktur von porösem Silicium	43
5.1	Beleuchtungseinfluß auf n -Material	43
5.1.1	Variation der Herstellungszeit	45
5.1.2	Variation der Stromstärke	48
5.1.3	Variation der Beleuchtungsstärke	51
5.1.4	Variation der Beleuchtungswellenlänge durch Bandkantenfilter	55
5.1.5	Monochromatische Beleuchtung	57
5.2	Beleuchtungseinfluß für p -Material	65
5.2.1	Einfluß der Beleuchtungszeit auf p -Proben	65
5.2.2	Halogenbeleuchtete p -Proben	67
5.2.3	Laserbeleuchtung	72
5.3	Anwendung der Probenbeleuchtung – Elektrolumineszenz	78
6	Übergitterstrukturen und Schichtsysteme aus porösem Silicium	82
6.1	Strommodulierte Übergitter und Schichtsysteme	82
6.1.1	Kalibrierung der Herstellungsparameter	82
6.1.2	Porositätsbestimmungen von Übergitterstrukturen	87
6.1.3	Porosität in Abhängigkeit der Einzelschichtdicken im Schichtsystem	87
6.1.4	Reflexionsspektroskopie	93
6.1.5	Photolumineszenzuntersuchungen an Schichtsystemen	97
6.1.6	Einfluß des chemischen Ätzens und Untersuchung der Tiefenhomogenität	99
6.1.7	Thermische Stabilität von Schichtsystemen	109
6.2	Thermische Oxidation von Schichtsystemen	111
6.3	Modulation des Lichtes	112
6.4	Periodisch dotierte Übergitter	115
6.4.1	Herstellung von Übergittern auf periodisch dotiertem Substrat und Charakterisierung des Substrates	115
6.4.2	Ätzen des dotierungsmodulierten Substrates	117
6.4.3	Charakterisierung des Schichtsystemes	117
6.5	Fabry-Perot-Filter	121
6.6	Vergrabene Spiegel	125
7	Zusammenfassung und Ausblick	127
	Literaturverzeichnis	131

Abbildungsverzeichnis

2.1	TEM-Aufsichtsaufnahme einer Schicht aus porösem Silicium	4
2.2	Strom-Spannungskennlinie für n -PS bzw. Valenzen für n -PS und p -PS	5
2.3	Klassifizierung von PS nach der Dotierung mittels TEM-Aufnahmen	7
2.4	Kristallitgrößenverteilung von 73 %-PS verschiedener Dotierung	9
2.5	Kristallitgrößenverteilung von p^+ -PS verschiedener Porosität	10
2.6	Schematische Darstellung unterschiedlicher Ätzmodelle	12
3.1	Feynman- und Energiediagramm für die Ramanstreuung	18
3.2	Darstellung der Modellierung des RAMAN-Spektrums für Nanokristallite	19
3.3	Kristallitgrößenverteilung unter unterschiedlichen Modellannahmen bei der Auswertung	20
3.4	Abhängigkeit des Fitalgorithmus vom definierten Fenster der Fehlerauswertung	22
3.5	Anpassungsfehler der numerischen Fitroutine zur Generierung der Kristallitgrößenverteilung in Abhängigkeit der Vorgabeparameter	23
3.6	Photoemissionsprozeß	25
3.7	Prinzip der Ellipsometrie in Reflexion	27
4.1	Schichtwiderstandshomogenität des Substrates	30
4.2	$U(t)$ -Kennlinie des Si - HF -Systemes für unterschiedliche Kontakte	31
4.3	Schematische Darstellung der Ätzzelle	32
4.4	Spektrale Intensitätsverteilung der Halogenlampe	34
4.5	Transmissionscharakteristik der verwendeten Bandkantenfilter	35
4.6	Schematischer Aufbau des RAMAN-Meßplatzes	37
4.7	Leistungsabhängige PL-Messungen an PS	38
4.8	Einfluß der Röntgenstrahlung auf Gitterdehnung	41
5.1	Schematische Querschnittsansicht einer beleuchteten n -Probe	44

5.2	Kristallitgrößenverteilung für unterschiedlich lang geätzte n -Proben	45
5.3	PL-Spektren von unterschiedlich lang geätztem n -Material	46
5.4	Schichtdicken von unterschiedlich lang geätztem n -Material	47
5.5	Kristallitgrößenverteilung für n -Material mit unterschiedlichen Anodisierungsströmen	49
5.6	PL-Intensität und Dicke von n -Proben unter Variation der Stromstärke	50
5.7	Kristallitgrößenverteilung in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke	51
5.8	Schwerpunkte der Kristallitgrößenverteilung	52
5.9	Photolumineszenzintensität und -shift von n -Proben unter Variation der Beleuchtungsstärke	53
5.10	Gemittelte Anodisierungsspannungen in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke	54
5.11	Integrale Kristallitschwerpunkte für unter Bandkanten-Filter beleuchtete Proben	56
5.12	Photolumineszenzspektren der unter Filter beleuchteten Proben	57
5.13	Integrale Schwerpunktsverteilung unter Laser beleuchteter n -Proben	58
5.14	Photolumineszenz-Intensität und -Shift und lichtmikroskopisch bestimmte Dicke von unter Laser beleuchteten n -Proben	59
5.15	Tiefenaufgelöste Kristallitgrößenverteilung an einer n -Probe	60
5.16	Intensitätsverhältnisse der Oxidationszustände von laserbeleuchteten n -Proben	61
5.17	Anodisierungsspannungen Halogen-beleuchteter Proben	63
5.18	Kristallitgrößenverteilung von p -Proben unterschiedlicher Beleuchtungszeit und Porosität	66
5.19	Integrale Kristallitgrößenverteilung von beleuchtetem p -Material in Abhängigkeit der Filterabschneidekante	68
5.20	PL-Intensität und Shift von Halogen-beleuchteten p -Proben	69
5.21	Vergleich von Mismatch und Phononshift	70
5.22	Dielektrische Funktion aus Ellipsometriedaten	71
5.23	Integrale Häufigkeitsverteilung und PL-Intensität von Laser-beleuchtetem p -PS	73
5.24	Anteile der Suboxide von Laser-beleuchteten p -Proben	75
5.25	ATR-Untersuchungen an Laser-beleuchtetem p -Material	76
5.26	EL-Spektren von ITO-kontaktierten Proben	79
6.1	Ätzrate und Porosität in Abhängigkeit von Anodisierungszeit und -stromdichte	83

6.2	TEM-Aufnahme an einem strommodulierten Übergitter	85
6.3	XRD-Diffraktogramm an einem Typ I Übergitter	86
6.4	Schematische Darstellung unterschiedlicher Modellansätze zur Porositätsumschaltung	89
6.5	Rechnerische Porositätsbestimmung eines Übergitters in Abhängigkeit der Ätztiefe	90
6.6	Porosität von Übergittern mit variiertem Schichtdickenverhältnis	92
6.7	Reflexionsspektrum eines Übergitters im Vergleich zum Substrat und PS.	94
6.8	Simulation von Reflexionsmessungen mit dem BERGMAN-Modell	95
6.9	Laterale Reflexionsmessungen an einem Typ I Übergitter	96
6.10	PL-Spektren von Übergittern	98
6.11	Demonstration der spektralen Beeinflussung der PL eines Typ I Übergitters . . .	99
6.12	Integrale Kristallitgrößenverteilung von p -Proben unterschiedlicher Dicke	100
6.13	PL-Intensität und -shift von p -Proben unterschiedlicher Dicke	101
6.14	Änderung der Porosität in Abhängigkeit von der Schichtdicke	102
6.15	Vergleich Mismatch-Phononshift von Proben unterschiedlicher Dicke	103
6.16	Oxidationszustände in Abhängigkeit der Schichtdicke	104
6.17	$Im < \epsilon >$ der dielektrischen Funktionen von p -Proben unterschiedlicher Dicke .	105
6.18	Integrale Schwerpunktsverteilung einer freitragenden Schicht im Vergleich mit auf Substrat belassener Schicht	106
6.19	Eindringtiefe für eine $45 \mu m$ p -Probe aus den Reflexionsdaten	107
6.20	Tiefenaufgelöste Kristallitgrößenverteilung an einer p -Probe	108
6.21	PL-Spektren zur Beurteilung der thermischen Stabilität von Schichtsystemen . .	110
6.22	PL-Spektren von verschieden lang oxidierten Übergittern	111
6.23	TEM-Querschnittsaufnahme einer lichtmodulierten Schicht von n -Material . . .	113
6.24	Schematische Darstellung der Makroporenbildung mit Hilfe des $U(t)$ -Verlaufes .	114
6.25	Dotierprofil eines Typ II Übergitters mit Hilfe von SIMS-Messungen	116
6.26	Zeitabhängigkeit der Spannung für ein dotierungsmoduliertes Übergitter	117
6.27	TEM-Querschnittsaufnahme eines Typ II Übergitters	118
6.28	Schematische Darstellung der Morphologieänderung bei Wechsel der Dotierung .	119
6.29	XRD-Diffraktogramm eines Typ II Übergitters	120
6.30	Vergleiche der Filterselektivität durch Simulation und Messung	122
6.31	PL- und Reflexionsspektren eines Fabry-Perot-Filters	123
6.32	Laterale Homogenität eines Fabry-Perot-Filters	124
6.33	Selektive Reflexion von in den unteren Halbraum abgestrahlter Lumineszenz . .	125

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

...the ... of the ...
...the ... of the ...
...the ... of the ...

Kapitel 1

Einleitung

Poröses Silicium (PS) wurde bereits vor über 30 Jahren durch A. UHLIR entdeckt. Bei seinen Untersuchungen zum Elektropolieren von Silicium-Wafern beobachtete er bei bestimmten Parametern die Ausbildung einer braunen Schicht. Später wurde festgestellt, daß diese Schichten eine poröse Struktur aufweisen. Deren Bedeutung wurde 1990 durch die Entdeckung einer starken, sichtbaren Photolumineszenz bei Raumtemperatur [1] unterstrichen.

Die Struktur dieser Schichten kann wie folgt beschrieben werden: Durch einen elektrochemischen Ätzprozeß werden in dem vorhandenen Silicium-Wafer mikroskopisch kleine Ätzkanäle mit einem Durchmesser zwischen 10–1000 Å gebildet. Der Abstand benachbarter Ätzkanäle liegt in der Größenordnung des Durchmessers. Zurück bleibt ein Skelett aus vernetztem, einkristallinem Silicium, dessen Aussehen am ehesten mit dem eines Schwammes verglichen werden kann.

Der erste Einsatz von PS in der Mikroelektronik geschah zur Herstellung von sogenanntem SOI- (Silicon on Insulator) Strukturen. Hierbei werden Störeffekte durch benachbarte Transistoren, wie sie bei den üblichen, hohen Integrationsdichten der Mikroelektronik vorkommen können, durch Isolatorschichten unter dem Silicium vermieden. Die Herstellung derartiger Bauelemente mit den Isolatorschichten ist mittels des FIPOS (Full Insulation by Porous Oxidized Silicon) – Verfahrens möglich geworden [2], konnte sich technologisch jedoch nicht durchsetzen. Aber auch eine direkte Verbindung der *III* – *V* Halbleitertechnologie, d. h. insbesondere der optoelektronischen Komponenten, mit der kostengünstigen und am weitesten entwickelten Silicium-Technologie ist durch die Verwendung von PS als Substratmaterial für die *III* – *V* Halbleiter vorstellbar [3]. Weiterhin kann PS infolge seiner Struktur auch als Antireflexbelag für Solarzellen [4] oder aufgrund der großen Oberfläche für Sensoren und Katalysatoren Verwendung finden [5, 6].

Ein sehr großes Anwendungspotential besitzt PS aber aufgrund der erwähnten Lumineszenzeigenschaften. Als Erklärung dieser Lumineszenzeigenschaften wurden anfangs sehr unterschiedliche und sich stark widersprechende Erklärungsansätze geliefert, die sich im wesentlichen im Mechanismus der Lichtemission unterscheiden. Von diesen Ansätzen hat sich das Quantenmodell behauptet, das von einem Quanten-confinement-Effekt in oberflächen-passivierten Kristalliten ausgeht [7, 8, 9] und somit die Lichtemission aufgrund einer veränderten Bandstruktur im PS unter Einbeziehung einer passivierten Oberfläche erklärt. Die modellmäßige Beschreibung des Silicium-Skelettes geht dabei von sog. Quantendrähten [7] bzw. kleinen Kristalliten (sog. Nanokristalliten) aus, in denen Elektronen lokalisiert sind. Ein erstes Indiz für die Richtigkeit dieses Modelles und die damit verbundenen Quantisierungseffekte war die beobachtete Änderung des Bandabstandes im PS [8]. Eine endgültige Klärung der Details der Lumineszenzmechanismen ist aber weiterhin Gegenstand der Forschung.

Durch die Entdeckung der Elektrolumineszenz des PS [10, 11] erscheinen eine Fülle von neuen Anwendungsmöglichkeiten erreichbar: Zu nennen sind hier besonders Vorschläge für flache Bildschirme und Leuchtdioden zur optischen Signalübertragung [11, 12, 13, 14, 15]. Wichtig neben einer elektrischen Kontaktierung und Strukturierung der porösen Schichten sind vor allem im Hinblick auf die Anwendungen die Lumineszenzintensitäten und die spektrale Lage der Lumineszenzen. Während für die Photolumineszenz je nach Präparation der Proben Quanteneffizienzen von bis zu 10 % beobachtet wurden, liegen sie für die Elektrolumineszenz mit Festkörperkontakten noch zwei bis drei Größenordnungen darunter. Bei den technologisch weniger bedeutsamen Flüssigkeitskontakten wird jedoch von einer Quanteneffizienz $> 1\%$ berichtet [16].

Gerade für die technologische Verwendung des PS ist also die Verbesserung der Lumineszenzeigenschaften von großem Interesse. Eine Untersuchung der Möglichkeit, diese Eigenschaften zu optimieren, soll im folgenden durch unterschiedliche Ansätze erfolgen:

Zum einen soll es Ziel sein, die vorhandenen Strukturen (Kristallite) weiter in ihrer Größe zu reduzieren, so daß die Quanteneffekte in den Vordergrund treten. Es wird gezeigt, daß dies durch eine Beleuchtung der Proben während der Herstellung geschehen kann. In der Literatur finden sich zu dieser Fragestellung vereinzelte und nicht systematische Untersuchungen, so daß im folgenden zunächst die Auswirkung der Beleuchtung auf die Mikrostruktur von verschiedenartig dotiertem Material untersucht werden soll (Kapitel 5). Die Beeinflussung der makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften des PS durch die Beleuchtung wird im Zusammenspiel mit den weiteren, im Ätzprozeß variierbaren Parametern wie Stromdichte und Ätzzeit analysiert. Zudem sollen die Auswirkungen der beleuchtungsunterstützten Herstellung auf die Elektrolumineszenz untersucht werden.

Andererseits ist für die meisten Applikationen – wie z. B. Flachbildschirme – neben der Effizienz der Lumineszenz auch ihre spektrale Lage von Bedeutung. Ein Ansatz zur Beeinflussung dieser spektralen Lage besteht in der Verwendung von sogenannten Übergitterstrukturen bzw. komplexen Schichtsystemen aus porösem Silicium. Bei geeigneter Wahl der Schichtdicken und der Mikrostruktur, die die optischen Eigenschaften bestimmen, ist die Herstellung von Interferenzfiltern möglich. Es sollen daher zunächst unterschiedliche Methoden zur Herstellung derartiger Schichtsysteme untersucht werden und anschließend eine Charakterisierung ihrer optischen Eigenschaften erfolgen (Kapitel 6). Ein wesentlicher Punkt dieser Behandlung wird die Übertragbarkeit der von Einzelschichten her bekannten Ergebnisse auf die Übergitterstrukturen sein. Am Ende dieses Kapitels werden erste Anwendung der komplexen Schichtsysteme aus PS, wie z. B. FABRY-PEROT-Filter aus PS oder vergrabene Spiegelschichten, vorgestellt.

Die Charakterisierung der unter Beleuchtung hergestellten Proben als auch der Übergitter erfolgte mittels optischer und elektronenspektroskopischer Methoden. Ein Schwerpunkt der Charakterisierung von beleuchteten Proben liegt dabei auf der RAMAN-Spektroskopie als einer zerstörungsfreien optischen Methode. Die theoretischen Grundlagen, insbesondere die RAMAN-Streuung an Nanokristalliten, werden in Kapitel 3 erläutert. Die experimentellen Grundlagen für die Charakterisierung von PS werden in Kapitel 4 beschrieben. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf den speziellen Meßbedingungen für PS liegen.

Kapitel 2

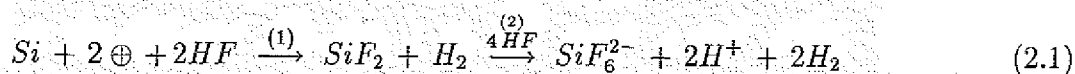
Herstellung poröser Siliciumschichten

Poröses Silicium besitzt eine schwammartige Mikrostruktur mit einem nach der Herstellung noch verbleibenden Skelett aus kristallinem Silicium (dunkle Bereiche in Abb. 2.1). Charakteristisch für eine Probe ist die Dimension der stochastisch verteilten Ätzkanäle (sog. Poren, in Abb. 2.1 als helle Bereiche erkennbar), deren Durchmesser von 10 Å bis 1000 Å durch die Präparationsbedingungen und Wahl des Substrates variiert werden kann. Sie resultieren aus einer selektiven Ablösung vieler Silicium-Atome in einem elektrochemischen Ätzprozeß. Die besondere Struktur dieses Materiales wird eng mit den besonders für Applikationen interessanten Eigenschaften einer intensiven, spektral breitbandigen Lumineszenz bei Raumtemperatur im sichtbaren Spektralbereich verknüpft, wodurch poröses Silicium (PS) in den letzten drei Jahren sehr stark in den Vordergrund des Interesses gerückt ist. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen beschäftigt sich bereits mit den Applikationen, wobei allerdings die grundlegenden physikalischen Mechanismen der Bildung und Lumineszenz immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung und Diskussion sind. Zum Verständnis und natürlich zur Optimierung von z. B. Photodetektoren [17, 18], Katalysatoren [5, 6], Leuchtdioden [12, 13, 14, 15] und Wellenleitern [19] auf der Basis dieses Materiales ist die Kenntnis der verschiedenen Modellvorstellungen zum Bildungsmechanismus von PS eine wichtige Voraussetzung für die gezielte Beeinflussung der Empfindlichkeit bzw. Effizienz von Photo- und Elektrolumineszenz.

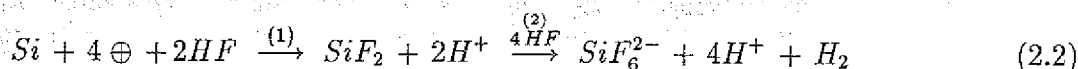
Bevor jedoch detaillierter auf unterschiedliche Bildungsmodelle eingegangen wird, werden im folgenden kurz die hinter der Bildung von PS stehenden, elektrochemischen Reaktionen erläutert und anschließend eine Übersicht über die morphologiebeeinflussenden Parameter zur Bildung von PS gegeben.

2.1 Elektrochemie

Poröse Siliciumschichten werden in einem elektrochemischen Ätzprozeß in konzentrierter HF-Lösung hergestellt, wobei das Si-Substrat die Anode und ein im Elektrolyt befindliches Platingitter die Kathode bilden. Dabei erfolgt kein umfassender Abtrag der Oberfläche (sog. Elektropolieren), sondern es werden aufgrund der chemischen Reaktionsgleichungen



bzw.



unter Beteiligung von Löchern ($\oplus$) lokal Si -Atome in die Lösung überführt [20, 8]. Als stabiles Endprodukt geht in beiden Fällen SiF_6^{2-} in Lösung. Die Anzahl der für den Ablauf der elektrochemischen Reaktionsgleichungen notwendigen Löcher gibt Aufschluß über die Valenz des ablaufenden Prozesses. Außer den beiden aufgeführten Reaktionsgleichungen des rein *divalenten* (Gl. 2.1) und des rein *tetravalenten* (Gl. 2.2) Prozesses gibt es je nach Präparation der Proben eine unterschiedliche Wichtung beider Reaktionsabläufe, so daß die resultierende Valenz zwischen 2 und 4 liegen kann. Dies bedeutet, daß 2 bis 4 Löcher für die Ablösung eines Si -Atomes benötigt werden (vergl. Abb. 2.2). Reaktionsteil (1) der Gleichungen benötigt für die Reaktionskinetik eine Zufuhr von Ladungsträgern zum Ort der Reaktion, es handelt sich also um den

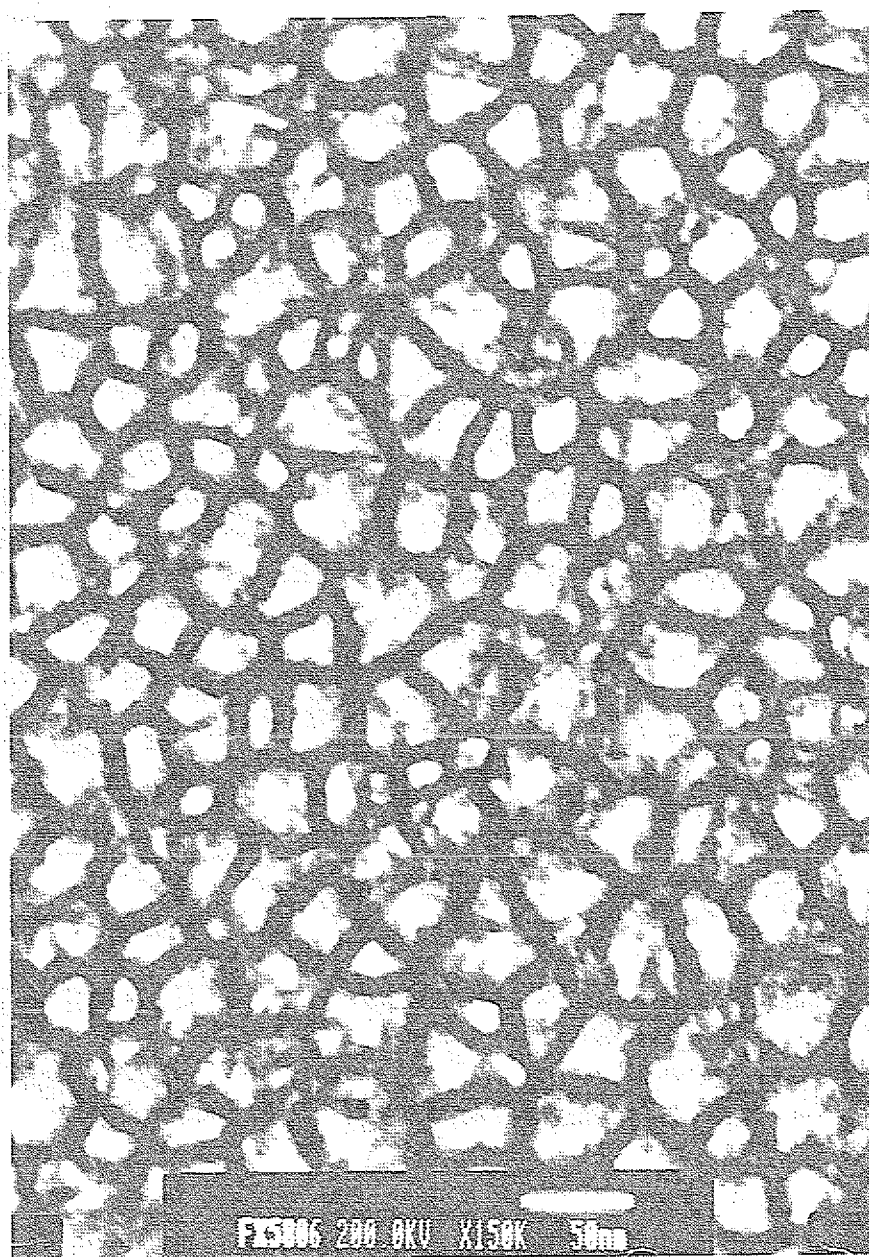


Abb. 2.1: TEM-Aufsichtsaufnahme einer elektrochemisch hergestellten porösen Silicium-Schicht unter Verwendung von p -dotiertem Substratmaterial.

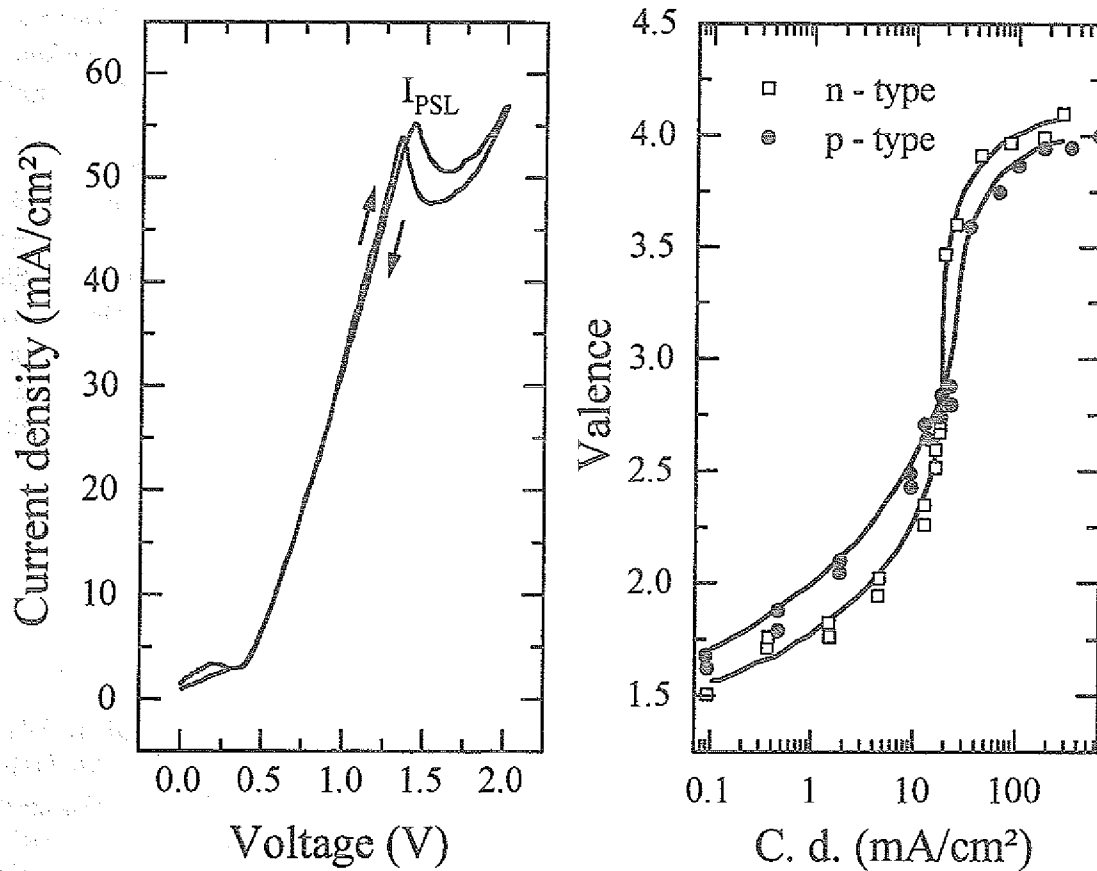


Abb. 2.2: a) $I(V)$ -Kennlinie von n -PS während der Herstellung unter Beleuchtung, b) Valenzen für n -PS und p -PS. Die charakteristische Stromstärkerhöhung I_{PSL} weist auf grundlegende Morphologieänderungen durch die Änderung der Transportmechanismen hin. Diese Modifikation spiegelt sich in dem Übergang der Valenz n gegenüber der Stromstärke I als Wandlung des hauptsächlich divalenten Prozesses in den tetravalenten Prozeß wieder [20].

elektrochemischen Anteil, wobei Reaktionsschritt (2) einen rein chemischen Prozeß darstellt. Eine differenzierte Darstellung der Reaktionsprozesse, deren Ablauf immer noch diskutiert wird, ist in [21] zu finden.

Außer dem elektrochemischen Reaktionsprozeß können aufgrund der entstehenden großen Oberfläche des PS – je nach Wahl der Herstellungsparameter von $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ bis über $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [22] – zusätzlich rein chemische Reaktionsschritte eine Rolle spielen [21].

Strom-Spannungscharakteristik

Messungen der Strom-Spannungscharakteristiken an dem System Elektrolyt/Silicium deuten an, daß es sich sowohl bei Verwendung von p -dotiertem als auch bei n -dotiertem Substrat um ein modifiziertes Schottky-Dioden-Verhalten des Systemes handelt [20, 23, 24, 25]. Unter kathodischen Bedingungen entsteht gasförmiger Wasserstoff ohne Bildung einer porösen Schicht, im Bereich anodischer Spannung schreitet die Bildung einer Schicht unter einer hauptsächlich

divalenten Auflösung von *Si* bis zu einem charakteristischen Peak I_{PS} in der Strom-Spannungs-Kennlinie voran (Abb. 2.2). Dieser Peak wird einer für die Bildung des gasförmigen Wasserstoffs benötigten Spannungserhöhung zugeschrieben [20]. Höhere anodische Spannungen bewirken den vornehmlich tetravalenten Prozeß des Elektropolierens. Eine weitere Überhöhung der Kennlinie mit anschließenden Oszillationen zu höheren Spannungen (in Abb. 2.2 nicht mehr dargestellt) weist auf den Übergang des tetravalenten zum chemischen Prozeß der Auflösung eines anodisch gebildeten Oxides hin [20, 25]. Die Unterteilung der Kennlinie im Falle von *n*-PS kann durch die unterschiedlichen Transportphänomene bei der Bildung von PS erklärt werden. Bis zur charakteristischen Stromstärke I_{PSL} bestimmt der Ladungsträgertransport vom Substrat zur Oberfläche als langsamster Schritt den Reaktionsablauf, für $I > I_{PSL}$ jedoch dominiert der Massentransport im Elektrolyten, so daß ein Überangebot an Löchern ($\oplus$) einen ganzflächigen Abtrag der Oberfläche ermöglicht. Auf die besonderen Effekte dieser Mechanismen für die Bildung von *n*-PS wird in Kapitel 5 eingegangen. Für *p*-PS wird eine analoge *I*-*V*-Kennlinie beobachtet, lediglich im Bereich kathodischer Spannungen ist eine dioden-typische Sperrcharakteristik meßbar [21, 23].

2.2 Chemische Zusammensetzung

Der in den Gleichungen (2.1) bzw. (2.2) als Reaktionsprodukt in die Lösung überführte Wasserstoff und die in dem Elektrolyten vorliegenden Wasserstoffionen ermöglichen eine Absättigung der freien *Si*-Bindungen (*dangling bonds*) des *Si* durch Wasserstoffatome, also eine Wasserstoffpassivierung der *Si*-Oberfläche durch *Si-H* Bindungen [26]. Mit Hilfe der Infrarot- (IR) und der Photoakustik-Spektroskopie (PAS) können deutliche, in Abhängigkeit von der Probenpräparation verschiedene *Si-H_x* Moden und *Si-O* Banden beobachtet werden [27, 28]. Der Sauerstoff wird bevorzugt in die rückwärtigen Bindungen (*back bonds*) von *Si*-Oberflächenatomen eingebaut [29, 30], so wie man es von den bekannten Oxidationsmechanismen der *Si*-Oberfläche erwartet [31]. Andere Verunreinigungen wie Fluor und Kohlenstoff wurden in geringen Mengen durch Photoemissions- [32, 33] bzw. Sekundärionenmassenspektroskopie [34] nachgewiesen.

2.3 Mikrostruktur

Da die Herstellung von PS über die Ablösung von *Si*-Atomen aus einer einkristallinen Probe verläuft, bleibt auch in der porösen Struktur die Kristallinität des Ausgangsmaterials erhalten, was XRD Studien von Barla et al. belegen [35]. Neben dem Substratpeak läßt sich der Peak der an den Netzebenen der porösen Schicht gebeugten Röntgenstrahlen mit einer geringen Erhöhung der Halbwertsbreite gegenüber dem perfekten *Si*-Einkristall erkennen. Aufgrund der Winkelseparation aus den Messungen symmetrischer und asymmetrischer Reflexe wurde festgestellt, daß parallel zur Oberfläche nur eine geringfügige Änderung des Netzebenenabstandes im Vergleich zum ungestörten *Si* vorliegt, wohingegen die Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche mit abnehmendem Volumenanteil, d. h. höherer Porosität, zunimmt [36, 37, 38]. Die im porösen Material somit größere Gitterkonstante gegenüber dem Substrat wird aufgrund der Verbindung zu diesem auf dessen Gitterkonstante festgelegt. Infolge fehlender Relaxationsmöglichkeiten in eine neue Gleichgewichtslage kommt es zu Stress in der porösen Schicht. Eine deutliche Blauverschiebung der Absorptionskante aus Reflexionsmessungen [39, 40, 41] und fehlende Strukturen in der Spin-Bahn-Aufspaltung des *Si*2*p*-Niveaus im PS lassen größere Anteile von amorphem-*Si*

($a-Si$) im Material unwahrscheinlich erscheinen, wie auch durch Röntgenabsorptionsmessungen gezeigt werden konnte [42].

Vor einer Diskussion möglicher Strukturbeeinflussungen sollen jedoch zunächst die unterschiedlichen Begriffsbildungen zur Beschreibung der Morphologie für eine anschließende Bewertung von verschiedenen Modellansätzen zur Bildung von PS an Hand von vier typischen TEM-Querschnittsaufnahmen verdeutlicht werden (Abb. 2.3).

Die Klassifizierung der unterschiedlichen Strukturen erfolgt üblicherweise nach der Größe der Poren in dem betreffenden Material [43] und soll hier zum besseren Verständnis der in der Literatur verwandten Begriffe erläutert werden: Während man bei p -Material mit seiner stark vernetzten, isotropen Struktur von sogenanntem *Mikro-PS* (Porengröße $< 2\text{ nm}$) spricht, bezeichnet man das anisotrope p^+ - und n^+ -Material mit seinen deutlichen Ätzkanälen und einer Porengröße von 2 nm bis zu 50 nm als *Meso-PS*. Das hier abgebildete n -Material mit den deutlich gerichteten, einigen Mikrometer langen Ätzkanälen klassifiziert man mit einer Porengröße $> 50\text{ nm}$ als *Makro-PS*.

Neben den hier durch die Dotierung des Substratmaterials vorgegebenen, groben Klassifizierungen läßt sich ein weiterer Einfluß auf die Morphologie durch die Wahl der Ätzparameter während der Herstellung ausüben. Ein Überblick wird im folgenden Abschnitt gegeben.

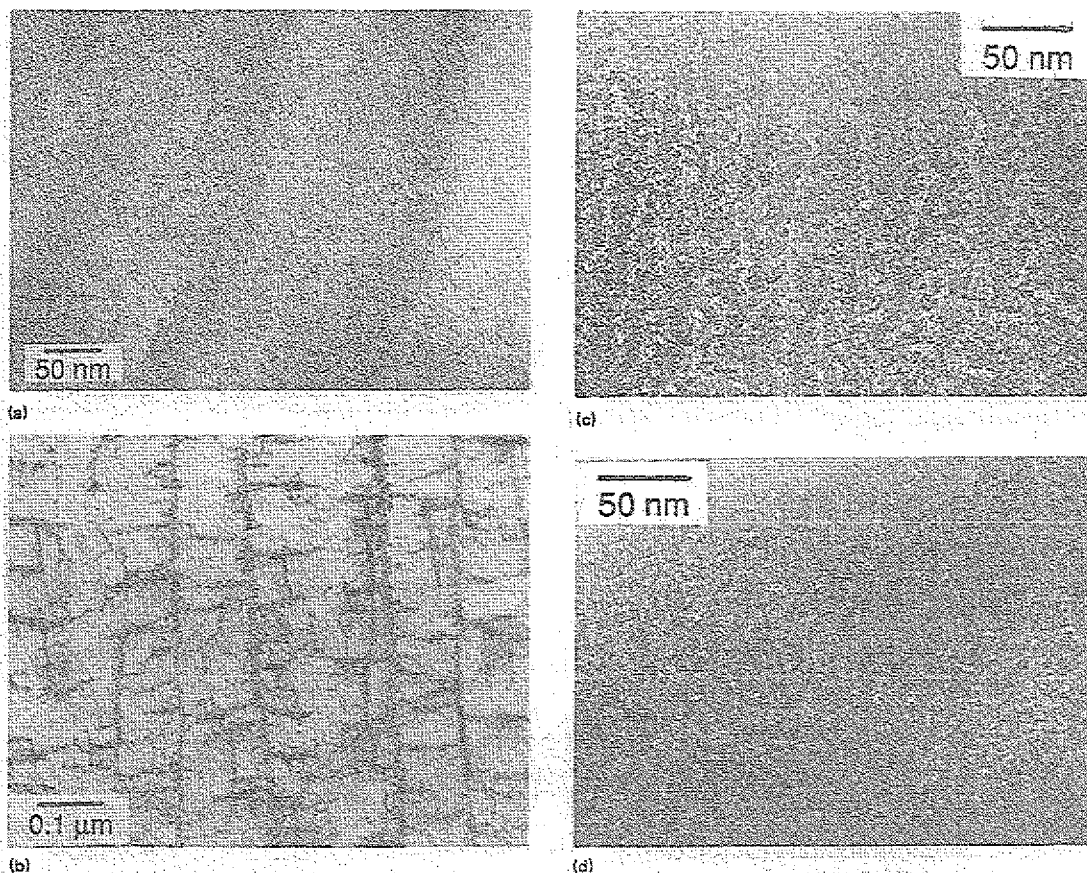


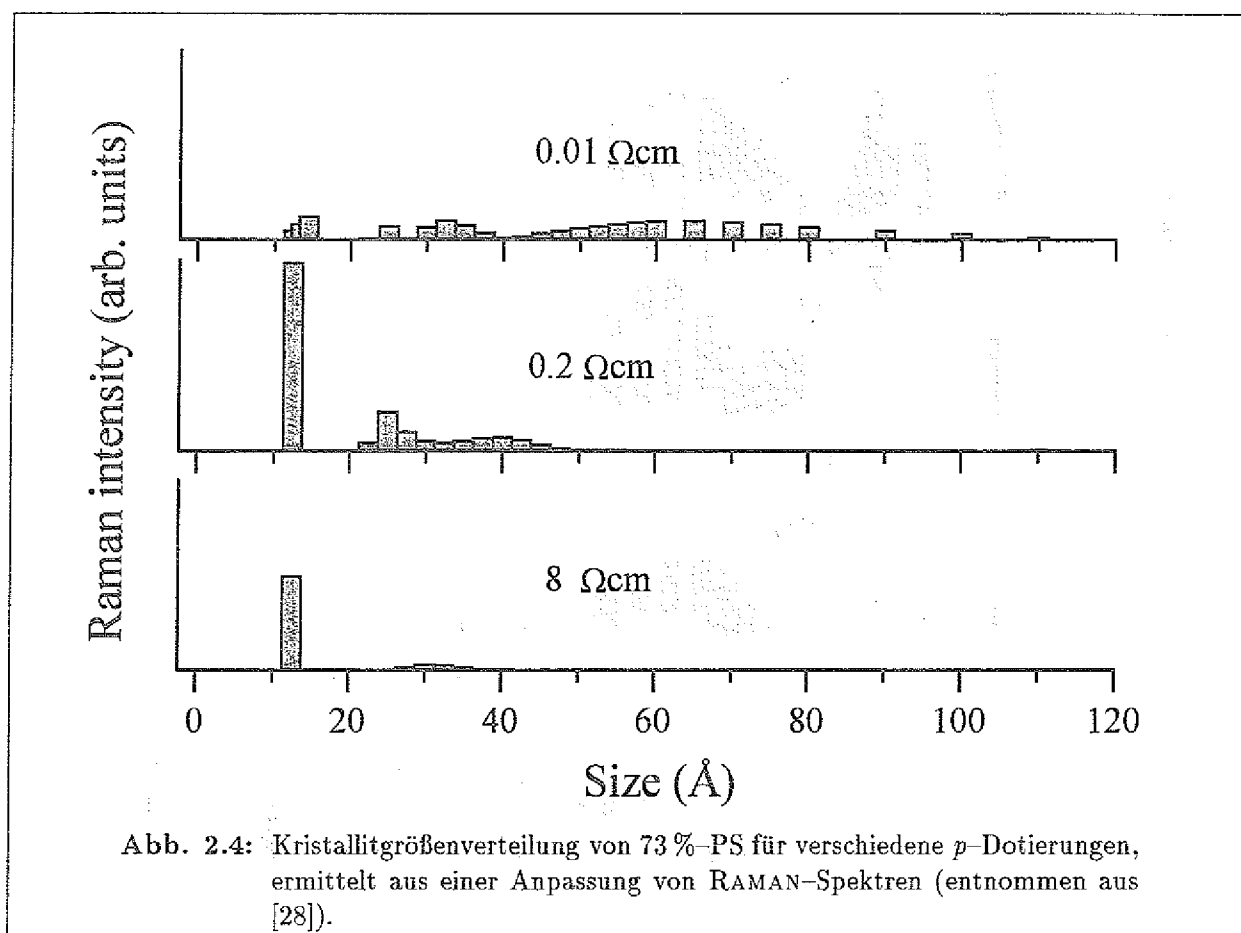
Abb. 2.3: Querschnitts-TEM-Aufnahmen zeigen die grundsätzlichen Unterschiede in der Morphologie von PS auf unterschiedlich dotierten Substraten: a) p , b) n , c) p^+ , d) n^+ [21].

2.4 Strukturbeeinflussung

Die Struktur von porösem Silicium kann durch eine Vielzahl von Parametern gezielt beeinflusst werden:

- Zum einen ist dies der für den Ablauf der Reaktion angelegte *Strom* bzw. die angelegte *Spannung*. Für die Herstellung des PS haben sich galvanostatische Bedingungen aufgrund der besseren Prozeßkontrolle bewährt. Mit Hilfe der Stromdichte läßt sich in bestimmten Grenzen die Porosität einstellen. Allerdings üben auch die nachfolgenden Parameter z.T. entscheidenden Einfluß auf die Porosität aus [22, 44] (siehe auch Kapitel 5, 6.1.6).
- *Dotierungskonzentration* und *-art* haben einen wesentlichen Einfluß auf die Mikrostruktur des PS. Da z. B. in *n*-dotiertem Material die für den Ätzprozeß benötigten Löcher $\oplus$ Minoritätsladungsträger sind, müssen dort durch Beleuchtung der Probe photogenerierte Ladungsträger zur Verfügung gestellt werden. Bestimmte Vorstrukturierungen ermöglichen für *n*-Material aber auch die Bildung von sog. Makroporen ohne Beleuchtungseinfluß mit einer für Ladungsträgerdurchbrüche infolge erhöhter Felder geeigneten Geometrie [25] (für eine detaillierte Diskussion sei auf Kapitel 6.3 verwiesen).
- Die *HF-Konzentration* im Elektrolyten nimmt einen merklichen Einfluß auf die Morphologie. Mit ansteigender *HF-Konzentration* erfolgt bei gleicher, angelegter Stromstärke eine Abnahme der Porosität bei gleichzeitiger Reduktion der mittleren Porenradien [2, 45]. Diese Ergebnisse wurden indirekt durch Gasadsorptionsmessungen verifiziert [22, 2]. Der zur Verwendung der Schichtherstellung benutzte Elektrolyt setzt sich normalerweise zur besseren Benetzung der Oberfläche aufgrund des hydrophoben Verhaltens von PS aus wässriger *HF-Lösung* und Ethanol zusammen.
- Die *Ätzzeit* bestimmt die Schichtdicke der porösen Schicht. Einflüsse der Verweilzeit im Elektrolyten und damit ein rein chemisches Ätzen werden in Kapitel 6.1.6 diskutiert.
- Eine *Beleuchtung* der Proben führt eine zusätzliche Anzahl von variierbaren Parametern mit sich. Sowohl Porosität als auch Schichtdicke und Morphologie werden von Beleuchtungswellenlänge und *-art* (monochromatisch oder spektral breitbandig), Beleuchtungsstärke, Beleuchtungsdauer und schließlich auch vom Beleuchtungszeitpunkt (Beleuchtung während oder nach der Herstellung) beeinflusst. Diese Punkte werden in Kapitel 5 noch eingehend behandelt.
- Die Geometrie der Ätzzelle, d. h. Größe, Form und Abstand des Platindrahtes von der Anode, sowie die Umgebungstemperatur führen zu weiteren möglichen Variationsparametern, die im wesentlichen die Homogenität der Probe beeinflussen [46]. Zu diesem Parametersatz finden sich in der Literatur nur sehr wenige Angaben.

Vor allem die Einflüsse von Substratdotierung und Porosität auf die Struktur werden nun an Hand von porösen Proben aus *p*-Material exemplarisch erläutert. Aufgrund des komplexen Aufbaus und der großen Anzahl variierbarer Parameter bei der Herstellung des PS ist es schwierig, Meßmethoden zu seiner umfassenden Charakterisierung zu finden. In der Literatur sind neben abbildenden Verfahren wie TEM vor allem spektroskopische und nukleartechnische Untersuchungsmethoden zur Klärung des Einflusses von Substratdotierung, Porosität, Alterung und



chemischer Zusammensetzung anzutreffen. Auf die erstgenannten von diesen Einflüssen soll im folgenden Abschnitt kurz eingegangen werden.

Die Verwendung verschiedener spektroskopischer Methoden beinhaltet vielschichtige und umfangreiche Auswertungen mit Hilfe modelltheoretischer Ansätze, die im Hinblick auf die diese Arbeit betreffenden Meßmethoden in Kapitel 3 noch näher erläutert werden.

Dotierung

Insbesondere findet sich zu der Auswertung der RAMAN-Spektroskopie an PS ein komplexes Modell [3], was in Kapitel 3.1.3 präzisiert werden wird. Zum Verständnis in diesem Zusammenhang soll nur erwähnt werden, daß sich der zu niedrigen Wellenzahlen verschobene und asymmetrische Raman-Peak von PS mit Hilfe des Modelles der RAMAN-Streuung an Nanokristalliten aus überlagerten Streubeiträgen einzelner sog. Nanokristallite unterschiedlicher Größe synthetisiert [3]. So lassen sich durch Simulation der Ramanspektren Kristallitgrößenverteilungen – also Verteilungen der Streubeiträge von Kristalliten einer bestimmten Größe – und somit Aussagen über die Mikrostruktur gewinnen. Untersuchungen der Dotierungsabhängigkeit der Mikrostruktur (Abb. 2.4) zeigen [28], daß mit abnehmender Dotierung ein deutlicher Trend zu kleineren Kristalliten zu erkennen ist, der sich auch in den TEM-Aufnahmen (Abb. 2.3) wiederfindet.

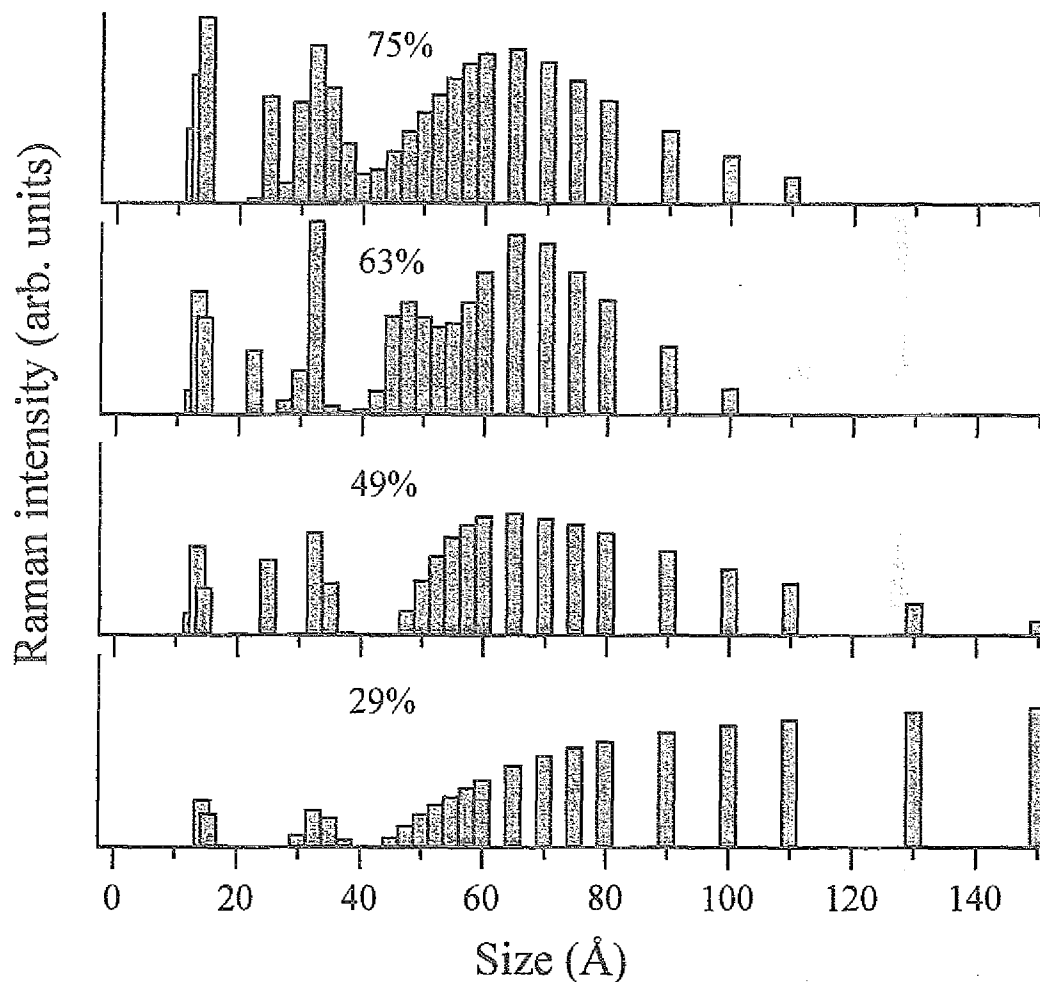


Abb. 2.5: Kristallitgrößenverteilung von p^+ -PS ($0.01 \Omega \text{cm}$) für verschiedene Porositäten, entnommen aus [28]

Porosität

Analoge, porositätsabhängige Mikrostruktur-Untersuchungen zeigen, daß mit steigender Porosität für hochdotiertes PS eine Abnahme in der Anzahl von großen Kristalliten beobachtet wird (Abb. 2.5). Diese Tendenz wird auch in TEM-Bildern [27] wiedergefunden, die mit wachsender Porosität eine Dünnung der im PS befindlichen Stege und eine damit einhergehende Ausweitung der Poren zeigen. Aufgrund präparativer Bedingungen ist ein direkter Vergleich jedoch nicht möglich [47]. Weiterhin kann aus Reflexionsspektren von p -dotiertem PS entnommen werden, daß eine Erhöhung der Porosität in dem untersuchten Material sowohl mit einer verstärkten Modulation der Fabry-Perot-Schichtdickeninterferenzen [27] als auch mit einer Verringerung des Imaginärteiles der dielektrischen Funktion [48] korreliert. Letzteres spricht für eine grundlegende Änderung der Topologie des PS in Abhängigkeit des abgelösten Materialanteiles.

Alterung

Durch Zuordnung der Si-H und Si-O Oszillatoren zu bestimmten Schwingungsmoden konnte mit Hilfe von Infrarot-Reflexion-Messungen gezeigt werden, daß bei Lagerung des PS an Luft

eine deutliche Erhöhung der Sauerstoffmoden auftritt [28, 49, 50]. Im Einklang dazu befinden sich Photoemissionsspektroskopie-Messungen (XPS), die belegen, daß durch diese Lagerung in Abhängigkeit der Dotierung eine Zunahme der Si^{+1} und Si^{+4} Oxidationszustände beobachtet wird [28]. Dies wird mit der unterschiedlichen, dotierungsabhängigen Ausbildung von Suboxiden aufgrund von Modellen bezüglich idealen, nicht rekonstruierten $Si(100)$ Oberflächen von p -Material bzw. $Si(111)$ Oberflächen von p^+ -Material begründet [51].

Photolumineszenzmessungen weisen eine drastische Abhängigkeit von Dotierung und Porosität und Alterung auf: Mit ansteigender Porosität bei gleicher Substratdotierung und auch mit sinkender Dotierung bei gleichbleibender Porosität nimmt die Photolumineszenz (PL)-Intensität zu [28]. Gerade diese Messungen verdeutlichen, daß für Anwendungen die Charakterisierung der Mikrostruktur bzw. die Vorhersage der gewünschten Eigenschaften durch Beeinflussung der Mikrostruktur eine wichtige Rolle spielen wird. Für die Alterung gibt es keine eindeutige Tendenz des Verhaltens der PL-Intensität, sie hängt vielmehr vom Ausgangszustand und Art der Alterung (natürliche Oxidbildung [28, 49], Oxidbildung durch thermische [49, 52, 9] bzw. chemische Prozeßschritte [7, 53]) ab. Als Grund für dieses Verhalten wird eine unterschiedliche Oberflächenpassivierung der freien Si -Bindungen in Abhängigkeit der Oxidation angegeben. Photolumineszenz- und Elektron-Spin-Resonanz (ESR)-Messungen weisen eine eindeutige Abhängigkeit der PL-Intensität von dieser Passivierung auf [54], da vor allem die Wahrscheinlichkeit der Rekombination über radiative Zerfallskanäle durch nichtstrahlende Rekombinationszentren drastisch reduziert wird.

Einen weiteren Schritt zum Verständnis der gerade beschriebenen Möglichkeiten der Strukturbeeinflussung liefern die im folgenden Abschnitt erläuterten Modelle, die den Bildungsprozeß der porösen Strukturen und somit auch den Einfluß einzelner Parameter verstehen helfen.

2.5 Modelle zum Bildungsprozeß

Die nun im folgenden vorgestellten Modelle zur Bildung von PS versuchen auf recht unterschiedliche Weise, die eben erläuterten Strukturunterschiede zu erklären. Allen Modellen gemeinsam ist jedoch eine häufig nicht näher spezifizierte Initialphase des Ätzprozesses an Oberflächenverunreinigungen bzw. -rauigkeiten und/oder Dotieratomen [21, 25, 55, 56].

Beale-Modell:

Das historisch älteste Modell ist das BEALE-Modell [1, 57, 58]. Es ist eine elektrostatische Beschreibung der Porenbildung und postuliert eine aufgrund von Oberflächenzuständen verursachte Ausbildung einer Raumladungszone. Damit korrespondiert eine Verarmung von Ladungsträgern im oberflächennahen Bereich (Abb. 2.6.a), die unabhängig von diesem modelltheoretischen Ansatz durch Messungen der Oberflächenzustandsdichte am verbleibenden Material nachgewiesen werden konnte [59]. Die Geometrie der Poren bewirkt nun eine Konzentration der elektrischen Feldlinien am Porenboden, so daß dort auch vermehrt Ladungsträger der elektrochemischen Reaktion zur Verfügung gestellt werden können und die Bildung von PS fortgesetzt wird. Die Entstehung einer mikroporösen Schicht auf den Ätzkanälen des makroporösen n -Materiales kann nicht erklärt werden. Weiterhin gilt das für dieses Modell zur Erklärung poröser Schichten auf n - und p -Material benötigte Fermi-level-pinning in der Mitte der Bandlücke als problematisch [5].

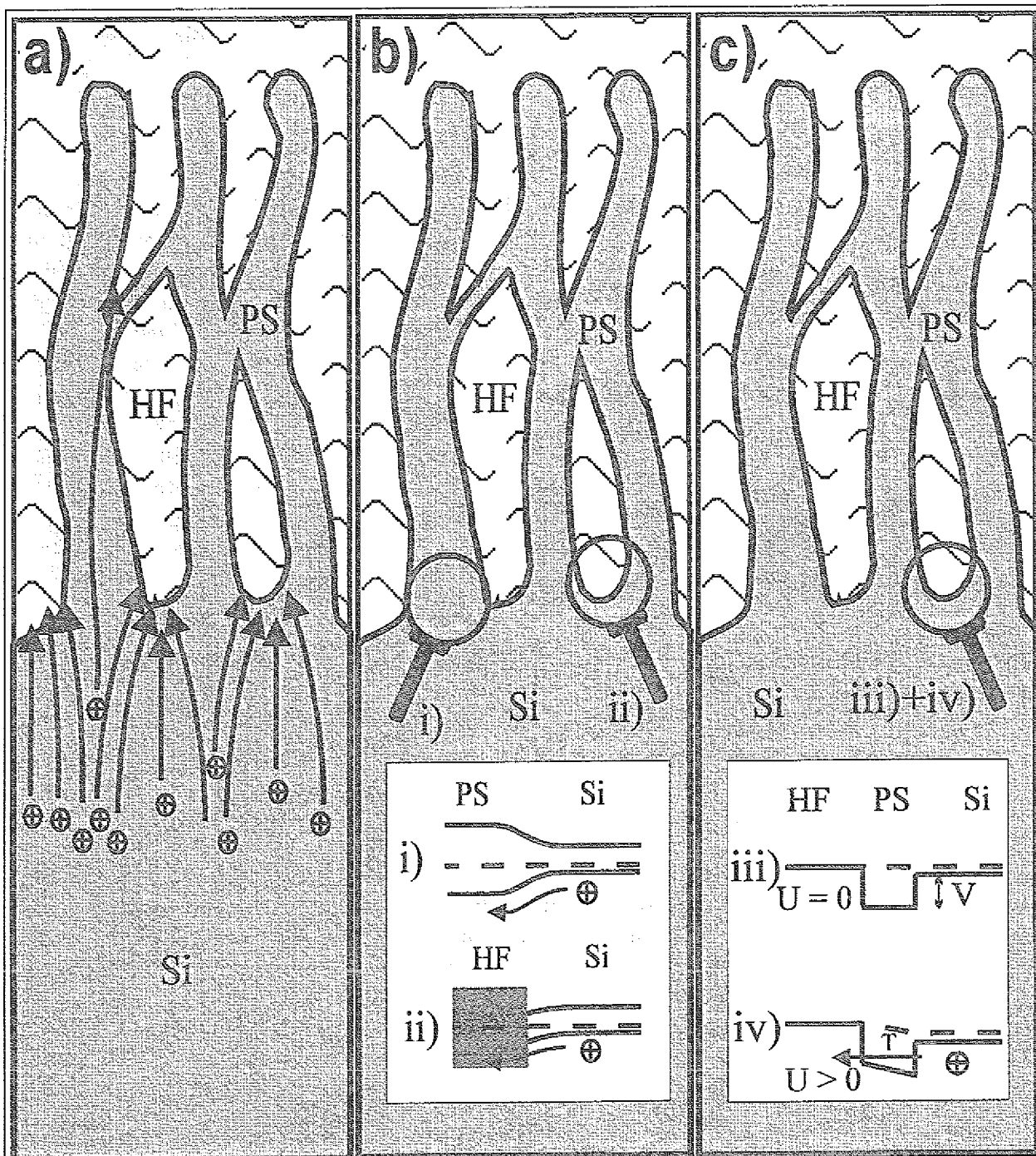


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des a) BEALE-Modells, des b) Quantenmodells und des c) diffusionsbegrenzten Quantenmodells. Beim BEALE-Modell wird der Ladungsträgertransport durch eine elektrostatische Beschreibung erklärt, das Quantenmodell erläutert den Ätzprozeß mit Hilfe der Bandstruktur in Abhängigkeit der Kristallitgröße: Im Fall i) ist der Löchertransport durch vorhandene Kristallite unwahrscheinlich, so daß das PS an Ladungsträgern verarmt ist, Fall ii) zeigt die aufgrund der Bandstruktur mögliche Ätzung am Interface *Si* /Elektrolyt. Das diffusionsbegrenzte Quantenmodell postuliert ab einer bestimmten Kristallitgröße ein Tunneln der Ladungsträger durch schon gebildete Kristallite bei vorhandener, äußerer Vorspannung (iv).

Diffusionsbegrenztes-Modell:

Mathematisch dem BEALE-Modell ähnlich geht das diffusionsbegrenzte Modell von einer stochastischen Diffusion der Löcher ($\oplus$) vom Substrat zur Oberfläche aus [6, 60]. Ein charakteristisches Merkmal dieses Modells ist die Diffusionslänge, die durch die Dotieratomkonzentration des Materials vorgegeben wird und den aus Geometrie Gründen zu den Porenspitzen hin verstärkten Transport der Löcher beschreibt. Der Ätzprozeß setzt vornehmlich an diesen Porenspitzen ein, wobei der Rest des Materials aufgrund von Oberflächenzuständen (vergl. BEALE-Modell) an freien Ladungsträgern verarmt ist. Rechnungen zu diesem Modell liefern dem PS ähnliche, fraktale Strukturen. Obwohl damit eine Unterscheidung von n - und p -Material ermöglicht wird, versagt die Beschreibung bei der Differenzierung von p - und p^+ -Material, wobei letzteres der höheren Dotieratomkonzentration wegen eine weitaus geringere Diffusionslänge und somit feinere Struktur aufweisen sollte [5].

Raten-Modell:

Das Raten-Modell ist im wesentlichen eine Beschreibung der Porenbildung durch konkurrierende Prozesse der Oxidfilmbildung und anschließender Auflösung dieses Oxides durch den Elektrolyten. Eine Beschreibung erfolgt durch die zu diesen Reaktionen gehörenden Ratengleichungen und ist infolge der großen Anzahl freier Parameter eine komplexe Darstellung, mit der beinahe jedes Ergebnis beschrieben werden kann [5].

Quanten-Modell:

Das jüngste Modell ist das Quanten-Modell [41, 61]. In diesem Zusammenhang wird oft der von CANHAM für poröses Silicium geprägte Begriff *Quantendraht* (engl.: quantum wire) verwendet [61]. Er stellt bildhaft die durch die Quantisierung hervorgerufene Änderung des Bandabstandes gegenüber perfektem Si dar. Ein Nachweis dafür fanden LEHMANN und GÖSELE durch den in optischen Absorptionsmessungen bestimmten Bandabstand von 1,5 eV in p -Material [41]. Mit Hilfe von theoretischen Rechnungen zur elektronischen Bandstruktur konnten mittels Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) unter Annahme von sphärischen Kristalliten – aus denen sich ein solcher Quantendraht aufgebaut gedacht werden kann – gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Daten des Bandabstandes gefunden werden [39, 62, 63]. Auch eine Blauverschiebung der Peaklage der Photolumineszenz an diesem Material mit Abnahme des Durchmessers der *Quantendrähte* unterstützt diese These.

Der fortschreitende Ätzprozeß sorgt für eine zunehmende Reduktion der Kristallitgröße bzw. des Quantendrahtes, bis schließlich eine Verarmung an freien Ladungsträgern weitere elektrochemische Reaktionen verhindert (Abb. 2.6.b). Das Quanten-Modell ist aber nicht in der Lage, die unterschiedliche Porenstruktur von n - und p -Material zu erklären [6].

Diffusionsbegrenztes Quantenmodell:

In einem einfachen Modell kann in Anlehnung an die im Quantenmodell erläuterten Quantendrähte die mikroskopische Struktur des PS durch eine Komposition aus einzelnen, sphärischen

Kristalliten beschrieben werden, die sich im Durchmesser und somit auch in ihren Bandstrukturen unterscheiden [3]. Das diffusionsbegrenzte Quantenmodell basiert auf diesem Modell und gliedert sich im wesentlichen in zwei Teile [28]: Es beschreibt den Ladungsträgertransport für Kristallite mit einem Durchmesser $> 60 \text{ \AA}$ mit Hilfe des bekannten diffusionsbegrenzten Modells [6, 60]. Für kleinere Kristallite dominieren jedoch die Quanteneffekte, so daß je nach Größe dieser Kristallite und Energie der Löcher $\oplus$ diese durch die Kristallite tunneln können, um anschließend zum Elektrolyten zu gelangen und den durch obige Reaktionsgleichungen beschriebenen Ätzprozeß in Gang zu setzen (Abb. 2.6.c). Aufgrund des aus theoretischen Rechnungen ermittelten Zusammenhanges zwischen Bandstruktur der Kristallite und Kristallitgröße und der analogen Behandlung der Tunnelbarriere Si-Kristallit/ Elektrolyt mit der Barriere einer SCHOTTKY-Diode unter Zuhilfenahme der thermischen Emissionstheorie ergeben sich die folgenden Effekte [28, 64]: Summiert man die durch die berechnete Tunnelwahrscheinlichkeit ermittelten Ströme durch einen Kristallit zum Gesamtstrom durch diesen Kristalliten auf und wichtet diesen mit dessen Volumen, so erhält man für verschiedene Kristallitgrößen eine Modulation des Stromes in Abhängigkeit von der Kristallitgröße und der an dem Kristalliten abfallenden Spannung. Die Maxima der Strommodulation mit ihrer höheren Stromdichte ermöglichen ein verstärktes Fortschreiten des anodischen Ätzprozesses und somit eine weitere Reduktion in der Größe der betroffenen Kristallite. Ab einer gewissen Größe bzw. ohne äußere Spannung ist kein Tunneln mehr möglich (Abb. 2.6.c (iv)), so daß eine Verarmung an Ladungsträgern auftritt. Besonders im Hinblick auf die in den folgenden Kapiteln durch RAMAN-Messungen gewonnenen Kristallitgrößenverteilungen gewinnt dieses Modell an Bedeutung, da es zunächst das einzige ist, welches die experimentell gefundenen Modulationen in dieser Verteilung beschreiben kann. Sicherlich ist es noch auf seine Anwendbarkeit im Hinblick auf n - und p -Material unter dem Einfluß des morphologiebeeinflussenden Parameters der Beleuchtung zu überprüfen.

Neuere theoretische Rechnungen, die ein zweidimensionales, zweikomponentiges Widerstandnetzwerk in Analogie zu der mit der Verarmung bzw. Tunnelbarriere verknüpften Widerstandsveränderungen im PS simulieren, zeigen eine den porösen Strukturen ähnliche Vernetzung und können daher zum weiteren Verständnis des Bildungsmechanismus auf dem Hintergrund dieses Modelles beitragen [65].

Gewiß konnte hier nur ein Ausschnitt der über ungefähr vierzig modelltheoretischen Ansätze zur Erklärung der Bildung von PS gegeben werden. Jedoch ermöglicht dieser Einblick ein tieferes Verständnis der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Verfahren zur Strukturbestimmung.

Kapitel 3

Spektroskopische Charakterisierungsmethoden

Im folgenden Kapitel sollen die für das Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen der spektroskopischen Charakterisierungsmethoden und die anschließende Auswertung der Meßergebnisse mit ihrer hier verwendeten Notation erläutert werden. Für eine detaillierte Darstellung sei jedoch auf weitere Literatur verwiesen.

Zunächst einmal wird infolge der zentralen Bedeutung der RAMAN-Streuung für diese Arbeit das Prinzip der RAMAN-Streuung an Nanokristalliten veranschaulicht. Anschließen werden sich hieran in Abschnitt 3.2 Erläuterungen zur Röntgenphotoemissionsspektroskopie, mit deren Hilfe Einflüsse der Herstellungsparameter auf die Oxidationszustände der Proben analysiert werden sollen. Als weitere spektroskopische Untersuchungsmethoden werden die Reflexionsspektroskopie und die Ellipsometrie aufgeführt, die vor allem für die in Kapitel 6 betrachteten Schichtsysteme zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von Bedeutung sind. Weitere Ausführungen zu allgemein üblichen Meßmethoden wie Photolumineszenzmessungen und Röntgenbeugung sind im Zusammenhang mit den für dieses Materialsystem notwendigen Besonderheiten in den entsprechenden Kapiteln erwähnt.

3.1 Raman-Streuung

Als RAMAN-Streuung bezeichnet man den von C.V. RAMAN und K.S. KRISHNAN [66] sowie von G. LANDSBERG und L. MANDELSTAM [67] gleichzeitig entdeckten Effekt der inelastischen Lichtstreuung. Unter der Wechselwirkung von Licht mit Materie kommt es zu elementaren Anregungen im Festkörper und somit zur Erzeugung oder Vernichtung von z. B. optischen und akustischen Phononen, Plasmonen, Polaritonen und Magnonen [68, 69, 70, 71, 72]. Im Experiment lassen sich daher neben dem elastisch gestreuten RAYLEIGH-Licht zusätzliche Seitenbanden beobachten, deren energetische Lage gerade um die Energie der Elementaranregungen oder eine Kombination derer verschoben ist. Eine Beschreibung des RAMAN-Effektes kann sowohl durch eine makroskopische als auch durch eine mikroskopische Theorie erfolgen.

3.1.1 Makroskopische Theorie

Die makroskopische Theorie der RAMAN-Streuung schildert phänomenologisch die Wechselwirkung von Licht mit Materie in einer Dipolnäherung mit linearer dielektrischer Suszeptibilität

[73]. Dadurch entsteht eine durch das zeitabhängige elektrische Feld der Lichtwelle erzeugte Polarisation

$$\mathbf{P}_S(\omega_s) = \varepsilon_0 \cdot \chi(\omega_i, \omega_s) \cdot \mathbf{E}_i(\omega_i) \quad (3.1)$$

die eine Verschiebung der Valenzelektronen gegenüber den Atomrümpfen beschreibt. Hierbei ist $\chi(\omega_i, \omega_s)$ ein Tensor 2. Stufe und stellt die Übergangssuszeptibilität dar, ε_0 ist die elektrische Feldkonstante, ω_i und ω_s sind die Frequenzen des einfallenden und des gestreuten Lichtes.

Die durch die inelastische Lichtstreuung erzeugten elementaren Anregungen wie z. B. Phononen bedingen zeitliche und räumliche Suszeptibilitätsfluktuationen, die in einer TAYLOR-Reihe nach den Normalkoordinaten der Anregung entwickelt werden können.

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta} &= \chi_{\alpha\beta}^0 + \frac{\partial \chi_{\alpha\beta}}{\partial u_j} u_j + \frac{\partial^2 \chi_{\alpha\beta}}{\partial u_j \partial u_{j'}} u_j u_{j'} + \dots \\ &= \chi_{\alpha\beta}^0 + \chi_{\alpha\beta}(j) u_j + \chi_{\alpha\beta}(j, j') u_j u_{j'} + \dots \end{aligned} \quad (3.2)$$

Die orts- und zeitabhängige Normalkoordinate eines Phonons ist durch

$$u_j = u_{j0} \cdot e^{i(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j \cdot t)} \quad (3.3)$$

gegeben. Während der Term 0. Ordnung mit $\omega_i = \omega_s$ in Gl. 3.2 das Verhalten ohne Fluktuationen und somit die RAYLEIGH-Streuung beschreibt, gibt die Ordnung der weiteren Terme die Anzahl der an der Anregung beteiligten Phononen wieder. Die Erzeugung eines Phonons wird auch als Stokes-Prozeß (Frequenz des gestreuten Lichtes für einen Ein-Phononen-Prozeß $\omega_{\text{Stokes}} = \omega_i - \omega_j$), die Vernichtung der Elementaranregung als Antistokes-Prozeß ($\omega_{\text{Antistokes}} = \omega_i + \omega_j$) bezeichnet.

Außer der hier vorgestellten mechanischen Verzerrung des Kristallgitters, der sog. *Deformationspotentialstreuung*, tritt bei polaren Halbleitern wie z. B. GaAs die FRÖHLICH-Wechselwirkung auf, bei der die Modulation der dielektrischen Suszeptibilität durch ein mit dem Phonon verbundenes elektrisches Feld erfolgt.

Unter der Voraussetzung eines unendlich ausgedehnten Kristalles kann wie für alle Streuprozesse gezeigt werden, daß die Erhaltung der Energie und des Quasiimpulses

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_j \quad (3.4)$$

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_j \pm \mathbf{G} \quad (3.5)$$

mit $\mathbf{G}$ als reziprokem Gittervektor gültig ist. Auf die Störung der Translationssymmetrie bei Streuung an endlich ausgedehnten Kristalliten wird in Kapitel 3.1.3 eingegangen. Für die RAMAN-Streuung 1. Ordnung kann überdies durch einfache Abschätzung für typische $\mathbf{k}$ -Vektoren des sichtbaren Lichtes nachgewiesen werden, daß nur Phononen aus dem Zentrum der Brillouinzone an einem Streuprozess beteiligt sind. Bei Beteiligung mehrerer Phononen an dem Streuprozess bestimmt die phononische Zustandsdichte den spektralen Verlauf.

Streuquerschnitt

Als differentiellen Streuquerschnitt wird die auf die eingestrahlte Leistung normierte, in einem bestimmten Frequenzintervall $d\omega$ und Raumwinkel $d\Omega$ abgestrahlte Leistung bezeichnet. Diese ergibt sich unter Zuhilfenahme der Dipolnäherung und Berücksichtigung des Fluktuations-Dissipations-Theorems [74] zu

$$\frac{d\sigma_s^2}{d\Omega d\omega} = \frac{\omega_s^4 V}{(4\pi c^2)^2} |\mathbf{e}_s \cdot \chi(j) \cdot \mathbf{e}_i|^2 (n(\omega_j) + 1) \delta(\omega_j - \omega) \frac{\hbar}{2\omega_j} \quad (3.6)$$

Eine wichtige Konsequenz von Gl. 3.6 ist zum einen die Proportionalität von Streuquerschnitt zum Streuvolumen V und zum anderen die durch den Suszeptibilitätstensor $\chi(j)$ gegebene Polarisationsabhängigkeit. Durch das Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators für die Linienform des Phononenpeaks ergibt sich für die Beschreibung des Spektrums eine einfache Lorentzfunktion, deren Halbwertsbreite durch die Dämpfung des Phonons bestimmt wird. Somit ist die Lebensdauer eines Phonons umgekehrt proportional zur gemessenen Halbwertsbreite des RAMAN-Signales.

Mit Hilfe der in Gl. 3.6 benutzten Beschreibung der thermischen Besetzung $n(\omega_j)$ der Phononzustnde durch die BOSE-EINSTEIN-Verteilung lässt sich in guter Näherung durch das Verhältnis der Stokes-Zu-Antistokes Intensitäten

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = C \cdot \exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

mit

$$C = \frac{t_S}{t_{AS}} \left(\frac{\omega_S}{\omega_{AS}}\right)^3 \frac{\sigma_S}{\sigma_{AS}} \cdot \frac{\alpha_i + \alpha_{AS}}{\alpha_i + \alpha_S}$$

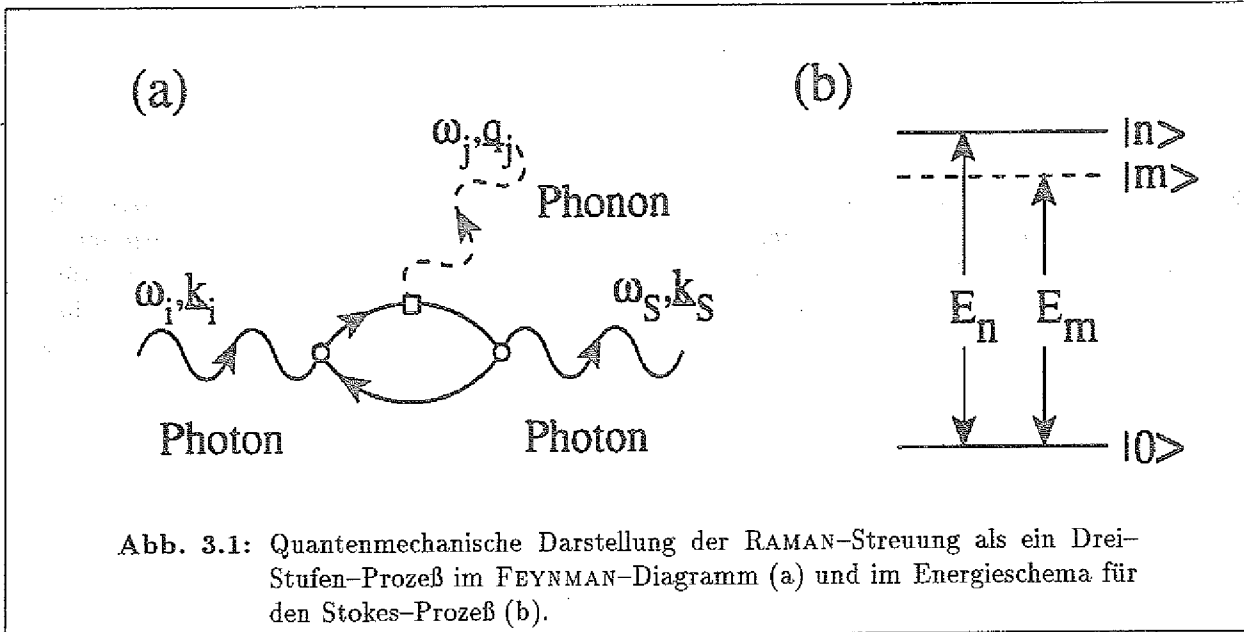
die Probentemperatur bestimmen [75]. Der Korrekturfaktor C mit der darin enthaltenen Sensitivität des Detektors für Stokes- (t_S) und Antistokesstreulicht (t_{AS}), den zugehörigen Streuquerschnitten σ_S und σ_{AS} und den Absorptionsdaten α der Probe für die entsprechenden Frequenzen berücksichtigt eine Abweichung aufgrund der in der Probe definierten Streuquerschnitte von der außerhalb der Probe gemessenen Intensität. Für einkristallines Si wurde der Faktor C für Energien des einfallenden Lichtes in ausreichend großem Abstand des niedrigsten, direkten Übergangs im Si (3.4 eV) zu annähernd 1 bestimmt [76].

Auswahlregeln

Der in Gl. 3.6 enthaltene Term $|\mathbf{e}_s \cdot \chi(j) \cdot \mathbf{e}_i|^2$ bestimmt, ob für eine gewählte Streukonfiguration ein Phonon *symmetrieerlaubt* oder *symmetrieverboten* ist. Mit Hilfe der Gruppentheorie lassen sich für die Punktgruppe des betreffenden Kristalles (Si gehört zur Punktgruppe T_d) in Abhängigkeit der Streugeometrie die betreffenden Auswahlregeln für die erlaubte RAMAN-Streuung 1. Ordnung angeben. Angaben hierzu sind in der Literatur zu finden [69]. Ein Verstoß gegen diese Auswahlregeln wird z. B. durch Störung der Kristallsymmetrie aufgrund von Stress oder durch die Verletzung der k -Erhaltung für Nanokristallite und der daher nicht mehr definierten Richtung des Phonon-Wellenzahlvektors herbeigeführt.

3.1.2 Mikroskopische Theorie

Die mikroskopische Theorie beschreibt die RAMAN-Streuung mit Hilfe eines quantenmechanischen Drei-Stufen-Prozesses unter Berücksichtigung der Energieerhaltung für den Gesamt- und der Impulserhaltung für die jeweiligen Teilprozesse wie folgt [77]:

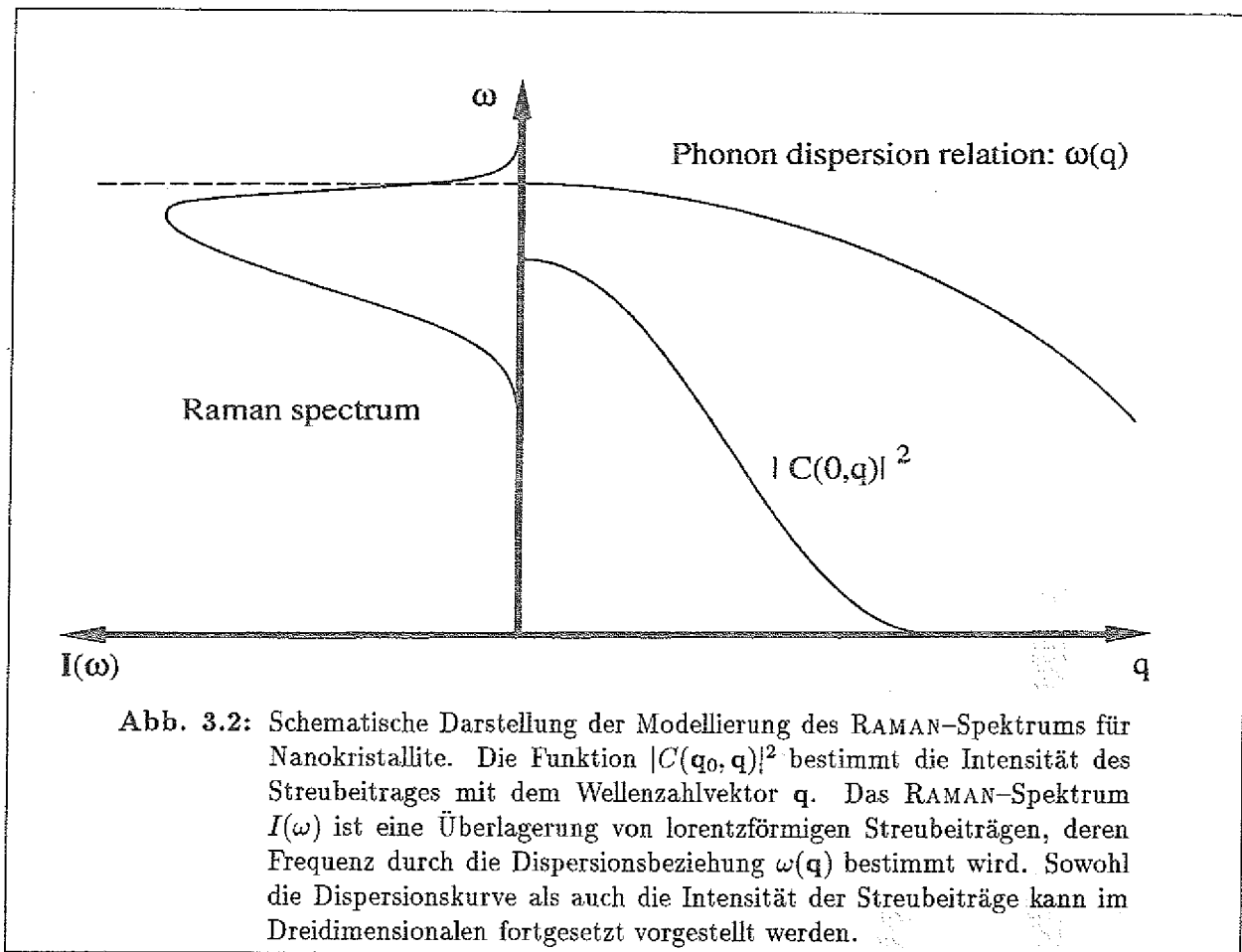


- Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega_i$ und Anregung eines Elektron-Loch-Paares in den Zustand $|n\rangle$.
- Wechselwirkung des Elektron-Loch-Paares mit dem Gitter und Übergang unter Erzeugung eines Phonons der Energie $\hbar\omega_j$ (Stokes) in den Zustand $|m\rangle$.
- Rekombination des Elektron-Loch-Paares aus dem Zustand $|m\rangle$ unter Emission eines Photons der Energie $\hbar\omega_s$ in den Ausgangszustand.

Da es sich bei diesen drei Prozessen sowohl um reale als auch virtuelle Zustände handeln kann, ist keine konkrete Reihenfolge des Ablaufes vorgegeben. Die Übergangsuszeptibilität 1. Ordnung ergibt sich durch Permutation dieser Beiträge in 3. Ordnung der zeitabhängigen Störungsrechnung mit dem HAMILTON-Operator $\hat{H}_{el}$ der Elektron-Phonon-Kopplung und den polarisationsabhängigen Dipoloperatoren $\hat{p}_\alpha$ und $\hat{p}_\beta$ zu [77]:

$$\chi(j) \sim \sum_{m,n} \left(\frac{\langle 0 | \hat{p}_\beta | m \rangle \langle m | \hat{H}_{el} | n \rangle \langle n | \hat{p}_\alpha | 0 \rangle}{(E_m - \hbar\omega_s)(E_n - \hbar\omega_i)} + 5 \text{ weitere Terme} \right) \quad (3.8)$$

Der erste, ausgeschriebene Term der Übergangsuszeptibilität besitzt als einziger einen sog. doppelten Resonanznenner, was zur Konsequenz hat, daß durch gezielte Wahl der einfallenden Laserwellenlänge und damit verbundener Resonanzüberhöhung der Suszeptibilität eine *resonante* RAMAN-Streuung erzielt werden kann. Auf Grund von Gl. 3.8 bedeutet dies eine Zunahme der Streuintensität.



3.1.3 Raman-Streuung an Nanokristalliten

In Kapitel 3.1.1 wurde die Problematik eines endlich ausgedehnten Kristalls für die RAMAN-Streuung schon angedeutet. Sowohl die Annahme des verschwindenden Impulsübertrages auf ein Phonon am Γ -Punkt der Brillouinzone als auch die Gültigkeit der Auswahlregeln für die erlaubte RAMAN-Streuung sind nicht mehr gewährleistet. Der Impulsvektor der Phononen wird jetzt nur noch durch die Geometrie bzw. die Größe L der Kristallite vorgegeben. Als Ansatz zur Beschreibung dieses Verhaltens dient eine Wichtung der Phononamplitude mit Hilfe einer Funktion $W(\mathbf{r}, L)$ [78, 79], so daß die geänderte Phononwellenfunktion ausgedrückt werden kann als:

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, L) \Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \Phi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \quad (3.9)$$

Hierbei ist $\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ die durch die Modulation mit der gitterperiodischen BLOCH-Funktion $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ gebildete Wellenfunktion des Phonons in einem unendlich ausgedehnten Kristall und $\mathbf{q}_0$ der zugehörige Wellenvektor des Phonons. Die Wichtungsfunktion $W(\mathbf{r}, L)$ beinhaltet dabei in diesem Modell eine an den Rändern des jeweiligen Kristalliten zu null gesetzte $\sin(\alpha r)/\alpha r$ Verteilung mit $\alpha = 2\pi/L$ [3, 79]. Diese ist auf Grund der Analogie zur Wellenfunktion eines Elektrons im Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden physikalisch sinnvoll. Durch die integrale Darstellung von $\Phi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ wird der Übergang von Orts- zu Impulsraum vollzogen, so daß sich die RAMAN-Streuintensität als Superposition der durch die FOURIER-Komponenten $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$ gege-

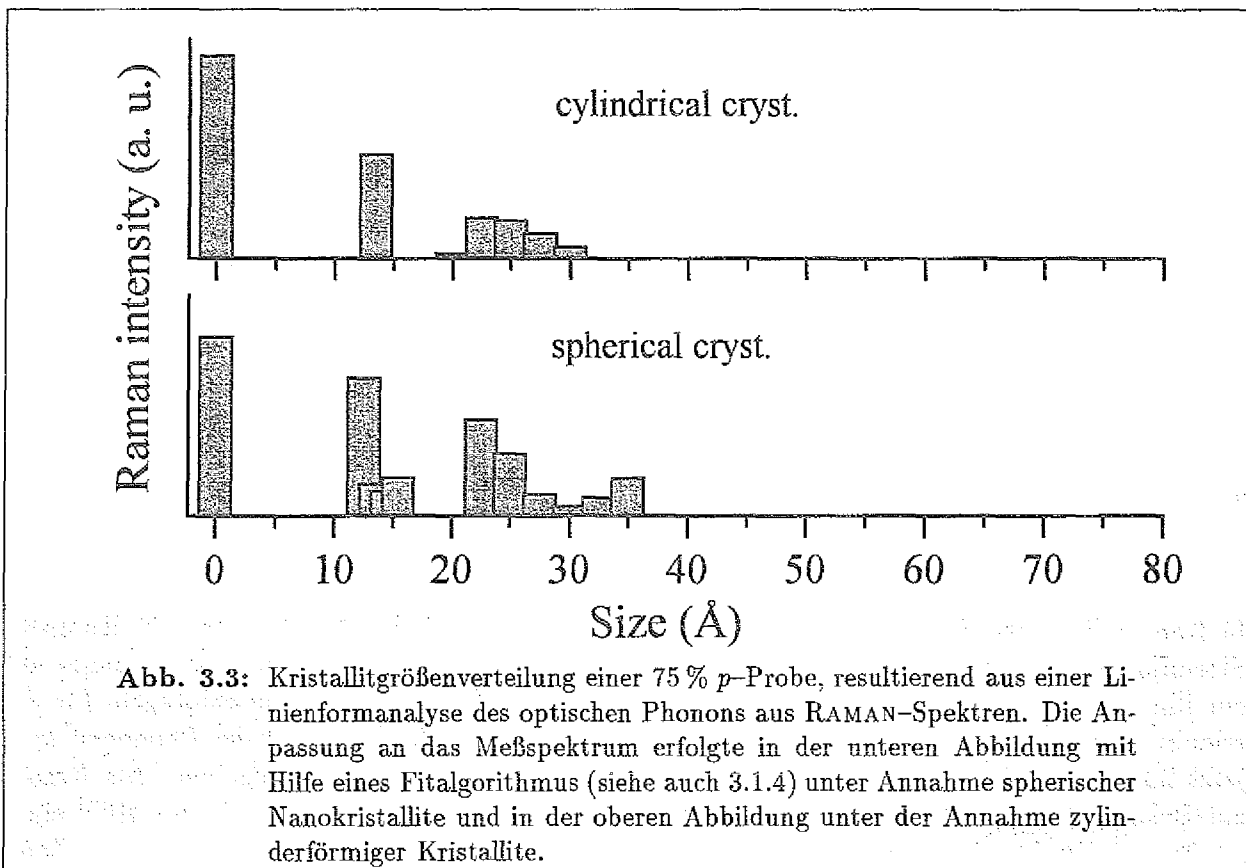
benen lorentzförmigen Streubeiträge mit der Intensität $|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2$ gemäß

$$I(\omega) \sim \int d\mathbf{q} \frac{|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2}{(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + (\frac{\Gamma_0}{2})^2} \quad (3.10)$$

ergibt [3]. Infolge der Dispersionsbeziehung wird eine asymmetrische Verbreiterung des Phonons und eine Frequenzverschiebung zu niedrigen Wellenzahlen hin deutlich (Abb. 3.2).

Durch Variation der Kristallitgrößen erfolgt die Berechnung eines aus den verschiedenen Beiträgen unterschiedlicher Kristallitgrößen synthetisierten Modellspektrums. Aus dessen numerischer Anpassung an ein gemessenes Spektrum mit Hilfe der Beziehung

$$I_L(\omega) \sim \int d\mathbf{q} \frac{4L^4}{(2\pi)^4} \frac{\sin^2(qL/2)}{q^2(4\pi^2 - q^2L^2)^2} \frac{1}{(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + (\frac{\Gamma_0}{2})^2} \quad (3.11)$$



für Kristallite mit Durchmesser L läßt sich nun der Streubeitrag dieser Kristallite im Verhältnis zu anderen Streubeiträgen gewinnen. Dieses Verfahren wird vor allem für die Untersuchungen in Kapitel 5 wichtig sein und im nächsten Abschnitt noch näher untersucht. Es ist leicht vorstellbar, daß die Verteilung der Kristallitgrößen von dem geometrischen Modell der Kristallite abhängig ist. Eine Verwendung zylinderförmiger Kristallite im Gegensatz zu den in diesem Modell und auch in dieser Arbeit verwendeten, sphärischen Nanokristalliten führt zu einer Verschiebung des Schwerpunktes der Kristallite bei 22 Å um ca. 10 Å zu kleineren Kristalliten hin, während die Gestalt der Verteilungsfunktion – bis auf die nicht auflösbaren Umgewichtungen zwischen benachbarten Stützstellen – unverändert bleibt (Abb. 3.3). In Zylindern ist zusätzlich eine geringere Beschränkung der Phononwellenfunktion (engl.: confinement) aufgrund der Ausbreitungsmöglichkeit in Richtung der Zylinderlängsachse möglich. Um dies zu kompensieren,

ist zu erwarten, daß die Kristallitgrößenverteilung Anteile von vor allem kleineren Kristalliten liefert, was tendenziell in Abb. 3.3 zu beobachten ist.

3.1.4 Numerische Anpassung

Wichtig für die Aussagekraft einer nach dem oben erwähnten Modell berechneten Kristallitgrößenverteilung ist neben der physikalischen Bewertung auch eine Untersuchung des in [3] verwendeten Algorithmus zur Anpassung der Modellspektren. Ohne jetzt im Detail auf die numerische Anpassung einzugehen, seien zunächst kurz einige prinzipielle Merkmale der Generierung der Modellspektren erwähnt.

Prinzip der numerischen Anpassung

Auf Grund von Gl. 3.11 werden zu vorgegebenen Kristallitgrößen Modellspektren mit einer für alle Kristallitgrößen konstanten, natürlichen Halbwertsbreite Γ_0 berechnet. Rechnungen mit einer zu der Größe der Nanokristallite umgekehrt proportionalen Halbwertsbreite zeigten keine nennenswerten Änderungen der Verteilungen [28]. Als weiterer freier Parameter wird ein Spektrum von amorphem Silicium $a-Si$ [80] berücksichtigt, das der unzureichenden Unterscheidbarkeit von sehr kleinen Nanokristalliten ($< 12 \text{ \AA}$) zu $a-Si$ Rechnung tragen soll. Untersuchungen haben nun gezeigt, daß eine Wahl von 32 Stützstellen und Kristallitgrößen im Bereich von $12,5 \text{ \AA}$ bis $150 \text{ \AA}$ einen sinnvollen Kompromiß von Anpassung der RAMAN-Spektren und Auflösung in der Kristallitgrößenverteilung darstellt [28]. Umgewichtungen von Anteilen benachbarter Stützstellen verhindern eine bessere Größenauflösung. Eine zweckmäßige Auswahl der Stützstellen wird durch den Zusammenhang der Kristallitgröße mit dem Frequenzshift vorgegeben [3]. Aus Konvergenzgründen des Fitalgorithmus müssen als Startparameter schließlich noch die Halbwertsbreite Γ_0 und die Frequenzlage ω_0 vorgegeben werden. Die vorhandene Software [3] berechnet hieraus neben der Kristallitgrößenverteilung die Standardabweichung innerhalb eines frei definierbaren Bereiches um den vorgegebenen Startwert ω_0 herum.

Überprüfung der numerischen Anpassung

Zunächst wurde die Abhängigkeit des aus dem Vergleich von Anpassung mit dem gemessenen Spektrum resultierenden Fehlers von den Vorgabeparametern Γ_0 und ω_0 getestet. Dazu wurden für die Berechnung dieses Fehlers verschiedene Fenster um den Wert von ω_0 definiert, die eine Gewichtung der Anpassung auf unterschiedliche Fitbereiche zum Ausdruck bringen sollen (Abb. 3.4.a-c). Die Güte der Anpassung an das Meßspektrum läßt sich vor allem im Bereich um den vorgegebenen Startwert ω_0 erkennen, da dort der Fit durch die Summation aller Modellspektren sehr empfindlich auf eine unzureichende Verteilung der Streubeiträge reagiert. Dies resultiert aus einer mit abnehmendem RAMAN-Shift verringerten Beteiligung von größeren Kristalliten an der Summation der Einzelbeiträge zum gesamten Modellspektrum. Der hohe Rechenaufwand für die Ermittlung des mittleren Fehlers χ^2 unter Variation der Vorgabeparameter mit der für diese Rechnungen notwendigen Genauigkeit (Variationsbereiche: $3,5 \text{ cm}^{-1} < \Gamma_0 < 8 \text{ cm}^{-1}$, $515 \text{ cm}^{-1} < \omega_0 < 522 \text{ cm}^{-1}$ jeweils in Schritten von $0,1 \text{ cm}^{-1}$) ließ nur eine Betrachtung dreier unterschiedlicher Fenster zu. Betrachtet man das Fehlerquadrat für den gesamten Fitbereich von 400 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} , so erkennt man aus Abb. 3.4.a für das in diesem Fall aus der Anpassung resultierende Minimum bei $\Gamma_r = 3,5 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_r = 519,5 \text{ cm}^{-1}$ eine relativ schlechte Anpassung

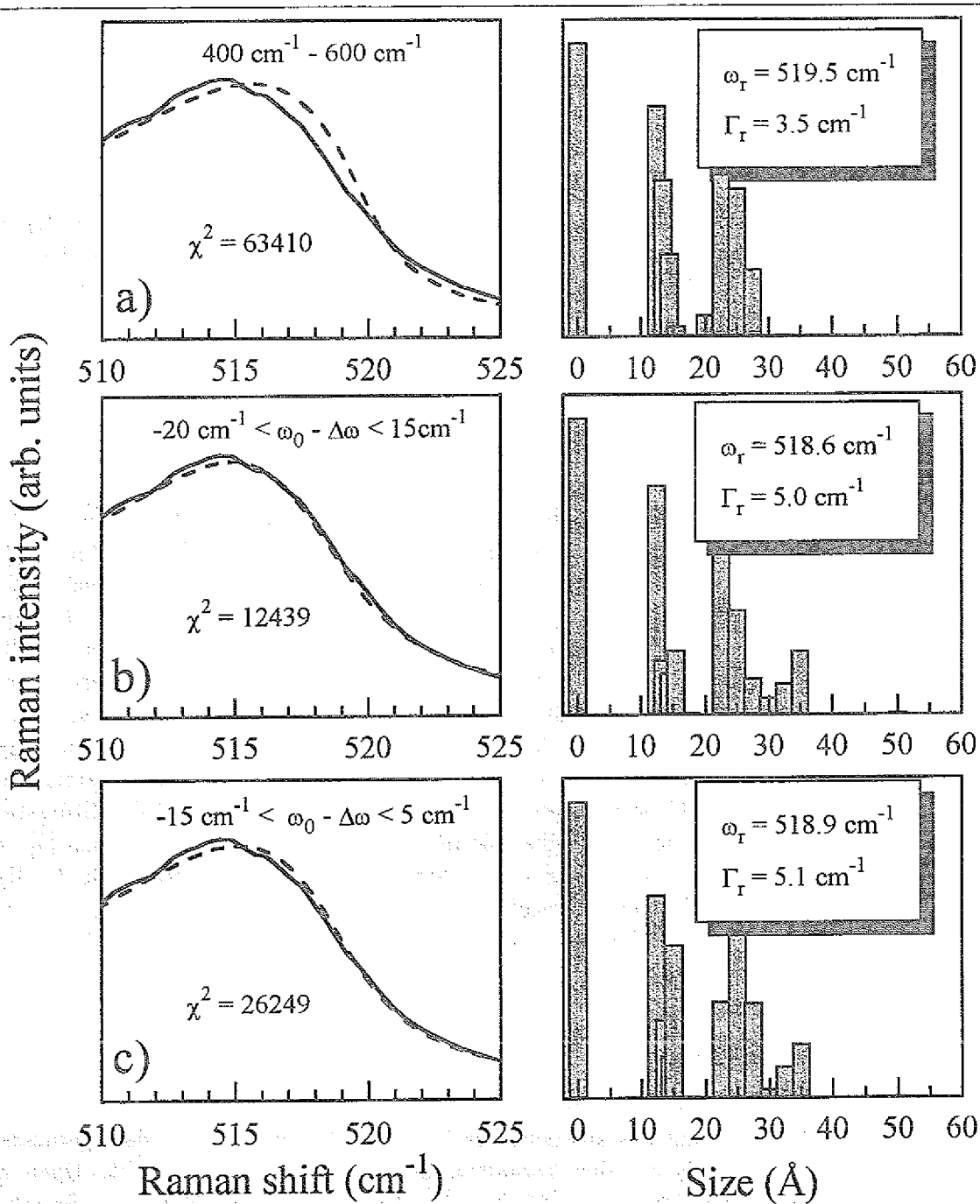


Abb. 3.4: Synthetisierung eines RAMAN-Spektrums von *p*-PS für das Minimum der Abweichung von Meß- und Modellspektrum unter Variation der Vorgabeparameter Γ_0 und ω_0 . Gegenübergestellt sind Anpassung an Meßspektrum und zugehörige Kristallitgrößenverteilung. In den Legenden sind jeweils die aus der Anpassung erhaltenen Größen Γ_r und ω_r und die Auswertebereiche $\delta\omega$ um ω_0 angegeben.

des gemessenen Spektrums für die hochenergetische Flanke. Die entsprechende Kristallitgrößenverteilung unterscheidet sich drastisch von derjenigen zu einem Minimum bei $\Gamma_r = 5,0 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_r = 518,6 \text{ cm}^{-1}$, die in einem Fensterbereich von -15 cm^{-1} bis $+20 \text{ cm}^{-1}$ um die Position von ω_0 eine optimale Anpassung aufweist. Vor allem Anteile größerer Kristallite treten bei besserer Anpassung zu Gunsten kleinerer in den Vordergrund, was aufgrund ihres eben erwähnten

größeren Beitrages zur Form der hochenergetischen Flanke verständlich ist. Die in den Abbildungen zur Übersichtlichkeit ausgelassenen, niederenergetischen Bereiche zeigen in allen Fällen eine gute Anpassung. Beachtet man nun zusätzlich, daß das Minimum der Abweichung von Modell- und Meßspektrum im Fall a) auf der Grenze des gewählten Bereiches der Halbwertsbreite liegt, so läßt sich an Hand eines Auftrages dieser Abweichung gegen die Vorgabeparameter ein Minimum außerhalb des Bereiches zu kleineren Halbwertsbreiten vermuten. Werte für Γ_r kleiner als die natürliche Halbwertsbreite des Si ($3,5 \text{ cm}^{-1}$) sind physikalisch nicht sinnvoll. Eine Verringerung des Fensters auf einen Bereich von -5 cm^{-1} bis $+10 \text{ cm}^{-1}$ um die hochenergetische Flanke gegenüber dem vorher definierten Fenster (Abb. 3.4.c) zeigt eine geringe Verlagerung von Anteilen einzelner Kristallitgrößen durch die im Algorithmus nicht auflösbaren Umverteilungen benachbarter Stützstellen. Die zu diesem Minimum gehörenden Parameter $\Gamma_r = 5,1 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_r = 518,9 \text{ cm}^{-1}$ zeigen vor allem für den Frequenzshift eine offenkundige Abweichung, die auf eine schlechtere Anpassung des Spektrums im Bereich des Maximums zurückzuführen ist.

Ein wichtiger Aspekt zur Beurteilung des Fitalgorithmus ist die Bewertung des aufgefundenen Minimums. Abb. 3.5, worin der Anpassungsfehler χ^2 des Fits bezüglich des Meßspektrums für verschiedene Werte von Γ_0 und ω_0 aufgetragen ist, belegt eindeutig die Existenz eines absoluten Minimums in dem physikalisch sinnvollen Bereich der Vorgabeparameter. Durch die hier gewonnenen Erkenntnisse wird die Beurteilung der physikalischen und numerischen Qualität der Anpassungen

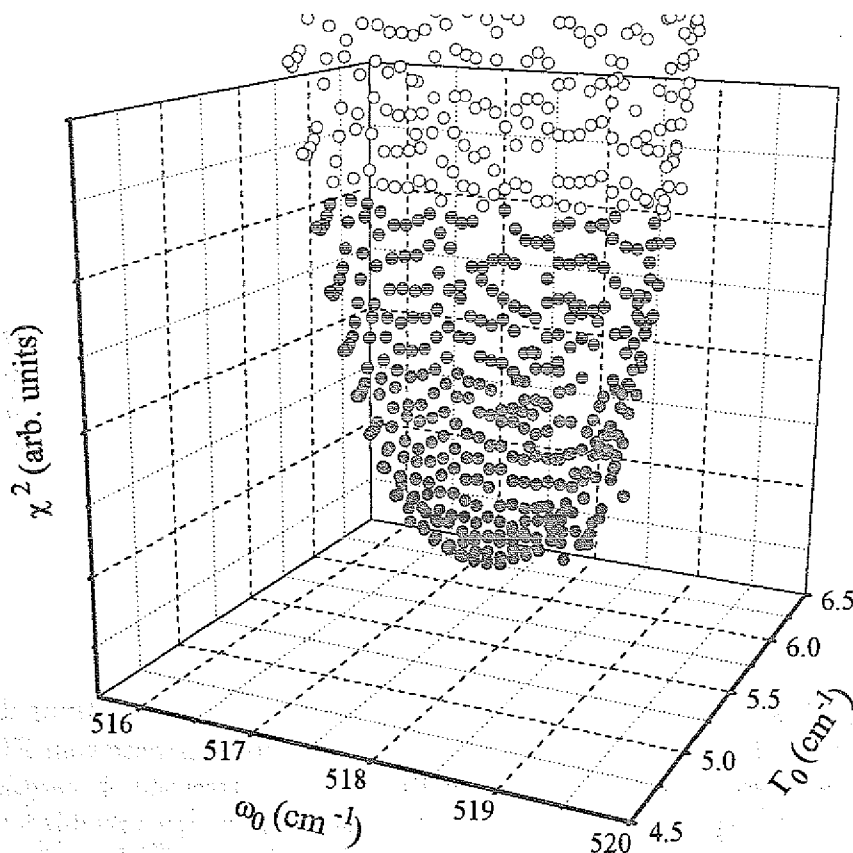


Abb. 3.5: Abhängigkeit des Anpassungsfehlers χ^2 von den Vorgabeparametern Γ_0 und ω_0 . Die Auswertung des Anpassungsfehlers erfolgte für einen Fensterbereich von -15 cm^{-1} bis $+20 \text{ cm}^{-1}$ um den vorgegebenen Wert von ω_0 . Das Minimum ist bei den Werten $\omega_r = 518,6 \text{ cm}^{-1}$ und $\Gamma_r = 5 \text{ cm}^{-1}$ zu finden.

sung erweitert. Das oben beschriebene Fenster von -15 cm^{-1} bis $+20\text{ cm}^{-1}$ um den Vorgabewert ω_0 zur Auswertung der Abweichung von Modell- und Meßspektrum wird auch in dem in [28] erläuterten Programmaufsatz als Selektionsbereich verwendet. Eine Berechnung der Anpassung mittels des in diesem Programm enthaltenen genetischen Algorithmus zur gezielten Variation der Startparameter liefert einen für den Frequenzshift geringfügig anderen Wert ($\omega_r = 518,5\text{ cm}^{-1}$), während die Halbwertsbreite um $0,7\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen abweicht. Eine Betrachtung der Standardabweichungen zeigt, daß dieses Programm nicht das absolute Minimum findet. Ein erneuter Durchlauf der Fitroutine mit dem im ersten Durchgang gefundenen Minimum der Vorgabeparameter liefert eine weitere Reduktion der Standardabweichung bei dem Parametersatz $\omega_r = 518,5\text{ cm}^{-1}$ und $\Gamma_r = 5,4\text{ cm}^{-1}$ ohne merkliche Änderungen der Verteilung, so daß ein zweimaliger Durchlauf eine gute Näherung des unter Variation einzelner Parameter aufwendig gefundenen Minimums darstellt. Die geringfügige Abweichung im Bereich der dehnungsinduzierten Frequenzverschiebung liegt im Fehlerbereich von $\pm 0,1\text{ cm}^{-1}$ und stellt einen sehr guten Kompromiß zu der im oben benutzten Verfahren doch deutlich erhöhten Rechenzeit von ca. 1 Woche pro definiertem Fenster dar.

Die Genauigkeit des so erhaltenen Endwertes der Frequenzverschiebung gegenüber einkristallinem *Si* hängt aber ebenso, wie oben gezeigt, entscheidend von dem selektierten Fenster der Berechnung der Abweichung von Modell- und Meßspektrum und der damit verbundenen Anpassung ab.

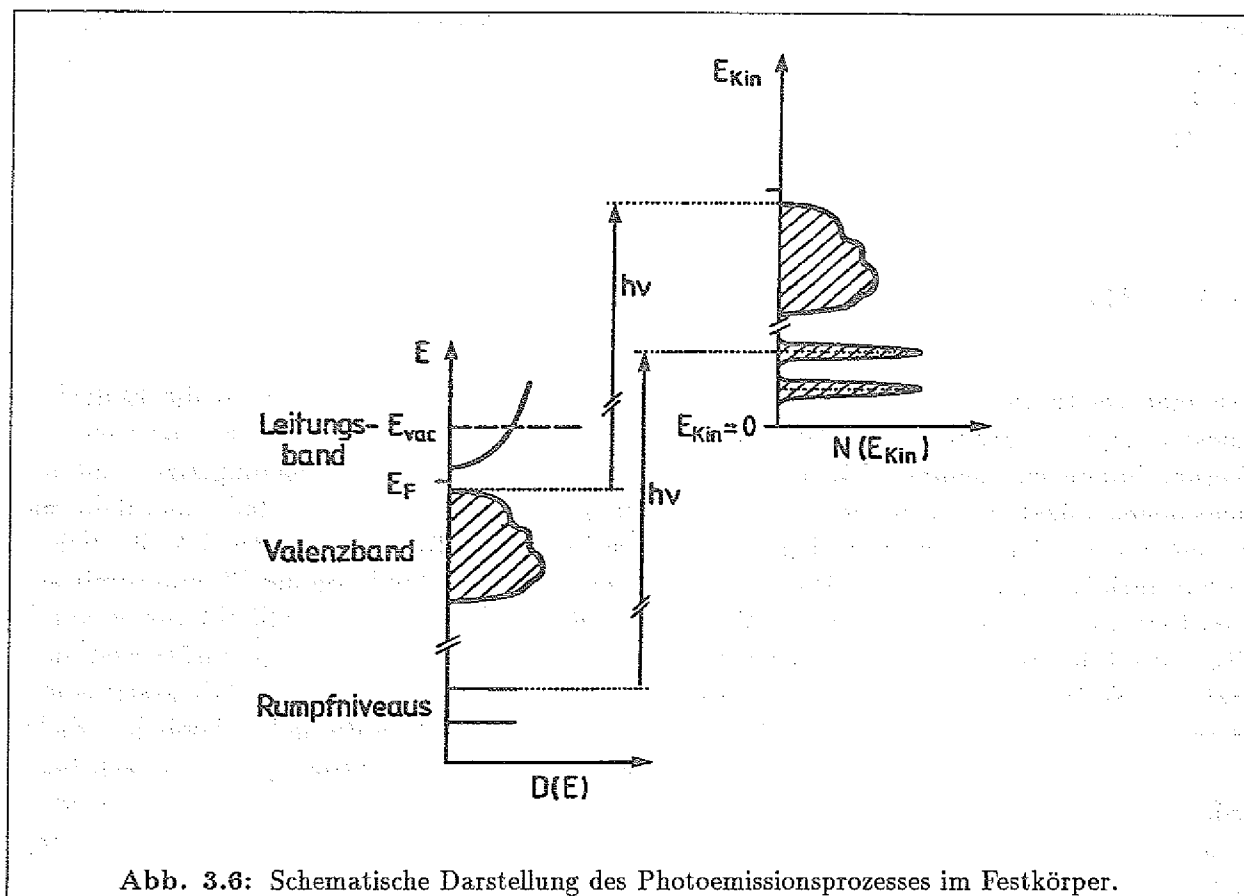
Infolge dieser Ergebnisse wurde für die Ermittlung der Kristallitgrößenverteilungen in dieser Arbeit der Fitalgorithmus mit den im ersten Durchlauf gefundenen Parametern erneut ausgeführt.

3.2 Röntgenphotoemissionsspektroskopie

Das Meßprinzip der Röntgenphotoemissionsspektroskopie [81, 82, 83] beruht auf dem von EINSTEIN entdeckten Photoeffekt. Durch Bestrahlung der Probe mit Röntgenlicht werden Elektronen aus besetzten Zuständen, so z. B. auch Rumpfelektronen (aus sog. *core levels*) der Atome, in leere Zustände oberhalb des Vakuumniveaus angeregt. Diese können schließlich unter Überwindung der Austrittsarbeit nach ihrer kinetischen Energie

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (3.12)$$

analysiert werden. Gl. 3.12 besagt damit, daß aus Gründen der Energieerhaltung die kinetische Energie E_{kin} die um die Bindungsenergie E_B (im Festkörper üblicherweise vom FERMI-Niveau aus betrachtet, d. h. : $E_B = E_F - E$) und die Detektoraustrittsarbeit Φ verminderte Energie des eingestrahnten Röntgenquants $h\nu$ ist. Die kinetischen Energien verschiedener Elemente für häufig verwendete Röntgenlinien sind in [84] aufgeführt. Weitere Effekte, wie z. B. inelastische Streuprozesse der Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche, Verschiebung der Rumpfniveaus (*chemical shifts*) durch Adsorbate, Multiplett-Aufspaltungen und Satellitenpeaks auf Grund von Zweielektronenprozessen haben Einfluß auf XPS-Spektren. Die geringe Ausdringtiefe der Elektronen (bis 3 nm für *Si* bei der MgK_{α} -Linie [85]) ist der Grund für die Oberflächensensitivität der Photoemissionsspektroskopie.



Auswertung der XPS-Spektren

Die Auswertung der Photoemissionsdaten erfolgt durch eine numerische Anpassung. Eine rechnerische Separation ermöglicht, die bei Verwendung einer nicht monochromatisierten Röntgenquelle auch nicht auflösbare Spin-Bahn-Aufspaltung und Oxidationsstufen darzustellen. Sie erfolgt mit Hilfe einer Linienformanalyse basierend auf dem Fitalgorithmus der LEVENBERG-MARQUARDT-Methode [28, 86, 87].

Oxidationsform	chemical shift bzgl. Si^{+0} (eV)	Oxidtyp (stöchiometrisch)
Si^{+1}	1.0	Si_2O
Si^{+2}	1.8	SiO
Si^{+3}	2.6	Si_2O_3
Si^{+4}	3.5	SiO_2

Tabelle 3.1: Relative Energie der Oxidationsformen des $Si2p$ -Niveaus, wie sie für die numerische Anpassung angenommen wurden [88]. Für den Zustand Si^{+4} muß teilweise eine höhere Energie angenommen werden.

Für eine Abgrenzung einer eventuellen Oxidation der Proben von chemisch nicht gebundenem Sauerstoff muß neben einer Betrachtung des Sauerstoffgehaltes die Beeinflussung des $Si2p$ -Niveaus untersucht werden, welches Aufschluß über eine chemische Bindung des Sauerstoffes

an Si gibt. Die hier untersuchte Aufspaltung des $Si2p$ -Niveaus in unterschiedliche Oxidationsformen erfolgt unter Zuhilfenahme der in Tab. 3.1 aufgeführten sog. *chemical shifts*, d. h. der Energieverschiebung des $Si2p$ -Niveaus bezüglich des ungestörten Si^{+0} -Zustandes. Der relative Energieunterschied wird bei der numerischen Anpassung vorgegeben, die absolute Lage der Bindungsenergie kann jedoch durch den Algorithmus variiert werden.

3.3 Reflexionsspektroskopie

Als eine zerstörungsfreie und präparativ wenig aufwendige Meßmethode wird die Reflexionsspektroskopie als Standardmethode zur Bestimmung der Eigenschaft freier Ladungsträger und Verunreinigungen benutzt. Um unterschiedlichen experimentellen Meßbedingungen und verschiedenen Effekten in den spektralen Bereichen gerecht zu werden, unterteilt man dabei den zu untersuchenden Wellenlängenbereich in den sichtbaren, infraroten und den UV-Bereich ein (siehe auch Kapitel 4). Für die Bestimmung der dielektrischen Funktion des PS und somit auch von Reflexion und Absorption dieses Materiales sind jedoch umfangreiche Simulationen auf der Basis von Effektiv-Medium-Theorien notwendig, da die Strukturen eines in der Größe weit unterhalb der Wellenlänge des detektierenden Lichtes liegenden, inhomogenen Materialsystems nicht getrennt aufgelöst werden können. Dies entspricht einer Mittelung der mikroskopischen dielektrischen Funktionen der individuell beteiligten Materialien zu der makroskopisch beobachtbaren, effektiven dielektrischen Funktion [89, 90]. Im Infraroten können mit Hilfe des DRUDE-Modelles und einer Summe von harmonischen Oszillatoren für Phononen oder molekularen Schwingungsmoden relativ einfache, modelltheoretische Ansätze zu guten Beschreibungen der experimentell gewonnenen Daten führen.

Die für den sichtbaren bzw. UV-Bereich notwendigen Simulationen sind in einem Drei-Schritte-Prozeß beschreibbar [49]: Nach der Ausarbeitung einer dielektrischen Funktion der Einzelmaterialien, im Idealfall also von der dielektrischen Funktion ϵ des Si-Skelettes und der der umgebenden Luft-Matrix ϵ_M , erfolgt die Mittelung dieser beiden Funktionen unter Berücksichtigung der Mikrostruktur zu einer effektiven dielektrischen Funktion ϵ_{eff} . Im Anschluß an diese Mittelung kann das Reflexionsspektrum des gesamten Schichtsystems berechnet werden. Ein wichtiges Kriterium dieser Anpassung sind die in den Modellen unterschiedlich behandelten topologiecharakterisierenden Faktoren wie Perkolation (Grad der Vernetzung des Si-Skelettes) und Füllfaktor f ($f = 1 - P$ mit P als Porosität, d. h. des Volumenanteiles der Luft mit der dielektrischen Funktion ϵ_M in Bezug auf das verbleibende Si mit ϵ). Während einfachere Modelle wie das von MAXWELL-GARNETT [91] nur den Füllfaktor zur Topologiebeschreibung benutzen, beziehen BRUGGEMAN- [92] und LOOYENGA-Modell [93] zusätzlich die Perkolation in fester Abhängigkeit des Füllfaktors in die Rechnungen mit ein. Den allgemeinsten Ansatz mit einer Übertragbarkeit auf strukturell analoge Systeme (z. B. poröse Gläser) und andere Materialeigenschaften (z. B. thermische Leitfähigkeit) bietet die BERGMAN-Theorie mit der Einführung der alle topologischen Details umfassenden *spektralen Dichte* $g(n)$ mit $n \in [0, 1]$ und $\int_0^1 g(n) dn = 1$ [94]. Diese Größe bezieht die durch die Geometrie ohne Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes vorgegebene Polarisierung der Teilchen (als *geometrische Resonanzen* bezeichnet) durch alleinige Berücksichtigung der Lage und Stärke der Resonanzen in die Betrachtungen ein. Die dielektrische Funktion kann somit beschrieben werden als

$$\epsilon_{eff}(\omega) = \epsilon_M \left(1 - f \int_0^1 dn \frac{g(n)}{t - n} \right) \quad (3.13)$$

mit $t = \varepsilon_M / (\varepsilon_M - \varepsilon)$.

Mit Hilfe des Programmpaketes SCOUT (SCientific Objects and Utilities, [95]) kann eine Anpassung der gemessenen Spektren unter Zuhilfenahme verschiedener Effektiv-Medium-Theorien über den gesamten erwähnten Spektralbereich und somit die Ermittlung der dielektrischen Funktion erfolgen. Es lassen sich hiermit auch Aussagen über Interface- und Oberflächenrauheiten oder Schichtdicken in Schichtsystemen erzielen (siehe hierzu vor allem auch Kapitel 6).

3.4 Ellipsometrie

Der prinzipielle Unterschied der Ellipsometrie zu der oben behandelten Reflexionsspektroskopie ist eine *direkte* Bestimmung der dielektrischen Funktion aus der Änderung des Polarisationszustandes des reflektierten bzw. transmittierten Lichtes. Nach Einstrahlung von monochromatischem, linear polarisiertem Licht wird das reflektierte Licht mittels Photomultiplier in Abhängigkeit der Analysatorstellung detektiert. Aus dem Verhältnis der Komponenten der elektrischen Feldvektoren des einfallenden (E_{ip} und E_{is}) bzw. reflektierten (E_{rp} und E_{rs}) Lichtes (Abb. 3.7) berechnen sich die sog. FRESNEL-Koeffizienten zu $r_p := E_{rp}/E_{ip}$ und $r_s := E_{rs}/E_{is}$. Aus denen ergibt sich unter Einbeziehung des Einfallswinkels φ_0 im sog. *Halbraummodell* die dielektrische Funktion ε gemäß

$$\varepsilon = \sin^2 \phi + \sin^2 \phi \tan^2 \phi \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \quad (3.14)$$

mit $\rho = r_p/r_s$ [97, 98, 99].

Die so in Gl. 3.14 ermittelte Funktion wird auch aufgrund der Mittelung verschiedener dielektrischer Funktionen z. B. in einem Schichtsystem oder aber auch durch unterschiedliche Anteile von

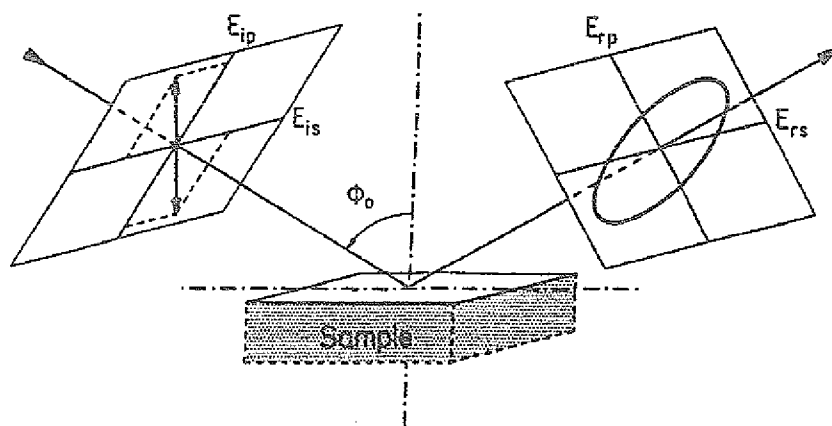


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Ellipsometrie in Reflexion, entnommen aus [96]. Linear polarisiertes Licht wird nach der Reflexion durch die Probe elliptisch polarisiert und die dielektrische Funktion mit Hilfe des Polarisationszustandes bestimmt.

Oberflächen- und Volumenbeiträgen als *pseudodielektrische* Funktion bezeichnet. Auf die Problematik dieser Bezeichnung und die der Verwendung des Halbraummodelles in Zusammenhang mit Schichtsystemen wird in Kapitel 6 eingegangen.

Insbesondere Probenpräparationseinflüsse können infolge der Sensitivität der Ellipsometrie auf Veränderungen der dielektrischen Funktion in der Nähe der Energie der Interbandübergänge verdeutlicht werden [100].

Kapitel 4

Experimentelle Grundlagen der Herstellung und Charakterisierung

Nach einer kurzen Beschreibung der üblichen Herstellung der Proben soll in diesem Kapitel vor allem die Präparation von Schichtsystemen aus PS und die Herstellung unter Beleuchtungseinfluß erläutert werden. Daran schließt sich eine kurze Darstellung der Meßaufbauten für die spektroskopischen Untersuchungen unter Einbeziehung der für dieses Materialsystem notwendigen Meßbedingungen an. Eine eingehendere Beschreibung sowohl der Substratpräparation als auch der hier verwendeten Meßaufbauten findet sich im Falle der RAMAN-Streuung in [3, 27, 28], für die vorgenommenen Reflexionsmessungen (intensitätsabhängige Messungen) im Sichtbaren und Infraroten in [101] und im speziellen für die Ellipsometrie-Messungen (polarisationsabhängige Messung) in [96].

4.1 Substratpräparation

In dieser Arbeit wurden ausschließlich *n*- und *p*-dotierte *Si*-Wafer in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung mit den in Tab. 4.1 aufgeführten Parametern untersucht. Als Dotierstoff wurde in den *p*-Substraten Bor und im *n*-Material Phosphor verwendet.

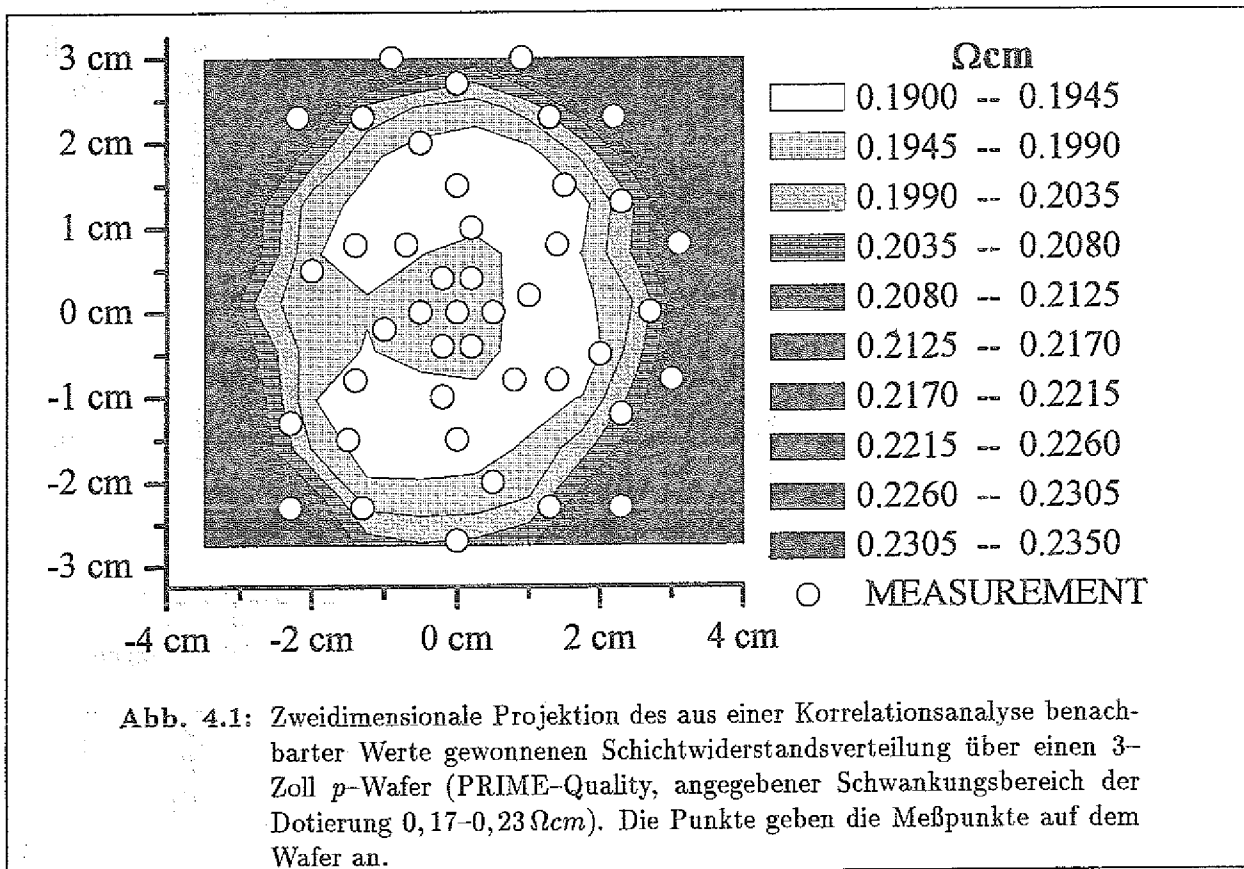
Bezeichnung in dieser Arbeit	Widerstand [$\Omega \text{ cm}$]	Dotierung [cm^{-3}]	Dicke [μm]	$\emptyset$ [Zoll]	Hersteller	Kristall- Ziehverfahren
<i>n</i>	0.5 – 1	2×10^{15}	375 ± 20	3	HEK-MCP	Cz
<i>p</i>	0.17 – 0.23	1×10^{17}	381 ± 25	3	Wacker	FZ
<i>p</i> ⁺	0.005 – 0.015	1×10^{19}	525 ± 25	4	Wacker	Cz

Tabelle 4.1: Tabelle der verwendeten *Si*(100)-Substrate und Bezeichnungen. Cz steht für Kristallzucht nach CZOCHRALSKI [102], FZ für Float-Zone [103]. Die angegebene Dotierung wurde aus den gemittelten Widerstandswerten der Hersteller gemäß [104] bestimmt.

Homogenität des Substrates

Als ein wichtiges Kriterium der Substratgüte hat sich die Homogenität der Dotierung herausgestellt, da wie aus Kapitel 2.4 bekannt, die Dotierung einen erheblichen Einfluß auf die Mi-

struktur hat. Die vom Hersteller gelieferten Substrate sind üblicherweise durch die prozentuale Abweichung der Dotierung in der gelieferten Charge in drei Gruppen klassifiziert: Prime-Qualität (hier: p - und n -Material) signalisiert minimale Widerstandsschwankung und ist die bestmögliche Qualität kommerziell erhältlicher Wafer. Monitor- bzw. Testwafer (hier: p^+ -Material) unterscheiden sich zum einen durch den weit vorgegebenen Bereich des Schichtwiderstandes und zum anderen durch die deutliche Schwankung des Widerstandes über einen Wafer. Zur Überprüfung wurden die oben angegebenen Substrate nach der Entfernung des Oxidfilmes durch eine Ammoniumfluorid-Ätzmischung (Firma Riedel-de Haën, AF 91-9(48)) mit dem Resistivity-Meßgerät (Firma Veeco Instruments, Automatic Resistivity Probe AP-150)) auf ihre Homogenität hin überprüft. Das Meßgerät bestimmt in einer spiralförmigen Bahn von der Probenmitte bis zum Rand durch vier-Punkt-Messungen die Leitfähigkeit und durch Umrechnung dieser den spezifischen Widerstand an der betreffenden Stelle. Diese Art der Messung bietet den Vorteil, daß sie unabhängig von dem Kontaktwiderstand zwischen Meßspitze und Probe arbeitet. Der spezifische Widerstand ist somit abhängig vom Kehrwert der Schichtdicke, die dem Meßgerät vorgegeben werden muß.



In Abb. 4.1 ist eine durch Korrelationsanalyse benachbarter Meßpunkte gewonnene Projektion der gemessenen Widerstandswerte auf die Wafer-Fläche exemplarisch für die für Schichtsysteme verwandten p -Substrate dargestellt. Erkennbar ist eine deutliche, symmetrische Reduktion des Schichtwiderstandes von der Mitte zum Rand des Wafers hin. Die prozentuale Abweichung über das gesamte Substrat beträgt hierbei ca. 10%. Analoge Messungen an p^+ - und n -Substraten lieferten auf einen Wafer bezogen Abweichungen von 19% bzw. 16%. Die von GaAs-Wafern bekannte Dünnung des Wafers zu den äußeren Rändern spielt sicherlich für die Bewertung der hier angegebenen Abweichung eine Rolle, da beide Effekte eine Schichtwiderstandserhöhung mit sich führen. Unter der Berücksichtigung der vom Hersteller bezifferten Dickentoleranz (Tab. 4.1)

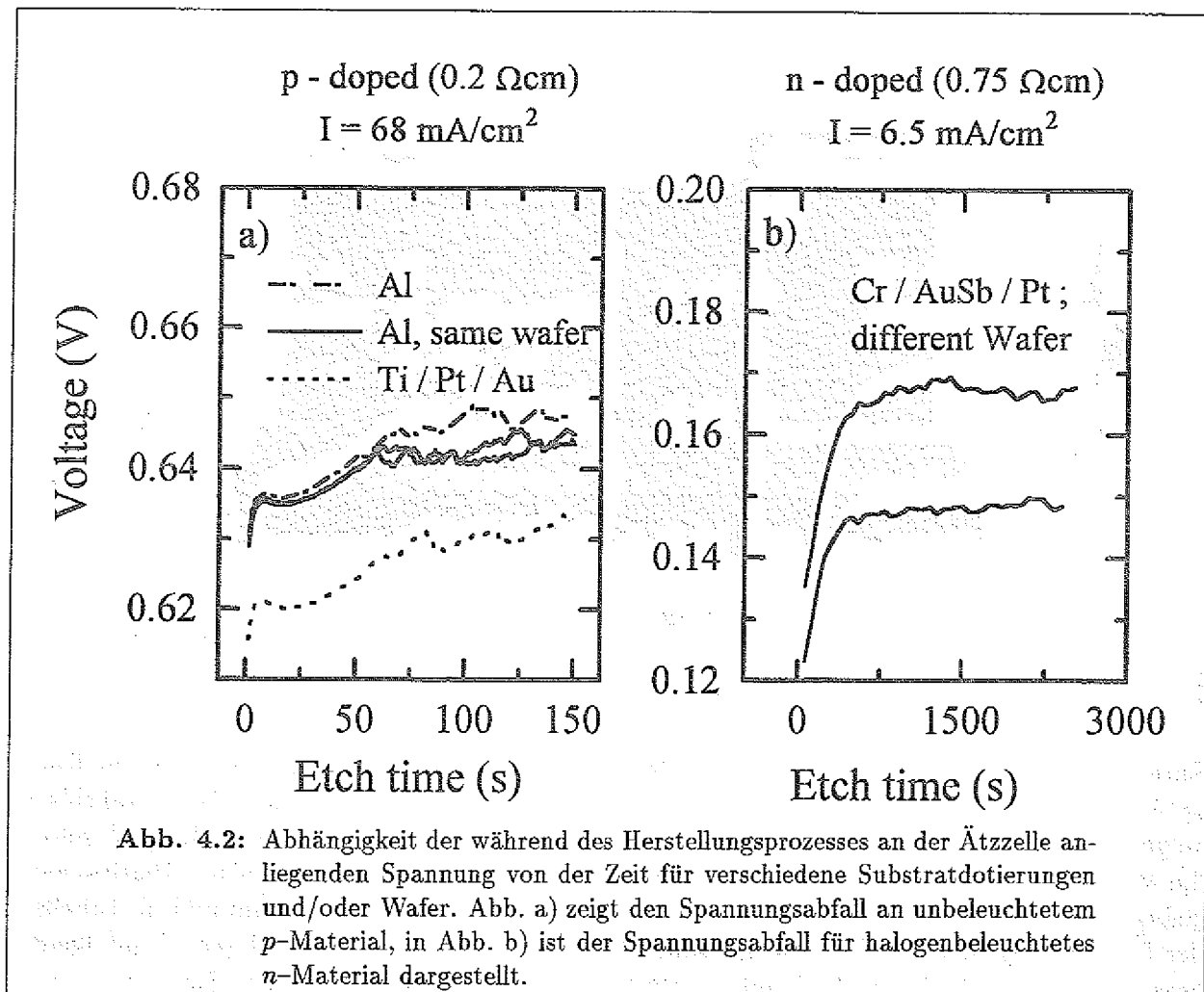


Abb. 4.2: Abhängigkeit der während des Herstellungsprozesses an der Ätzzelle anliegenden Spannung von der Zeit für verschiedene Substratdotierungen und/oder Wafer. Abb. a) zeigt den Spannungsabfall an unbeleuchtetem p -Material, in Abb. b) ist der Spannungsabfall für halogenbeleuchtetes n -Material dargestellt.

kann aber eine alleine auf einer Schichtdickendifferenz beruhende Zunahme nicht erklärt werden. In der Literatur wird von der Abhängigkeit der radialsymmetrischen Schichtwiderstandsvariation von Substratdotierung, Substratorientierung und Kristallziehverfahren berichtet [105]. In Übereinstimmung mit obigen Messungen wurde dort eine deutliche Reduktion des Schichtwiderstandes zur Wafermitte beobachtet. Die Inhomogenität der Dotierstoffkonzentration scheint sehr sensitiv auf das jeweilige Kristallziehverfahren zu sein, was Messungen mit einer sehr viel höheren Ortsauflösung über einen Wafer belegen [105]. Deutliche, regelmäßige Variationen über einen Bereich von wenigen Millimetern sind vor allem beim *float zone* (FZ) Verfahren [103] aufgrund der sich wiederholenden Aufschmelzungsvorgänge bei jeder Kristallrotation im Ziehprozeß zu sehen. Die Streuung des Schichtwiderstandes kann hierbei je nach Orientierung um einen Faktor drei höher sein als beim CZOCHRALSKI-Wachstumsverfahren [102], bei dem der Kristall aus der Schmelze gezogen wird und somit Verunreinigungen dort zurückbleiben. Auf die Verwendung der vorliegenden p^+ -Substrate wurde daher aufgrund der schlechteren Qualität in der Arbeit bis auf einige grundsätzliche Untersuchungen verzichtet.

Kontaktierung

Die vorhandenen Wafer besitzen eine durch den Hersteller elektrochemisch polierte Vorderseite, auf welcher die poröse Schicht geätzt wird. Auf die unpolierte, rauhe Rückseite wird nach

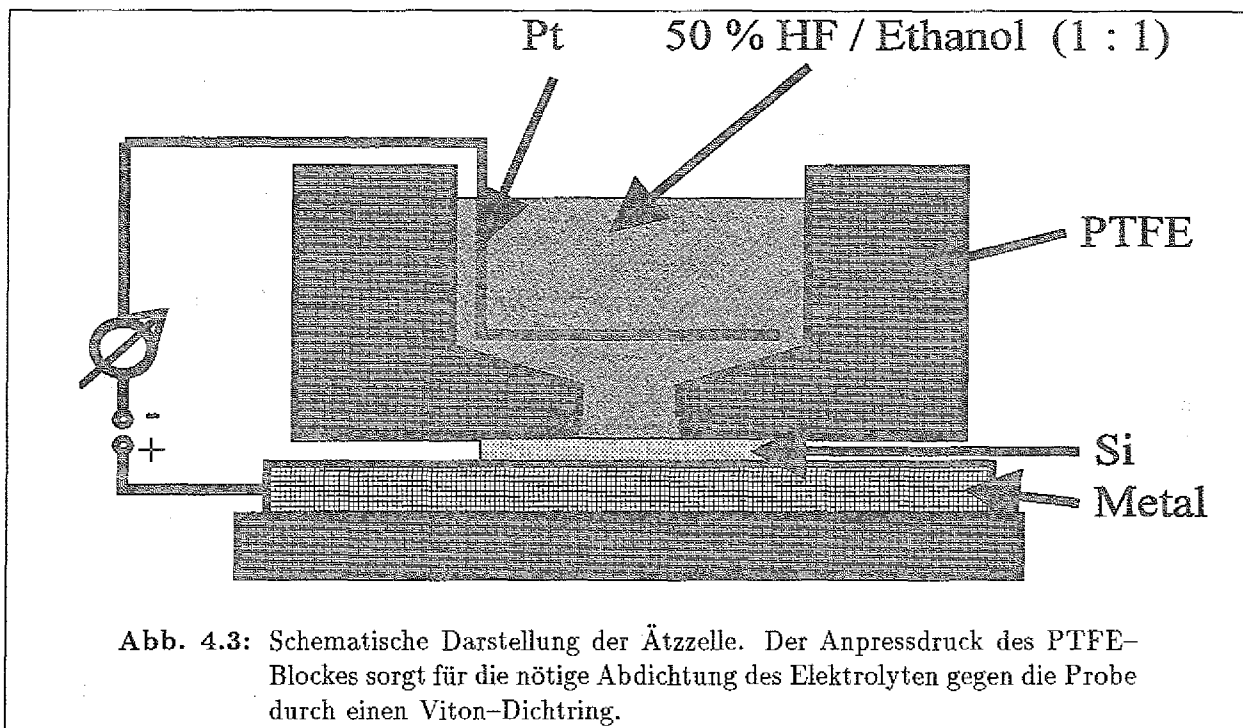


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Ätzzelle. Der Anpressdruck des PTFE-Blockes sorgt für die nötige Abdichtung des Elektrolyten gegen die Probe durch einen Viton-Dichtring.

Entfernung des natürlichen Oxides mit Hilfe einer Ammoniumfluorid-Ätzmischung ein Rückseitenkontakt für eine Verbesserung der Leitfähigkeit zu einer darunterliegenden Kontaktplatte aufgedampft. Für eine ohmsche Kontaktierung hat sich für das *p*-dotierte Material sowohl die Metallisierung mit 40 nm Titan und anschließendem Aufdampfen einer 40 nm Platinschicht gefolgt von 100 nm Gold als auch eine Metallisierung mit 200 nm Aluminium und anschließender Einlegierung bewährt [28]. Für gravimetrische Messungen empfiehlt sich jedoch infolge der besseren HF-Beständigkeit die Kontaktierung durch das *Ti/Pt/Au*-System. Zur Erzielung eines ohmschen Kontaktes auf *n*-Material wird ein Metallisierungssystem bestehend aus 5 nm *Ti*, 150 nm Gold/Antimon (Konzentration des Antimon-Dotierstoffes im Granulat: 12 %) und 20 nm Gold als Deckschicht verwendet. Eine anschließend erforderliche Einlegierung wird in einem RTP-Ofen bei 350° C in Stickstoffumgebung für drei Minuten durchgeführt.

Für den Herstellungsprozeß wurde eine programmierbare Konstantstromquelle (Keithley High Current Source Measure Unit 238) verwendet. Mit Hilfe einer zu diesem Zwecke geschriebenen Software konnte während des Ätzprozesses die Spannung in Abhängigkeit der Stromstärke unter galvanostatischen Herstellungsbedingungen aufgezeichnet werden. Bei konstanten äußeren Bedingungen kann somit auch eine Beurteilung der Kontaktqualität bzw. -reproduzierbarkeit erfolgen. Die an dem System *Si-HF* abfallende Spannung ist (wie in Abb. 4.2 zu sehen) auf einem Wafer für *p*-Material sehr gut reproduzierbar und auch bei Verwendung eines anderen Wafers ist die Abweichung unterhalb 1/100 V. Wie auch durch *I(V)*-Messungen bestätigt wird [28], ist die am ohmschen Rückseitenkontakt abfallende Spannung für die *Ti/Pt/Au* Metallisierung und somit auch der Widerstand kleiner. Der grundsätzliche Spannungsverlauf, auf den im folgenden noch eingegangen wird, ist bei beiden *p*-Substraten gleich. Anders verhält sich der Spannungsabfall am *Cr/AuSb/Au*-System auf *n*-Material. Im Vergleich zum *p*-Rückseitenkontakt ist ein merklich veränderter Spannungsabfall bei zwei verschiedenen Proben zu beobachten. Zwar können infolge der zusätzlich notwendigen Beleuchtung auch weitere Parameter Einfluß auf die Spannung haben, jedoch wird eine verfrühte, nicht kontrollierbare Abdampfung von Antimon mit seinem niedrigeren Dampfdruck aus dem AuSb Granulat bei dem Metallisierungsprozeß vermutet. Abhilfe kann nur durch getrennte Aufdampftiegel und der kontrollierten Steuerung

der einzelnen Aufdampfzraten geschaffen werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Da die an der Grenzfläche von *Si*-Elektrolyt abfallende Spannung davon nicht beeinflußt wird und das Kontaktverhalten auf *n*-Material sehr gut ist, muß lediglich für eine Bewertung der $U(t)$ Kennlinien auf die mangelnde Reproduzierbarkeit geachtet werden.

4.2 Herstellungsprozeß

Nach einer erneuten Reinigung in Propanol im Ultraschallbad im Anschluß an den Aufdampfprozeß werden die porösen *Si*-Schichten in der in Abb. 4.3 schematisch dargestellten Anordnung hergestellt. Auf den auf einer vergoldeten *Cu*-Platte liegenden Wafer wird eine Zelle aus Teflon (PTFE) gesetzt. Die in der Größe der herzustellenden Probe geöffnete Unterseite (Durchmesser ca. 2 cm) wird mit einem O-Ring aus Viton gegenüber der Probe abgedichtet. Nach dem Auffüllen der Zelle mit dem Elektrolyten (1 : 1 Mischung aus 50 % *HF* MOS-Selectipur, Staubklasse 0 und Ethanol absolut MOS-Puranal, Teilchenklasse 0) wird ein durch einen Teflonring stabilisiertes Platinnetz in die Zelle als Gegenkathode zu dem auf anodischem Potential liegenden Wafer eingelassen. Zur Herstellung wird eine Konstantstromquelle benutzt (genaue Spezifikationen siehe [106]).

4.3 Herstellung von Schichtsystemen

Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Schichtsysteme aus PS unterschiedlicher Mikrostruktur werden analog zu der in 4.2 beschriebenen Anordnung für die Herstellung von Einzelschichten geätzt. Für die automatische Modulation der Stromstärke und gleichzeitiger Spannungsauslesung kann durch die Rechnersteuerung der Konstantstromquelle die Anzahl, Stromstärke und Ätzdauer für die einzelnen Schichten vorgegeben werden. In einem Testlauf wurde während der Herstellung eines Schichtsystems die Umschaltcharakteristik der Konstantstromquelle für verschiedene Stromstärken mittels eines Oszilloskops zeitlich aufgelöst. Betrachtet wurde dabei das Umschaltverhalten der für *p*-Material für die Einzelschichtherstellung ermittelten Grenzwerte der Stromdichte von 6 mA/cm^2 bzw. 104 mA/cm^2 , die einer Porosität von 61 % bzw. 78 % (siehe dazu Kapitel 6) entsprechen. Ein Wechsel der Stromstärken erfolgte im 1/10 s-Takt. Die zwischen Platinnetz und Siliciumwafer anliegende Spannung schaltete bei dem Stromstärkewechsel innerhalb von 0,3 ms um, ein Wert der unterhalb der zu 0,5 ms angegebenen Spezifikation der Konstantstromquelle liegt [106]. Der für diesen Test verwandte Versuchsaufbau findet auch für den weiteren Herstellungsprozeß Verwendung, so daß eventuelle, durch den Aufbau sowie durch den Elektrolyten verursachte Umladungen berücksichtigt wurden. Somit konnte gezeigt werden, daß diese Effekte für den Umschaltprozeß eine untergeordnete Rolle spielen.

4.4 Herstellung von Proben unter Beleuchtung

Die für die Untersuchung des Beleuchtungseinflusses auf PS benutzte Anordnung unterscheidet sich von der oben beschriebenen lediglich durch den Abstand des Platinnetzes von der Anode. Während sich beim herkömmlichen Ätzprozeß die Gegenkathode ca. 1 cm über dem Wafer befindet, muß für die Beleuchtung der Probe von oben durch den Elektrolyten das Netz zur

Verhinderung einer direkten Abbildung dessen auf der Probenoberfläche im Abstand von ca. 5 cm über der Anode plaziert werden. Zusätzlich wird eine diffus streuende Plastikscheibe aus Perfluoralkoxy (PFA) zwischen Beleuchtungsquelle und Probe angebracht, die eine gleichmäßige Ausleuchtung der gesamten Probenfläche verbessern soll. Der übrige Teflonblock wird zur Vermeidung von seitlicher Streustrahlung mit Hilfe eines Kastens abgedunkelt. Die Beleuchtung der Proben erfolgt auf zwei verschiedene Arten:

Halogenbeleuchtung

Die Beleuchtungsstärke der verwendeten Halogenlampe (Typ Phillips Dichroic, 50 W, 12 V, Abstrahlwinkel 24°) auf der Probenoberfläche wurde mit Hilfe eines Power-Meters (Typ: COHERENT 210 Power Meter) in Abhängigkeit der an der Lampe angelegten Spannung und des Abstandes der Lampe zur Probenoberfläche bestimmt. Die spektrale Verteilung der Intensität in Abhängigkeit der angelegten Spannung konnte durch ein Spectroradiometer (Typ: EG&G Modell 550) im Bereich von 300–1100 nm ermittelt werden (Abb. 4.4). Erkennbar ist lediglich eine geringe Abhängigkeit des spektralen Verlaufes von der angelegten Spannung. Leistungsveränderung durch Abstandsvariation ist durch die zu erwartende Probenerwärmung bei zu geringem Abstand vor allem bei Verwendung der nachfolgend beschriebenen Filter mit hoher Absorption

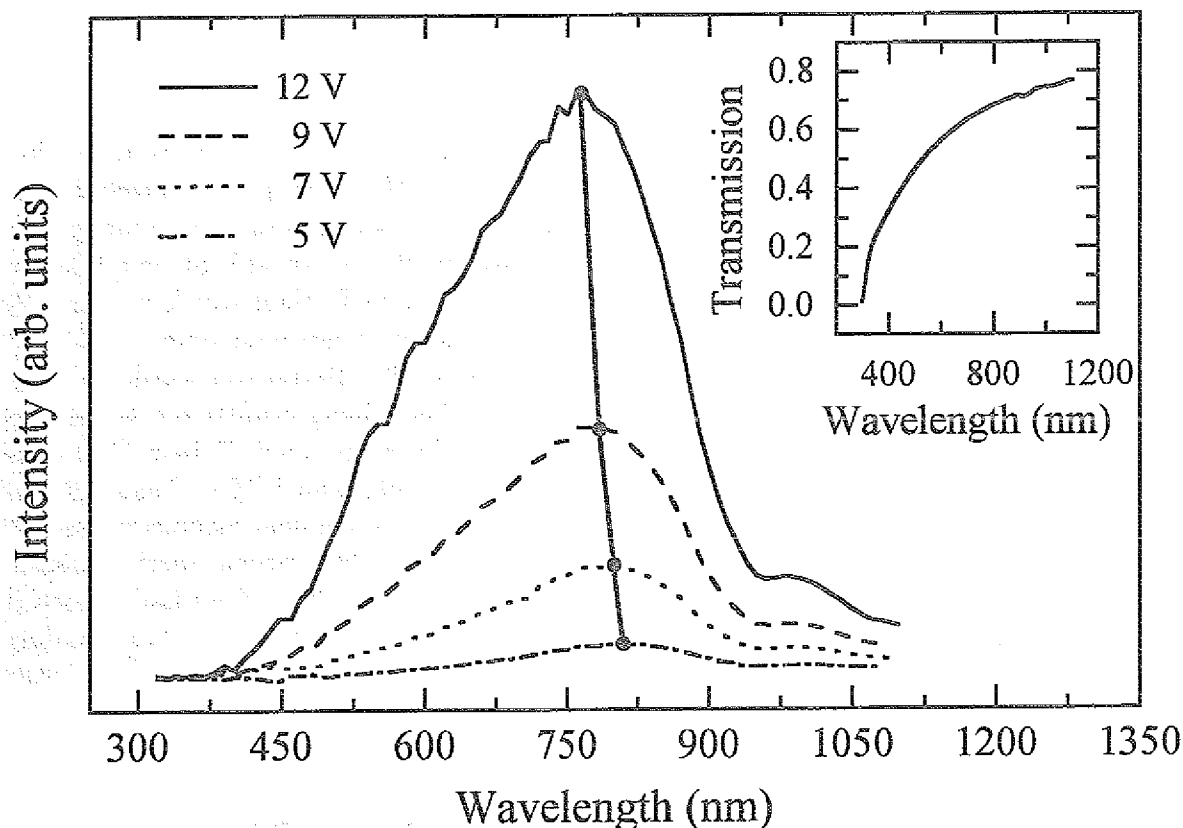


Abb. 4.4: Spektrale Intensitätsverteilung der Halogenlampe an der Probenoberfläche für verschiedene, an der Lampe anliegende Spannungen. Das Transmissionsverhalten der diffus streuenden Plastikscheibe zum Schutz der Halogenlampe und der Filter vor *HF*-Dämpfen ist in den Verlauf eingerechnet und im Inset zu sehen. Zusätzlich ist die Verschiebung des Intensitätsmaximums für die unterschiedlichen Leistungen dargestellt.

nicht zu realisieren. Falls nicht besonders erwähnt, beträgt die Distanz von Probe und Lampe ca. 35 cm, was ausreicht, die Wärmestrahlung genügend zu reduzieren.

Die Verwendung unterschiedlicher Filter ermöglicht die Untersuchung des Beleuchtungseinflusses auf die Mikrostruktur in Abhängigkeit verschiedener spektraler Bereiche und somit Photonenenergien. Benutzt werden hierzu Bandkantenfilter (Typ: LOT GmbH, Abschneidekanten bei Wellenlängen von 475 nm, 530 nm, 570 nm, 630 nm, 695 nm, 780 nm, 850 nm und 1000 nm). Eine Untersuchung des Transmissionsverhaltens dieser Filter ist in Abb. 4.5 dargestellt. Es zeigt sich, daß mit langwelligerer Abschneidekante die Flankenbreite zwischen vollständiger Absorption und maximaler Transmission deutlich zunimmt.

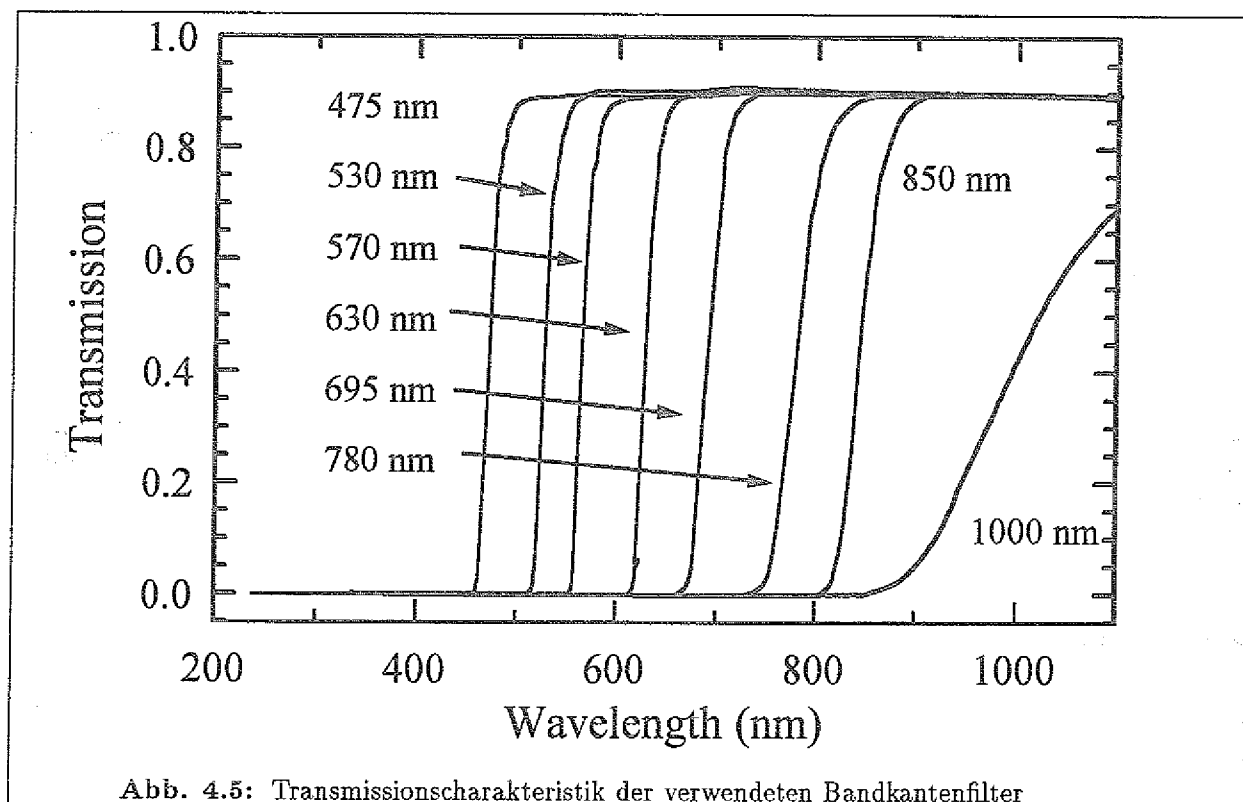


Abb. 4.5: Transmissionscharakteristik der verwendeten Bandkantenfilter

Die Filter sind zum Schutz vor dem im Elektrolyt befindlichen HF vor der diffus streuenden Plasticscheibe angebracht. Zur Vermeidung von Intensitätsschwankungen während der Erwärmung der Halogenlampe wurde die Lichtquelle erst ca. 15 min nach Einschalten der Lampe über der Ätzzelle befestigt und mit dem Herstellungsprozeß begonnen.

Laserbeleuchtung

Ähnlich dem oben beschriebenen Aufbau wird für die monochromatische Beleuchtung der Probe ein Laser in die Ätzzelle eingekoppelt. Zur Verfügung stehen hierfür verschiedene Laserlinien eines Argon-Ionenlasers (Coherent INNOVA 90-5) und eines Krypton-Ionenlasers (Coherent INNOVA 200-K2). Die Laserleistung wird wiederum auf der Probenoberfläche unter Berücksichtigung der Absorption des diffusen Streuers durch ein Power-Meter bestimmt.

4.5 Gravimetrie

Die zu bestimmende Porosität einer porösen Schicht wird gravimetrisch untersucht, d. h. die Proben werden sowohl vor (m_1) als auch unmittelbar nach der Herstellung (m_2) und anschließend nach einem Ablösen (m_3) der porösen Schicht durch NaOH -Lauge gewogen (Präzisionswaage Fa. Mettler, Typ: UM3) und die Porosität gemäß

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (4.1)$$

bestimmt. Fehlerquellen der gravimetrischen Bestimmung sind neben den Wiegefehlern selber vor allem verbleibender Elektrolyt in den Schichten, nicht abgelöste poröse Schichtteile und eine schon direkt nach der Herstellung beginnende Oxidation, so daß der systematische Gesamtfehler für die hier verwandten Schichtdicken ($10 \mu\text{m}$) aus den Einzelfehlern insgesamt zu $\pm 2\%$ abgeschätzt werden kann.

Die Porositätsbestimmung von Übergittern erfolgt nach dem gleichen Prinzip, die Berechnung der Gesamtporosität in Abhängigkeit der Einzelschichtparameter wird in Kapitel 6 erläutert.

4.6 Raman-Spektroskopie und Photolumineszenz-Messungen

Sowohl RAMAN- als auch die Photolumineszenz-Messungen können an dem gleichen Meßplatz durchgeführt werden. Im folgenden soll nach einer kurzen Beschreibung des experimentellen Aufbaus auf die für die Messung des PS erforderlichen Besonderheiten in Bezug auf die Wahl der Meßbedingungen und Parameter eingegangen werden.

4.6.1 Aufbau des Meßplatzes

Ein schematischer Überblick über die Anordnung ist in Abb. 4.6 dargestellt. Im folgenden sollen kurz die wichtigsten Komponenten des Aufbaus beschrieben werden.

Eingangsoptik

Die Anregung der inelastischen Lichtstreuung und der Photolumineszenz (PL) erfolgt durch die oben beschriebenen Argon- bzw. Krypton-Ionen-Laser. Zu einer spektralen Kalibrierung hochauflösender RAMAN-Spektren werden die durch die nicht-lasenden elektronischen Übergänge in den Gasen erzeugten Plasmalinien verwendet. Sie können bei Bedarf für PL-Messungen zur Vermeidung von intensitätsstarken Störpeaks in den Meßspektren durch ein Geradsichtprisma unterdrückt werden. Eine Einkopplung des Lasers in eine Ultrahochvakuumkammer mit einem Basisdruck von $p < 10^{-8} \text{ Pa}$ ermöglicht eine Untersuchung der Proben ohne Einfluß der atmosphärischen Umgebung. Das zu detektierende Signal kann sowohl durch ein Mikroskop (Mikro-RAMAN als auch durch ein Makro-Objektiv (Brennweite 50 mm , Öffnungswinkel 47°) auf den Eintrittsspalt des Spektrometers abgebildet werden, für Messungen von in der UHV-Kammer befindlichen Proben steht nur das Makro-Objektiv zur Verfügung. Für die Messungen am PS mit seiner geringen Wärmeleitfähigkeit wird aufgrund eines größeren Laserspots von $100 \mu\text{m}$ und den damit verbundenen geringeren Leistungsdichten nur das Makro-Objektiv verwendet [107].

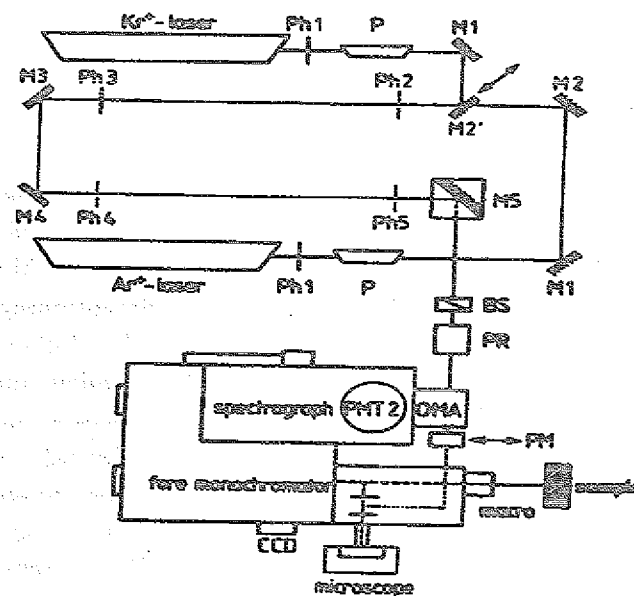


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des RAMAN-Meßplatzes. Kurzbezeichnungen: P Prisma, M Spiegel, Ph Blenden, BS Strahlteilerwürfel, PR Polarisationsdreher, PM Powermeter, PMT2 Photomultiplier, OMA optischer Vielkanalanalysator

Spektrometer

Der für die Messungen verwendete Triplemonochromator (Dilor XY) ist mit holographisch angefertigten Gittern (1800 Striche pro mm) in CZERNY-TURNER-Anordnung ausgestattet und kann sowohl im *Normal*- als auch im *HD-Modus* betrieben werden. Im *Normal-Modus* sind die beiden ersten Gitter im sog. Vormonochromator zu einem Bandpaß zusammengeschaltet, was vor der endgültigen spektralen Zerlegung im Spektrographen eine bessere Streulichtunterdrückung gewährleistet. Für eine sehr hohe spektrale Auflösung sorgt die im *HD-Modus* weitere Zerlegung des im Vormonochromator aufgespaltenen Signales, so daß sich die dispersiven Wirkungen von Vormonochromator und Spektrograph addieren.

Detektor

Das Dilor-Spektrometer ist sowohl mit einem Vielkanalanalysator (OMA = Optical Multichannel Analyser) als auch mit einem Einkanal-detektor (GaAs-Photomultiplier, Typ: Hamamatsu R943-02) ausgestattet. Der für RAMAN-Messungen benutzte Vielkanalanalysator besteht im wesentlichen aus einer Micro Channel Plate (MCP) als Photonenvervielfacher und einem linearen Silicium-Photodioden-Array (1024 Dioden, EG&G Reticon S 1024/W/IV/G). Rauschen und unterschiedliche Diodenverstärkung machen eine zusätzliche Messung eines Dunkelspektrums notwendig. Die bei Messungen mit dem Vielkanalanalysator auftretenden Störpulse werden softwaremäßig entfernt [28].

Für Photolumineszenzmessungen wird ausschließlich der Photomultiplier verwendet, so daß der sog. "vignetting" Effekt [108, 109], welcher durch ein Verfahren des Vielkanalanalysators über

den für PL Messungen notwendigen weiten spektralen Bereich verursacht wird, vermieden werden kann. Alle in dieser Arbeit gezeigten PL-Spektren wurden auf die Charakteristik des Einkanal-detektors und des Monochromators korrigiert.

4.6.2 Meßbedingungen für poröses Silicium

Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit und der großen Oberfläche müssen sowohl bei der RAMAN-Spektroskopie als auch bei Photolumineszenz-Messungen Erwärmung und photostimulierte Oxidation berücksichtigt werden. Leistungsabhängige RAMAN-Messungen an hochdotiertem *p*-PS mit einer Porosität von 75 % im UHV zeigen aus Bestimmung der Probentemperatur durch die Auswertung der Frequenzverschiebung eine deutliche Probenerwärmung mit zunehmend eingestrahelter Leistung [28]. Anharmonische Effekte spielen nun für die Gitterschwingungen eine zunehmend größere Rolle, so daß Multiphononprozesse eine Berücksichtigung von höheren Ordnungen in der Reihenentwicklung des Kristallpotentials verlangen [110] und somit die Auswertungen wesentlich erschweren. Die Leistung des anregenden Lasers für die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungen beträgt für *p*-PS 1 mW, so daß eine Erwärmung in Anbetracht der aus dem Stokes-Zu-Antistokes bestimmten Probentemperatur von 300 ± 30 K ausgeschlossen werden kann. Für *n*-Material existieren derzeit keine Angaben, so daß aufgrund der vollständig anderen Mikrostruktur im folgenden eine grobe Abschätzung der Probenerwärmung für eine typische, unter Laserbeleuchtung zwei Stunden geätzte *n*-Probe mit Hilfe des Stokes-Zu-Antistokes-Intensitätsverhältnisses (aus Gl. 3.7) gegeben werden soll. Für die

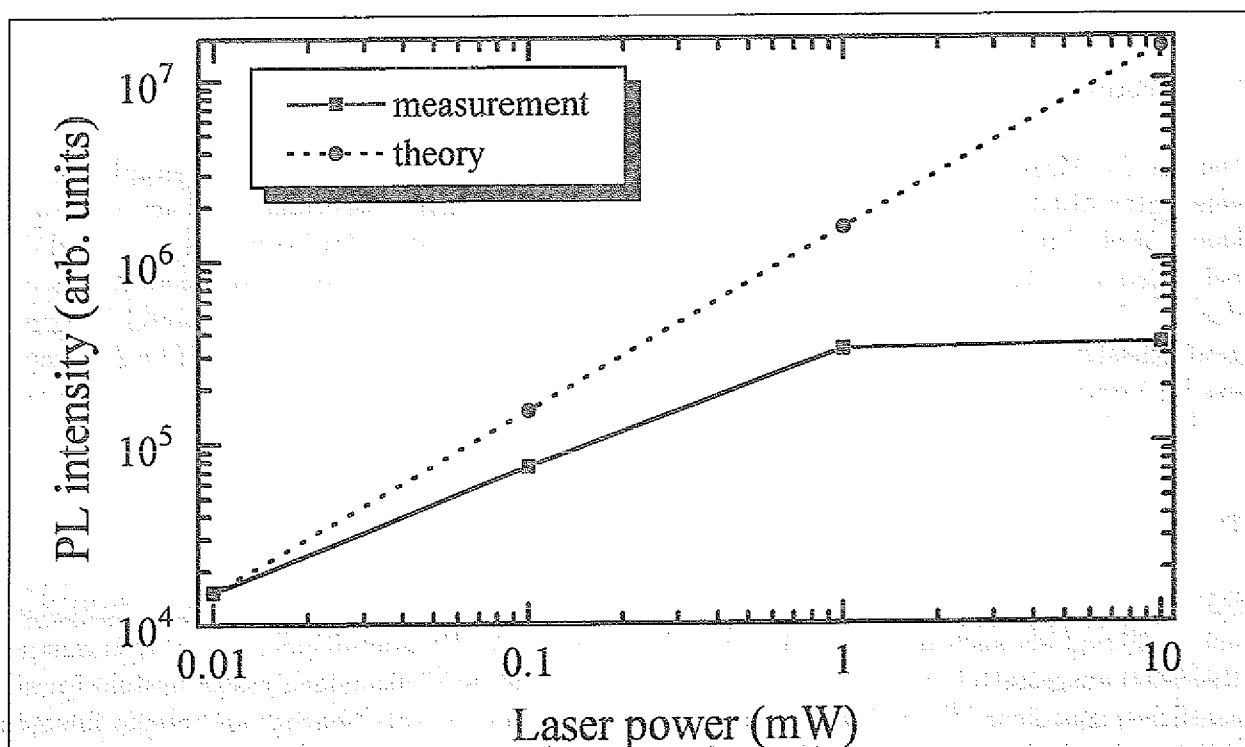


Abb. 4.7: Verhältnis von Anregungslaserleistung zur integralen PL-Intensität bei der Messung einer 75 % *p*-Probe mit der 457 nm-Laserlinie. Die integrale PL-Intensität ist die am Ende einer Messung (Dauer ca. 45 min) aufintegrierte Countrate des Photomultipliers. Für die Theorie-Kurve wurde ausgehend von der Messung mit 0,01 mW das Verhältnis von eingekoppelter Intensität und gemessener Countrate als 1 : 1 angenommen.

Bewertung der so ermittelten Proben Temperaturen ist allerdings zu bedenken, daß zum einen nicht von einer homogenen Probenerwärmung ausgegangen werden kann und zum anderen das Verhältnis von Absorptionskoeffizienten und Streuquerschnitt für die Bestimmung der Proben-temperatur zu 1 abgeschätzt wurde, wie in Kapitel 3.1.1 erläutert ist. Durch Modifikation des Bandabstandes im PS kann dieser aber zwischen $1,6\text{ eV}$ und $3,2\text{ eV}$ variieren. Sowohl Stokes als auch Anti-Stokes-Signal sind für n -Material auch für geringe Leistungsdichten noch intensitätsstark genug, wodurch Fehler durch zu geringe Signalstärke und einer damit verbundenen geringen Separationsmöglichkeit des Signales vom Rauschen des Detektors einen nur geringen Beitrag am Gesamtfehler besitzen. Eine mögliche Abweichung von der Temperaturbestimmung wird somit zu $\pm 30\text{ K}$ abgeschätzt, so daß für die Messungen mit einer Anregungsleistung von 1 mW die Proben-temperatur zu $340\text{ K} \pm 30\text{ K}$, für eine Anregungsleistung von $0,5\text{ mW}$ zu $325\text{ K} \pm 30\text{ K}$ angegeben werden kann. Da auch das Stokes-Signal für die geringere Leistung noch ausreichende Intensität zur Auswertung der Spektren lieferte, wurde für weitere Messungen bis auf die ausdrücklich erwähnten Fälle mit einer anregenden Laserleistung von $0,5\text{ mW}$ bei der RAMAN-Charakterisierung von n -Material gearbeitet. Auch sind weitere Verminderungen der Wärmeleitfähigkeit durch Variation der Beleuchtungsparameter nicht auszuschließen, so daß die gewählte Leistung einen sinnvollen Kompromiß zwischen ausreichender Intensität und einer tolerierbaren Probenerwärmung darstellt.

Infolge der Sensitivität der Photolumineszenz auf die Wasserstoffpassivierung müssen auch für Photolumineszenzmessungen Photooxidation und eine thermische bzw. und/oder eine photo-stimulierte Desorption des Wasserstoffs berücksichtigt werden [111]. Untersuchungen der Photolumineszenzintensität in Abhängigkeit der im UHV geheizten Proben demonstrieren einen Abfall in der Signalstärke mit steigender Proben-temperatur und einen deutlichen Einbruch nach etwa 300°C [112]. Eine laserleistungsabhängige Messung der PL einer 75 % p -Probe unter der 457 nm Linie zeigt durch Verhältnisbildung von eingestrahelter Leistung zu der über der Meßzeit (ca. 45 min) aufintegrierten Countrate des Photomultipliers eine deutliche Abnahme von der PL-Intensität mit zunehmender Anregungsleistung (Abb. 4.7). Die schlechtere Effizienz kann durch eine Degradation infolge zu hoher Leistungsdichten verstanden werden. Für PL-Messungen wurde daher in dieser Arbeit die Leistung der anregenden Laserlinie wegen der auch unter UHV-Bedingungen deutlichen Degradation der PL-Intensität von 1 mW auf $0,01\text{ mW}$ reduziert und der Laserfokus auf der Probenoberfläche so defokussiert, daß der Eintrittsspalt gerade vollständig ausgeleuchtet war, was einer Leistungsdichte von 127 mW/cm^2 entspricht.

Untersuchungen der RAMAN-Streuung unter atmosphärischen Bedingungen zeigen deutliche, zeitliche Veränderungen des RAMAN-Signals durch photostimulierte Oxidation [28]. Sowohl eine durch diese Oxidation bedingte Zunahme des Stresses als auch eine Reduktion in der Signalintensität machen eine anschließende Auswertung sinnlos. RAMAN- so wie Photolumineszenz-Messungen in dieser Arbeit wurden daher ausschließlich im UHV durchgeführt.

4.7 Photoemissionsspektroskopie

Die Photoemissionsspektroskopie-Untersuchungen können in der oben erwähnten UHV-Kammer durchgeführt werden.

Meßplatz

Zur Verfügung steht dafür eine nicht monochromatisierte Doppelanoden-Röntgenquelle (Typ: XR2E2, VG) mit der hier verwendeten $Mg\ K_{\alpha_{1,2}}$ -Linie ($\hbar\omega = 1253.6\text{ eV}$, Halbwertsbreite $\Delta\hbar\omega =$

0.68 eV [81]). Die Röntgenquelle bietet eine maximale Leistung von 300 W. Die laterale Auflösung wird durch den hemisphärischen Analysator (Typ: CLAM 2, VG) gegeben und beträgt ca. 5 mm. Die Messungen erfolgten bei einer Durchgangsenergie von 50 eV im Modus gleichbleibender Analysator-Energie (CAE) mit konstanter, absoluter Energieauflösung $\Delta E/E$. Die Detektion der Elektronen erfolgt mittels eines Channeltrons.

Meßbedingungen für PS

Die Proben wurden direkt nach der Herstellung zur Vermeidung einer natürlichen Oxidation in die UHV-Kammer eingebaut, wofür eine Zeit von ca. 5 min benötigt wird. Für das Abpumpen bis auf einen Druck von 10^{-2} Pa werden ca. 10–15 min einberechnet.

Infolge der Struktur von PS ist die Ausdringtiefe der Elektronen höher als die für perfektes Si angegebene (siehe auch Kapitel 3.2). Eine erste, grobe Abschätzung kann über die Porosität gemäß $\lambda_{PS} = \lambda_{Si}/(1 - P)$ erfolgen und liefert Werte um die 5–10 nm für 75 %-p-Material. Weiterhin haben Untersuchungen gezeigt, daß unter Einfluß der Röntgenbestrahlung im UHV eine deutliche Reduktion der PL-Intensität zu beobachten ist [28]. Aus diesem Grunde finden RAMAN- und PL-Messungen grundsätzlich vor XPS-Untersuchungen statt.

4.8 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung hat sich für Strukturbestimmungen auch auf dem Gebiet des PS etabliert [35, 38, 113, 114]. Da mit Hilfe der Röntgenbeugung auch die Morphologiebeeinflussung der Beleuchtung und Schichtsysteme aus PS untersucht werden, soll in diesem Abschnitt auf die grundsätzlichen experimentellen Gesichtspunkte eingegangen werden.

Meßplatz

Für die Messung der Röntgenbeugung (XRD) stand ein 5-Kristall-Diffraktometer der Firma Phillips zur Verfügung. Eine Long-Fine-Focus-Röhre mit einer Kupferanode und einer Betriebsleistung von max. 2,2 kW dient dabei als Strahlquelle. Die Germanium-Einkristalle ermöglichen eine starke Monochromatisierung der $Cu-K_{\alpha 1}$ Linie ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) und damit ein Auflösungsvermögen bis zu $5''$. Die reflektierte Intensität wird mittels eines Detektors in Abhängigkeit des Einfallswinkels der Röntgenstrahlen auf der Probe gemessen.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten der Netzebenen parallel und senkrecht zur Grenzfläche müssen unterschiedliche Reflexe betrachtet werden. Bei den (100)-orientierten Si-Substraten wurde der symmetrische (004)-Reflex, bei dem die Netzebenen parallel zur Oberfläche liegen, seiner besonders hohen Reflektivität wegen für die Messung der senkrechten Gitterkonstanten ausgewählt. Aus der Winkelseparation von Schicht- und Substratpeak kann das Verhältnis $\frac{\Delta a}{a}$ bestimmt werden. Eine relative Änderung der Gitterkonstanten parallel zur Oberfläche muß infolge der Zerlegung des Netzebenenabstandes in eine senkrechte und eine parallele Komponente durch zwei separat gemessene, asymmetrische (z. B. (115)) Reflexe unter flach einfallendem Röntgenstrahl bestimmt werden. Aus diesen gewonnenen Daten läßt sich unter Benutzung von bekannten Deformationspotentialen von kristallinem Si die Änderung der Gitterkonstanten in einen Phononshift umsetzen [115], der somit z. B. mit dem Phononshift aus RAMAN-Messungen verglichen werden kann.

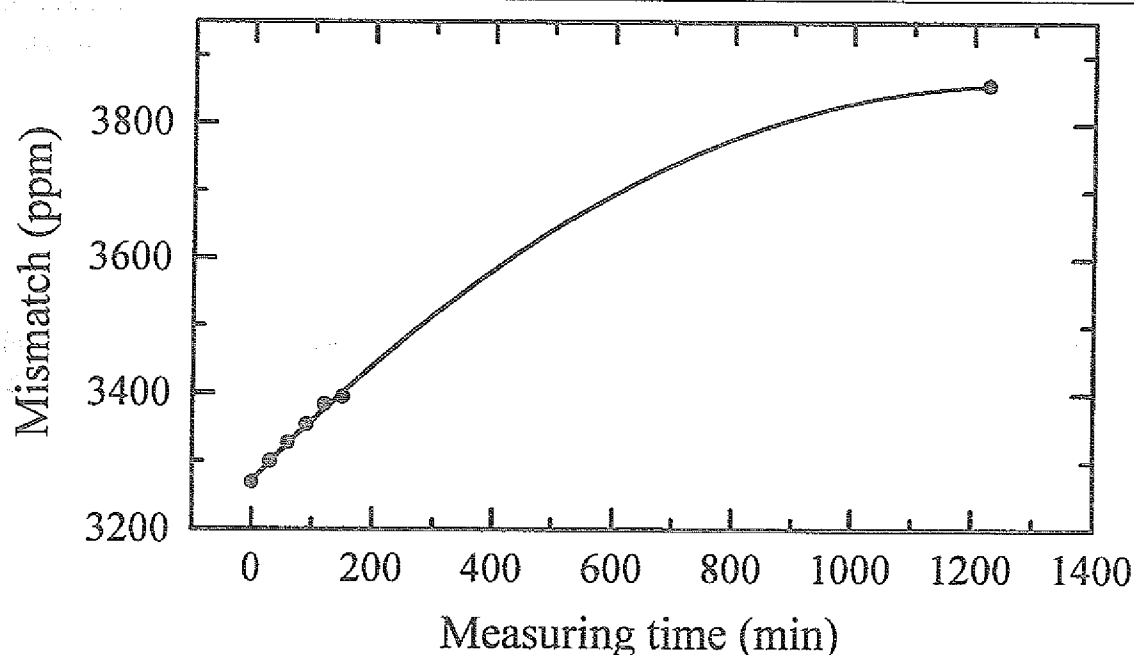


Abb. 4.8: Einfluß der Bestrahlungszeit mit Röntgenstrahlung der $Cu-K_{\alpha_1}$ -Linie auf eine 75 % poröse, p -dotierte, $5\ \mu m$ dicken Probe. Zwischen den Messungen blieb die Röntgenquelle angeschaltet.

Meßbedingungen für PS

Der von XPS-Messungen bekannte Einfluß von Röntgenstrahlung auf PS muß auch für die XRD-Messungen berücksichtigt werden, zumal diese Messungen unter atmosphärischer Umgebung ablaufen. Daher soll zunächst der Einfluß der Bestrahlungszeit an einer 75 % p -dotierten Probe mit einer Dicke von $5\ \mu m$ beobachtet werden. Für die Aufnahme eines Diffraktogrammes ist es notwendig, zunächst nach einem in der Diffraktometersteuerung enthaltenen Programm durch Kippung der Probe die Intensität des Substratpeaks zu maximieren, wofür eine Zeit von ca. 10 bis 15 min benötigt wird. Die Aufnahme eines Diffraktogrammes selber muß mit ca. 30 bis 40 min veranschlagt werden, so daß alleine durch diese Zeit neben der natürlichen Oxidation auch eine Schädigung der Probe durch die Röntgenstrahlung zu erwarten ist. Abb. 4.8 veranschaulicht die Zunahme der Gitterkonstanten unter dem Einfluß der Bestrahlung in Abhängigkeit der Zeit. Für die Zeitspanne von Beginn bis Ende der ersten Messung ist die Änderung mit ca. 60 ppm sicherlich nicht sehr drastisch, doch kann aufgrund der Nichtlinearität des Effektes keine konkrete Aussage über die Auswirkung der Justierphase getroffen werden, da die Einflüsse bzw. die hinter der Zunahme des Mismatches stehenden Prozesse durch Röntgenbestrahlung noch nicht eindeutig geklärt sind. Eine Vergleichsmessung von Phononshift relativ zum perfekten Si zum einen aus einer XRD-Messung, zum anderen aus einer RAMAN-Messung auf der unter XRD bestrahlten Stelle mit anschließender Umrechnung über die Deformationspotentiale liefert für eine p^+ -Probe $\Delta\omega_{Raman} = -0,26\ cm^{-1}$ und $\Delta\omega_{XRD} = -0,34\ cm^{-1}$ als Phononshift gegenüber dem Si-Substrat. Ein parallel zur Oberfläche geänderter Netzebenenabstand von 20 ppm wurde in die Umrechnung nicht mit einbezogen. Im Hinblick auf die Genauigkeit der Auswertung des RAMAN-Spektrums ist dies sicherlich eine gute Übereinstimmung, Effekte durch Röntgenbestrahlung können infolge der Vielzahl der Morphologiemodifikationen in PS jedoch nicht ausgeschlossen werden. Eine Messung unter UHV-Bedingungen mit einer damit verbundenen Desorption von eventuell vorhandenen Elektrolytresten – aus gravimetrischen Untersuchungen ist bekannt, daß Proben aus

diesem Grunde mit zunehmender Zeit zwischen Herstellung und Wiegen leichter werden, bevor eine Oxidation einsetzt [28] – kann als Grund für die Differenz des Phononshiftes ausgeschlossen werden, da eine für einen Tag im UHV gelagerte Probe eine ausgezeichnete Übereinstimmung im Mismatch mit einer gleichen, direkt präparierten und gemessenen 75 %-p-Probe aufweist.

4.9 Optische Reflexionsmessungen

Für die Bestimmung der dielektrischen Funktion bieten sich infolge der Problematik der Lichtundurchlässigkeit des Si-Substrates im Infraroten und einer damit verbundenen aufwendigen Probenpräparation für Transmissionsmessungen (z. B. mechanisches Ablösen der Schicht) Messungen des Reflexionsverhaltens an. In diesem Abschnitt soll der für die Reflexionsmessungen verwendete Aufbau vorgestellt werden.

Intensitätsabhängige Reflexionsmessung

Für die intensitätsabhängige Reflexionsmessung stehen für die unterschiedlichen Spektralbereiche verschiedene Meßapparaturen zur Verfügung. Im Infraroten wird hierfür ein Fourier-Spektrometer (Typ: Bruker IFS 45 Spektrometer, Spektralbereich $500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$) verwendet. Die Fourier-spektroskopie bietet dabei den Vorteil, trotz intensitätsschwacher Lichtquellen im Infraroten durch direkte Fouriertransformation zu jedem Zeitpunkt das gesamte Spektrum über einen großen Spektralbereich bei hoher Auflösung zu erfassen [116]. Als Referenz zur Bestimmung der Reflexion wird ein Gold-Spiegel mit einer Reflektivität von nahezu 100 % in diesem Spektralbereich verwendet.

Im sichtbaren bzw. UV-Bereich wird ein Gitter-Spektrometer (Typ: Perkin Elmer Lambda 2, Spektralbereich $9000\text{--}50000\text{ cm}^{-1}$) mit einem Aluminium-Spiegel als Referenz benutzt.

Ellipsometrie

Das für die Ellipsometrie verwendete Spektrometer wurde an der TU-Berlin aufgebaut und besteht im wesentlichen aus Lichtquelle (Xenon-Hochdrucklampe), Monochromator (Typ: Jobin-Yvon HUV10) und einem Detektor (Photomultiplier, Typ: EMI 95558QB). Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus sowie der Signalverarbeitung und Ansteuerung findet sich in [96].

Sowohl für die intensitätsabhängige als auch für die polarisationsabhängige Reflexionsmessung wurden die Proben direkt nach der Herstellung in eine unverschlossene Probendose (Typ: Fluorwafe) gelegt und nach dem Einschweißen in Schlauchfolie unter Stickstoffüberdruck verschlossen. Die Öffnung der Plastikbeutel erfolgte unmittelbar vor den Messungen, so daß nur von einer geringfügigen Oxidation ausgegangen werden kann. Die an der RWTH-Aachen und der TU-Berlin durchgeführten Reflexions- bzw. Ellipsometriemessungen wurden bis auf die IR-Messungen unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt, was angesichts der geringen Leistungsdichten gegenüber der für RAMAN- bzw. PL-Messungen benötigten Anregungsleistungsdichte auf der Probenoberfläche unproblematisch ist.

Kapitel 5

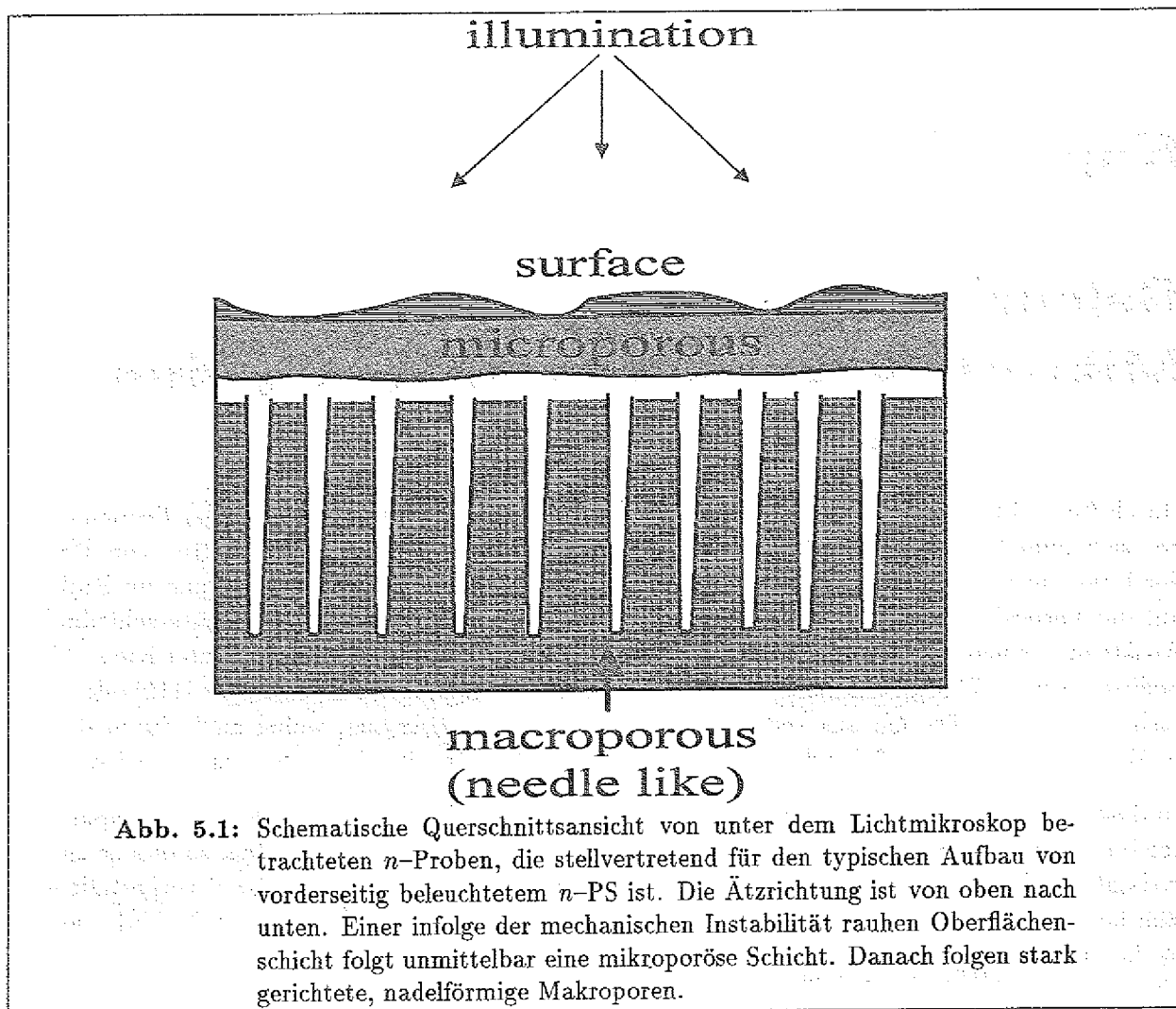
Beleuchtungseinfluß auf die Mikrostruktur von porösem Silicium

Durch Beleuchtung des Substrates während der elektrochemischen Herstellung der Proben eröffnet sich eine Vielzahl neuer Parameter zur gezielten Beeinflussung der Struktur von PS. In der Literatur finden sich Untersuchungen zum Einfluß der Beleuchtung vorwiegend im Hinblick auf die Verbesserung der Elektrolumineszenzeigenschaften mit zum Teil sehr unterschiedlichen Ansätzen: Zu nennen sind dort vor allem die Beleuchtung nach dem Ätzprozeß unter Kurzschlußbedingungen [117, 118], Herstellung von PS mit Unterstützung des Photostromes [119] oder Herstellung von p - n -Dioden aus verschiedenartig dotierten Substraten, wobei auch durch die für n -Material eingesetzte Beleuchtung Einfluß auf das darüberliegende p -PS ausgeübt wird [40].

In diesem Kapitel soll nun zunächst systematisch der Einfluß verschiedener Herstellungsparameter im Zusammenspiel mit der Beleuchtung auf n -Material untersucht werden, so daß erstmalig Kristallitgrößenverteilungen für unterschiedliche Parametersätze auf n -Material vorgestellt werden können. Im Anschluß daran wird der Beleuchtungseinfluß auf p -dotiertes Material untersucht. Eine Diskussion der Modellvorstellungen zum Bildungsprozeß mit den hier gefundenen Ergebnissen schließt das Kapitel ab.

5.1 Beleuchtungseinfluß auf n -Material

Trotz vieler offener Fragen hinsichtlich der Auswirkungen der für p -PS verwendeten Parameter ist n -PS und damit zwangsläufig auch eine Modifikation der Strukturen durch den weiteren Parameter der Beleuchtung infolge einer deutlich höheren PL-Intensität [12, 120], seinen strukturellen Beeinflussungsmöglichkeiten [25, 121] und nicht zuletzt der merklichen Elektrolumineszenz im Flüssigkeitskontakt [14, 16] technologisch von großem Interesse. Vor der Variation der Beleuchtung selber werden zunächst der Einfluß der Parameter Herstellungszeit und Stromstärke bei konstanter Beleuchtung und im Anschluß daran eine Variation der Beleuchtungsstärke bzw. der Beleuchtungsquelle (Halogenlampe und Laser) und der damit verbundenen unterschiedlichen spektralen Breite untersucht. Allen unter Lichteinfluß hergestellten Proben ist die in Abb. 5.1 veranschaulichte Struktur gemeinsam. Sie kann in drei Teile gegliedert werden: Die oberste Schicht weist vor allem bei den für RAMAN-Messungen notwendigen Schichtdicken eine Rauigkeit auf. Die nachfolgende, kompaktere Lage, in Abb. 5.1 als mikroporöse Schicht gekennzeichnet, grenzt sich unmerklich von der Oberflächenschicht ab. Nach einer scharfen Grenze folgen stark gerichtete, nadelförmige Kanäle, die an ihrem Ende spitz zulaufen. Diese Kanäle können den schon erwähnten Makro-Poren zugeordnet werden. Der hier vorgestellte Aufbau findet sich auch in [120], wobei die mikroporöse Schicht auch als die PL-aktive-Schicht bezeichnet wird, was



aus den folgenden Messungen verständlich wird. Optisch sehen die hergestellten n -Proben in der Aufsicht je nach Herstellung gräulich bis gelb und bei dünneren Schichten bräunlich wie poröses p -Material aus. Aus Untersuchungen ist bekannt, daß die Ausbildung der oberen, mikroporösen Schicht durch alleinige Beleuchtung von der Rückseite unterbunden wird. Es entstehen nur die mit einer mikroporösen Schicht bedeckten Makroporen [25, 120].

Eine weitere Interpretation der strukturellen Unterschiede und Zuordnung der einzelnen Schichten erfolgt mit Hilfe der in den nächsten Abschnitten gewonnenen Erkenntnisse. Die für die n -Proben typische Morphologie veranschaulicht schon vor einer detaillierten Untersuchung die Problematik, eine für einen Parametersatz charakterisierende makroskopische Größe wie z. B. die Porosität im Falle von p -Material zu finden. Gravimetrische Untersuchungen zur Bestimmung des abgelösten Materialanteiles scheitern nicht nur an der Tiefeninhomogenität, sondern vor allem an der Tatsache, daß eine für die Gravimetrie notwendige Ablösung des entstandenen Filmes einschließlich der Makro-Poren aufgrund des großen Materialanteils zwischen den Poren nicht möglich ist. Die für die Auflösung benötigte NaOH -Lauge bedingt trotz ihrer schwachen Konzentration infolge der für eine Auflösung des zwischen den Makroporen befindlichen Materials benötigten Zeit eine Ablösung des Si auch unterhalb der hergestellten Schicht und führt somit zu falschen Ergebnissen.

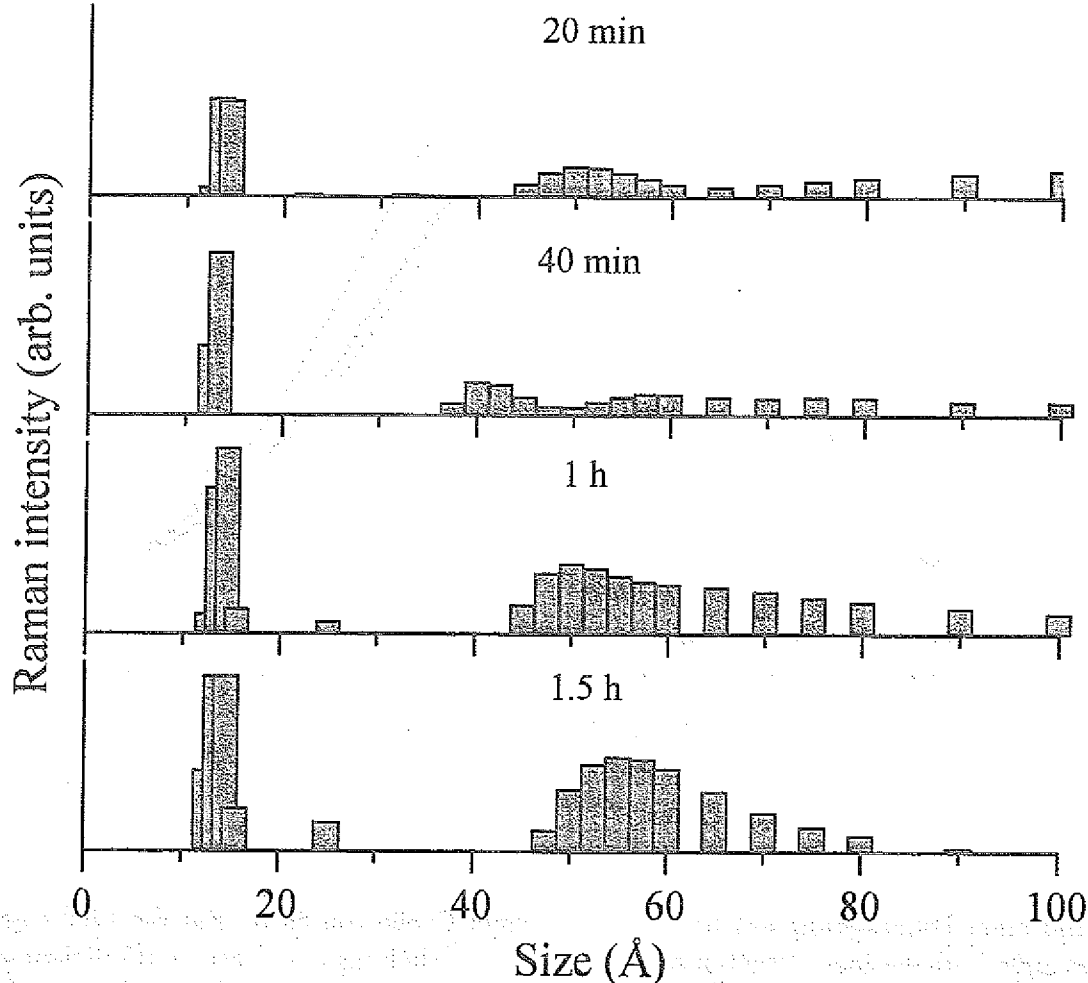


Abb. 5.2: Kristallitgrößenverteilung für unterschiedlich lang geätztes *n*-PS unter Halogenbeleuchtung (Beleuchtungsstärke 300 mW/cm^2).

5.1.1 Variation der Herstellungszeit

Für eine Analyse des Einflusses der Variation der Herstellungszeit auf die Mikrostruktur und die PL-Aktivität wurden 4 Proben mit einer Beleuchtungsstärke von 300 mW/cm^2 präpariert. Sie wurden mit der Halogenlampe auf der Probenoberfläche beleuchtet und unter einer Stromstärke von $6,5 \text{ mA/cm}^2$ geätzt. Anschließend erfolgte die Einschleusung in die UHV-Kammer. Es wurden sowohl RAMAN-als auch PL-Messungen durchgeführt.

Raman-Streuung

Eine Strukturcharakterisierung erfolgt durch die Auswertung der RAMAN-Spektren der verschiedenen lang geätzten Proben mit Hilfe der Linienformanalyse des optischen Phonons. In Abb. 5.2 sind die so gewonnenen Kristallitgrößenverteilungen gezeigt. Auf die Besonderheiten dieser Kristallitgrößenverteilung, z. B. der merklichen Schwerpunktbildung, wurde schon in [3, 28, 122] eingegangen und wird zum Abschluß dieses Abschnittes noch einmal aufgegriffen.

Mit zunehmender Dauer der Herstellung ist eine Erhöhung der Anteile von Kristalliten mit einer Größe von $12,5 - 20 \text{ Å}$ zu beobachten. Kristallitgrößen oberhalb von 40 Å unterliegen Umvertei-

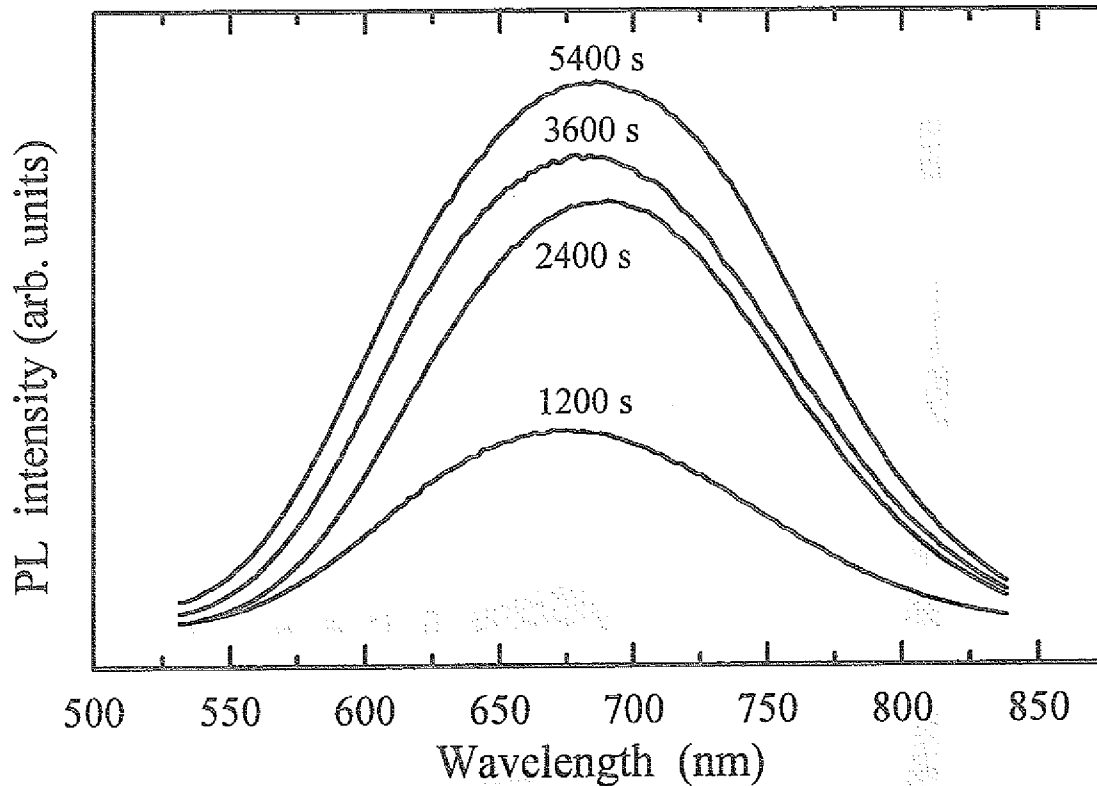
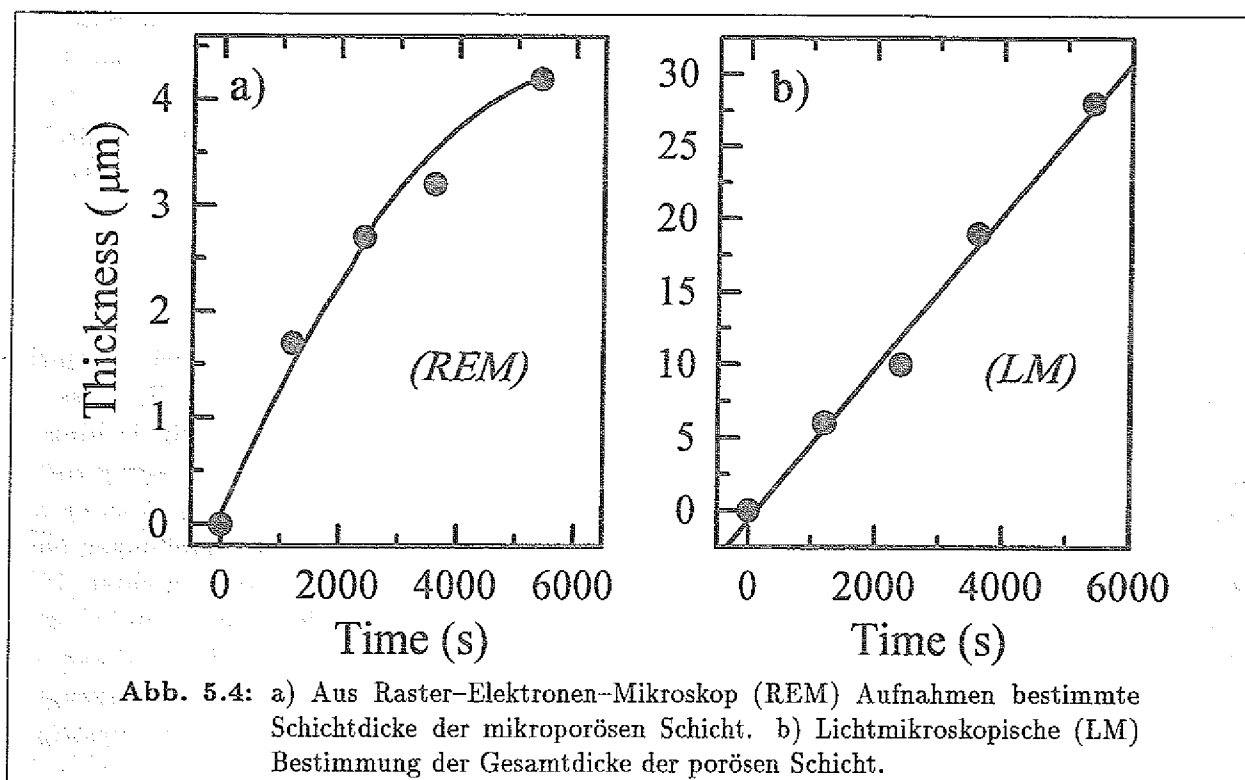


Abb. 5.3: PL-Spektren von unterschiedlich lang unter Halogen-Beleuchtung geätzten n -Proben.

lungen mit einer Fokussierung auf Kristallite mit einer Größe von $60 \text{ \AA}$. Für die 1200 s geätzte Probe ist außerhalb des hier gezeigten Ausschnittes eine Erhöhung der relativen Häufigkeit größerer Kristallite zu beobachten, was Rückschlüsse auf eine Durchsicht auf das Substrat aufgrund der geringen Dicke zuläßt. Für die Schichten mit einer Herstellungszeit von 2400 s , 3600 s und 5400 s verringern sich Beiträge zu größeren Kristallitdurchmessern bei $\sim 80 \text{ \AA}$ – $100 \text{ \AA}$. Da für die Proben mit 2400 s und 5400 s im niederenergetischen Bereich eine schlechtere Anpassung an das Meßspektrum infolge eines geringeren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses gegeben ist, muß davon ausgegangen werden, daß die Anteile kleinerer Kristallite für diese Probe nicht richtig wiedergegeben werden. Aus diesem Grunde ist auch keine Beurteilung von eventuellen Umverteilungen einzelner Schwerpunkte der Verteilung von verschiedenen Proben möglich. Während für die Halbwertsbreite kein systematisches Verhalten zu beobachten ist, läßt sich für längere Ätzzeiten eine zunehmende Frequenzverschiebung des gemessenen Spektrums gegenüber einkristallinem Si erkennen.

Photolumineszenz-Messungen

Einen weiteren, indirekten Aufschluß über die vorhandene Mikrostruktur können PL-Messungen geben (Abb. 5.3). Eine Erhöhung der Herstellungszeit ist mit einem Anstieg der PL-Intensität korreliert. Es handelt sich hierbei um eine nichtlineare Zunahme mit einer Sättigung für höhere Ätzzeiten. Das Maximum der PL schiebt nur geringfügig und nicht systematisch.



Dickenbestimmung

Die Bestimmung der Dicke der mikroporösen Schicht erfolgte für diese Proben mittels eines Raster-Elektronen-Mikroskopes (REM). Unter Berücksichtigung des Einfallswinkels des Elektronenstrahls kann die Schichtdicke mit einem aus der Ablesegenauigkeit des Bildes geschätzten Fehler von $\pm 7\%$ berechnet werden. Die in Abb. 5.4.a gegenüber der Zeit aufgetragene Schichtdicke bezieht sich auf die sog. mikroporöse Schicht. Die Schichtdicke dieser kann infolge weiterer Untersuchungen als die durch die Lichteindringtiefe bzw. für kurze Ätzzeiten als die durch die Zeit charakterisierte Schicht identifiziert werden (siehe Kapitel 5.1.4). Lichtmikroskopische Abschätzungen der Dicke an einer Spaltkante liefern für die vorliegenden Schichtdicken keine genaue Aussagen. Lediglich die Gesamtschichtdicke inklusive der Makroporen kann für die Proben mit längerer Ätzzeit mit einem Ablesefehler von $\pm 0,5\mu\text{m}$ bestimmt werden und skaliert linear mit der Zeit (Abb. 5.4.b). Allerdings wurde ein ganzflächiger Abtrag der porösen Schicht auf der Oberfläche in der Größenordnung einiger μm beobachtet, der mit einem Tiefenprofiler (Typ: SLOAN Dektak 3030) nachgewiesen werden konnte. Für die Dickenbestimmung konnte nur das noch vorhandene Material berücksichtigt werden, da infolge von Oberflächenrauigkeit und Waferkrümmung keine genauen Angaben über den Abtrag möglich sind.

Diskussion der Meßergebnisse

Zunehmende Anteile von kleineren Kristalliten bei gleichzeitigem Anstieg der Frequenzverschiebung des RAMAN-Peaks deuten auf eine Reduktion des Durchmessers bestehender Kristallite mit fortschreitender Zeit hin. Diese Reduktion unterliegt trotz der durch die Beleuchtung hervorgerufenen fortwährenden Erzeugung photogenerierter Ladungsträger einer Limitierung zu sehr kleinen Kristalliten. Im Quantenmodell kann dies dadurch verstanden werden, daß mit

abnehmendem Kristallitdurchmesser die Photonenenergie aufgrund des vergrößerten Bandabstandes nicht mehr ausreicht, eine Trennung von Elektronen und Löchern zu ermöglichen. Dies steht in Analogie zu der für *p*-PS beobachteten Verarmung von Ladungsträgern. Eine Konsequenz daraus ist, daß schließlich eine Ablösung der obersten Schicht aufgrund mechanischer Instabilitäten und einer chemischen Ablösung (siehe Kapitel 6.1.6) möglich ist. Die Dicke der mikroporösen Schicht geht mit ansteigender Ätzzeit in Sättigung, was bei einer mit der Ätzzeit linear skalierenden Gesamtschichtdicke ein erstes Indiz für die Abhängigkeit der Dicke dieser Schicht von der Lichteindringtiefe ist.

Ein Anstieg der PL-Intensität kann mit der Zunahme der Schichtdicke der mikroporösen Schicht in Verbindung gesetzt werden. Durch die Verwendung der 457 nm Laserlinie für die Messung ist aufgrund der Lichteindringtiefe eine über die Schichtdicke der mikroporösen Schicht hinausgehende Eindringtiefe zu erwarten, so daß mit Zunahme der Schichtdicke eine Anregung tieferliegender Kristallite in der mikroporösen Schicht ermöglicht wird und so zu einem Anstieg der PL-Intensität führt. Die Ausbildung von Makroporen erfolgt nach obigen Feststellungen ohne Beleuchtung. Über diesen Sachverhalt wurde schon mehrfach in der Literatur berichtet [123]: Vor allem nach einer anfänglichen *Initialisierung* des Ätzprozesses – z. B. durch photolithographisch hergestellte Strukturen – bilden sich an eben diesen die nadelförmigen Makro-Poren aus [25]. In diesem Fall kann die Initialisierung durch die von der mikroporösen Schicht erzeugten Rauigkeiten erfolgen. Der Ätzprozeß kann ohne Beteiligung photogenerierter Ladungsträger durch die infolge der Porengeometrie bedingte Erhöhung der elektrischen Feldstärke und der damit verbundenen Konzentration von Ladungsträgern an den Porenspitzen fortgesetzt werden.

5.1.2 Variation der Stromstärke

Da an *n*-Material keine sinnvollen gravimetrischen Untersuchungen durchgeführt werden können, soll die im folgenden analog zum vorherigen Abschnitt durchgeführte Mikrostrukturanalyse Aufschluß über topologische Änderungen geben. Aus diesem Grunde wurden sechs Proben bei einer Beleuchtungsstärke von 300 mW für 1,5 Stunden und unterschiedlichen Anodisierungsströmen von 0 mA/cm², 1,6 mA/cm², 3,2 mA/cm², 6,4 mA/cm², 11,1 mA/cm² und 15,9 mA/cm² hergestellt. RAMAN-Messungen konnten aufgrund der benötigten Schichtdicke nur für die letzten drei Proben durchgeführt werden, da ansonsten intensitätsstarke RAMAN-Streubeiträge des Substrates vergleichende Beurteilungen erschweren oder sogar unmöglich machen.

Raman-Streuung

Die Kristallitgrößenverteilungen zeigen eine merkliche Schwerpunktsverlagerung der Anteile größerer Kristallite (~ 60 Å) zu kleineren Kristallitgrößen. Halbwertsbreite und Frequenzshift nehmen für die 15,9 mA/cm² Probe im Vergleich zu den anderen beiden zu, Anteile von Kristalliten $< 12,5$ Å bzw. der integrale Anteil von Kristalliten um den Schwerpunkt bei 15 Å zeigen kein systematisches Verhalten. Bildet man in diesem Falle das Verhältnis der Anteile von Kristalliten $< 12,5$ Å – im folgenden auch wegen der Ununterscheidbarkeit von sehr kleinen Kristalliten mit amorphem Si bei der RAMAN-Streuung Kleinstkristallite genannt – zu den integralen Häufigkeiten der übrigen Stützstellen, so zeigt dies eine Zunahme dieser Kleinstkristallite gegenüber den übrigen Anteilen.

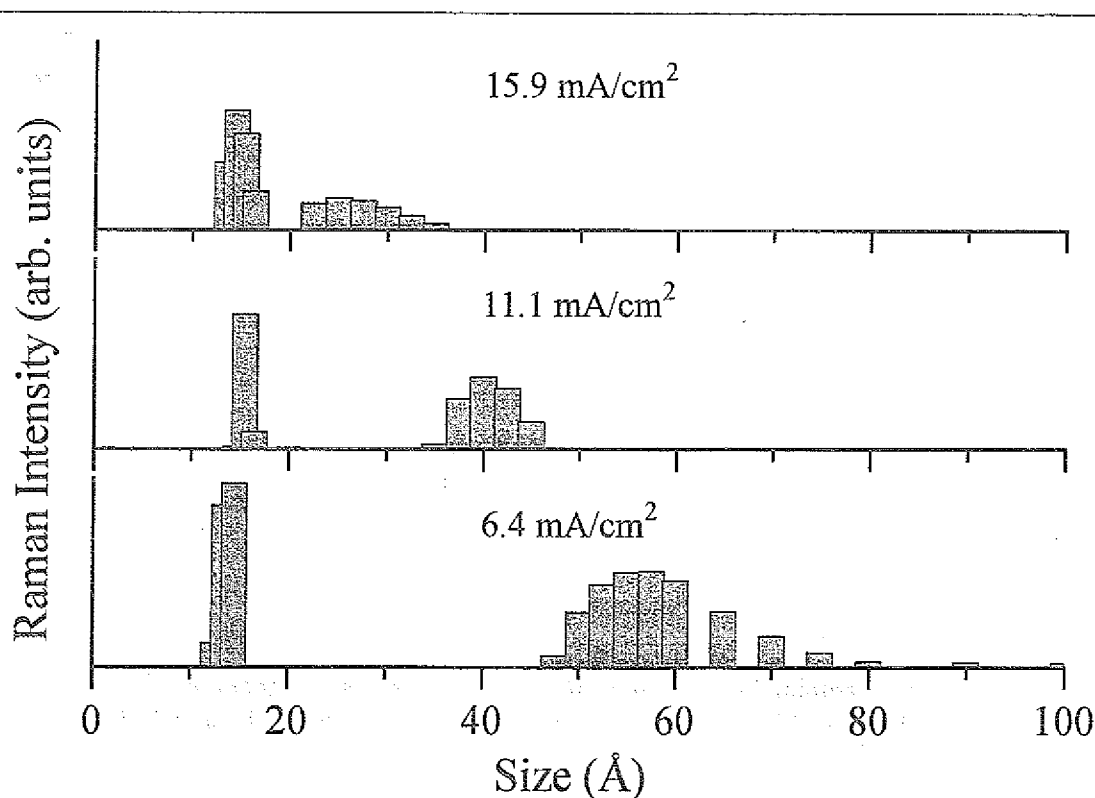


Abb. 5.5: Kristallitgrößenverteilung von *n*-Proben, die während der Herstellungszeit von 1,5 h mit 300 mW/cm^2 unter einer Halogenlampe beleuchtet wurden.

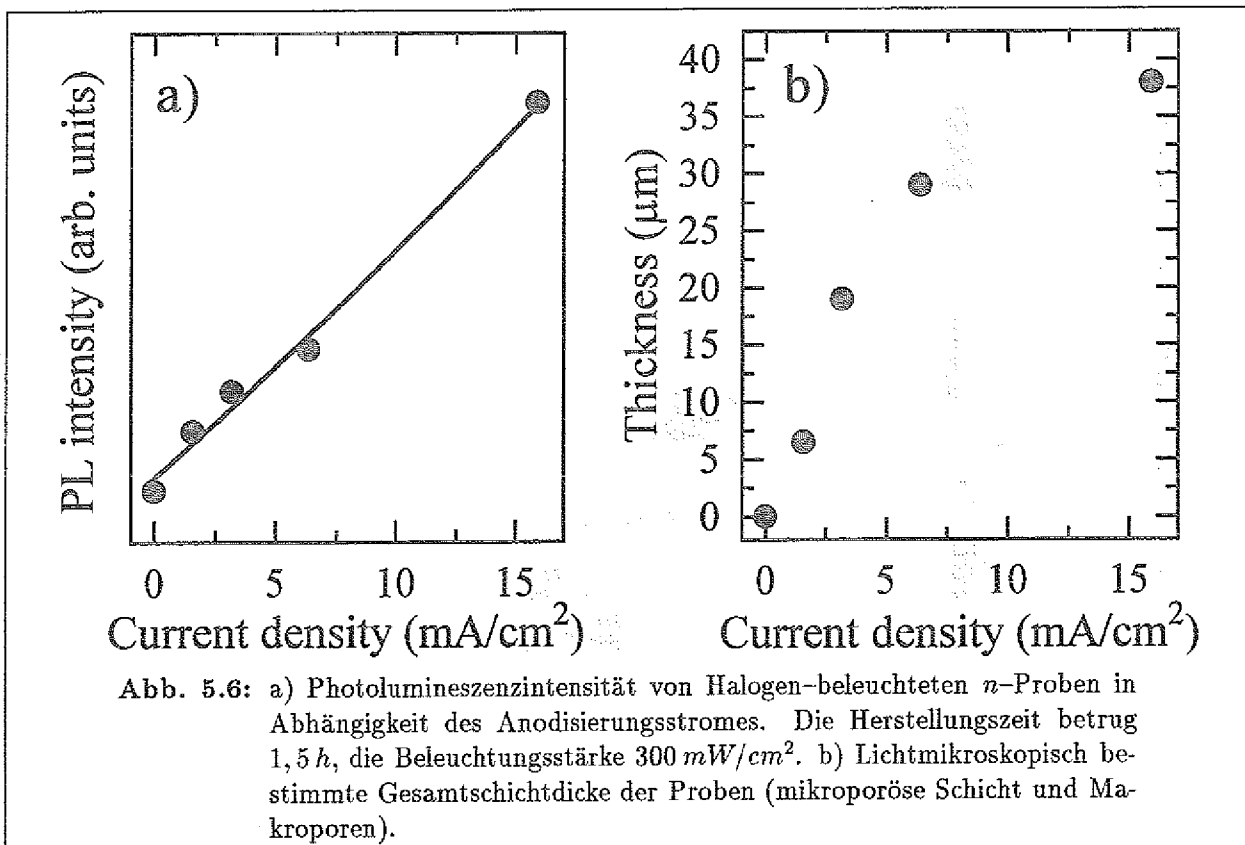
Photolumineszenz-Messungen

Photolumineszenzmessungen belegen einen linearen Zusammenhang von Anodisierungsstromdichte und PL-Intensität (Abb. 5.6.a). Eine Änderung der PL-Peaklage mit der Stromdichte ist jedoch nicht zu beobachten, die betreffenden Werte variieren um $\pm 10 \text{ nm}$, was statistischen Schwankungen zugerechnet wird. Eine lichtmikroskopische Bestimmung der Gesamtschichtdicke (mikroporöse Schicht und Makroporen) weist auf einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Stromstärke und Schichtdicke hin (Abb. 5.6.b).

Diskussion der Meßergebnisse

Die in der Kristallitgrößenverteilung gefundenen Umgewichtungen zeigen eine drastische Reduktion der relativen Häufigkeit größerer Kristallite, die sich auch in einem ansteigenden, dehnungsinduzierten Phononshift und größer werdender Halbwertsbreite äußert. Dies kann durch die Amorphisierung der Strukturen, d. h. durch vermehrte Anteile kleinerer Kristallite und der damit zusammenhängenden Dehnung von Bindungen und Bindungswinkel verstanden werden. Die anwachsende Halbwertsbreite ist auf eine durch die kleineren Kristallite bedingte, vermehrte Oberflächenstreuung der Phononen und eine damit verbundene, kürzere Lebensdauer dieser in dem Material zurückzuführen.

Eine Erhöhung der PL-Intensität kann auf dem Hintergrund des Quanten-Modelles verstanden werden: Für Kristallite $> 40 \text{ Å}$ zeigen theoretische Rechnungen mit zunehmender Größe einen



dem einkristallinen Si gleichen Bandabstand [39]. Eine Beteiligung von größeren Kristalliten ist in Anbetracht der energetischen Lage der PL somit unwahrscheinlich, obwohl dort aufgrund des Oberflächen- zu Volumenverhältnisses die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung nichtstrahlender Rekombinationszentren durch Wasserstoffdesorption geringer ist. Eine Betrachtung der integralen Anteile der Kristallite $< 40 \text{ \AA}$ zeigt schließlich eine Zunahme der integralen Häufigkeit in Abhängigkeit der Stromdichte, die in Übereinstimmung mit dem Quantenmodell in direktem Zusammenhang mit dem Anstieg der PL-Intensität steht.

Die mit zunehmender Stromdichte nichtlinear anwachsende Schichtdicke ist aus Untersuchungen der Ätzrate in Abhängigkeit des Anodisierungsstromes bekannt (siehe Kapitel 6). Eine Analyse der zugehörigen, über die Zeit gemittelten Spannungen zeigt in diesem Fall einen linearen Anstieg mit wachsender Stromdichte. Unter Annahme einer auch über HELMHOLTZ-Schicht [124, 125], Si/Elektrolyt-Interface und ohmschem Rückseitenkontakt mit der Stromdichte linear abfallenden Spannung fällt aufgrund der Schichtdickenbetrachtung (Abb. 5.6) mit zunehmendem Anodisierungsstrom ein geringerer Teil an den Porenspitzen ab, so daß die Bildung von Makro-Poren mit einer dafür benötigten Feldstärkeerhöhung zu Gunsten der Bildung der mikroporösen Schicht verlangsamt wird. Dieser Kompensationseffekt hat zur Konsequenz, daß der wesentliche Anteil der zur Verfügung stehenden, restlichen Spannung in dem hier verwendeten Modell von einfachen Serienwiderständen nun an der mikroporösen Schicht anliegt, so daß ein Abtransport der photogenerierten Ladungsträger – vor allem der Elektronen aus den Kristalliten heraus – ermöglicht wird. Der wachsende Spannungsabfall über dieser Schicht verursacht eine Spannungserhöhung an den vorliegenden Kristalliten und somit eine verstärkte Modulation der Kristallitgrößen mit gleichzeitiger Umgewichtung von Anteilen größerer Kristallite zu kleineren, wie das diffusionbegrenzte Quantenmodell [28] es in Übereinstimmung mit den gefundenen Kristallitgrößenverteilungen (Abb. 5.5) postuliert.

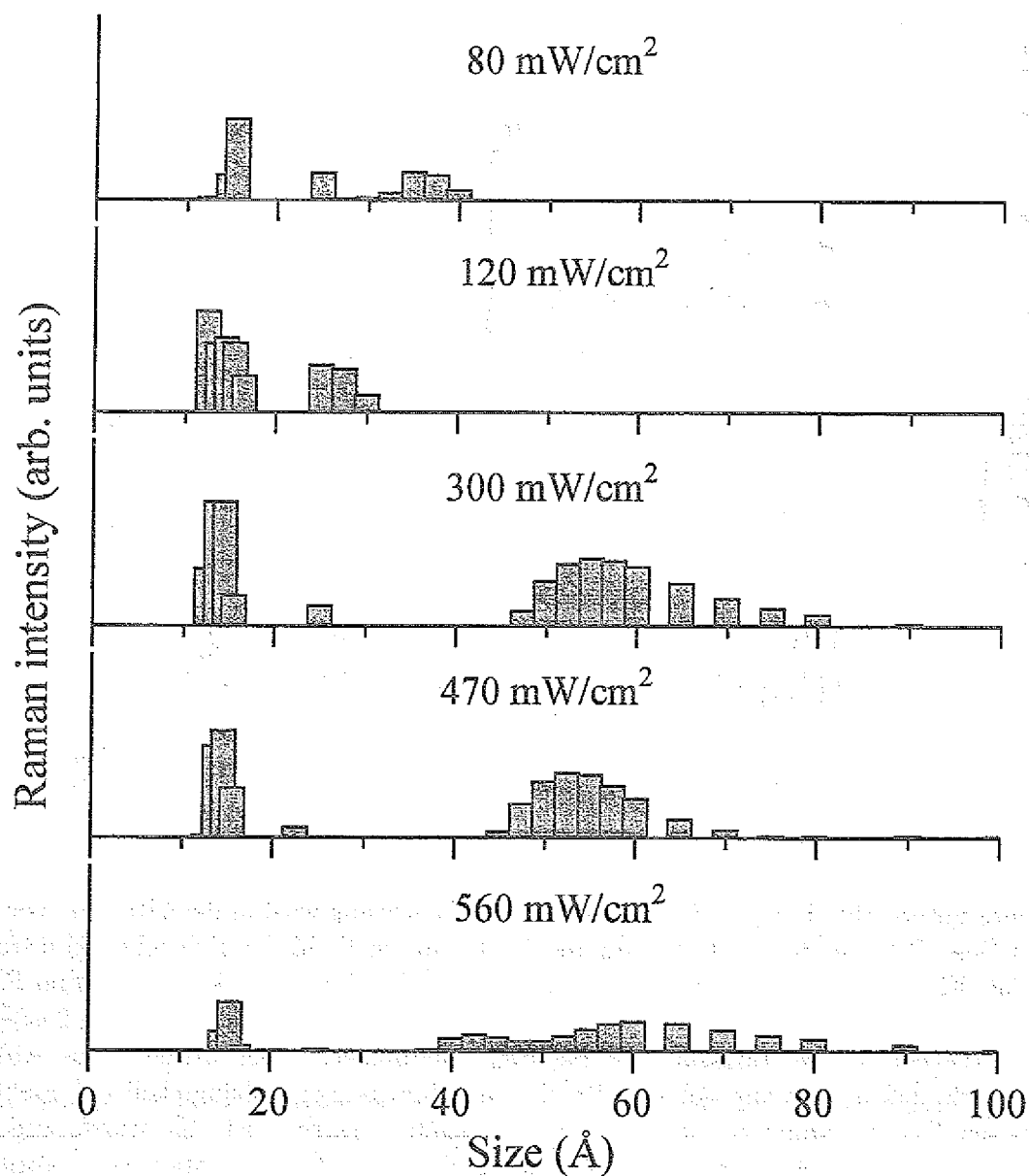


Abb. 5.7: Kristallitgrößenverteilungen von 1,5 h, bei einem Anodisierungsstrom von $6,5 \text{ mA/cm}^2$ unter den angegebenen Beleuchtungsstärken hergestellten *n*-Proben.

Abschließend soll an dieser Stelle auf die Reproduzierbarkeit der Herstellung der porösen Schichten hingewiesen werden, die sich in der Kristallitgrößenverteilung widerspiegelt. Sowohl die für die Betrachtung der Beeinflussung der Herstellungszeit als auch die in diesem Abschnitt bei einer Anodisierungsstromdichte von $6,5 \text{ mA/cm}^2$ hergestellten Proben zeigen sehr gute Übereinstimmungen der relativen Häufigkeiten (vergl. Abb. 5.2 und Abb. 5.5).

5.1.3 Variation der Beleuchtungsstärke

In dem folgenden Abschnitt wird nun der Einfluß eines weiteren Parameters, der Beleuchtungsstärke, auf die Mikrostruktur und die Photolumineszenz-Eigenschaften des verwendeten

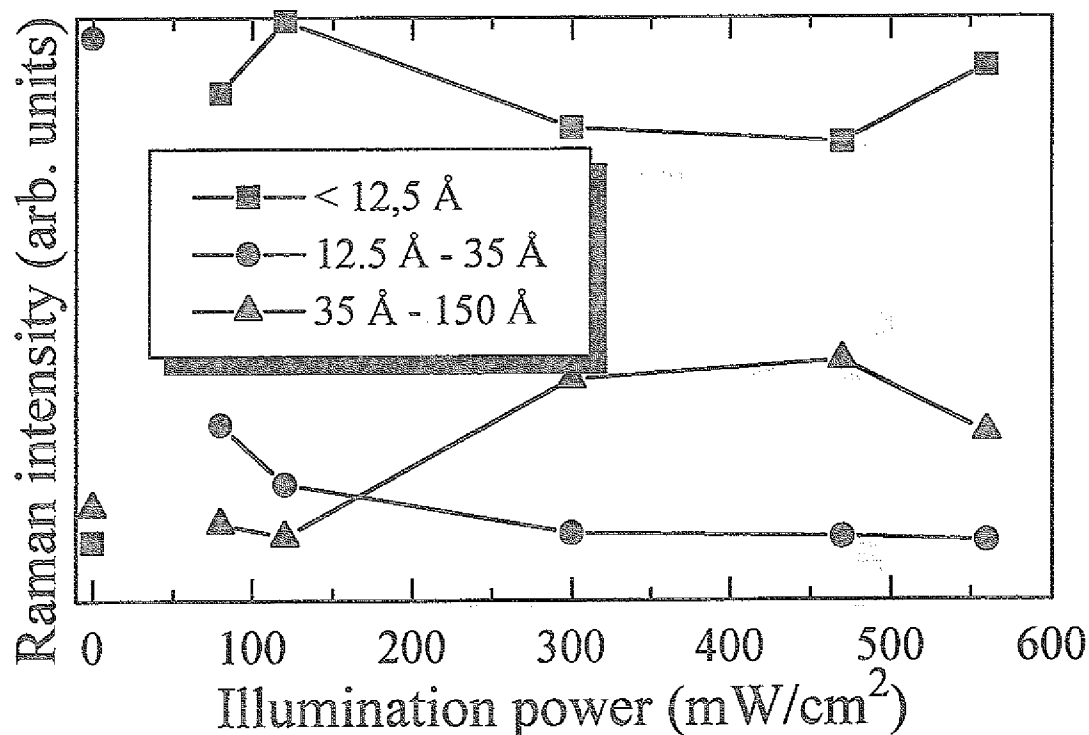


Abb. 5.8: Integrale, normierte Kristallitgrößenverteilung der in der Legende angegebenen Verteilungsschwerpunkte, ermittelt aus den in Abb. 5.7 dargestellten Kristallitgrößenverteilungen.

n-Materialies untersucht. Für *p*-Material unter UV-Beleuchtung wird in der Literatur von einer deutlichen Beeinflussung des Peak-Maximums der PL durch Wahl der Beleuchtungsstärke berichtet [126]. Für eine Untersuchung des Einflusses der Beleuchtungsstärke wurden fünf Proben präpariert, bei denen die Leistung der Halogenlampe auf der Probe im Bereich von 0 mW/cm^2 bis zu 560 mW/cm^2 durch Variation der Lampenspannung verändert wurde. Aus Abb. 4.4 wird ersichtlich, daß in dem angegebenen Bereich nur eine geringe Abhängigkeit der spektralen Verteilung der Halogenlampe von der angelegten Spannung gegeben ist. Sie wurde wegen des Nachteiles einer unterschiedlichen Probenerwärmung durch Abstandsvariation von Lampe und Probe in Kauf genommen. Der erste optische Eindruck dieser Proben nach der Entnahme aus der Ätzzelle zeigt, daß die Oberfläche der Proben mit abnehmender Beleuchtungsstärke rauher ist, die unbeleuchtete Probe schimmert leicht bläulich. RAMAN-Messungen der Proben liefern die in Abb. 5.7 dargestellte Kristallitgrößenverteilung. Für niedrige Lampenleistungen kann eine Zunahme der relativen Häufigkeit vor allem kleinerer Kristallite beobachtet werden. Eine Ausnahme bildet die ohne Beleuchtung hergestellte Probe mit hohen Beiträgen größerer Kristallite.

Für eine Bewertung von Umgewichtungen der Kristallitgrößen wurden die integralen Häufigkeitsschwerpunkte auf die gesamte Streuintensität normiert. Eine Darstellung der integralen Häufigkeit der Verteilungsschwerpunkte (Abb. 5.8) verdeutlicht den Zuwachs an kleineren Kristalliten bei gleichzeitiger Reduktion der Anteile von Kristalliten der Größe 35 Å bis 150 Å . Häufigkeitsmaxima von Kleinstkristalliten und Kristalliten mit Schwerpunkt um 25 Å sind zu niedrigen Beleuchtungen zu beobachten. Die Verteilungen unter Berücksichtigung der ohne Beleuchtung hergestellten Probe deuten darauf hin, daß zwischen der hier minimal möglichen Beleuchtungsstärke (80 mW/cm^2) und der Herstellung bei Dunkelheit ein Maximum der Kristallite von $12,5 \text{ Å}$ – 35 Å zu erwarten ist. Eine Ermittlung dieses Maximums ist jedoch nicht

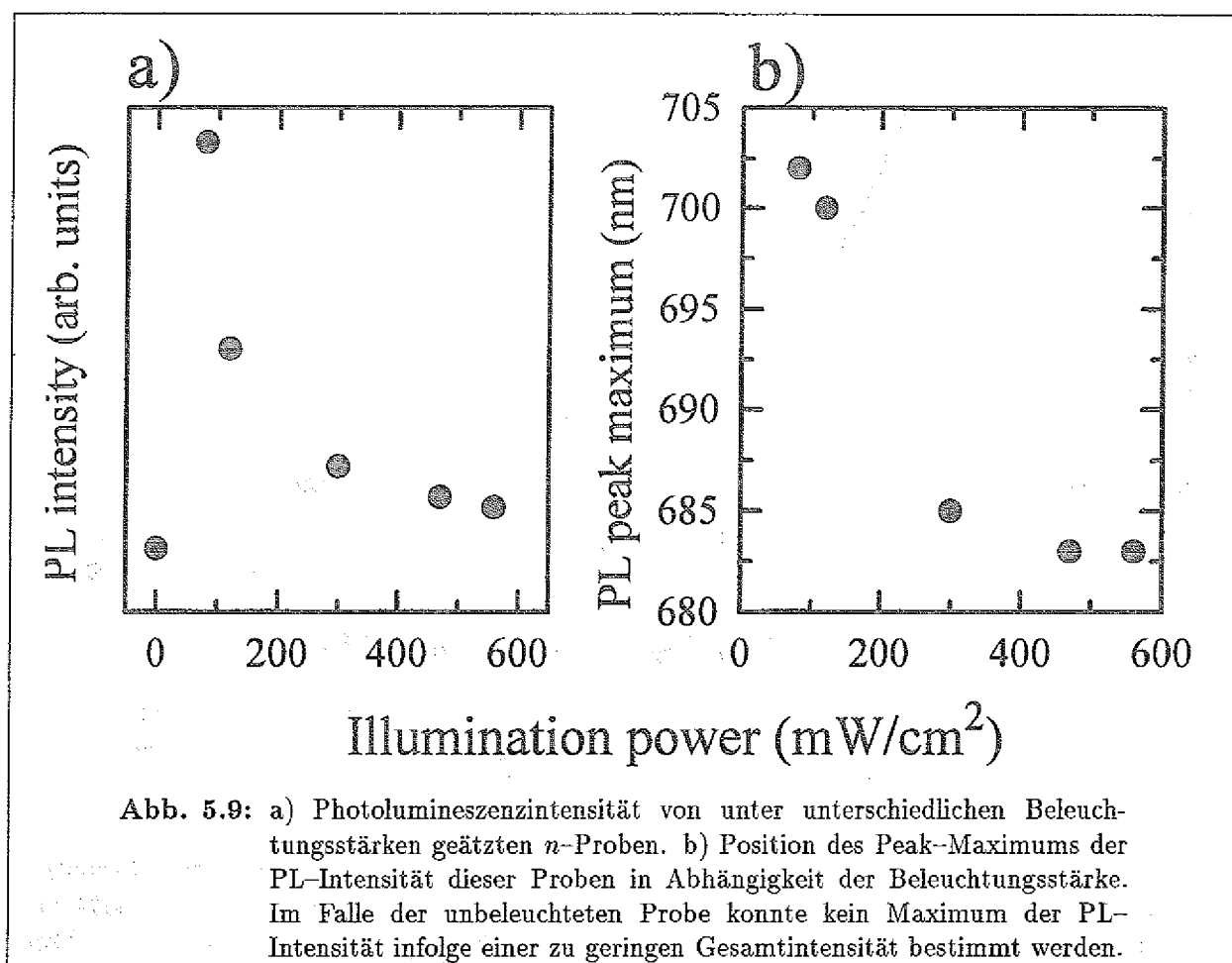


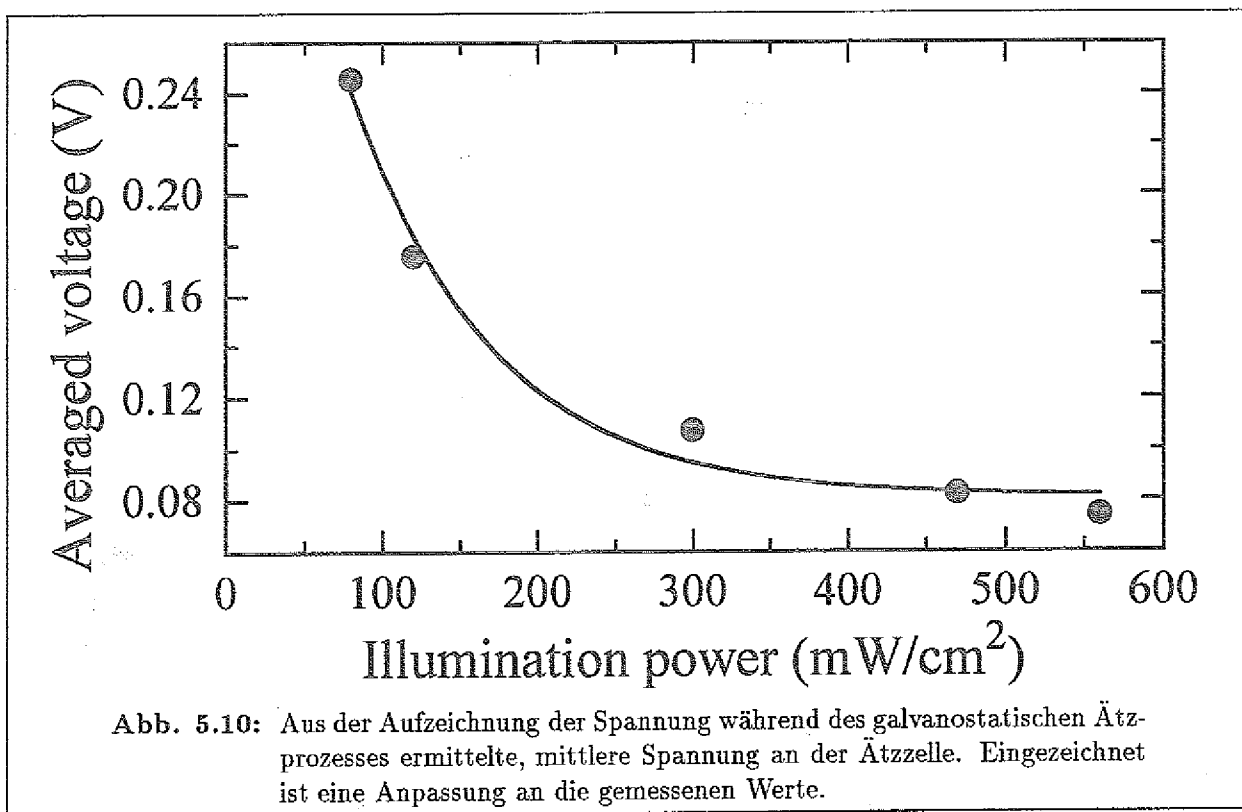
Abb. 5.9: a) Photolumineszenzintensität von unter unterschiedlichen Beleuchtungsstärken geätzten *n*-Proben. b) Position des Peak-Maximums der PL-Intensität dieser Proben in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke. Im Falle der unbeleuchteten Probe konnte kein Maximum der PL-Intensität infolge einer zu geringen Gesamtintensität bestimmt werden.

möglich, da Untersuchungen zu niederen Beleuchtungsstärken infolge des dort deutlich geänderten spektralen Verlaufes der hier verwendeten Halogenlampe zu unerwünschten Nebeneffekten führt.

Die PL-Messungen an diesen Proben zeigen eine Reduktion der PL-Intensität und eine geringe Blauverschiebung des Peak-Maximums mit zunehmender Lampenleistung (Abb. 5.9). Lichtmikroskopische Dickenbestimmungen liefern als Ergebnis sowohl eine nicht von der Beleuchtungsstärke abhängige, mikroporöse Schichtdicke als auch eine gleichbleibende Gesamtschichtdicke. Lediglich die unbeleuchtete Probe zeigt keine unter dem Mikroskop sichtbare Ausbildung einer mikroporösen Schicht und eine um die Hälfte verringerte Gesamtdicke. Der im vorherigen Abschnitt erwähnte Abtrag, hier bestimmt aus der lichtmikroskopischen Betrachtung des Überganges Schicht/Substrat am Rande der Probe, nimmt mit abnehmender Beleuchtungsstärke deutlich zu. Er kann aber infolge der Bestimmungsmethode nur tendenziell beobachtet werden.

Diskussion der Meßergebnisse

Die mit wachsender Lampenleistung fallende PL-Intensität ist auf den ersten Blick verwunderlich, denn eine vermehrte Erzeugung photogenerierter Ladungsträger läßt eine weitere Reduktion bestehender Kristallite vermuten. Dem widerspricht aber auch die in den Kristallitgrößenverteilungen gefundene Verringerung von Anteilen größerer Kristallite zugunsten kleinerer, vor allem bei Betrachtung des Schwerpunktes um Kristallitgrößen von 25 Å. Die deutliche Erhöhung der



Kristallite bei einer Schwerpunktbildung um 25 Å korrespondiert mit dem in den vorherigen Abschnitten genannten Anstieg der PL-Intensität. Aufschluß über dieses Verhalten gibt eine Auswertung der zugehörigen, gemittelten Anodisierungsspannungen (Abb. 5.10). Mit wachsender Beleuchtungsstärke fällt die mittlere, an der Ätzzelle anliegende Spannung ab und geht für hohe Beleuchtungsstärken in Sättigung. Unter der Annahme eines mit der Intensität der Beleuchtung linear ansteigenden Photostromes in der Probe (infolge der Dotierung in Richtung des außen angelegten Anodisierungsstromes fließend) und nahezu gleichem Spannungsabfall an HELMHOLTZ-Schicht, Si-Elektrolyt und ohmschem Rückseitenkontakt kann ein Abfall nur an der porösen Schicht erfolgen. Da es unabhängig von der Beleuchtungsstärke zu keiner weiteren Ausbildung von Makro-Poren kommt, fällt in Analogie zu obigem Abschnitt der Hauptanteil der erhöhten Spannung an den Kristalliten der mikroporösen Schicht ab und führt dadurch im Rahmen des diffusionsbegrenzten Quantenmodelles zu verstärkten Modulationen der relativen Häufigkeit der Kristallitgrößen mit einer zusätzlichen Ungewichtung von Anteilen großer Kristallite zu kleineren. Die beobachteten Anodisierungsspannungen liegen im Bereich der im Modell erklärten (ca. 0,8 V).

Eine Erzeugung photogenerierter Ladungsträger reicht also zu einer weiteren Erklärung der Reduktion der Kristallitgröße alleine nicht aus, da eine erforderliche Betrachtung des Transportes negativer Ladungsträger durch Kristallite zu dem auf anodischem Potential liegenden Substrat von der anliegenden Spannung und damit von der Tunnelbarriere abhängig ist. Eine Untersuchung beleuchteter Proben erfordert die Berücksichtigung sowohl des Photostromes und der damit verbundenen Spannung in Beziehung zum Anodisierungsstrom als globalen Effekt als auch die Erzeugung photogenerierter Ladungsträger in den Kristalliten als lokalen Effekt. Ein Zusammenhang ist durch die im diffusionsbegrenzten Quantenmodell postulierte Tunnelbarriere gegeben. Durch diese Tunnelbarriere müssen nicht nur – im Falle der Herstellung ohne Beleuchtung – die Löcher in die Kristallite tunneln, sondern, bei Beleuchtung der Proben, wobei dort also die Ladungsträger direkt in den Kristalliten generiert werden, müssen die Elektronen aus

den Kristalliten zur Anode zurückfließen können. Das diffusionsbegrenzte Quantenmodell muß also auf den Abtransport der Elektronen erweitert werden.

Erschwerend muß jedoch hierbei berücksichtigt werden, daß das vorliegende Material ein Schichtsystem aus mikroporöser und makroporöser Schicht mit unterschiedlichen Widerständen und somit unterschiedlich anliegenden Spannungen ist, die für die Berechnung der Tunnelbarriere berücksichtigt werden müssen.

Ein vermehrter Abtrag der Schicht kann durch mit der Reduktion der Kristallitgröße ausgelöste mechanische Instabilitäten (z. B. ein Unterätzen vorhandener Strukturen) und chemisches Ätzen infolge der langen Herstellungszeit der Proben und den damit verbundenen Kontakt zum Elektrolyten erklärt werden (siehe auch Kapitel 6.1.6). Weiterhin ist auch die Reduktion der Kristallite vor allem im oberflächennahen Bereich durch die verstärkte Einstrahlung des Lichtes Grund für eine Tiefeninhomogenität, die in Abschnitt 5.1.5 untersucht wird.

Die leichte Rotverschiebung des Peak-Maximums der PL zu niedrigen Beleuchtungsstärken kann zum einen mit der durch den geringeren Photostrom vermehrten Ausbildung von größeren Kristalliten erklärt werden. Zum anderen kann sie aber auch mit dem durch Spannungsreduktion der Halogenlampe verursachten Shift des spektralen Intensitätsverlaufes zu höheren Wellenlängen in Verbindung gebracht werden. Dieser *Memory-Effekt* aus dem Vergleich von Herstellungsbeleuchtung und PL-Peaklage wird in den folgenden Abschnitten noch mehrfach sichtbar und kann durch die im Quantenmodell zu verstehende Selektion der Kristallite, in denen durch Beleuchtung eine Generation von Ladungsträgern erzielt werden kann, verstanden werden. Über diesen Effekt lassen sich jedoch keine quantitative Aussagen treffen, da auch Oberflächenzustände auf die benötigte PL-Anregungsenergie und somit auf den spektralen Verlauf der PL Einfluß nehmen können. Der Widerspruch mit einer aus dem Quantenmodell folgenden Blauverschiebung bei Reduktion der Kristallite muß auch auf dem Hintergrund der Problematik einer direkten Zuordnung von Kristallitgröße und PL-Spektren gesehen werden. Die Kristallitgrößenverteilung erlaubt nur relative Aussagen, so daß die vermehrte Ausbildung von Kristalliten um 25 Å in Relation zu kleineren Kristalliten durchaus eine Rotverschiebung verursachen kann. Ein Vergleich mit folgenden Strukturuntersuchungen zeigt, daß mit einer Blauverschiebung zumeist ein Anstieg der Häufigkeiten von Kristalliten unter 12,5 Å zu beobachten ist (siehe Abschnitt 5.1.4).

Die bisherige Diskussion läßt vermuten, daß sowohl bei hohem Strom als auch bei geringer Beleuchtung die Proben maximale PL zeigen sollten. Weitere Untersuchungen in diesem Sinne präparierter Proben werden allerdings dadurch erschwert, daß z. B. mit abnehmender Beleuchtungsstärke eine deutliche Oberflächenrauhigkeit und mechanische Instabilität sichtbar wird, so daß weiterführende Charakterisierungen nicht möglich sind.

Die bisher unerwähnt gebliebene, ohne Beleuchtung hergestellte Probe bestätigt die Bedeutung der Kristallitgrößenverteilung. Es sind keine Kleinstkristallite vorhanden, wohingegen Häufigkeiten von großen Kristalliten überwiegen. Eine Erklärung findet sich in der vornehmlichen Ausbildung von Makro-Poren, die in Übereinstimmung mit lichtmikroskopischen Untersuchungen steht, bei denen keine mikroporöse Schicht gefunden wird.

5.1.4 Variation der Beleuchtungswellenlänge durch Bandkantenfilter

Zusätzlich zu der Variation der Beleuchtungsstärke soll im folgenden die Abhängigkeit von dem spektralen Bereich und der spektralen Breite der Beleuchtung untersucht werden. Dazu werden

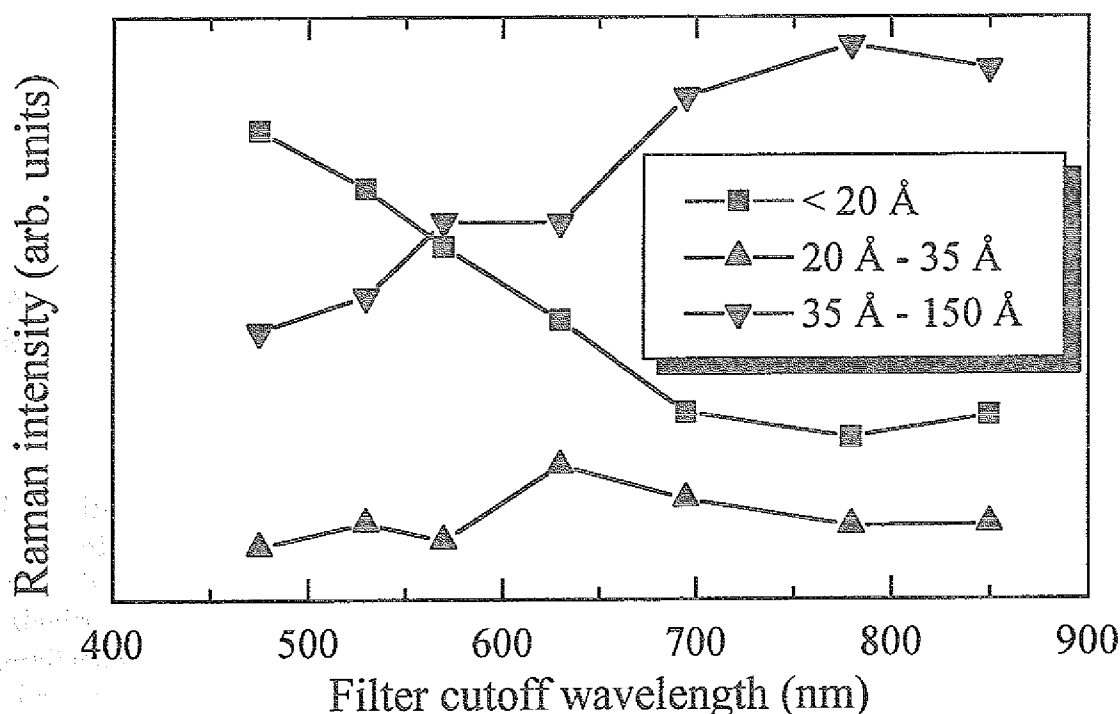


Abb. 5.11: Integrale Schwerpunkte der Kristallitgrößenverteilung von unter verschiedenen Bandkantenfiltern beleuchteten n -Proben. Die Herstellungszeit betrug 1,5 h bei einer Anodisierungsstromdichte von $6,5 \text{ mA/cm}^2$. Die Beleuchtungsstärke hängt von der Absorption der Filter ab.

Proben sowohl mit einer spektral breiten (Halogenlampe mit Bandkantenfilter) als auch im nächsten Abschnitt mit einer monochromatischen Lichtquelle (Laser) beleuchtet und anschließend charakterisiert.

Für eine Analyse der Beeinflussung der Morphologie von der Photonenenergie über einen energetisch weiten, aber begrenzten Bereich wurden die in Kapitel 4.4 beschriebenen Bandkantenfilter benutzt. Für die Herstellung wurden die Proben bei einer Anodisierungsstromdichte von $6,4 \text{ mA/cm}^2$ für 1,5 h unter einer für alle Filter konstanten Lampenleistung ohne Korrektur der Filterabsorption geätzt. Untersucht wurden sowohl Kristallitgrößenverteilung als auch Photolumineszenzspektren.

Mit abnehmender Wellenlänge der Abschneidekante der Filter weisen die Proben eine sichtbare Rauigkeit auf. Die normierte, integrale Häufigkeitsverteilung (Abb. 5.11) zeigt eine Umverteilung der Häufigkeiten von großen auf kleinere Kristallite bei niedrigerer Abschneidekante. Mittlere Kristallitschwerpunkte verhalten sich gegenüber Änderung des spektralen Fensters weitestgehend indifferent. Die PL-Intensität verringert sich drastisch mit zunehmender Wellenlänge der Abschneidekante der Filter (Abb. 5.12). Außerdem läßt sich eine offenkundige Rotverschiebung beobachten.

Eine Diskussion der Meßergebnisse findet im Anschluß an die Untersuchungen der monochromatischen Beleuchtung statt.

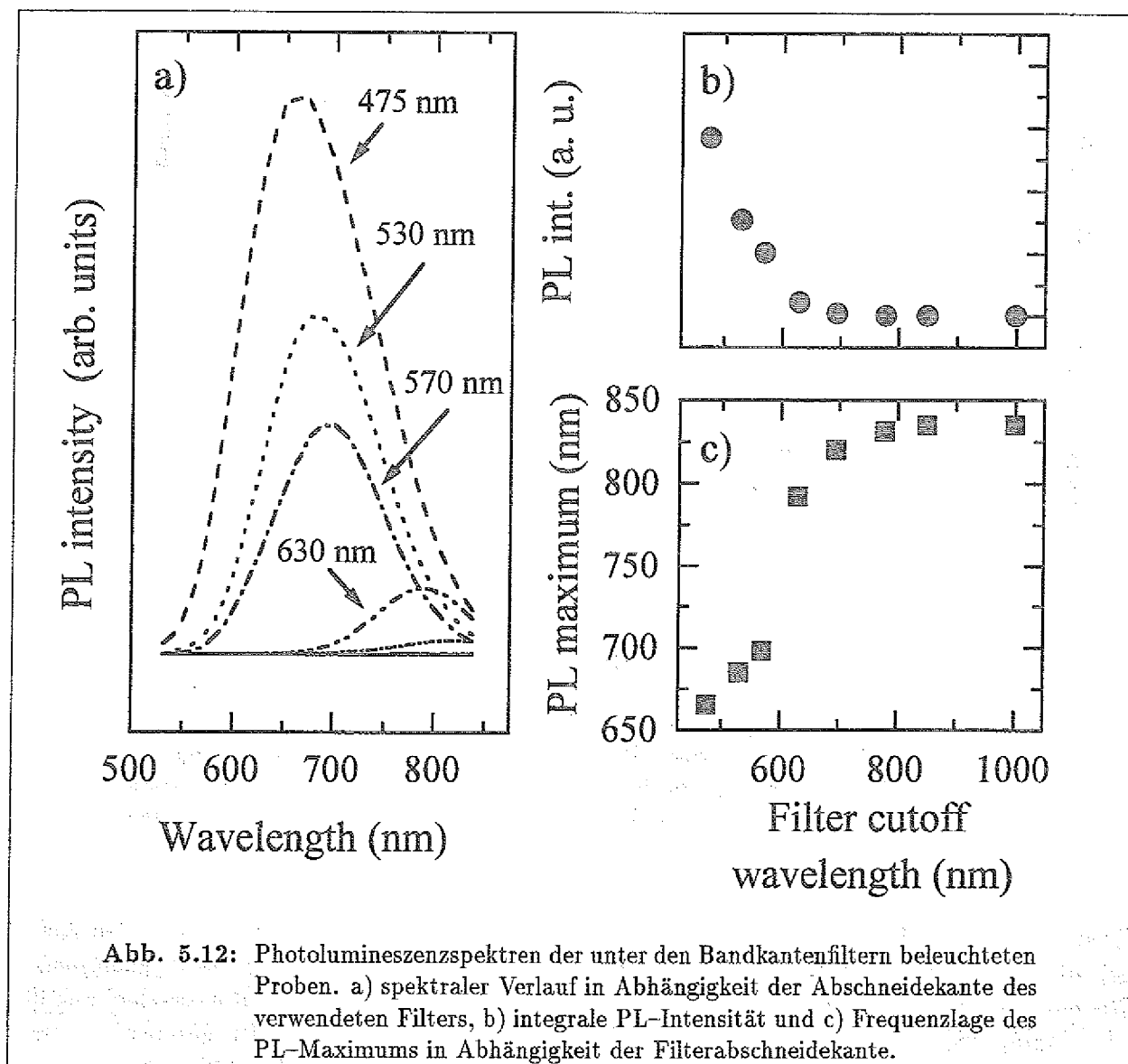


Abb. 5.12: Photolumineszenzspektren der unter den Bandkantenfiltern beleuchteten Proben. a) spektraler Verlauf in Abhängigkeit der Abschneidekante des verwendeten Filters, b) integrale PL-Intensität und c) Frequenzlage des PL-Maximums in Abhängigkeit der Filterabschneidekante.

5.1.5 Monochromatische Beleuchtung

Eine monochromatische Beleuchtung wird durch die Einkopplung eines Lasers von oben in die Ätzzelle ermöglicht. Es wurden Proben unter dem Einfluß der Laserbeleuchtung mit Wellenlängen von 413 nm, 457 nm, 476 nm, 488 nm, 514 nm und 647 nm bei einem Anodisierungsstrom von $6,5 \text{ mA/cm}^2$ hergestellt. Die Leistung betrug bei allen Proben 10 mW/cm^2 auf der Probenoberfläche, die Substrate wurden 2 h geätzt.

Raman- und Photolumineszenzmessungen

Die in Abb. 5.13 aufgeführten, auf gleiche Streuintensität normierten, integralen Häufigkeitsschwerpunkte weisen zu größeren Wellenlängen einen Anstieg der Kristallitschwerpunkte von 40 Å–150 Å auf. Für kleinere Kristallite ist ein deutlicher Abfall der zugehörigen Intensität mit zunehmender Laserwellenlänge zu beobachten. Ein von dieser Tendenz abweichendes Verhalten zeigen die unter der 413 nm und 457 nm geätzten Proben mit einem hohen Anteil von

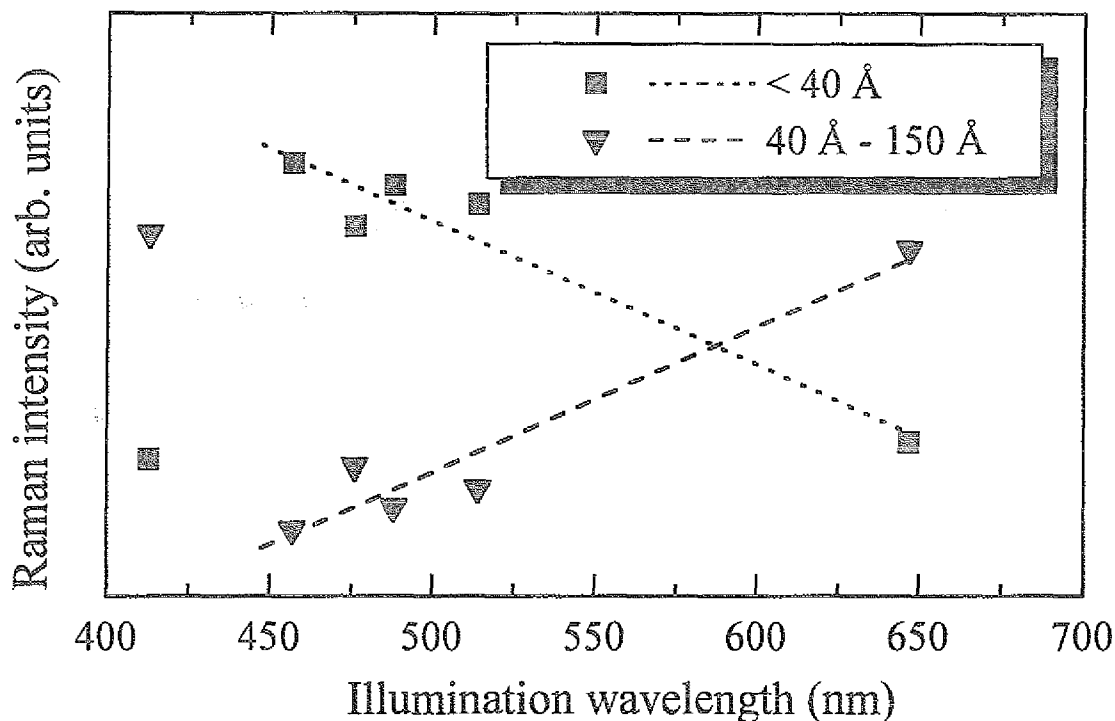


Abb. 5.13: Integrale Schwerpunktsverteilung von unter verschiedenen Laserlinien beleuchteten Proben. Die Ätzzeit betrug 2 h, der Anodisierungsstrom $6,5 \text{ mA/cm}^2$ und die Beleuchtungsstärke 10 mW/cm^2 . Der Laserstrahl wurde von oben in die Ätzzelle eingekoppelt. Gestrichelt sind Hilfslinien zur leichteren Orientierung eingezeichnet.

Kristalliten der Größe $< 40 \text{ \AA}$ im Falle der unter 457 nm beleuchteten und einem hohen Anteil der $40 \text{ \AA} - 150 \text{ \AA}$ Kristallite im Fall der unter 413 nm beleuchteten Probe. Mit zunehmender Wellenlänge wird eine Zunahme der PL-Intensität (Abb. 5.14.a) und eine Rotverschiebung des PL-Maximums (Abb. 5.14.b) beobachtet. Eine in gleichem Maße wie die PL-Intensität zunehmende Schichtdicke der mikroporösen Schicht konnte lichtmikroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 5.14.c). Die Gesamtschichtdicke bleibt jedoch bei allen hergestellten Proben gleich (ca. $45 \text{ \mu m}$).

Tiefeninhomogenität von monochromatisch beleuchteten Proben

Durch eine Anregung unterschiedlicher Laserlinien von 413 nm bis 647 nm in den RAMAN-Messungen wird eine unterschiedliche Eindring- und somit Informationstiefe erreicht, so daß tiefeaufgelöste Aussagen über die Mikrostruktur möglich sind. Eine Untersuchung dieser Mikrostrukturänderung wurde an einer 2 h lang mit der 457 nm Laserlinie bei einer Leistung von 10 mW und einer Stromdichte von $6,4 \text{ mA/cm}^2$ hergestellten Probe durchgeführt. Aus den Auswertungen der RAMAN-Daten können die in Abb. 5.15 dargestellten Kristallitgrößenverteilungen für verschiedene Anregungswellenlängen gewonnen werden. Deutlich ist die Tendenz zur Ausbildung von größeren Kristalliten mit zunehmender Eindringtiefe zu beobachten. Der Schwerpunkt der Verteilung bei $\sim 25 \text{ \AA}$ verschiebt sich zu Größen um $\sim 55 \text{ \AA}$. Zu größeren Kristallitdurchmessern läßt sich eine breite Verteilung um $80 \text{ \AA}$ beobachten. Für langwellige Anregungen werden zunehmend Anteile vom Substrat erfaßt, die eine weitere Auswertung der

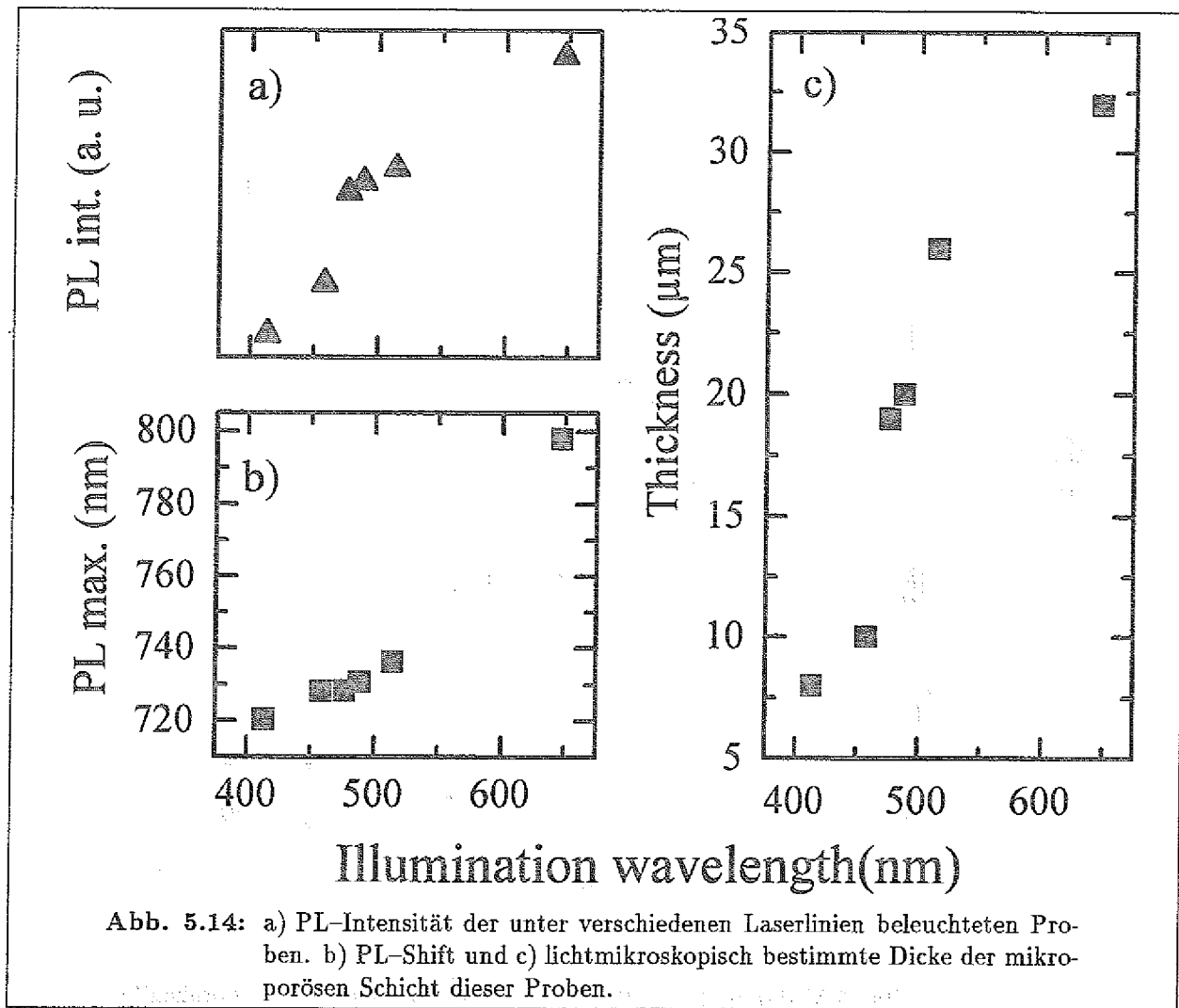


Abb. 5.14: a) PL-Intensität der unter verschiedenen Laserlinien beleuchteten Proben. b) PL-Shift und c) lichtmikroskopisch bestimmte Dicke der mikroporösen Schicht dieser Proben.

RAMAN-Spektren unmöglich machen. Man erkennt dies an den deutlichen Anteilen großer Kristallite, wobei die relative Häufigkeit zu höheren Stützstellen für diese Beiträge nicht mehr abnimmt. Eine direkte Korrelation mit der Eindringtiefe ist nicht möglich, da aufgrund der rauen Oberfläche dieses Materials keine Reflexionsmessungen zur Verfügung stehen, die aus der Simulation der Reflexionsspektren eine Berechnung der Eindringtiefe ermöglichen können. Ähnliche Betrachtungen der Tiefeninhomogenität an unbeleuchtetem *p*-Material, bei denen die Eindringtiefe berechnet werden kann, sind in Kapitel 6 behandelt. Trotz der fehlenden Tiefeninformation kann auf Grund der vorliegenden Daten von einer merklichen Inhomogenität in der Tiefe der beleuchteten *n*-Probe ausgegangen werden.

XPS-Messungen

Die XPS-Untersuchungen an den *n*-Proben wurden gemäß den in Kapitel 4.7 aufgeführten Meßbedingungen durchgeführt und mit Hilfe der in Kapitel 3.2 beschriebenen Methode ausgewertet. Infolge der erhöhten Oberflächenrauigkeit und einer damit eventuell verbundenen, hohen Porosität im oberflächennahen Bereich der Proben muß mit einer erhöhten Ausdringtiefe der Elektronen gerechnet werden. Die sich mit der Anpassung des *Si2p*-Niveaus ergebenden Oxidationsformen des *Si* sind in Abb. 5.16 veranschaulicht. Bis auf die Ausbildung eines *Si*⁺²

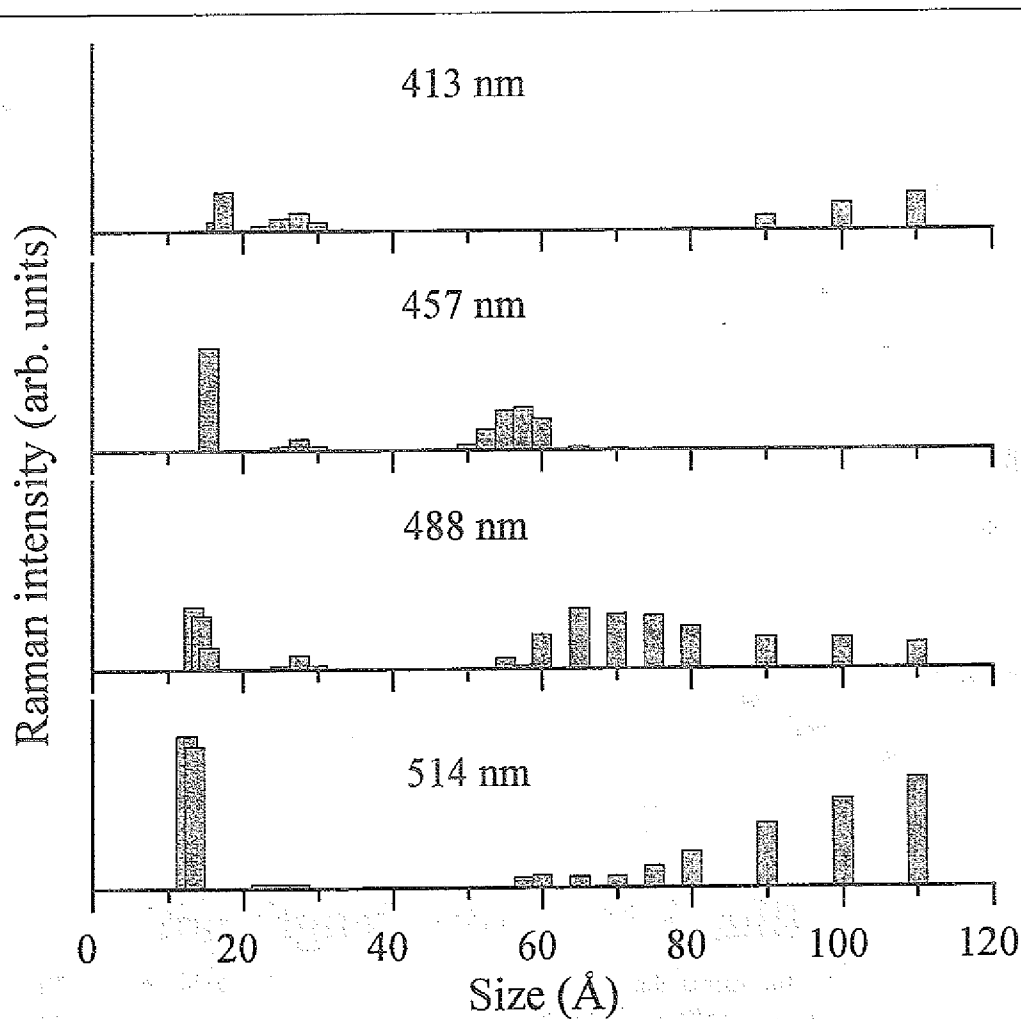


Abb. 5.15: Durch Variation der in der Legende angegebenen Anregungswellenlänge wird eine geänderte Informationstiefe in den zu untersuchenden n -Proben erreicht. Es lassen sich auf diese Art tiefenaufgelöste Kristallitgrößenverteilungen ermitteln.

Oxidationszustandes ist eine mit abnehmender Laserwellenlänge zunehmende Bildung der übrigen Suboxide zu sehen. Der mit dem gleichen Algorithmus angepaßte $O1s$ Peak weist auf eine deutliche Sauerstoffaufnahme mit fallender Beleuchtungswellenlänge hin (Inset Abb. 5.16). Ein Vergleich von Oxidationszuständen und Intensität des $O1s$ -Niveaus zeigt, daß die Oxidation durch die Ausbildung einer einzigen stöchiometrischen Verbindung von Si und O nicht erklärt werden kann, sondern alle Oxidationszustände berücksichtigt werden müssen (vergl. Intensitäten für eine Wellenlänge von 476 nm). Die Übereinstimmung in der Abhängigkeit des $O1s$ - und der Suboxide ermittelt aus dem $Si2p$ -Niveau von der Beleuchtungswellenlänge verdeutlicht den Zusammenhang vom *chemical shift* des $Si2p$ -Niveaus und der Oxidation der Probe.

Diskussion der Meßergebnisse

Ausgehend von einem Vergleich der Photolumineszenzspektren wird zunächst für die Halogenlampen-beleuchteten Proben eine mit erhöhter Abschneidekante der Filter einhergehende Verringerung der Beleuchtungsstärke und ein damit verbundener, wenn auch geringer Shift des

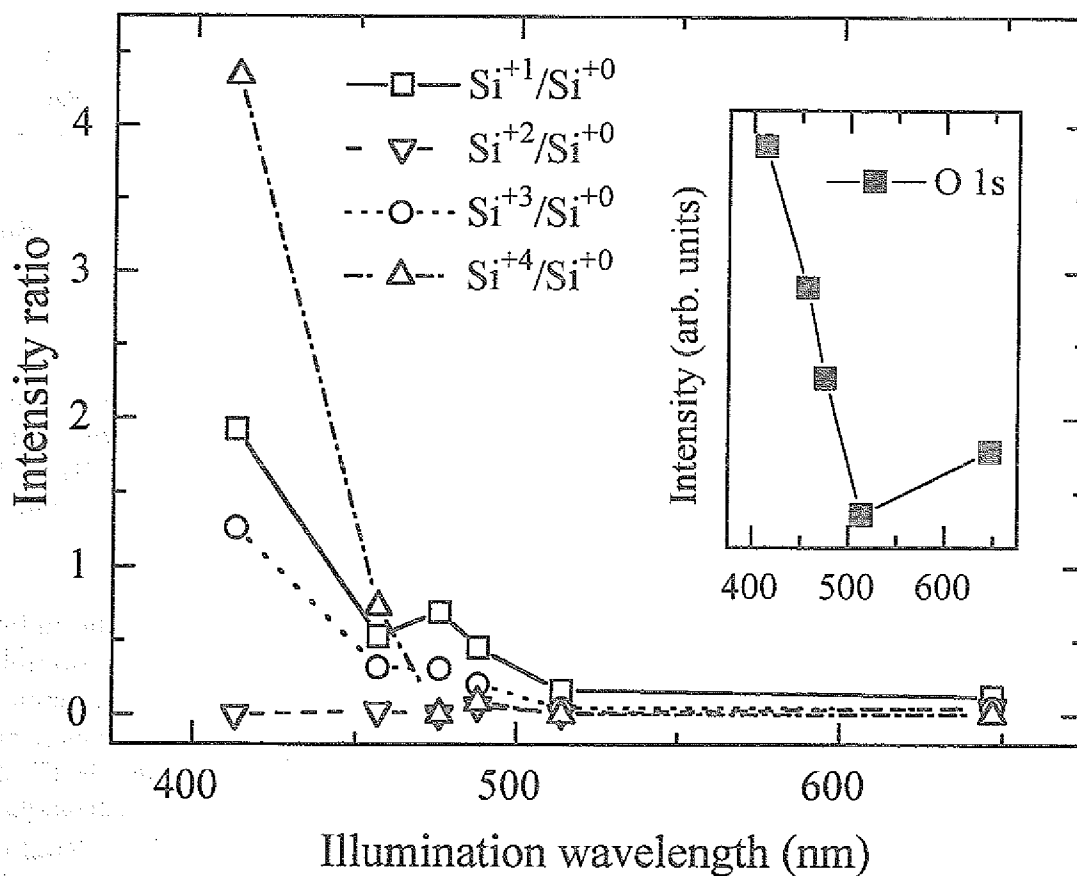


Abb. 5.16: Oxidationszustände der Laser-beleuchteten *n*-Proben in Abhängigkeit der Laserwellenlänge, ermittelt aus einer numerischen Anpassung der *Si2p*-Photoemissionsspektren. Inset: Beitrag des *O1s*-Niveaus dieser Proben in Abhängigkeit der Laserwellenlänge.

PL-Maximums beobachtet (Abb. 5.9.a und Abb. 5.9.b). Infolge der durch die Wahl des energetischen Bereiches eventuell verursachten Mikrostrukturänderungen und einer für eine Abschätzung benötigte Extrapolation der in Abschnitt 5.1.3 diskutierten Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke kann eine direkte Umrechnung nicht erfolgen. Auch können die in Abschnitt 5.1.5 untersuchten Inhomogenitäten keine Mikrostrukturbeurteilung der gesamten Schicht erlauben. Es werden im folgenden daher nur tendenzielle Aussagen getroffen.

Trotz der Reduktion der Beleuchtungsstärke nimmt die PL-Intensität im Gegensatz zu den Laser-beleuchteten Proben mit energetisch niedrigerer Abschneidekante ab, was für eine drastische Beeinflussung der energetischen Verteilung im ausgewählten Spektralbereich der Beleuchtung spricht. Vergleicht man nun die beiden Proben mit dem größten, im vorliegenden Spektralbereich noch meßbaren PL-Shift miteinander (beleuchtet mit 647 nm Laserlinie bzw. durch 630 nm Bandkantenfilter), so kann unter Berücksichtigung der gerade angesprochenen Rotverschiebung mit abnehmender Beleuchtungsstärke eine sehr gute Übereinstimmung der Lage des PL-Maximum bei ca. 800 nm gefunden werden. Die Halbwertsbreite der PL der Laser-beleuchteten Probe ist im Einklang mit der energetischen Breite des eingestrahlt Lichtes kleiner als die für unter dem Bandkantenfilter hergestellten Proben. Für eine Gegenüberstellung der PL-Intensität, die im Falle der Halogen-beleuchteten Probe ca. 7 mal höher ist, muß unter der eben vorgestellten Problematik eine deutlich geringere Leistung für die Laser-beleuchtete Probe und eine veränderte spektrale Verteilung dieser Leistung bedacht werden (85 mW/cm^2

für 630 nm-Bandkantenfilter im Gegensatz zu 10 mW/cm^2 für den Laser).

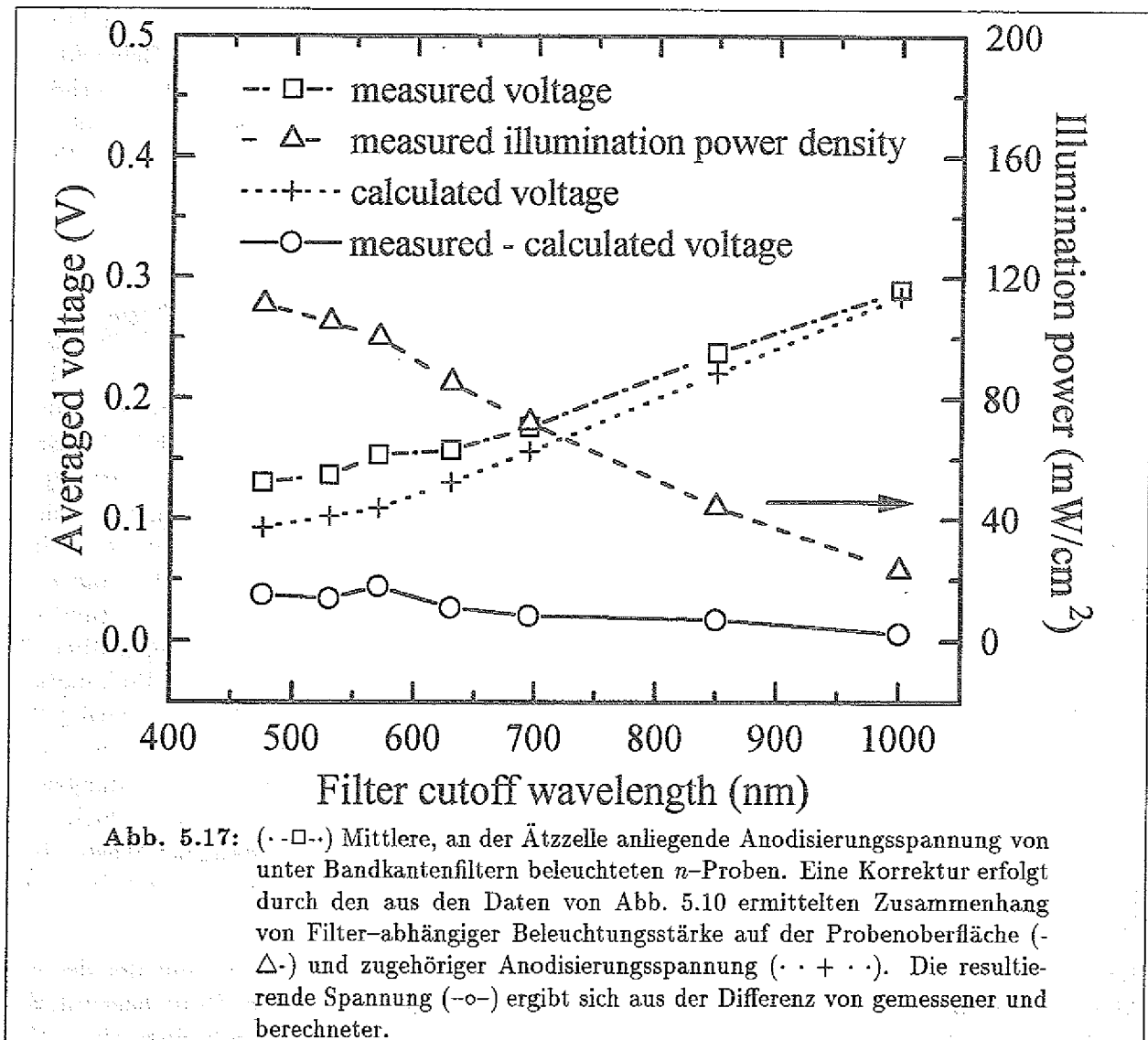
Es ist noch anzumerken, daß die durch die zunehmende Beleuchtungsstärke verursachte, maximale Blauverschiebung der unter Bandkantenfiltern hergestellten Proben genau der in Abschnitt 5.1.3 ermittelten Verschiebung des Intensitätsmaximums der spektralen Verteilung der Halogenlampe von ca. 20 nm–25 nm entspricht.

Der Peak-Shift der PL gibt in beiden Fällen einen tendenziellen, indirekten Hinweis im Hinblick auf die im Quantenmodell erwarteten Strukturen: Eine Blauverschiebung ist mit einem Anstieg kleinerer Kristallite verbunden, der in beiden Fällen in den Häufigkeitsverteilungen wiedergefunden wird.

Für Halogenlampen-beleuchtete Proben ist eine merkliche Zunahme von Anteilen kleinerer Kristallite mit abnehmender Filterabschneidekante – verbunden mit einer Reduktion größerer – ein Indiz für weitreichende morphologische Änderungen. Ähnliche Betrachtungen der Häufigkeits-schwerpunkte der Laser-beleuchteten Proben müssen auf dem Hintergrund der im folgenden vorgestellten Problematik der Bewertung erfolgen:

- Die deutliche Zunahme des Schwerpunktes von Kristalliten um 30 Å für die unter Beleuchtung mittels der 457 nm Laserlinie hergestellte Probe könnte auf den in Kapitel 3.1.2 erwähnten Resonanzeffekt zurückzuführen sein, da Beleuchtungs- und Anregungslinie identisch sind. Dadurch, daß die Anregungsenergie für den RAMAN-Prozeß resonanter zu den Bandstrukturen wird, kann es somit infolge des doppelten Resonanznenners in Gl. 3.8 zu einer Erhöhung der Streuintensität einer bestimmten Kristallitgröße bzw. Stützstelle kommen. Theoretische Rechnungen des Bandabstandes in Abhängigkeit von der Kristallitgröße belegen für Kristallite um 12 Å ein der Anregungsenergie des Lasers gleiches Energiegap, jedoch wird eine genaue Übereinstimmung von Anregungsenergie und Gap nicht erwartet, da nicht nur die Frage der Art des Bandüberganges (direkt oder indirekt) noch ungeklärt ist [62, 39, 127, 128], sondern auch Effekte durch Thermalisierung, Dotieratome in den Kristalliten, Stress [129] u. ä. die Übergangsenergie beeinflussen können, so daß die Anregungsenergie insgesamt höher sein muß. Eine durch die Anpassung nicht aufgelöste Umgewichtung zwischen Kristalliten $< 12,5 \text{ Å}$ und dem darüber liegenden Schwerpunkt der Verteilung bei 15 Å kann den Einbruch der integralen Häufigkeit der Kleinstkristallite mit der deutlichen Erhöhung der Kristallite um 15 Å eher erklären.
- Die unter der 413 nm-Laserlinie hergestellte Probe muß als Schichtsystem von beleuchtetem und unbeleuchtetem Anteil betrachtet werden, die Eindringtiefe der Anregungslinie ist größer als die der für die Herstellung benutzte, was aus der lichtmikroskopischen Dickenbestimmung der mikroporösen Schicht folgt. Die Dicke dieser mikroporösen Schicht nimmt mit abnehmender Beleuchtungsenergie nichtlinear zu, was auf die geringere Absorption in der porösen Schicht zurückzuführen ist. Die Gesamtschichtdicke bleibt jedoch für alle Proben gleich. Die verringerte Eindringtiefe des Lasers während des Ätzprozesses führt zu falschen Aussagen über die Morphologie der unter Beleuchtung hergestellten Schicht durch eine Mittelung über beleuchtete und unbeleuchtete Bereiche. Kleinere Kristallite, die aus den vorher gewonnenen Erkenntnissen in verstärktem Maße während der Herstellung unter Beleuchtung generiert werden, werden aufgrund ihres geringeren Streubeitrages zum Gesamtspektrum unterbewertet. Eine Korrektur unter Berücksichtigung der Eindringtiefe führt aufgrund des Fehlers der Schichtdickenbestimmung zu keinem Ergebnis.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte soll zunächst die globale Tendenz der Ausbildung kleiner Kristallite für hochenergetische Beleuchtung analog zu Laser-beleuchtete Proben untersucht



werden: Eine Auswertung der zu den Halogen-beleuchteten Proben gehörenden Anodisierungsspannungen (Abb. 5.17) zeigt eine im diffusionsbegrenzten Quantenmodell nicht zu erklärende Spannungserhöhung zu niederenergetischen Filterabschneidekanten, so daß infolge der Beeinflussung der Tunnelbarriere gerade dort Anteile kleinerer Kristallite erwartet werden. Eine detaillierte Betrachtung erfordert aber die Berücksichtigung einer in Abschnitt 5.1.3 diskutierten Spannungserhöhung aufgrund der Reduktion der Beleuchtungsstärke. Aus diesem Grunde wurden die Anodisierungsspannungen in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke durch einen exponentiellen Abfall mit zunehmender Beleuchtungsstärke angepaßt (siehe Abb. 5.10). Eine Umsetzung der in Abhängigkeit der Filter-Abschneidekante gemessenen Beleuchtungsstärken über den gerade ermittelten funktionalen Zusammenhang ergibt die durch die unterschiedliche Beleuchtung hervorgerufene Spannungsänderung (Abb. 5.17). Die Subtraktion dieser Spannungsänderung von der für die Halogen-beleuchteten Proben gemessenen belegt, daß der noch verbleibende Spannungsabfall an der Probe mit höherer Beleuchtungsenergie zunimmt. Sicherlich ist der Verlauf dieser Kurve von den absoluten Spannungswerten und der Reproduzierbarkeit dieser abhängig, die nach Abschnitt 4.1 mit einem doch großen Fehler für verschiedene Proben belastet sind. Die durchgeführte Rechnung soll lediglich ein Hinweis auf die Problematik der Bewertung der Anodisierungsspannungen bei Beeinflussung durch mehrere Effekte geben. Für Laser-beleuchtete

Proben liegen nur die Anodisierungsspannungen der hoch- und niederenergetisch beleuchteten Probe vor, die jedoch tendenziell eine Spannungserhöhung zu hochenergetischer Beleuchtung aufweisen. Zwar ist hier die Beleuchtungsstärke konstant, dennoch muß eine durch die erhöhte Lichteindringtiefe vergrößerte Schichtdicke und dadurch ein erhöhter Spannungsabfall und eine durch die Messung der Leistung mit Hilfe des Power-Meters bedingte Vernachlässigung der Energie der jeweiligen Laserlinie (und damit eine jeweils andere Photonenzahl) einbezogen werden, so daß Aussagen auf dem Hintergrund der Anodisierungsspannungen für diese Fälle problematisch erscheinen.

Ungeklärt ist bis jetzt das unterschiedliche Verhalten der PL-Intensität in Abhängigkeit der Beleuchtungsart geblieben. Eine Interpretation kann unter Berücksichtigung der XPS-Daten erfolgen. Ein Zuwachs des Oxides und auch der Suboxide korreliert mit einer Abnahme der PL-Intensität. Eine für die Lumineszenzen verantwortliche Ausbildung von chemischen Verbindungen unter der Beteiligung von Sauerstoff (Siloxen-Modell, [130]) kann somit auch für n -Material ausgeschlossen werden. Von einer Oxidation des oberflächennahen Bereiches der Proben wurde in der Literatur im Zusammenhang mit EDX (Energie-Dispersive-X-Ray) Messungen berichtet [120]. In Übereinstimmung zu den hier gefundenen Ergebnissen konnte für die oberste Schicht ein großer Sauerstoffgehalt und eine nur sehr geringe PL-Intensität gefunden werden, die z. T. durch eine vollständige Oxidation der obersten Schicht verstanden werden kann. Aufgrund der ungeklärten Eindringtiefe in Abhängigkeit der Porosität sind jedoch keine Aussagen über die Tiefe der Oxidation möglich. Tiefenabhängige RAMAN-Messungen durch seitliche Einkopplung der Anregungslinie in die Schicht, von denen in diesem Zusammenhang berichtet wird [120], weisen einen mit zunehmender Schichttiefe merklichen Anstieg von Halbwertsbreite und Frequenzshift gegenüber kristallinem Si auf, der nach ca. $10\ \mu m$ wieder unter den Anfangswert abfällt. Auch dies ist ein Hinweis, daß eine Relaxation des Strain in der obersten Schicht und eine geringere Frequenzverschiebung aus den RAMAN-Daten auf eine Ersetzung der Wasserstoffpassivierung durch Sauerstoff zurückzuführen ist. Dies wird durch Infrarotmessungen bestätigt [120].

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich der Oxidation von n - mit der des p^+ -Material aufgrund ähnlicher Schwerpunkte in der Kristallitgrößenverteilung: Es ist bekannt, daß p^+ -Material aufgrund seiner geringeren Oberfläche und der Orientierung dieser einer vermindernden Oxidation unterliegt als p -PS [51]. Vergleicht man die hier ermittelten Werte mit den in [28] für die Oxidation von p - und p^+ -Material gefundenen Intensitätsverhältnissen der Suboxide, so erfolgt die Oxidation in Anlehnung an die des p -Materials, wobei auch die Verhältnisse der Suboxide untereinander im Einklang stehen. Aus diesen Überlegungen läßt sich folgern, daß n -Material eine deutlich größere Oberfläche in der mikroporösen Schicht und möglicherweise ähnliche innere Oberflächen wie p -Material aufweist. Ein weiterer Grund für das differierende Verhalten der PL-Intensität kann in Anlehnung an die Interpretation in Abschnitt 5.1.3 gegeben werden, wenn die normierte Schwerpunktverteilung im Hinblick auf das Verhalten kleinerer Kristallite betrachtet wird: Im Gegensatz zu den Halogen-beleuchteten Proben kann zu höheren Wellenlängen der Beleuchtung eine merkliche Zunahme der Kristallite um $15\ \text{\AA}$ beobachtet werden. Bei dieser Argumentation muß sicherlich die Fixierung auf eine ganz bestimmte Kristallitgröße vermieden werden. Gleichwohl muß eine Differenzierung einzelner Schwerpunkte der Kristallitgrößenverteilung erfolgen, denn die oben beobachtete Oxidation kann sich auch in der Reduktion der Kristallite bzw. in einem infolge der Oxidation verringerten Si -Anteil in den Kristalliten äußern, so daß die Effekte der Beeinflussung von Passivierung und Oberflächenzuständen von einer Reduktion der Kristallitgröße durch Oxidation hier nicht differenzierbar sind.

Während infolge der Oberflächenrauhigkeit Reflexionsmessungen nicht möglich sind, zeigen

XRD-Studien von *n*-Material eine Überlagerung von Schicht- und Substratpeak. Symptomatisch für diesen Substratpeak ist, daß sein Maximum mit dem des Schichtpeaks übereinstimmt und seine mit abnehmender Beleuchtungswellenlänge deutliche, zu beiden Seiten des Maximums symmetrische Verbreiterung, aus der sich eine merklich reduzierte Kristallitgröße ableiten läßt.

5.2 Beleuchtungseinfluß für *p*-Material

In diesem Abschnitt erfolgt eine Untersuchung der Morphologiebeeinflussung auf *p*-PS. In Anlehnung an die Betrachtungen für *n*-Material werden sowohl Halogen- als auch Laserbeleuchtung untersucht und mit den unbeleuchtet hergestellten Proben verglichen.

5.2.1 Einfluß der Beleuchtungszeit auf *p*-Proben

Aufgrund der fortwährenden Erzeugung von photogenerierten Ladungsträgern wird ein mit der Ätzzeit zunehmender Einfluß auf die Morphologie ausgeübt, wie es durch den wachsenden Abtrag für *n*-PS schon gezeigt wurde. In diesem Abschnitt soll nun der Einfluß der Beleuchtungszeit auf 10 μm dicke Schichten unterschiedlicher Porosität unter Laser-Beleuchtung (457 nm-Linie) im Vergleich zu unbeleuchteten Proben untersucht werden. Die unterschiedlichen Ätzraten für die Herstellung von Proben mit Stromdichten von 1,6 mA/cm^2 (Porosität: 62 %) bzw. 66,2 mA/cm^2 (Porosität: 70 %) mit gleicher Dicke bedingen eine um einen Faktor 18 längere Verweilzeit der niedrigporösen Probe im Elektrolyten unter Beleuchtung. Die hier angegebenen Porositäten wurden gravimetrisch an im Dunklen hergestellten Proben ermittelt, so daß diese nicht auf die beleuchteten Proben übertragbar sind (siehe Abschnitte 5.2.2 bzw. 5.2.3). Eine Betrachtung der Kristallitgrößenverteilung (Abb. 5.18) zeigt strukturelle Unterschiede vor allem für größere Kristallite ($\sim 50 \text{ \AA}$). Während für die hochporöse Probe Anteile größerer Kristallite unter dem Einfluß der Beleuchtung verringert werden, findet für die niederporöse Probe eine gesamte Reduktion bestehender Anteile statt. Auffällig sind noch vorhandene Beiträge größerer Kristallite um 50 $\text{\AA}$. Eine Betrachtung des Verhältnisses von Anteilen der Kleinstkristallite zu den restlichen Anteilen zeigt für die 1,6 mA/cm^2 Probe eine Erhöhung um mehr als einen Faktor 6 für die unter Beleuchtung hergestellte Probe, während für die hochporösere Probe der Unterschied der Anteile zwischen Herstellung unter Beleuchtung und in Dunkelheit einen Faktor 3 ausmacht.

Da die Verhältnisse von Anteilen der Kleinstkristallite zu den übrigen Beiträgen der beleuchteten Proben nahezu identisch sind, kann von dem im Zusammenhang mit den beleuchteten *n*-Proben erwähnten Prozeß der Selbstfokussierung für kleinere Kristallite durch eine dem Gap dieser Kristallite zuzuordnende, kleinere Photonenenergie ausgegangen werden. Ein drastischer Unterschied wird jedoch für die PL-Intensitäten sichtbar: Die Beleuchtung erhöht die PL-Intensität der 1,6 mA/cm^2 -Probe um einen Faktor 200, für die 66,2 mA/cm^2 -Probe ist dies immerhin noch ein Faktor 50. Trotz dieser Unterschiede bleibt die PL-Intensität der beleuchteten, hochporösen Probe um einen Faktor 3 höher als die der niedrigeren Porosität, so daß neben der Beleuchtung an sich auch die Anodisierungsstromdichte während der Beleuchtung von großer Bedeutung ist.

Betrachtet man die vorliegenden Ergebnisse auf dem Hintergrund des Verhältnisses von Photo- zu Anodisierungsstrom, so kann bei gleicher Größenordnung dieser Werte – also für die niederporöse Probe – ein weitaus größerer Einfluß auf kleinere Kristallite beobachtet werden. Für die niederporöse Probe ist sowohl eine mit geringerer Stromdichte (und damit mit verringerter Spannung) verstärkte Ausbildung größerer Kristallite als auch eine Reduktion der Kristallitgröße bei

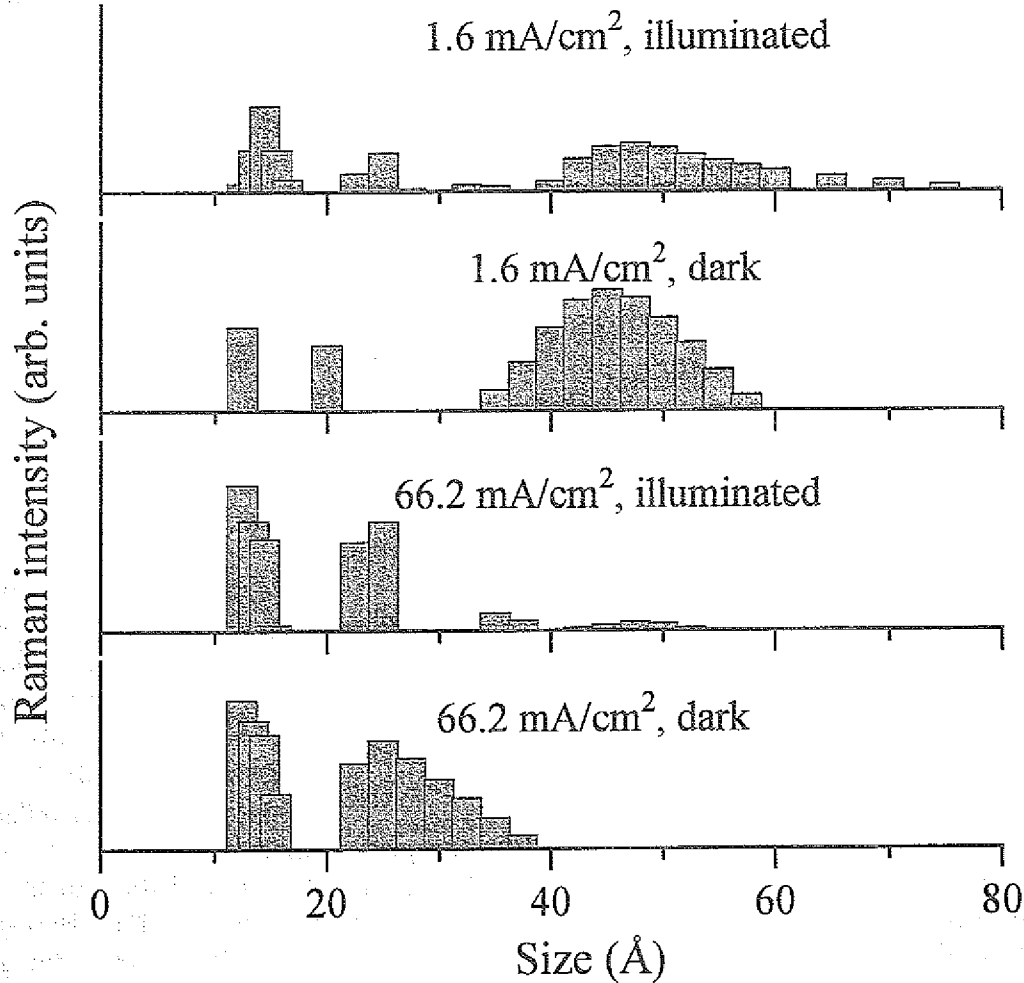


Abb. 5.18: Kristallitgrößenverteilungen von einer bei $1,6 \text{ mA/cm}^2$ - bzw. einer $66,2 \text{ mA/cm}^2$ geätzten Probe (Dicke $10 \mu\text{m}$), die zum einen mit der 457 nm Laserlinie beleuchtet, zum anderen ohne Beleuchtung geätzt wurden. Die unterschiedliche Stromdichte bedingt aufgrund der Ätzrate eine drastisch verschiedene Beleuchtungszeit.

fehlendem Photostrom zu beobachten. Die Anodisierungsspannung ist jedoch für die beleuchtete Probe um ca. $0,3 \text{ V}$ höher als für die unbeleuchtete. Für die hochporöse Probe ist die Spannung für die beleuchtete mehr als doppelt so hoch wie für die unbeleuchtete Probe. Die Auswirkungen dieser Spannungserhöhung machen sich vor allem für kleine Kristallite als auch für die Kleinstkristallite bemerkbar. Ein geringerer, aus der Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit der Löcher in einzelne Kristallite resultierender Gesamtstromfluß durch die Kristallite infolge eines größeren Gaps wird vor allem für diese kleineren Kristallite durch den erhöhten Spannungsabfall sichtbar. Bei hochporöseren Schichten ist somit ein insgesamt höherer Spannungsunterschied zwischen beleuchteter und unbeleuchteter Probe zu erwarten. Die Ausbildung von größeren Kristalliten bei Beleuchtung kann durch eine verstärkte Modulation der Kristallitgrößen infolge eines erhöhten Tunnelstromes nicht erklärt werden. Jedoch kann die aufgrund einer erhöhten Gesamtspannung verstärkte Diffusion der Löcher durch größere Kristallite mit einem damit an der hochporöseren, beleuchteten Schicht vergrößerten Spannungsabfall begründet werden, da für Kristallite $> 40 \text{ Å}$ Diffusions- vor Quanteneffekten aufgrund ihres Bandabstandes dominieren. Somit ist die Diffusionslänge in größeren Kristalliten mit einer vergrößerten Wahrscheinlichkeit

der Erzeugung photogenerierter Ladungsträger kleiner, so daß insgesamt weniger Ladungsträger zur Oberfläche gelangen und somit zu einer Reaktion beitragen können. Der Beleuchtungseinfluß in Abhängigkeit der Anodisierungsstromdichte zeigt anschaulich, daß sowohl das Verhältnis von Photo- zu Anodisierungsstrom als auch die Beleuchtungszeit wichtige Größen darstellen, die für die Morphologie sowie für die Lumineszenzeigenschaften bedeutend sind. Eine detaillierte Untersuchung der Anwendbarkeit des diffusionsbegrenzten Quantenmodells und einer Differenzierung von Quanten- und Diffusioneffekten einerseits und einer Separation von durch Photostrom und Anodisierungsstrom veränderten Tunnelströmen andererseits erfordert weitere Untersuchungen vor allem der Abhängigkeit von der Beleuchtungswellenlänge und Morphologie auf niederporöse Proben sowie eine eingehende Betrachtung von Bandverbiegung durch Ladungsträgerkonzentration von photogenerierten Ladungsträgern und der Einbeziehung eines Abtransportes von negativen Ladungsträgern unter Berücksichtigung von Potentialbarrieren.

Ein Bezug zu Literaturdaten ist aufgrund der wenigen Beiträge zu dem Thema Probenbeleuchtung, vor allem im Hinblick auf systematische Untersuchungen, nur schwer möglich. Ein Vergleich mit nach dem Ätzen unter Kurzschluß beleuchteten Proben unter Bandkantenfiltern zeigt in Abhängigkeit der Filterabschneidekante eine bis zur spektralen Position dieser Kante mit der Beleuchtungszeit zunehmende PL-Intensität mit einem Peakmaximum nahe der Abschneidekante, was auf eine Selbstfokussierung auf die durch die eingestrahlte Energie beeinflusste Ausbildung bzw. weitere Reduktion der Kristallite zurückgeführt wird [118].

5.2.2 Halogenbeleuchtete *p*-Proben

Im Gegensatz zu *n*-dotiertem Material kann für *p*-PS die Porosität angegeben werden. Sie muß sicherlich auf dem Hintergrund der durch die Beleuchtung verursachten Tiefeninhomogenität betrachtet werden. Die Porosität ist zunächst abhängig von der gewählten Stromdichte und der Ätzzeit (siehe Kapitel 6.1.6), wobei letztere für die hier betrachteten, gleichen Probendicken keine Rolle spielt. Zu Porositätsmessungen an beleuchteten Proben ist weiterhin zu beachten, daß sowohl gravimetrische Messungen mit einem vertretbaren Fehler als auch RAMAN-Messungen nur für dickere poröse Schichten ($d > 7 \mu\text{m}$) sinnvoll sind, so daß für die hier vorgestellten Proben von einer über beleuchtetem und unbeleuchtetem Bereich gemittelten Porosität ausgegangen werden muß.

Porosität und Schichtdicke

In den vorherigen Abschnitten war zu sehen, daß die Beleuchtung einen merklichen Einfluß auf die Mikrostruktur besitzt. Deshalb wird zunächst die Abhängigkeit der Porosität von der Beleuchtung überprüft. Die zu bestimmende Porosität wird dabei gemäß Kapitel 4.5 ermittelt. Für beleuchtete Proben muß außerdem noch ein wellenlängenabhängiger Abtrag der obersten Schicht wie im Falle von *n*-Material berücksichtigt werden, der aufgrund der Empfindlichkeit der porösen Schicht nicht mit dem Tiefenprofiler gemessen werden konnte, so daß auch eine Umrechnung in einen Abtrag über Fläche und Dichte nicht erfolgen konnte.

Anhand der ermittelten gravimetrischen Daten für Halogen-beleuchtete Proben ist nur eine leichte Erhöhung der Porosität zu kurzwelligen Abschneidekanten zu beobachten. Die Schichtdicke bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant, jedoch nimmt die Rauigkeit des Interfaces PS / Substrat merklich mit zunehmender Photonenenergie ab. Dies konnte sowohl durch die

in Infrarotspektroskopie gemessenen Interferenzen der Schichtdicke als auch durch vergleichende REM-Aufnahmen bestätigt werden. Eine Auswertung der Modulationen der Infrarotspektren (siehe Abschnitt 5.2.3) konnte für eine Schichtdickenbestimmung nicht herangezogen werden, da infolge der Interfacerauhigkeit die Modulationen zu höheren Wellenzahlen abklingen.

Raman-Messungen

RAMAN-Spektren an beleuchtetem *p*-Material zeigen die typische, asymmetrische Verbreiterung des Phonon-Peaks und gleichen den an unbeleuchteten Proben aufgenommenen Spektren. Eine Analyse der normierten, integralen Verteilungsschwerpunkte zeigt zu niedrigen Abschneidekanten eine Erhöhung des Anteils der Kleinstkristallite bei gleichzeitiger Reduktion der Anteile um 15 Å bzw. 25 Å (Abb. 5.19), wobei die Kristallitgrößenverteilung eine Umverteilung der Häufigkeiten von größeren zu kleineren Stützstellen innerhalb dieses Schwerpunktes aufzeigt. Die Häufigkeit großer Kristallite bleibt nahezu konstant. Die aus der Auswertung erhaltenen Werte für den Frequenzshift nehmen mit abnehmender Abschneidekante ab (Abb. 5.21), die Halbwertsbreite zeigt kein systematisches Verhalten und streut über einen Bereich von 5 cm^{-1} bis $6,5\text{ cm}^{-1}$.

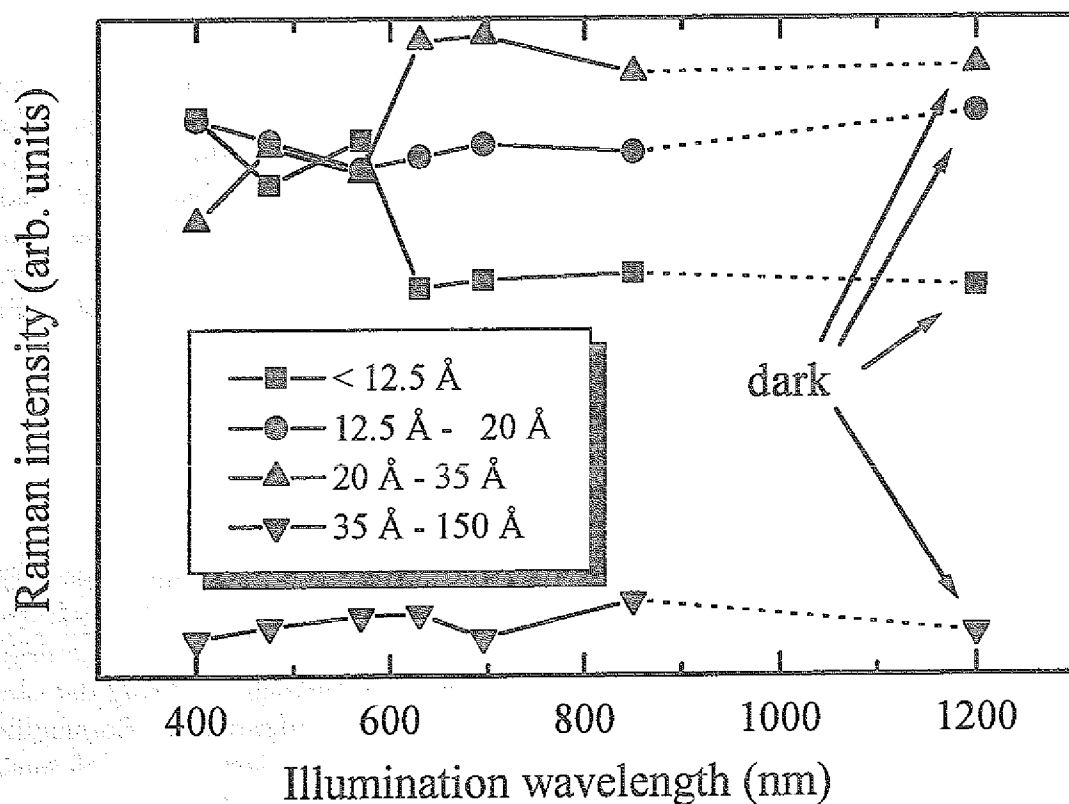


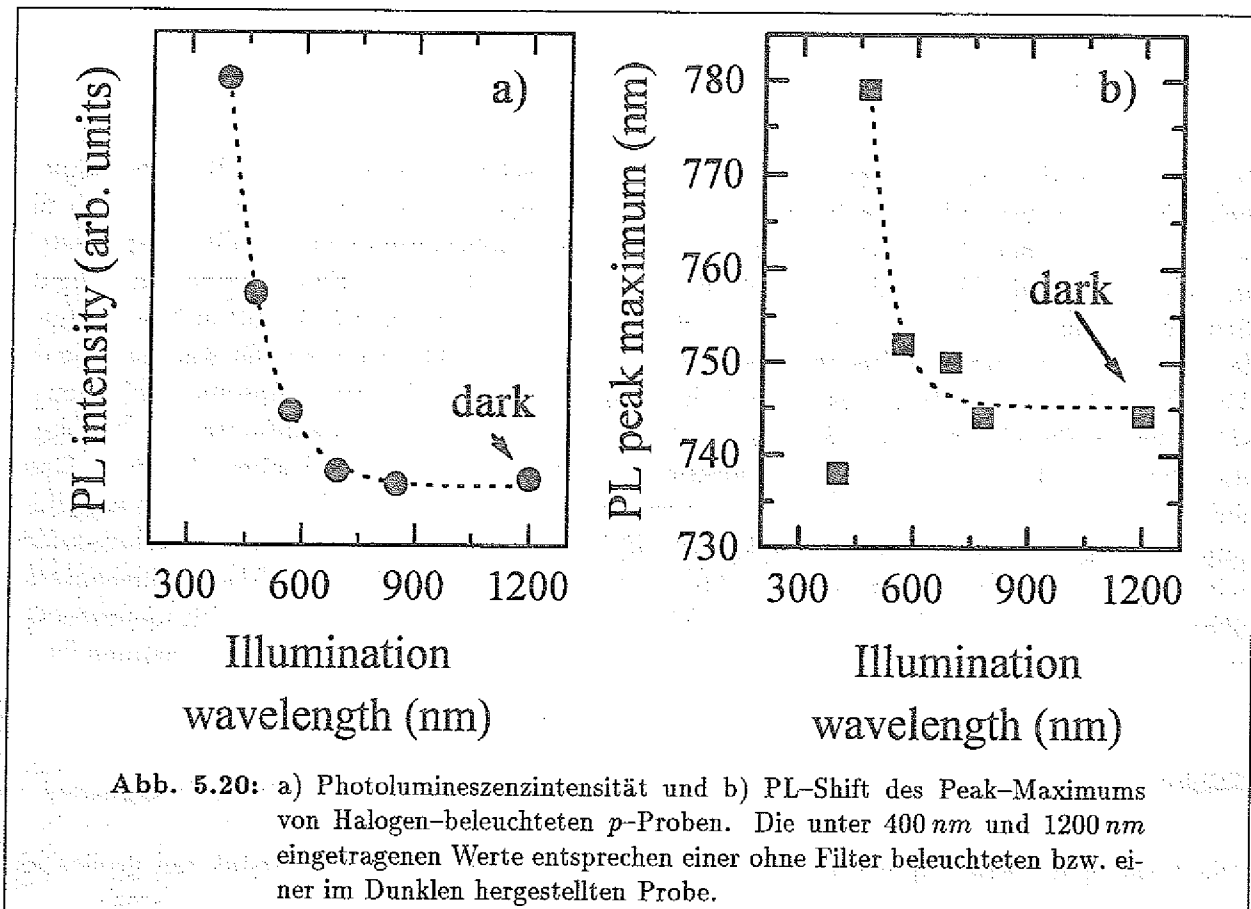
Abb. 5.19: Integrale Streuintensität der Verteilungsschwerpunkte aus den Kristallitgrößenverteilungen von Halogen-beleuchteten *p*-Proben in Abhängigkeit der Filterabschneidekante (Probendicke: $10\text{ }\mu\text{m}$, Anodisierungsstromdichte: $66,2\text{ mA/cm}^2$).

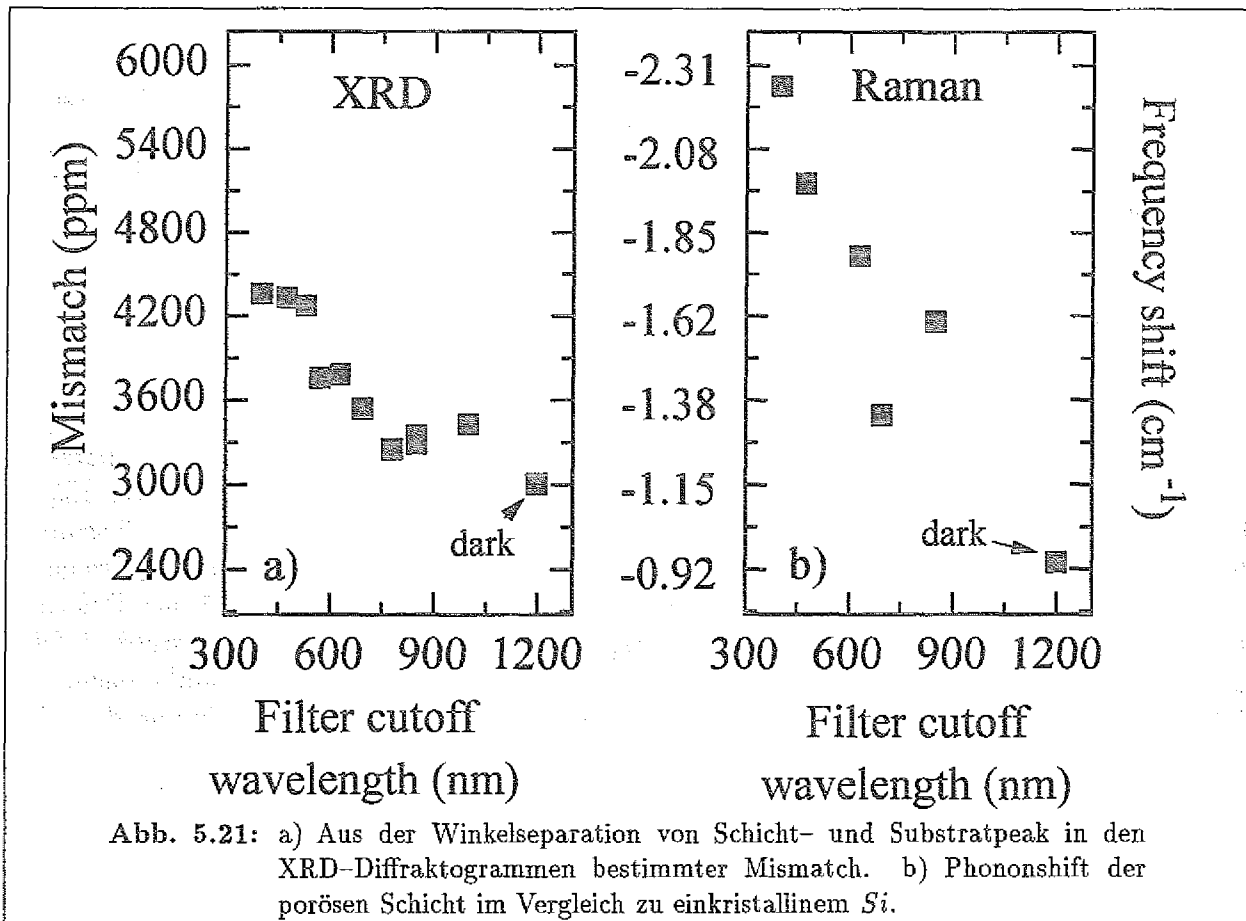
Photolumineszenzmessungen

Die Photolumineszenz-Intensität nimmt zu hochenergetischen Beleuchtungen merklich zu (siehe Abb. 5.20.a), das PL-Maximum zeigt eine leichte Rotverschiebung, wobei die ohne Filter beleuchtete Probe eine geringe Blauverschiebung aufweist (Abb. 5.20.b). Interessant ist in diesem Zusammenhang eine mit hochenergetischer Abschneidekante deutlichere Ausprägung von Schichtdickeninterferenzen, die üblicherweise im Zusammenhang mit einer Reduktion der Schichtdicke auftritt.

XRD-Messungen

Aus den an den Proben gemessenen XRD-Diffraktogrammen läßt sich aus der Winkelseparation von Schicht- und Substratpeak die Verspannung des porösen Films senkrecht zur Oberfläche bestimmen. Die Werte sind in Abb. 5.21 im Vergleich mit dem aus den RAMAN-Messungen bestimmten Phononshift aufgetragen. Eine Umrechnung des Mismatches in einen äquivalenten Phononshift erfolgte unter der Annahme einer uniaxialen Verspannung mit Hilfe der Deformationspotentiale von kristallinem *Si*. Eine Verspannung parallel zur Oberfläche wurde infolge eines verschwindend geringen Mismatches (Messung des (115) Reflexes) nicht einbezogen. Die Meßwerte von XRD-Messungen und RAMAN-Streuung können durch Umrechnung der Phononfrequenzen mit Hilfe der Deformationspotentiale von *Si* unter Annahme einer uniaxialen Verspannung miteinander verglichen werden. Sie zeigen für zu höheren Abschneidekanten beleuchtete Proben eine sehr gute Übereinstimmung, für hochenergetische Beleuchtung jedoch eine Abweichung zu höheren Wellenzahlen für den Phononshift aus RAMAN-Messungen.



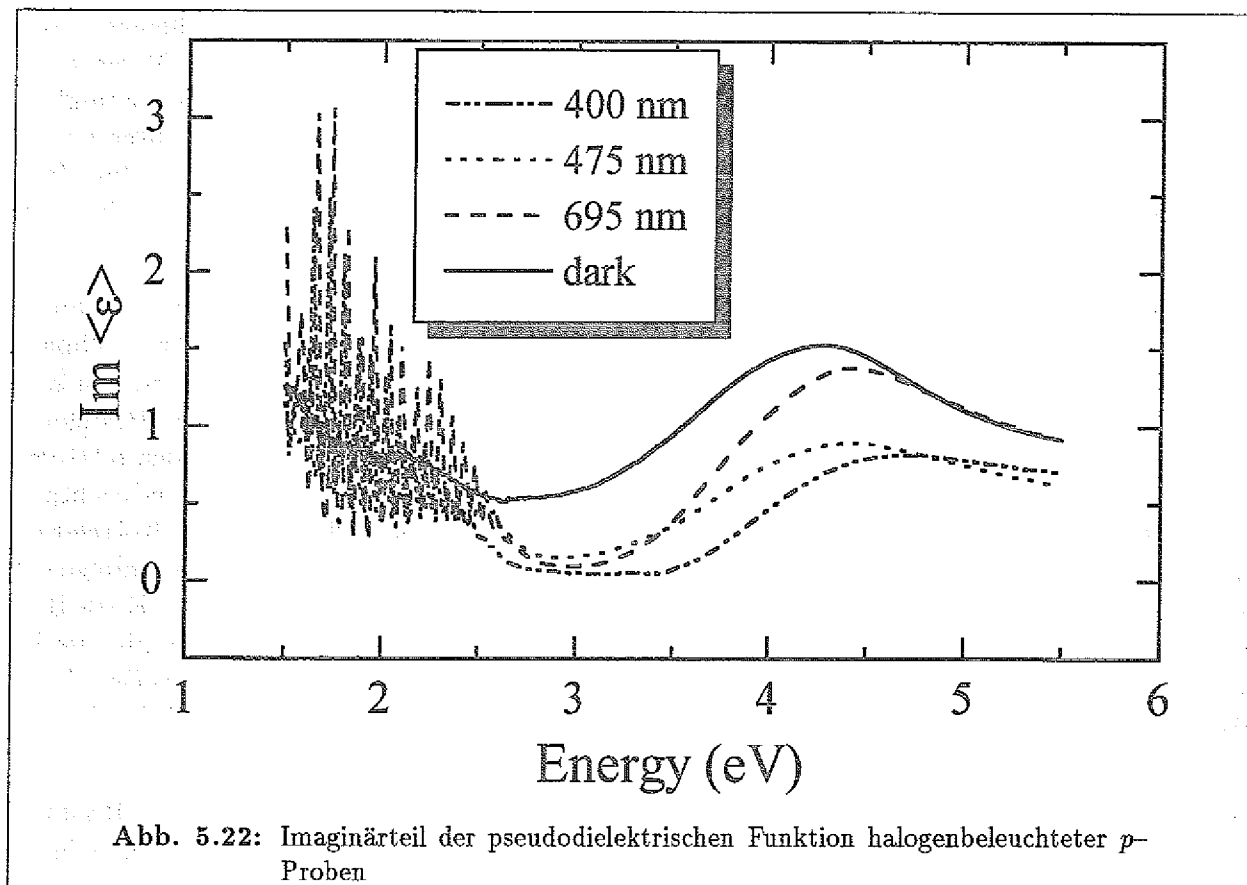


Ellipsometrie

In Anbetracht der verwendeten Dicken ist eine Untersuchung der Absorption Halogenlampen-beleuchteter Proben mittels Ellipsometrie nur für Energien $> 3 \text{ eV}$ sinnvoll, da unterhalb dieser Energie das den Auswertungen zugrunde liegende Halbraummodell zur alleinigen Bestimmung der pseudodielektrischen Funktion nicht mehr ausreichend ist. Eine Berücksichtigung des Schichtsystems PS/Substrat ist nicht möglich. Die unterhalb von ca. $2,5 \text{ eV}$ auftauchenden Interferenzen müßten unter Zuhilfenahme einer Effektiv-Medium-Theorie angepaßt werden, was den Vorteil der direkten Bestimmung der pseudodielektrischen Funktion aus Ellipsometrie-Daten erschweren würde. Oberhalb von 3 eV läßt sich mit zunehmender Abschneidekante eine Erhöhung des Imaginärteiles der dielektrischen Funktion im Bereich von $4,5 \text{ eV}$ erkennen. Es ist bekannt, daß sich gerade für niedrig dotiertes *p*-Material Strukturen in diesem Energiebereich ausbilden und der Imaginärteil im Bereich des E'_0 bzw. E_1 Gaps des einkristallinen Si merklich reduziert wird [131]. Ein Vergleich von unbeleuchteter und unter einem Filter mit Abschneidekante bei 695 nm beleuchteter Probe weist eine merkliche Reduktion des Imaginärteiles im niederenergetischen Bereich auf, während für hohe Energien eine gute Übereinstimmung zu erkennen ist.

Diskussion der Meßergebnisse

Die Häufigkeitsverteilung weist auf eine analog zu *n*-PS stattfindende Reduktion großer Kristallite durch die Beleuchtung hin. In Anbetracht einer Mittelung über die gesamte Schicht



wird somit vor allem im oberflächennahen Bereich eine deutliche Ausbildung von kleineren Kristalliten erwartet. Zunehmender Frequenzshift bzw. Mismatch in den Schichten gibt Aufschluß über den durch die Reduktion der Kristallitgröße verursachten Strain. Die vermehrten Anteile von kleineren Kristalliten in den RAMAN-Daten stehen in guter Übereinstimmung mit der bei abnehmender Abschnidekante der Bandkantenfilter beobachteten Intensitätszunahme der PL. Für eine genaue Bewertung des Intensitätsverhaltens muß eine mögliche Zunahme durch Verringerung der eingestrahnten Leistung der Probenbeleuchtung in Anlehnung an die für *n*-Material festgestellte Erhöhung der PL berücksichtigt werden, die hier jedoch nicht untersucht wurde.

XRD- und RAMAN-Messungen zeigen hinsichtlich des daraus ermittelten Strain eine sehr gute Übereinstimmung. Ein erhöhter Strain im Falle der RAMAN-Messungen gegenüber den XRD-Auswertungen kann auf dem Hintergrund einer unter atmosphärischen Bedingungen erwarteten, verstärkten Oxidation der Proben nicht verstanden werden. Ein Grund für diese Diskrepanz könnte eine mit der Erwärmung der Probe erhöhte Frequenzverschiebung infolge eines schlechten Wärmetransportes in den oberen Schichten sein. Systematische Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit liegen nicht vor. Die mittlere Porosität von 71 % für die hochenergetisch beleuchtete Probe (im Gegensatz zu 68 % für die unbeleuchtet hergestellte) beschreibt die Porosität der obersten Schicht nur ungenügend. Sie gibt nur einen weiteren Hinweis auf die zu erwartende hochporöse, beleuchtete Deckschicht in Analogie zu der mikroporösen Schicht für *n*-Material. Die zu höheren eingestrahnten Beleuchtungsenergien ausgeprägten Schichtdickeninterferenzen der PL belegen die Ausbildung von merklichen strukturellen Unterschieden innerhalb der gesamten Schicht, da Interferenzen mit den am Übergang PS $\sim$ Si reflektierten Lumineszenzen für die hier verwendeten Probendicken keine Rolle spielen. Für eine genaue Bestimmung wären Mikro-RAMAN und Mikro-PL Messungen an der Spaltkante notwendig, die aufgrund

der hohen Leistungsdichten äußerst problematisch erscheinen [107, 132]. Eine Differenzierung der mit und ohne Beleuchtung hergestellten Schichten war sowohl unter dem REM als auch TEM aufgrund von mangelndem Kontrast nicht möglich. Die beobachtete Interfacerauhigkeit kann auf dem Hintergrund einer durch statistische Porositätsschwankungen verursachten unterschiedlichen Absorption des einfallenden Lichtes und einer verstärkten Reflexion am Interface PS/Substrat zurückgeführt werden, so daß ein lokal veränderter Photostrom die Ausbildung einer rauen Grenzschicht begünstigt.

Eine absolute Erhöhung der Anodisierungsspannung (infolge des entgegen dem Anodisierungsstrom fließenden Photostromes) zu höheren Abschneidekanten der Filter bei einer relativen Spannungsverminderung durch das nichtlineare Verhalten ist ein erster Hinweis auf einen an den Kristalliten der beleuchteten Schicht verminderten Spannungsabfall. Dies steht in enger Beziehung zu der für n -Material bedingt durch die Richtung des Photostromes zu beobachtenden relativen Spannungserhöhung zu höherwelligen Abschneidekanten (Abb. 5.17). Für eine Berücksichtigung der tatsächlich an den Kristalliten abfallenden Spannung ist jedoch die Kenntnis der Korrelation von Beleuchtungsstärke und an der Ätzzelle abfallender Spannung notwendig, so daß infolge der bisherigen Ergebnisse darüber keine konkreten Aussagen getroffen werden können. Erste Hinweise auf eine tatsächliche Spannungsverminderung zu höheren Abschneidekanten gibt die im nächsten Abschnitt behandelte Laser-Beleuchtung der Proben bei einer für alle verwendeten Wellenlängen bis auf eine Korrektur konstanten Beleuchtungsstärke, bei der jedoch infolge der anderen Laserwellenlänge eine geänderte Photonenzahl berücksichtigt werden muß.

Die Ellipsometrie-Untersuchungen stehen im Einklang mit den vorher ausgewerteten RAMAN- und PL-Daten, da eine Reduktion des Imaginärteiles eine ansteigende Porosität und eine damit verbundene Reduktion der Kristallite bedeutet [48, 112]. Sowohl die absolute Erhöhung der ansteigenden Flanke des Imaginärteiles als auch die energetische Lage der Struktur um $4,5\text{ eV}$ geben Aufschluß auf die durch die Reduktion der Kristallite hervorgerufenen Quanten-Effekte und schließen eine Beteiligung von amorphem Si (energetische Lage unterhalb $3,8\text{ eV}$), der in einigen Literaturstellen für die Lumineszenzeigenschaften des PS verantwortlich gemacht wird [47, 133, 134], weitestgehend aus. Besonders illustrativ ist der Vergleich von unbeleuchteter und unter einem Bandkantenfilter mit der Abschneidekante bei 695 nm beleuchteter Probe: Dort bedeutet die Reduktion des Imaginärteiles der dielektrischen Funktion im niederenergetischen Bereich zugleich eine Reduktion größerer Kristallite, während die Übereinstimmung im hochenergetischen Bereich für eine gleichbleibende Größenverteilung kleinerer Kristallite spricht. Die relative Verschiebung der energetischen Lage des Imaginärteiles einzelner Proben kann jedoch nicht erklärt werden, da eine Tendenz nicht zu erkennen ist.

5.2.3 Laserbeleuchtung

Eine Untersuchung der Mikrostrukturänderung infolge Laserbeleuchtung wurde an $10\text{ }\mu\text{m}$ dicken Proben durchgeführt, die mit einer Anodisierungsstromdichte von $66,2\text{ mA/cm}^2$ bei einer Leistung von 10 mW/cm^2 auf der Probenoberfläche hergestellt wurden. Die Beleuchtungswellenlänge wurde in 6 Schritten im Bereich von 413 nm bis 647 nm variiert.

Porosität

Eine gravimetrische Ermittlung der Porosität in Abhängigkeit der energetischen Lage der Beleuchtung ergibt eine deutliche Abnahme des Materialanteiles mit zunehmender Energie des

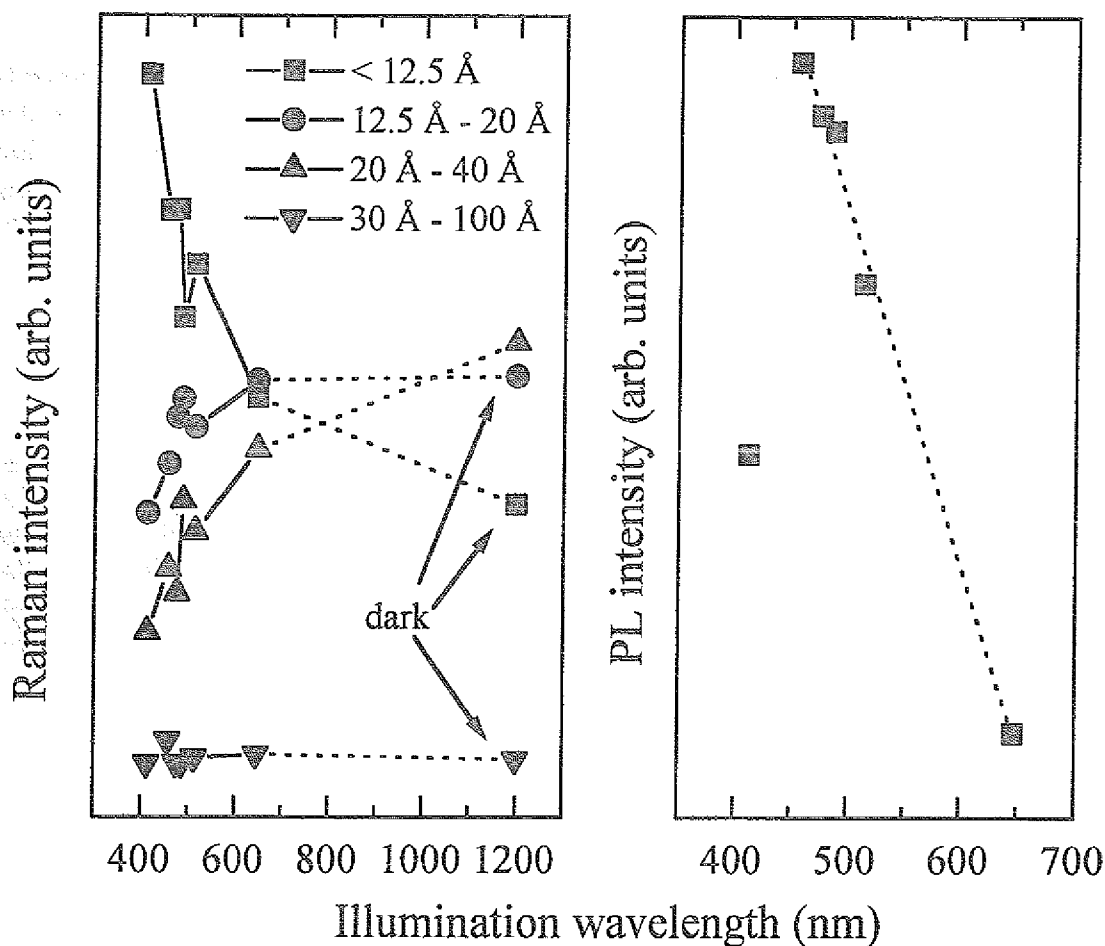


Abb. 5.23: Integrale Verteilungsschwerpunkte der Kristallitgrößenverteilung (auf gleiche Streuintensität normiert) und integrale PL-Intensität von Laser-beleuchtetem *p*-Material.

eingestrahlt Lichtes. Im Gegensatz zu der in Dunkelheit hergestellten Probe ergibt sich eine Porositätssteigerung um mehr als 7 % für die bei 413 nm-Laserlinie hergestellte Probe, was sicherlich in Anbetracht der Lichteindringtiefe (ca. $3\text{--}4 \mu\text{m}$, aus Reflexionsmessungen an schon geätzten Proben bestimmt, vergl. hierzu auch Kap. 6.1.6) auf einen Oberflächenabtrag infolge des Verhältnisses von Schichtdicke und Porositätssteigerung zurückzuführen ist. Dieser kann jedoch nicht mit einem Tiefenprofiler nachgewiesen werden, da die mechanische Instabilität der Schichten auch bei der geringst möglichen Auflagekraft (1 mg) sowohl starke Schwankungen in der Tiefenprofilanalyse als auch eine sichtbare Verletzung der porösen Schicht verursacht. An mit höheren Wellenlängen beleuchteten Proben weist eine Untersuchung auf eine von Tiefenprofiler-Messungen von unbeleuchteten Proben her bekannte, leichte Überhöhung der porösen Schicht gegenüber dem Substrat hin, wobei allerdings auch infolge der hier zu wählenden, geringen Auflagekraft des Tiefenprofilers vergleichende Aussagen nicht möglich sind. Untersuchungen an niedrig porösen, beleuchteten Proben weisen auf einen Abtrag von mehr als der Hälfte der über der Ätzzeit eingestellten Schichtdicke hin, so daß auch hier gravimetrische Untersuchungen keine sinnvollen Aussagen über die Mikrostruktur geben können.

Raman-Streuung und Photolumineszenz-Messungen

Eine Umsetzung der Kristallitgrößenverteilung in eine normierte, integrale Häufigkeitsverteilung der Schwerpunkte entsprechend den vorherigen Abschnitten belegt eine Zunahme von Anteilen kleiner Kristallite mit zunehmender Energie der Beleuchtung bei gleichzeitiger Abnahme der Anteile größerer Kristallite (Abb. 5.23). Sowohl für Shift als auch Halbwertsbreite ist infolge von Schwankungen im Fehlerbereich ($\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$) kein systematischer Einfluß der Beleuchtungswellenlänge feststellbar. Die Auswertung der PL-Signale belegt einen Anstieg der PL-Intensität mit abnehmender Beleuchtungswellenlänge, wobei die unter 413 nm hergestellte Probe eine sichtlich verringerte Intensität und PL-Peaklage aufweist.

XRD-Studien

Untersuchungen sowohl symmetrischer als auch asymmetrischer Reflexe für die hochenergetisch beleuchteten Proben geben Aufschluß über eine nur geringfügige Dehnung der Gitterkonstanten parallel zur Oberfläche ($\sim 170 \text{ ppm}$). Ein Mismatch senkrecht zur Oberfläche zeigt keine Abhängigkeit von der Beleuchtungswellenlänge und variiert um $\pm 320 \text{ ppm}$, welches innerhalb des Reproduzierbarkeitsfehlers der Bestimmung des symmetrischen Reflexes liegt. Die Abweichung von dem aus RAMAN-Messungen bekannten Mittelwert des Phononshift beträgt $\sim 1245 \text{ ppm}$ ($\sim 0,8 \text{ cm}^{-1}$).

XPS-und ATR-Untersuchungen

Die Röntgen-Photoemissions-Spektren der direkt nach der Herstellung in die UHV-Kammer eingeschleusten Proben weisen für hochenergetisch Beleuchtung eine um einen Faktor 3 reduzierte Intensität des relativen Si^{+1} -Suboxid-Anteiles und ein um einen Faktor 15 reduzierten Anteil des Si^{+2} Suboxides gegenüber den für n -PS beobachteten Intensitätsverhältnissen auf. Dennoch bleibt ein zu niedrigeren Wellenlängen charakteristischer Anstieg der Oxidationsformen erhalten (Abb. 5.24), wobei im Vergleich zum n -Material vor allem der Si^{+1} -Zustand dominiert.

Mit der Frustrierten Totalreflexion (Attenuated Total Reflection, ATR) läßt sich unter Variation des Einfallswinkels die chemische Zusammensetzung, vor allem Wasserstoff- und Oxidgehalt auch für tieferliegende Schichten (in diesem Falle bis ca. $3 \mu\text{m}$) bestimmen, so daß tiefenabhängige Aussagen über Sauerstoff- bzw. Wasserstoffkonzentrationen möglich sind. Eine solche Messung wird durch den Aufsatz eines Halb-Zylinders aus hochbrechendem Material (z. B. Silicium, Germanium oder KRS5) auf die zu untersuchende Schicht und Detektion des total-reflektierten Signales bei IR-Einstrahlung realisiert. Infolge dessen können gegenüber der Transmissions- bzw. Reflexionsmessung sowohl Normal- als auch Parallelkomponente des durch die Dipole der Probe erzeugten elektrischen Feldes registriert werden. In die zu untersuchende Schicht dringt ein sog. *evanescentes* Feld ein, dessen Amplitude je nach Einstrahlungswinkel bis zu einer Tiefe im Mikrometer- oder Submikrometerbereich vollständig abgeklungen ist [135].

Aus der Simulation der in den ATR-Messungen gewonnenen Daten mit Hilfe der BERGMANN-Effektiv-Medium-Theorie unter Berücksichtigung zusätzlicher Oszillatoren können die dielektrischen Funktionen zu einzelnen Schichten berechnet werden (Abb. 5.25). Zu beachten ist in diesem Fall, daß aus dieser Simulation keine integralen Informationen über die darüberliegenden Schichten resultieren, sondern ausschließlich Aussagen über die momentan gemessene, aus

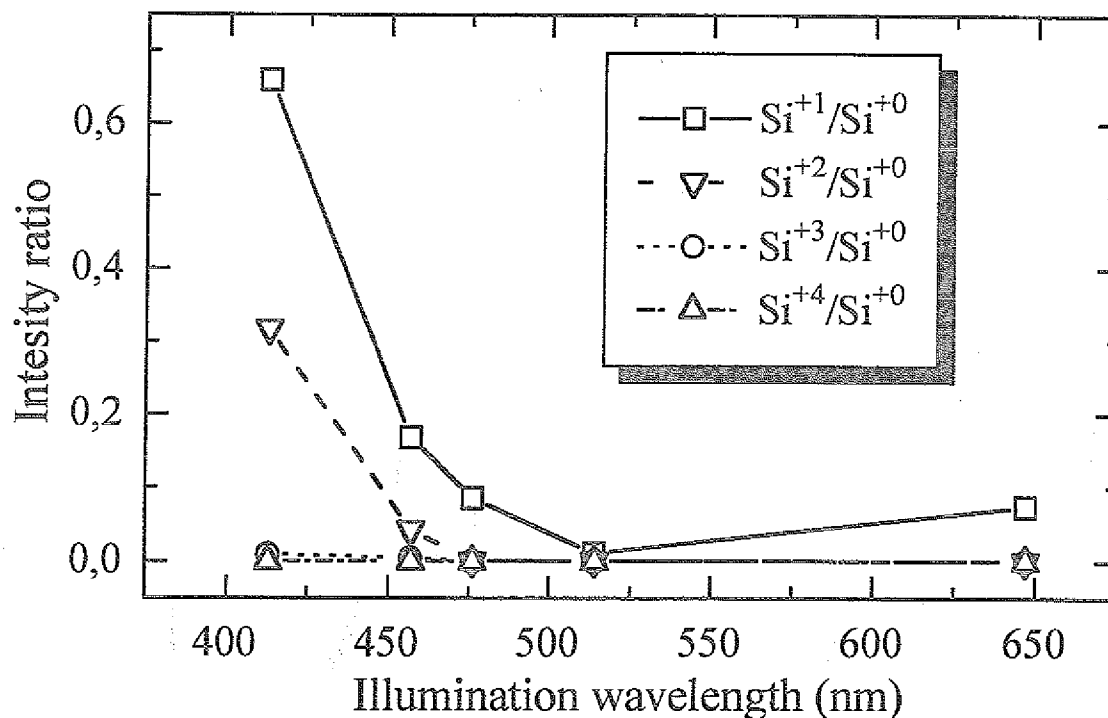


Abb. 5.24: Aus der rechnerischen Auswertung der XPS-Spektren gewonnene Intensitätsverhältnisse der Suboxide für Laser-beleuchtetes *p*-Material in Abhängigkeit der Beleuchtungswellenlänge

der Simulation bestimmbare Schicht getroffen werden. Das resultierende Meßspektrum setzt sich schließlich wieder aus den Gesamtinformationen der vorhergehenden Schichten zusammen [135]. Diese Vorgehensweise ermöglicht die gezielte Untersuchung der dielektrischen Funktionen in verschiedenen Schichttiefen. Die Wahl der zu einem simulierten Spektrum gehörenden Informationstiefe bzw. die zugehörige Dicke der Schicht mit der vorliegenden chemischen Komposition resultiert aus der Beschreibungsmöglichkeit des Meßspektrums durch die Simulation und konnte in diesem Fall zu $0,5 \mu\text{m}$ pro Schicht bestimmt werden.

Ein Vergleich der aus dem Meßspektrum theoretisch berechneten Imaginärteile der dielektrischen Funktionen für eine hoch- bzw. niederenergetisch beleuchtete Probe zeigt deutliche Unterschiede im Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgehalt. Während bei der mit 413 nm beleuchteten Probe im wesentlichen die breite Sauerstoff-Mode bei 1100 cm^{-1} zu beobachten ist, treten bei der mit 647 nm beleuchteten Probe zusätzliche $\text{Si} - \text{H}_x$ Streckschwingungen im Bereich von $2080 - 2140 \text{ cm}^{-1}$ auf. Auch die $\text{Si} - \text{H}$ Scherenschwingung (bei dieser schwingen zwei an ein Si -Atom gebundene Wasserstoffatome gegeneinander) ist für die niederenergetisch beleuchtete Probe deutlich stärker ausgeprägt. Mit zunehmender Schichttiefe nimmt der Sauerstoffanteil in beiden Proben deutlich ab, die Wasserstoffbindungen nehmen jedoch bei der mit 647 nm beleuchteten Probe zu. Auch die $\text{Si} - \text{Si}$ Schwingung bei 640 cm^{-1} nimmt deutlich zu.

Diskussion der Meßergebnisse

RAMAN-, PL- und Porositäts-Messungen stimmen im Hinblick auf eine durch die Beleuchtung beeinflusste Reduktion der Kristallite sehr gut überein. Die Probleme der sichtlich verringerten

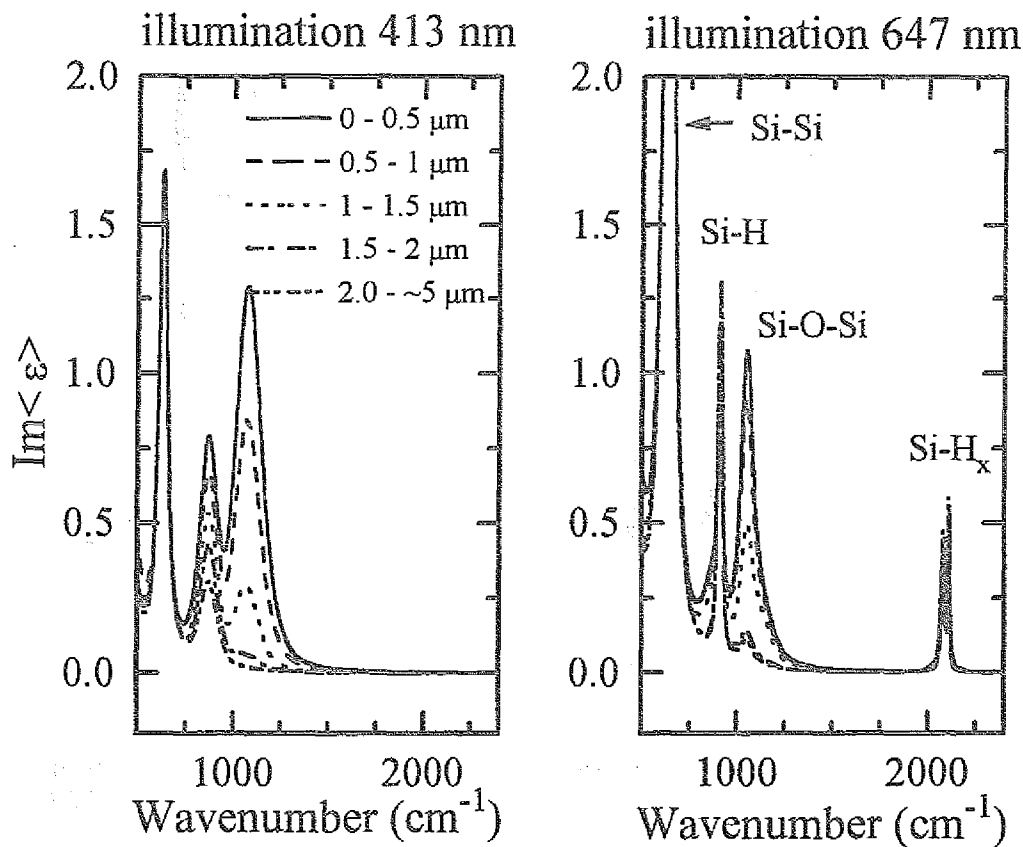


Abb. 5.25: Aus ATR-Messungen mit Hilfe der BERGMAN-Effektiv-Medium-Theorie gewonnene Imaginärteile der dielektrischen Funktion für verschiedene Schichttiefen, die in der Legende angegeben sind. Die Untersuchung fand für verschiedene Laser-Beleuchtungen der Probe statt.

PL-Intensität für die unter der 413 nm-Linie hergestellten Probe verdeutlichen jedoch, daß es sich bei den vorhandenen Schichten um Schichtsysteme von unbeleuchtet und beleuchtet hergestellten Proben handelt, die auf diesem Hintergrund betrachtet werden müssen. Vor allem XRD- und Porositätsbestimmungen können somit nur eine grobe Vorstellung von den gebildeten Strukturen geben, da sie lediglich Aussagen über eine mittlere Morphologie liefern, denn die ausgebildete Schicht ist nicht homogen und durch die Absorption und Lichteindringtiefe im betreffenden Material bestimmt. Zusammen mit der geringeren Ausbildung von Suboxiden läßt sich damit für beleuchtetes *p*-Material auf eine weniger oxidierte Oberflächenschicht schließen. Die Intensitätsverhältnisse der Suboxide der hochenergetisch beleuchteten Probe sind mit denen einer ~ 100 h an Luft gealterten, im dunklen hergestellten *p*-Probe zu vergleichen. Bemerkenswert ist die im Gegensatz zu *n*-Material grundsätzlich verschiedene Ausbildung hauptsächlich des Si^{+1} Suboxides. Ein Vergleich der zu den *n*-Proben gehörigen PL-Intensitäten zeigt, daß sich aus der Antikorrelation von Si^{+4} -Anteil im Falle von *n*-Material und der Korrelation von Si^{+1} an *p*-Material mit den zugehörigen PL-Intensitäten eine durch die Art der Suboxide beeinflusste Ausbildung von Oberflächenzuständen vermuten läßt, die die Lumineszenzeigenschaften z. B. durch Ausbildung von Defekten (Pb-Center, mit deren zunehmender Dichte die PL-Intensität abnimmt, vergl. [136]) beeinflussen kann. ATR-Messungen mit dem dazugehörigen Tiefenprofil stehen in guter Übereinstimmung mit den in den oberflächensensitiven XPS-Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen der Oxidation bzw. Wasserstoffpassivierung. Mit zunehmender Pho-

tonenenergie werden durch die Beleuchtung die Wasserstoffbindungen, die als natürliche Passivierung der Oberfläche der porösen Schicht dienen, aufgebrochen. An die Stelle dieser tritt Sauerstoff. Dies wird dadurch verständlich, daß gerade bei hochenergetischer Beleuchtung und damit natürlich auch geringer Eindringtiefe in den oberen Schichten der Wasserstoffanteil deutlich abnimmt und an dessen Stelle Sauerstoff die freien Bindungen absättigen kann. Die in den ATR-Messungen beobachtete Zunahme der Si-Si Schwingung für niederenergetische Beleuchtung kann sehr gut auf dem Hintergrund der in dem Fall niedrigeren Porosität der Probe verstanden werden, da durch die Ausbildung größerer Kristallite auch diese Schwingungsmoden ausgeprägter sind.

Für eine abschließende Bewertung der Oxidation ist sicherlich aber auch der Ausgangszustand der Strukturen von großer Bedeutung: Bei einer nach dem Quantenmodell für die Lumineszenz optimalen Struktur (in diesem Falle die Strukturen von z. B. *n*-Material) werden durch weitere Oxidation die Kristallite bzw. Quantendrähte in ihrer Größe reduziert oder vollständig oxidiert, so daß eine merkliche Verschlechterung der Lumineszenz die Folge ist. Durch eine mit der Oxidation der Schichten bedingte Reduktion der Strukturen können die Lumineszenzeigenschaften entscheidend verbessert werden, wenn die Strukturen vor der Oxidation eine Größe erreichten, in denen Quanteneffekte nur eine geringe bzw. keine Rolle spielten. Da aber auch die Rolle der Passivierung bzw. der Oxidation noch nicht verstanden wird, sind für eine Interpretation weitere Untersuchungen notwendig.

Eine Analyse der gemessenen Anodisierungsspannungswerte der einzelnen Proben weist einen merklichen, absoluten Anstieg zu niedrigen Wellenlängen auf, so daß hier – nicht wie im Falle der Halogen-Beleuchtung – von einer alleine durch die Beleuchtungswellenlänge beeinflussten Spannungsänderung ohne Änderung des Photostromes ausgegangen werden kann. Eine direkte Erklärung dafür konnte im diffusionsbegrenzten Quantenmodell noch nicht gefunden werden, da der Photostrom entgegengesetzt zum Anodisierungsstrom fließt und somit insgesamt eine Spannungsverringerng zu höheren Beleuchtungsenergien eine geringere Modulation der Kristallitgrößenverteilung bewirken sollte. Eine mögliche Erklärung könnte aufbauend auf dem diffusionsbegrenzten Quantenmodell eine Erweiterung dieses Modelles im Hinblick auf den Fluß von Ladungsträgern bzw. Abfluß von Elektronen über die schon gebildeten porösen Strukturen sein, so daß Barrieren für den Übergang zwischen einzelnen Kristalliten beachtet werden müssen. Eine detaillierte Klärung kann nur unter Berücksichtigung des Widerstandes des Elektrolyten in den Poren bzw. des Ionentransportes erfolgen, so daß der gerade vorausgesetzte Ladungsträgertransport überhaupt über diesen Weg möglich ist. Sicherlich kann aber auch eine Änderung der makroskopischen Leitfähigkeit durch die vermehrte Elektron-Loch-Paar Erzeugung infolge der höheren Photonenzahl bei gleicher Laserleistung für niederenergetische Beleuchtung die geringere Spannung erklären. Beide Erklärungsansätze schließen sich nicht aus, die Feststellung der Dominanz eines makroskopischen oder eines mikroskopischen Ansatzes erfordert jedoch weitere Untersuchungen und Rechnungen, so daß sie zu diesem Zeitpunkt nicht endgültig geklärt werden kann.

Die über die Zeit des Herstellungsprozesses bis auf den Anfang des Ätzprozesses weitestgehend konstante Anodisierungsspannung zeigt keinen plötzlichen Spannungsabfall bei Überschreiten der Lichteindringtiefe, so daß die für den Vergleich der Anodisierungsspannungen notwendige Mittelung überhaupt erst möglich wurde. Dies kann durch die fortwährende Generation von Ladungsträgern mit der damit verknüpften Bildung einer nicht mehr stabilen Schicht von PS und dem Abtrag dieser verstanden werden, so daß das Licht in immer tiefere Schichten eindringen kann.

Neben der hier vorgestellten Beeinflussung der Photolumineszenz durch Beleuchtung der Proben während der Herstellung und der weitreichenden Konsequenz auf die Mikrostruktur soll im folgenden Kapitel eine weitere Möglichkeit sowohl der spektralen als auch intensitätsmäßigen Beeinflussung erfolgen. Hierzu werden Schichtsysteme und Übergitter auf der Basis von PS vorgestellt. Zunächst jedoch soll der Einfluß der Beleuchtung auf die Elektrolumineszenz der PS-Proben untersucht werden.

5.3 Anwendung der Probenbeleuchtung – Elektrolumineszenz

An den in den vorherigen Abschnitten untersuchten, beleuchteten und hochlumineszierenden PS-Schichten auf *p*- und *n*-Substrat wurde auch Elektrolumineszenz (EL) beobachtet.

Die in der Literatur beschriebene Kontaktierung von *n*-Material durch einen Elektrolyten [14, 137] konnte an den in den vorherigen Abschnitten erläuterten *n*-Proben erfolgreich durchgeführt werden, so daß diese Proben eine durch die Spannung durchstimmbare, unter Raumbeleuchtung noch deutlich sichtbare Elektrolumineszenz zeigten. Vorversuche, die zunächst nur eine subjektive Einschätzung der Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern ermöglichten, zeigten, daß mit höherer Anodisierungsstromdichte und geringerer Beleuchtungsstärke eine merklich höhere EL-Intensität erreicht werden kann. Dies entspricht den in den vorherigen Abschnitten gefundenen Beobachtungen einer Reduktion der Kristallitgrößen für diese Wahl der Parameter.

Für *p*-Proben wurde die Kontaktierung mittels eines Festkörperkontaktes durchgeführt. Aufgrund der Leitfähigkeit und der geringen Absorption von ca. 20 % im sichtbaren Spektralbereich hat sich ITO (Indium-Zinn-Oxid, engl.: Indium-Tin-Oxide) für die Verwendung als Oberflächenkontakt neben einer Kontaktierung mit aufgedampftem Gold bewährt [15]. ITO wurde durch reaktives DC-Magnetron-Sputtern eines 6" Targets unter Temperaturen von 70°C bzw. 110°C abgeschieden. Durch Erhöhung der Abscheidungstemperatur wird, wie Messungen gezeigt haben, die Leitfähigkeit und Transparenz verbessert, die Oberflächenrauigkeit erhöht sich jedoch. Im Falle von PS empfehlen sich infolge der Sensitivität auf thermische Oxidationen [49] relativ niedrige Temperaturen. Eine Verringerung der Leitfähigkeit spielt eine untergeordnete Rolle, da der Schichtwiderstand von PS sehr viel größer als der der ITO-Schicht ist.

Die ITO-Schichten wurden auf frisch präparierten Proben abgeschieden. Die Abscheidung erfolgte durch eine Maske, so daß auf der Probe unterschiedliche, kreisförmige Kontaktflächen mit Durchmessern von 5 mm und 2 mm zur Verfügung standen. Zur Vermeidung von Beeinflussung des ITO durch Leitsilber, mit Hilfe dessen die Proben über einen dünnen Draht für die EL- und simultane I(V)-Messungen kontaktiert werden konnten, wurden durch eine Schattenmaske 150–200 nm dicke Goldkontakte mit einem Durchmesser von ca. 1–2 mm auf die ITO-Kontakte aufgedampft. Dort wurden die Drähte mit Leitsilber befestigt.

Die EL-Messungen wurden mit dem für PL-Messungen verwendeten experimentellen Aufbau (siehe Kap. 4) durchgeführt, die Probe wurde lediglich außerhalb der UHV-Kammer auf einem Halter horizontal vor dem Makroeingang befestigt. Untersucht wurde eine 0,5 µm dicke, bei einer Anodisierungsstromdichte von 9,9 mA/cm² unter Laser-Beleuchtung ($\lambda_{\text{Laser}} = 457 \text{ nm}$, $P_{\text{Laser}} = 10 \text{ mW/cm}^2$) geätzte Probe. Das ITO wurde bei einer Temperatur von 70°C auf

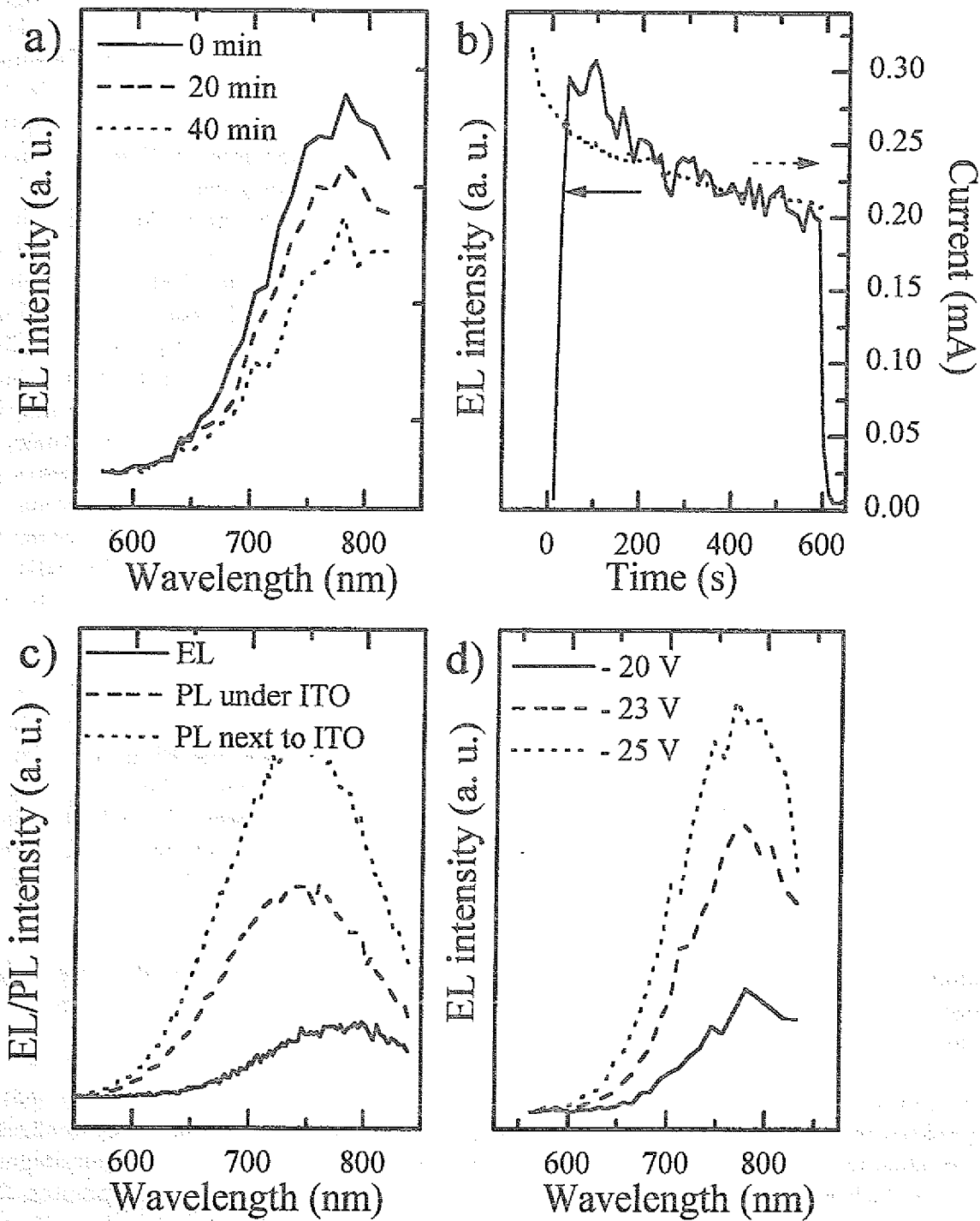


Abb. 5.26: EL-Spektren von 5 mm-Pads einer unter Beleuchtung hergestellten Probe ($I = 1,6 \text{ mA/cm}^2$, Dicke 500 nm). a) Hintereinander gemessene Spektren (zeitlicher Abstand ca. 20 min) bei einer Spannung von -22 V . b) Zeitlicher Verlauf der EL-Intensität und der Stromstärke bei einer angelegten Spannung von -23 V . c) Vergleich von PL- und EL-Intensität eines Pads und d) Variation der angelegten Spannung.

dieser Probe abgeschieden, anschließend wurde die oben erwähnte Kontaktierung am Rande eines 5 mm-Pads mit einem Draht durch Leitsilber durchgeführt.

Aufeinanderfolgende EL-Messungen bei konstanter Spannung von -22 V zeigen in Abhängigkeit der Zeit eine Reduktion der EL-Intensität (Abb. 5.26.a). Zwischen den Messungen wurde keine Spannung angelegt. Die Stromstärke reduziert sich während der Gesamtzeit aller drei Messungen von $2,01\text{ mA/cm}^2$ auf $1,17\text{ mA/cm}^2$, wobei die Reduktion innerhalb der Zeit, die für die Aufnahme der Meßspektren benötigt wird, mit abfallender Intensität geringer wird. Dies entspricht einem von PL-Messungen bekannten, charakteristischen und exponentiellen Degradationsverhalten. Dieses Degradationsverhalten wurde an dem zweiten 5 mm großen Pad dieser Probe erneut untersucht. Gleichzeitig wurde der durch das Pad fließende Strom in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet (Abb. 5.26.b). Die angelegte Spannung betrug -23 V . Über eine Meßzeit von 600 s fällt der Strom in Analogie zur EL-Intensität bei der Wellenlänge des Peak-Maximums der EL bei 770 nm auf ca. $2/3$ seines ursprünglichen Wertes. Eine weitere Messung nach ca. 4 min – wobei während der Zwischenzeit keine Spannung angelegt wurde – bestätigt das Degradationsverhalten: Der Startwert des Stromes dieser neuen Messung (aus Übersichtlichkeitsgründen in Abb. 5.26.b nicht mehr dargestellt) stimmt trotz Abschaltung der Spannungsquelle mit dem Endwert der vorherigen Messung überein, das Abklingverhalten setzt sich also fort. Analog ist das Verhalten der EL-Intensität. Auch diese Messung belegt, daß sich Degradationseffekte stabilisieren und die EL-Intensität mit dem durch das Pad fließenden Strom korreliert. Daraus läßt sich folgern, daß die Effizienz der EL konstant bleibt, jedoch Serienwiderstände den Stromfluß und somit die EL-Intensität reduzieren. Für die vorliegenden Messungen muß der Degradationseffekte wegen ein Kompromiß aus spektraler Auflösung und geringer Meßzeit (hier ca. 10 min) gewählt werden, dennoch können Degradationseffekte nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

Ein weiterer interessanter Punkt ist der Vergleich von PL- und EL-Spektren. In Abb. 5.26.c sind die Spektren einer PL-Messung (Anregung mit $\lambda_{\text{Laser}} = 457\text{ nm}$, $P_{\text{Laser}} = 0,01\text{ mW/cm}^2$) neben der ITO-Kontaktfläche mit denen der PL unter der Kontaktfläche bzw. der EL dargestellt. Aus diesem Vergleich ist zu entnehmen, daß eine Reduktion in der PL-Intensität beobachtet werden kann, die über den Werten der Absorption von ca. 20% für ITO liegen. Ursache hierfür ist zum einen, daß sowohl Anregungs- als auch PL-Signal von der ITO-Schicht teilweise absorbiert werden, aber zum anderen die Lumineszenz durch die Abscheidung des ITO beeinflusst werden kann (z. B. geänderte Oberflächenpassivierung).

Spannungsabhängige EL-Messungen (Abb. 5.26.d) zeigen, daß bei Erhöhung der an der Probe anliegenden Spannung in dem gewählten Bereich von -20 V bis -25 V die EL-Intensität linear mit dem Strom zunimmt.

Die vorliegenden Meßergebnisse konnten an weiteren Kontakten der Probe auch zu späteren Zeitpunkten reproduziert werden. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß die EL maßgeblich von der Qualität des Kontaktes abhängig ist. Unter dem Mikroskop sichtbare Verunreinigungen bzw. Oberflächenerhebungen des Kontaktes führten zur Unbrauchbarkeit des gesamten Pads. Proben, die während der Herstellung nicht beleuchtet, aber ansonsten vergleichbar präpariert wurden, zeigten keine EL. Eine durch die Beleuchtung der Proben hervorgerufene Reduktion der Mikrostruktur hat somit einen entscheidenden Einfluß auf die EL. Zusätzliche, während der Herstellung in den Kristalliten generierte Ladungsträger sind somit wesentlicher Bestandteil auf dem Wege zur Verbesserung der EL-Effizienz.

Ein Vergleich mit den in der Literatur durchgeführten Messungen an ITO-kontaktierten Proben [117, 138] muß zunächst auf dem Hintergrund anderer Präparationsparameter gesehen werden. Die in [117] verwendeten Proben mit ungefähr gleicher Herstellungsstromdichte wurden nach der Herstellung mit einer 500 W Halogenlampe beleuchtet bzw. chemisch nachbehandelt. Die Dotierung ($15\text{ }\Omega\text{ cm}$), Schichtdicke (ca. $5\text{ }\mu\text{m}$) und Substratorientierung unterscheiden sich jedoch

deutlich, so daß ein direkter Vergleich nicht möglich ist. So ist es auch vor allem bei der verwendeten Schichtdicke verständlich, daß für die EL eine mehr als 8mal höhere Leistungsdichte als für die oben gezeigte Probe benötigt wurde. Die EL wurde jedoch bei einer Spannung von 7 V in Durchlaßrichtung beobachtet, wohingegen bei der in diesem Abschnitt in Sperrichtung angelegten Spannungen keine EL beobachtet wurde. Diese Beobachtung befindet sich abweichend zu weiteren Literaturstellen [15, 138].

Aus den vorliegenden Ergebnissen scheint nicht nur die Polung an sich für die EL von Bedeutung zu sein, sondern vielmehr auch die über dem System ITO/PS /Substrat abfallende Spannung. Diese sorgt bei genügend hohen Feldstärken für die Injektion von Ladungsträger in die Kristallite. Für die vorhandenen Proben reicht die Spannung in Durchlaßrichtung nicht aus, bei höheren Spannungen werden die Schichten durch hohen Stromfluß jedoch zerstört. Unterschiede der $I(V)$ -Kennlinie können durch die Probenpräparation bzw. ITO-Abscheidung hervorgerufen werden. Eine Untersuchung des Idealitätsfaktors der Diode ITO/PS /Substrat in Abhängigkeit von ITO-Abscheidetemperatur, Anodisierungsstromdichte und Dicke der Probe zeigte, daß diejenigen Proben mit geringer Abweichung des Idealitätsfaktors von dem einer idealen Diode (Idealitätsfaktor 1) die höchste EL-Intensität aufzeigten. Die Kennlinien unbeleuchteter Proben waren hingegen aufgrund ihres stark abweichenden Verlaufes gegenüber denen einer idealen Diode nicht auswertbar.

Es konnte also gezeigt werden, daß durch die in diesem Kapitel vorgestellte Beleuchtung der Proben gegenüber unbeleuchteten eine erhebliche Verbesserung der EL-Eigenschaften und eine Abscheidung von ITO eine gute Kontaktierung der porösen Schichten ermöglicht.

Kapitel 6

Übergitterstrukturen und Schichtsysteme aus porösem Silicium

In diesem Kapitel wird die Herstellung von Schichtsystemen und Übergittern auf der Basis von porösem Silicium behandelt. Neben einer Analyse der Schichtstruktur erfolgt eine Untersuchung der Homogenität des PS hinsichtlich der Schichtdicke. Abschließend werden erste Applikationen zu diesen Übergittern vorgestellt (siehe auch [139]).

6.1 Strommodulierte Übergitter und Schichtsysteme

In diesem ersten Abschnitt sollen zunächst Übergitter betrachtet werden, bei denen durch Variation der Ätzstromstärke eine Modulation in der Porosität erzielt wird (im folgenden Typ I Übergitter genannt). Eine wichtige Grundlage für das Verständnis der Ausbildung von aufeinanderfolgenden Schichten unterschiedlicher Porosität ist die schon erwähnte Verarmung des porösen Materials an Ladungsträgern (siehe Kap. 4.2). Demzufolge erfolgt der Ätzprozeß, der für das Ablösen einzelner Si-Atome die Zufuhr von Löchern benötigt – bis auf gewisse Einschränkungen, die in Abschnitt 6.1.2 diskutiert werden – nur an der Ätzfront, also dem momentanen Übergang Substrat/PS. Anhand von Kalibrierungsmessungen der Schichtdicke und Porosität werden die gewünschten Strukturen eingestellt. Eine Untersuchung von Schichtsystemen erfolgt mit Hilfe von PL- und Reflexionsmessungen. Außerdem sollen in diesem Abschnitt die Änderungen der optischen Eigenschaften eines Übergitters durch thermische Oxidation auf den spektralen Verlauf der PL von Schichtsystemen analysiert werden.

6.1.1 Kalibrierung der Herstellungsparameter

Für eine gezielte Herstellung von optischen Komponenten wie z. B. Filtern basierend auf Schichtsystemen aus PS ist eine genaue Vorgabe von Schichtdicke und Porosität nötig, die durch Kalibrierungsmessungen an Einzelschichten erreicht wird. Im folgenden wurden dazu Schichten mit unterschiedlicher Stromdichte auf p - und p^+ -Substraten und verschiedenen Anodisierungszeiten im Dunkeln hergestellt. Die in Kapitel 4.5 beschriebenen gravimetrischen Untersuchungen zusammen mit einer Dickenbestimmung der porösen Schicht mit Hilfe des Tiefenprofilers liefern die in Abb. 6.1 gezeigten Abhängigkeiten der Schichtdicke und Porosität von Ätzzeit und Stromdichte. Zu Übersichtszwecken sind die entsprechenden Daten für niedrig dotiertes p -Material (p^-) aus [28] eingefügt. Zu berücksichtigen sind auch hier die in Kap. 4.5 für die gravimetrische Bestimmung der Porosität erwähnten möglichen Fehlerquellen: Eine Oxidation der Schichten

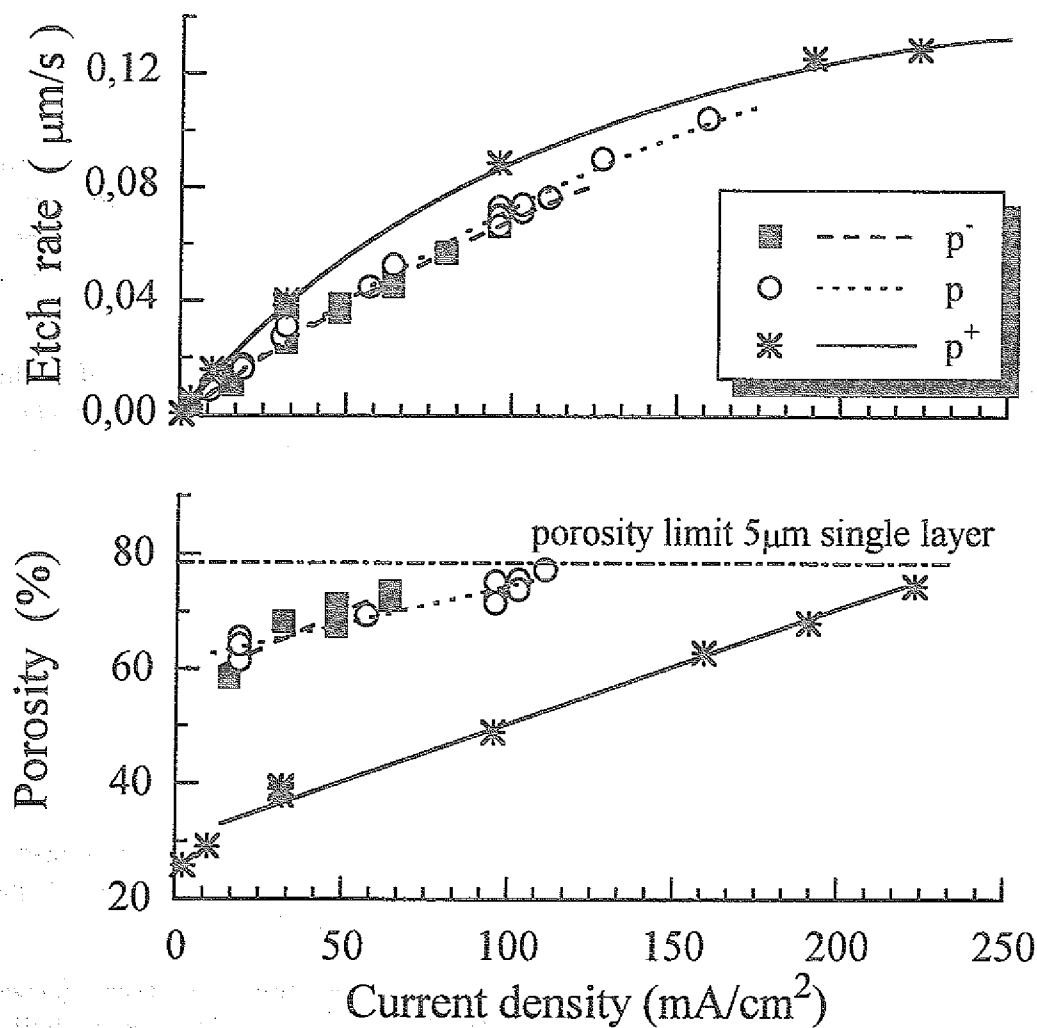


Abb. 6.1: Bestimmung der Ätzrate und Porosität aus Tiefenprofilmessungen bzw. gravimetrischen Untersuchungen für verschiedene Dotierungen. Zur Übersicht wurden Daten für p^- -Material aus [28] einbezogen.

sowie in den Poren zurückbleibender Elektrolyt kann die Meßergebnisse verfälschen. Hinzu kommt ein Schichtdickenfehler aufgrund der Tiefenauflösung des Dektak ($\sim 10 \text{ nm}$). Eine Verringerung dieser Fehlerquellen kann nur durch dickere poröse Schichten erreicht werden. Nicht zu vernachlässigen ist außerdem ein nicht optimales Tiefenprofil über der gesamten Probe sowohl durch eine schon vor dem Ätzprozeß vorhandene, natürliche Krümmung des Wafers als auch eine aus dem Ätzprozeß selber resultierende Waferkrümmung durch die Verspannung des Substratmaterials infolge der Ausdehnung der porösen Schicht. In Anbetracht der in Abschnitt 6.1.2 diskutierten Daten muß eine Inhomogenität der Strukturen mit zunehmender Schichtdicke einbezogen werden, welche jedoch hauptsächlich für dickere Schichten ($> 20 \mu\text{m}$) signifikant wird und nicht für die zur Kalibrierung verwendeten Schichtdicken von $< 10 \mu\text{m}$ bedacht werden muß. Ein Vergleich der aus Tiefenprofilermessungen gewonnenen Schichtdicke mit der aus gravimetrischen Daten unter Einbeziehung der Ätzfläche und der Dichte von Si berechneten ergibt eine gute Übereinstimmung (Fehler $< 5\%$).

Aus den gemessenen Werten kann man zunächst einige wichtige Punkte folgern:

- Die Porosität läßt sich nur in von der Dotierung abhängigen Grenzen einstellen. Zu niedrigen Stromdichten wird ein ganzflächiger Abtrag und im Fall des hochdotierten *p*-Materialies für Stromdichten $< 5 \text{ mA/cm}^2$ ein Wiederanstieg der Porosität [28] beobachtet, der in Abb. 6.1 nicht dargestellt ist.
- Ab einer bestimmten Porosität und Dicke kollabieren die Schichten. Ursache sind beim Trockenprozeß auftretende Kapillarkräfte nach der Entnahme aus dem Elektrolyten. Neuere Untersuchungen zeigen die Möglichkeit, die Porosität auf 97 % durch überkritisches Trocknen der Proben zu erhöhen [140]. Es resultiert eine deutlich höhere Photolumineszenzintensität [141, 140].
- Die gegenüber niedrig dotiertem Material geringere Porosität von Proben auf hochdotiertem Substratmaterial bei gleicher Stromdichte läßt sich durch die unterschiedliche Valenz der ablaufenden elektrochemischen Reaktion verstehen. Es kommt zu einer Ausbildung einer anderen Morphologie, welche durch die vermehrte Ausprägung von größeren Kristalliten im Rahmen des diffusionsbegrenzten Quantenmodelles zu verstehen ist [142].

Die Meßdaten wurden schließlich angefitet (Abb. 6.1) und in ein Computerprogramm zur Erstellung von Schichtsystemen durch Steuerung der Konstantstromquelle umgesetzt.

Verifikation an dünnen Schichten

Die Gültigkeit der Extrapolation der Schichtdicke in Abhängigkeit der Anodisierungszeit kann anhand von Übergittern überprüft werden. Dazu werden sowohl Elektronenmikroskopaufnahmen als auch XRD-Diffraktogramme von Schichtsystemen verwendet.

Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Übergitter mit den Stromdichten 19 mA/cm^2 (Ätzzeit 1 s) und 175 mA/cm^2 (Ätzzeit 2 s) hergestellt, deren Abfolge 60mal periodisch wiederholt wurde. Die infolge der Anpassung von Ätzzeit und Schichtdicke an Einzelschichten in Abb. 6.1 gewonnenen Schichtdicken zu diesen Parametern betragen 16 nm bzw. 218 nm und stehen in sehr guter Übereinstimmung zu den in den TEM-Aufnahmen bestimmten mittleren Werten von 20 nm für die niederporöse und 210 nm für die hochporöse Schicht (Abb. 6.2). Der Ablesefehler kann zu $\sim 15\%$ abgeschätzt werden. Sehr gut ist auch die Unterscheidung der Schichten verschiedener Porosität zu erkennen. Eine Unschärfe des Interfaces der Schichten unterschiedlicher Porosität läßt auf Bereiche von Strukturübergängen bzw. Effekte schließen, die durch das Umschalten des Stromes bei endlicher Ausdehnung der Ätzfront verursacht werden (siehe Abschnitt 6.1.2). Vor allem für die niederporöse Schicht lassen sich Störungen der Schicht z. B. durch Kristallversetzungen beobachten, die auf nachfolgende Schichten übertragen werden, sich verbreitern und langsam ausheilen (rechte Bildseite Abb. 6.2). Eine weitere Analyse der eingestellten Schichtdicken erfolgt aus der Untersuchung der Reflexe in XRD-Diffraktogrammen bzw. im Rahmen der Reflexionsspektroskopie in Abschnitt 6.1.4.

Die XRD-Diffraktogramme eines Übergitters bieten die Möglichkeit, sowohl die Periodizität der Struktur als auch die Schichtdicke der einzelnen Schichten zu verifizieren. Dies soll an einem Übergitter auf *p*⁺-dotiertem Substrat mit Porositäten von 34 %/65 % und eingestellten Schichtdicken von $25 \text{ nm}/24 \text{ nm}$ überprüft werden.

Die Messung des (004)-Reflexes zeigt neben den an den Netzebenen des Substrates bzw. an denen der einzelnen Schichten reflektierten Signales eine Streuung an den Elementarzellen der

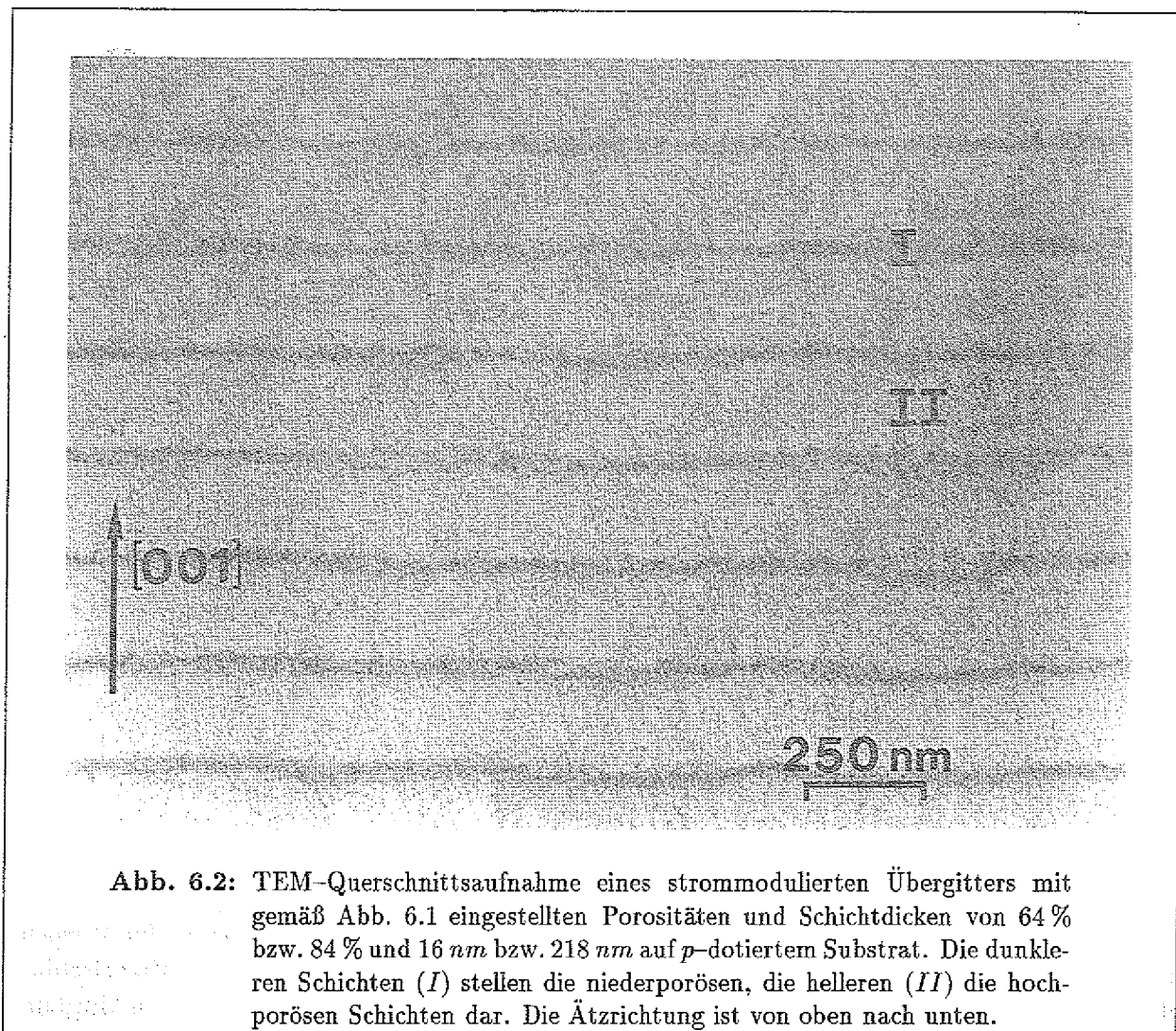


Abb. 6.2: TEM-Querschnittsaufnahme eines strommodulierten Übergitters mit gemäß Abb. 6.1 eingestellten Porositäten und Schichtdicken von 64 % bzw. 84 % und 16 nm bzw. 218 nm auf *p*-dotiertem Substrat. Die dunkleren Schichten (I) stellen die niederporösen, die helleren (II) die hochporösen Schichten dar. Die Ätzrichtung ist von oben nach unten.

übergeordneten Struktur, so daß durch ein Übergitter dem Kristallgitter eine zusätzliche Periodizität überlagert wird [143]. Eine Modulation der Intensität der Reflexe, die Aufschluß über die Einzelschichtdicke geben könnte, kann hier aufgrund der geringen Anzahl der gemessenen Reflexe nicht beobachtet werden (Abb. 6.3). Die Einhüllende der Reflexe könnte ansonsten zur Ermittlung der Schichtdicke der in dem System enthaltenen dünnsten Schicht herangezogen werden.

Aus dem Abstand benachbarter Reflexe läßt sich die Periodenlänge d_{SL} des Übergitters mit

$$d_{SL} = \frac{\lambda}{2 \cdot m} \quad (6.1)$$

bestimmen, wobei λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung der verwendeten Röntgenröhre und m die Proportionalitätskonstante ist. Sie ist definiert über die lineare Beziehung

$$\sin(\Theta_{Reflex}) = m \cdot n_{Reflex} \quad (6.2)$$

aus der kinematischen Theorie der Röntgenbeugung, wobei n_{Reflex} die Ordnung des entsprechenden Reflexes ist. Mit Hilfe der (relativen) Zuordnung der Lage der Maxima des Diffraktogrammes zu der jeweiligen Ordnung kann nun diese Proportionalitätskonstante bestimmt werden, so daß

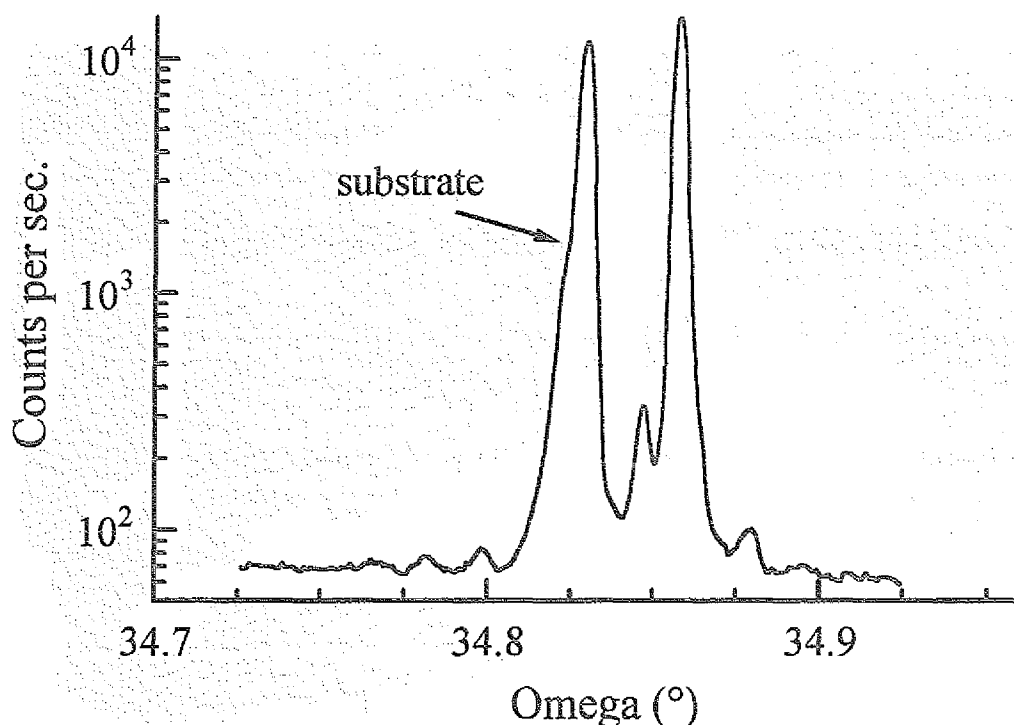


Abb. 6.3: XRD-Diffraktogramm des (004)-Reflex eines strommodulierten Übergitters auf p^+ -Substrat mit Porositäten von 34 % bzw. 65 % und vorgegebenen Schichtdicken von 25 nm bzw. 24 nm. Die Schichten wurden 60mal wiederholt.

sich für das hier gemessene Übergitter eine Periodizität von $d_{SL} = 48 \text{ nm}$ ergibt. Im Vergleich zu den aus den Ätzraten ermittelten Schichtdicken und der aus diesen beiden Einzelschichtdicken summierten Periodenlänge von 49 nm besteht somit eine sehr gute Übereinstimmung. Eine absolute Zuordnung von Ordnung und Winkel ist jedoch nicht möglich, da für die Bestimmung des Fundamentalreflexes (Reflex nullter Ordnung) die Messung z. B. eines asymmetrischen (115)-Reflexes notwendig ist.

Aus dem Diffraktogramm ist weiterhin zu ersehen, daß die Reflexe nur schwach ausgeprägt sind. Dies kann weniger die Folge der Rauigkeit der Interface als eine mit zunehmender Ätzzeit geänderte Ätzrate und somit Schichtdicke sein, so daß die Periodizität über die gesamte Schichtdicke schlechter wird. Ein erster Hinweis auf die Tiefenabhängigkeit der Ätzrate konnte mit Hilfe der Untersuchung eines Schichtsystemes bestehend aus ca. 10 nm dünnen, hochporösen Schichten, die in regelmäßigem Abstand in einer 45 μm dicken, 65 %igen Einzelschicht nach dem gleichen Prinzip wie die Übergitter durch Strommodulation geätzt wurden, gefunden werden. Eine Überprüfung an TEM-Aufnahmen ergab, daß sich die Abstände der hochporösen Schichten über die gesamte Probendicke um mehr als 15 % vergrößerten. Dies deutet auf eine dickenabhängige Ätzrate hin, die auch schon für n -Material beobachtet werden konnte [25]. Ein Weg zur Verbesserung der Periodizität und der Interfacerauigkeit sind epitaktisch gewachsene, dotierungsmodulierte Ausgangsmaterialien, die in Abschnitt 6.4 diskutiert werden.

Bei den XRD-Messungen von Übergitterstrukturen aus porösem Si treten die von den Einzelschichten bekannten Phänomene des drastischen Intensitätsverlustes der Reflexe im Diffraktogramm mit zunehmender Bestrahlungszeit auf (siehe Kap. 4.8). Die Erhöhung der Meßzeit, die auch für eine Auswertung der asymmetrischen Reflexe notwendig ist, muß mit der durch die

Bestrahlung zusätzlichen Minderung der Intensität der Reflexe in Einklang gebracht werden. Ein Winkelshift der Reflexe konnte nach 24h Bestrahlungszeit jedoch nicht festgestellt werden, so daß einzig die Intensität einen kritischen Faktor für längere Meßzeiten darstellt.

Vor einer weiteren spektroskopischen Charakterisierung eines Übergitters soll jedoch zunächst auf die makroskopische Größe der Porosität eingegangen werden. In diesem Zusammenhang ist die Untersuchung der Möglichkeit, hochporöse Schichten durch eine Abfolge von einzeln nicht mehr stabilen Schichten und niederporösen Schichten herzustellen, von Interesse. Durch die stabilisierenden, niederporösen Schichten soll somit die Stabilität des gesamten Übergitters gewährleistet werden.

6.1.2 Porositätsbestimmungen von Übergitterstrukturen

Die zu der Bestimmung der Schichtdicke angefertigte Probe sollte infolge der Stromdichten Porositäten von 64 % bzw. 84 % aufweisen. Eine einfache Wichtung der Porosität eines Übergitters mit den zugehörigen Schichtdicken $d_1 = 20 \text{ nm}$ und $d_2 = 220 \text{ nm}$ gemäß

$$P_g = \frac{d_1 \cdot P_1 + d_2 \cdot P_2}{d_1 + d_2} \quad (6.3)$$

liefert eine Gesamtporosität, P_g von 83 %. Dieser Wert ist größer als die für Einzelschichten maximal erreichbaren Porositäten von ~ 75 %. Gravimetrische Untersuchungen weisen jedoch eine Porosität von 76 % und somit eine merkliche Abweichung vom theoretischen Wert auf. Diese Tatsache spielt für Simulationen der aus Reflexionsdaten gewonnenen Spektren eine wichtige Rolle (siehe Abschnitt 6.1.4 bzw. 6.5). Weitere Versuche der Stabilisierung hochporöser Schichten durch niederporöse zeigen, daß eine deutliche Erhöhung der Gesamtporosität gemittelt über das Schichtsystem nicht möglich ist. Der höchste erreichbare Wert liegt bei 82 % und wurde durch eine Probe mit Schichten von 65 %/86 % und Schichtdicken von 45 nm/612 nm bei insgesamt 10 Perioden erreicht. Mögliche Gründe für die Porositätsbergrenze sind die im folgenden Abschnitt diskutierten Strukturanpassungen durch eine endliche Ausdehnung der Ätzfront bzw. eine zeitliche Anpassung der Strukturen in den unterschiedlichen Schichten (z. B. eine Verzögerung in der Ausbildung hochporöserer Schichten), aber auch ein Zusammenbruch der hochporösen Schicht aufgrund mechanischer Instabilitäten bei plötzlichem Porositätswechsel, der ein Abplatzen der Schicht bei Entnahme aus dem Elektrolyten erklären kann. Für eine weitere Analyse dieser Effekte werden demzufolge die Porositäten von Schichtsystemen mit variierender Einzelschichtdicke untersucht.

6.1.3 Porosität in Abhängigkeit der Einzelschichtdicken im Schichtsystem

Für die Ausbildung homogener Einzelschichten werden Porositätsgradienten über die gesamte Schicht mit Ausdehnungen im Bereich von einigen Nanometern bis hin zu einem Mikrometer vom Interface PS/Substrat aus genannt [144], die auf eine Ausweitung der Ätzfront infolge fehlender Verarmung der Kristallite bzw. zeitabhängige Ätzeffekte zurückgeführt werden. Eine solch ausgedehnte Ätzfront für das hier verwendete Material würde sicherlich die Herstellung der Übergitter stark beeinflussen bzw. je nach Ausprägung unmöglich werden lassen. Es müssen daher bei einem Wechsel der Porosität innerhalb eines Übergitters durch Umschalten der Stromdichte mögliche Umschaltgradienten berücksichtigt werden, die z. B. die Schärfe des Interfaces

des Typ I Übergitters verstehen helfen (Abb. 6.2). Zur Klärung solcher Effekte werden zunächst zwei Modelle vorgestellt, die eine rechnerische Betrachtung des Umschaltprozesses ermöglichen. Anschließend soll eine Überprüfung an Übergittern mit variierten Schichtdicken erfolgen.

Modelle zur Berechnung der Porosität während der Strommodulation

Ausgehend von einer nicht verschwindenden Ausdehnung d der Ätzfront läßt sich die Porosität P durch die Auflösungswahrscheinlichkeit $W(x)$ für ein Si-Atom in Abhängigkeit der Ätztiefe x ausdrücken. Der funktionale Zusammenhang zwischen $W(x)$ und der Ätztiefe wird durch die Steigung s beschrieben und soll für dieses Modell in Näherung linear sein. Dabei wird angenommen, daß eine Pore während des laufenden Ätzprozesses auf einer Tiefe d noch nicht vollständig ausgebildet ist (Abb. 6.4). Die Porosität in der Tiefe x ergibt sich somit als Integral der Wahrscheinlichkeit W über die Gesamtätzzeit T :

$$P_x = \int_{t=0}^{t=T} W(x, x_0(t)) dt \quad (6.4)$$

In dieser Betrachtung ist der für Schichtsysteme notwendige Parameter $x_0(t)$ als der Startpunkt des Ätzprozesses der jeweiligen Einzelschichten mit den zugehörigen Porositäten berücksichtigt. Die Funktion $W(x, x_0(t))$ aus Gl. 6.4 kann nun infolge der angenommenen Beziehung von Ätzwahrscheinlichkeit und Ätztiefe ausgedrückt werden gemäß

$$W(x, x_0(t)) = W_0 + s \cdot (x - x_0(t)) \quad \text{für } [x_0 - d < x < x_0] \quad (6.5)$$

mit $W_0 = s \cdot d$. Durch den Übergang von der Zeit- in eine Längenskala mit Hilfe der Ätzrate $v = dx/dt$ ergibt sich durch Einsetzen von Gl. 6.5 in Gl. 6.4 und Auswertung des Integrales in den Grenzen von 0 bis d für den Fall $x = x_0(t)$ die Porosität in Abhängigkeit der Modellparameter d und s gemäß

$$P = \frac{1}{2} \frac{W_0^2}{s \cdot v} = \frac{1}{2} \frac{s \cdot d^2}{v} \quad (6.6)$$

Für eine Umsetzung von Gl. 6.4 in eine numerische Berechnung der Porosität in Abhängigkeit der Zeit für die in einem Übergitter vorhandenen Umschaltprozesse müssen nun zwei unterschiedliche Modellansätze und damit auch Vorgabeparameter berücksichtigt werden: Unter der Annahme einer für beide Porositäten eines Übergitters konstanten Steigung der Wahrscheinlichkeitsfunktion (und damit einer größeren Ausdehnung der Ätzfront für höhere Porositäten, siehe Abb. 6.4 Modell A) ergibt sich die Ausdehnung der Ätzfront aus Gl. 6.6 zu

$$d = \sqrt{\frac{2 \cdot v \cdot P}{s}}, \quad s = \text{const.} \quad (6.7)$$

Für den Fall konstanter Ausdehnung muß eine Änderung der Steigung eine Porositätsänderung bewirken:

$$s = \frac{2 \cdot v \cdot P}{d^2}, \quad d = \text{const.} \quad (6.8)$$

Die numerische Behandlung des Problems ermöglichte die Auswertung der Porosität in Abhängigkeit der Ätztiefe für verschiedene Vorgabeparameter. Die darin verwendeten Ätzraten wurden aus (Abb. 6.1) entnommen.

Eine Simulation von Schichtsystemen mit Porositäten von 65 %/75 % mit unterschiedlichen Schichtdicken wurde jeweils unter Variation der Vorgabeparameter d und s durchgeführt (Abb. 6.5). Aus den Berechnungen mit konstantem s (Abb. 6.5.a und 6.5.b) läßt sich entnehmen, daß der

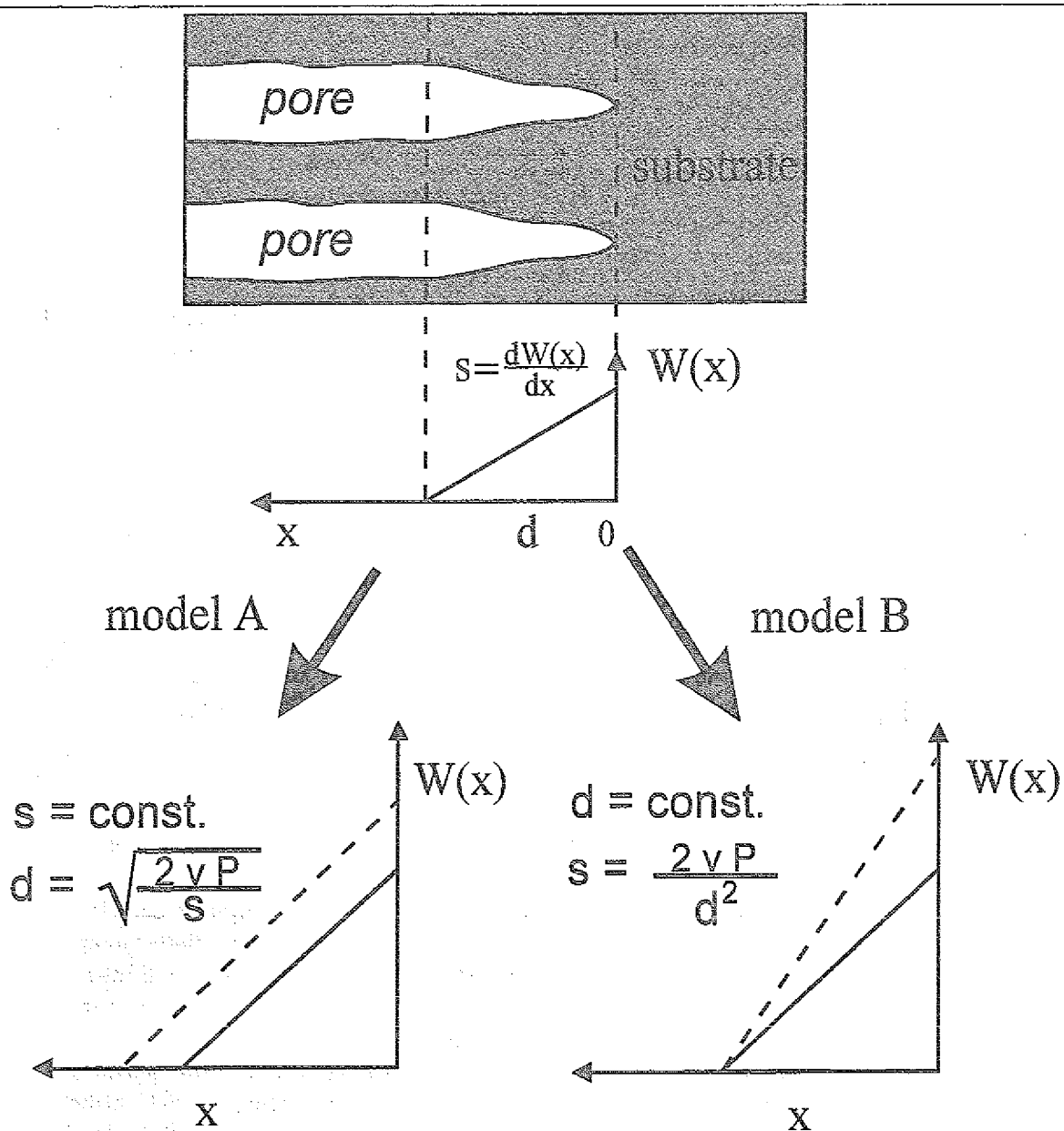


Abb. 6.4: Schematische Darstellung einer endlich ausgedehnten Ätzfront und unterschiedliche Modelle zur Untersuchung des Umschaltverhaltens, d. h. der Ausdehnung der Ätzfront d in Abhängigkeit der Stromdichte während der Strommodulation (durchgezogene Linie: niedrige Stromdichte, gestrichelte Linie: hohe Stromdichte). Der funktionale Zusammenhang von Ätzwahrscheinlichkeit W und der Ätztiefe wird durch die Steigung s beschrieben. Modell A geht von einer vergrößerten Ausdehnung der Ätzfront bei Umschaltung zu höherer Porosität aus. Modell B beschreibt den Umschaltprozeß alleine durch die erhöhte Porosität (Fläche unter der Kurve) bei konstanter Ausdehnung der Ätzfront.

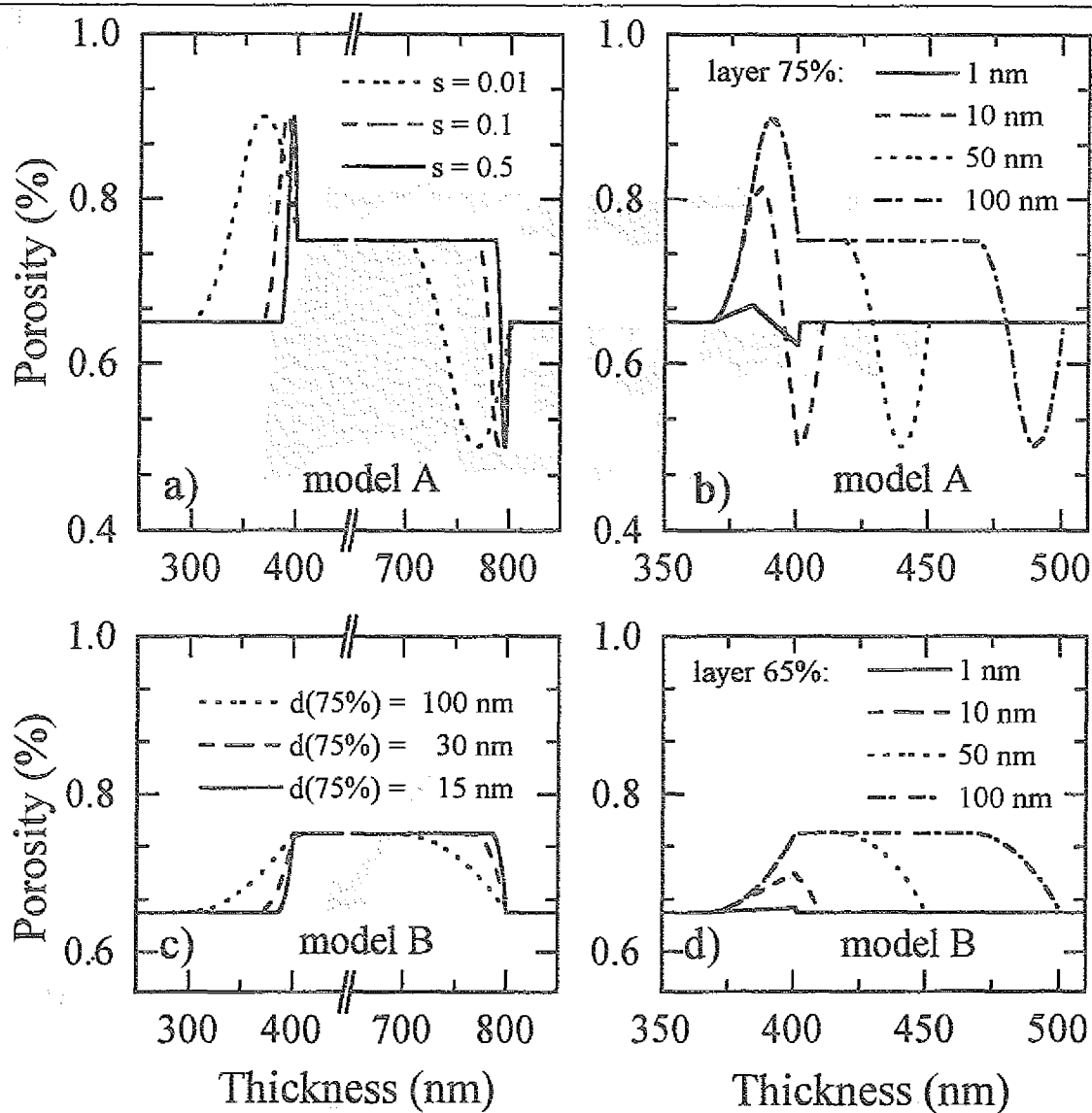


Abb. 6.5: Rechnerisch bestimmte Porositätsprofile für ein Übergitter mit Porositäten von 65 % bzw. 75 % der Einzelschichten. Den Berechnungen liegen unterschiedliche Modellansätze zugrunde: Die obere Bildhälfte zeigt Berechnungen auf der Grundlage eines Modelles mit konstanter Steigung der Wahrscheinlichkeitsfunktion. Dabei wurden in a) die Steigungen bei konstantem Schichtdickenverhältnis von $400\text{ nm}/400\text{ nm}$ für beide Porositäten variiert, in b) erfolgte eine Variation der Schichtdicke der hochporösen Schicht bei konstanter Steigung von $s = 0,1$. In der unteren Bildhälfte wurde für die Berechnungen ein Modell mit beim Umschaltprozeß konstanter Ausdehnung d der Ätzfront benutzt. Analog zu den oberen Abbildungen wurde in c) die Ausdehnung der Ätzfront bei konstanten Schichtdicken von 400 nm für beide Porositäten und in d) die Schichtdicke der hochporösen Schicht bei konstanter Ausdehnung der Ätzfront von 30 nm variiert.

Umschaltprozeß in diesem Modell mit deutlichen Porositätsmaxima und -minima von ca. 15 % verbunden ist, wobei mit geringerer Steigung s des funktionalen Zusammenhanges von W und x die Breite dieser Änderungen merklich zunimmt. In der Legende von Abb. 6.5 ist zusätzlich die

Umrechnung der Steigung auf die Ausdehnung der Ätzfront in der 75 %-Ätzphase angegeben. Für eine Steigung von $s = 0,1$ (entspricht einer Ätzfronttiefe von 30 nm in der hochporösen, 75 % Schicht) wurden außerdem verschiedene Verhältnisse von hoch- zu niederporöser Schichtdicke berechnet, wobei die 75 %-Schicht in ihrer Dicke von 1 nm bis 100 nm variiert wurde (Abb. 6.5.b) und die 65 %-Schicht mit einer Schichtdicke von 400 nm konstant belassen wurde. Bei geringen Schichtdicken kommt es zu keiner Ausbildung der eingestellten, hochporösen Schicht, für Schichtdicken ab ca. 25 nm kommt es wieder zur Ausbildung der Porositätsüberhöhungen, die bei weiterer Vergrößerung der Schichtdicke konstant bleiben.

Analoge Berechnungen des Porositätsverlaufes für eine in beiden Schichten konstante Ausdehnung d der Ätzfront (Abb. 6.5.c und 6.5.d) liefern eine Porositätsumschaltung ohne Ausbildung von Überhöhungen, die Form der Umschaltung hängt von der vorgegebenen Ausdehnung der Ätzfront ab. Auch bei einer Variation der Schichtdicke der niederporösen Schicht zeigt sich keine Überhöhung, jedoch die im vorher betrachteten Modell merkbare Reduktion der Porosität bei geringerer Dicke der 65 %-Schicht (Abb. 6.5.d).

Eine Überprüfung der Gültigkeit des Modelles bietet eine Untersuchung der Gesamtporosität eines Schichtsystemes in Abhängigkeit unterschiedlicher Einzelschichtdicken und ein Vergleich mit experimentell bestimmten Gesamtporositäten. Durch schrittweise Variation einer zu einer bestimmten Porosität gehörenden Schichtdicke sollte der Einfluß einer Ausdehnung der Ätzfront beobachtet werden. Infolge der aus Einzelschichtmessungen gewonnenen Daten von Ätzrate und Porosität (Abb. 6.1) empfiehlt sich zur Vermeidung einer Extrapolation dieser angepaßten Meßwerte die Verwendung von Porositäten in dem für p -Material untersuchten Porositätsbereich von ca. 62 % bis 75 %. Für die gravimetrischen Untersuchungen wurden Übergitter der Porosität 65 %/75 % hergestellt, bei denen sowohl die Schichtdicke der hochporösen Schicht bei konstanter 65 %-Schichtdicke als auch im umgekehrten Fall die niederporöse Schicht sukzessive verringert wurde (Abb. 6.6.a, 6.6.b). Schließlich wurden auch beide Schichtdicken gleichzeitig reduziert (Abb. 6.6.c). Die Gesamtschichtdicke wurde so angepaßt, daß zur Verringerung des Meßfehlers der Gravimetrie eine Gesamtschichtdicke von $5\text{ }\mu\text{m}$ nicht unterschritten wurde. Aus der in den Simulationen erhaltenen Abhängigkeit von Porosität und Schichtdicke läßt sich nun rechnerisch unter Verwendung der oben erklärten Modelle eine Gesamtporosität bei vorgegebener Porosität der Einzelschichten und ihrer Schichtdicken ermitteln, so daß im folgenden ein Vergleich von Simulation und Experiment erfolgen kann.

Die Reduktion der hochporösen Schicht weist vor allem für dünne 75 %-Schichten eine Diskrepanz zwischen den Modellen und den gravimetrischen Messungen auf (Abb. 6.6.a). Die Abweichungen liegen trotz der gegenüber den Berechnungen größeren, experimentell ermittelten Gesamtporositäten innerhalb des systematischen Meßfehlers von $\pm 2\%$ und können nicht anhand der Ausdehnung der Ätzfront bei der verwendeten Wahrscheinlichkeitsfunktion erklärt werden. Für dickere, hochporöse Schichten (Schichtdicke $> 100\text{ nm}$) zeigt sich, daß sowohl für das Modell mit konstanter Steigung der Wahrscheinlichkeitsfunktion als auch für das Modell mit konstanter Ausdehnung der Ätzfront die Abweichung der Rechnung vom Experiment für kleine Steigung s bzw. große Ausdehnung der Ätzfront am größten ist. Für Steigungen kleiner als $s = 0,01$ (Ausdehnung der Ätzfront der hochporösen Schicht $< 100\text{ nm}$) wird die Abweichung zwischen Modell und Rechnung in diesem Bereich immer geringer, die theoretisch ermittelten Porositätswerte unterscheiden sich nur noch marginal und wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht mehr in Abb. 6.6.a dargestellt.

Auch eine Variation der Dicke der niederporösen Schicht zeigt in den Porositätsdaten eine tendenzielle Reduktion der Porosität zu geringen Schichtdicken (Abb. 6.6.b). Eine analoge Betrachtung der Abweichung zu den Simulationen weist für dünne, niederporöse Schichten darauf hin,

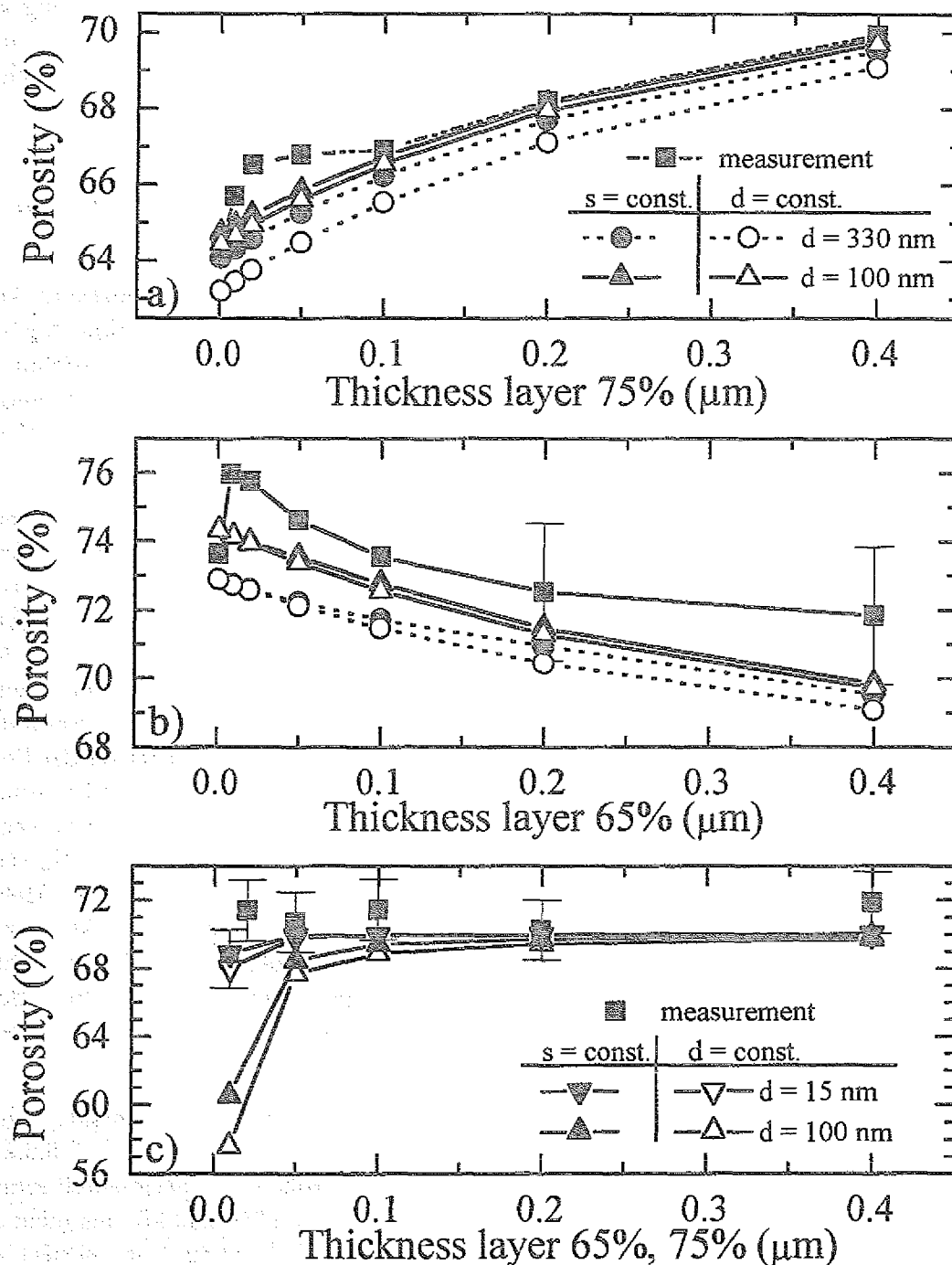


Abb. 6.6: Gravimetrische Bestimmung der Gesamtporosität von 65%/75% Übergittern unter Variation der Schichtdicken: a) Variation der hochporösen Schicht bei konstanter Schichtdicke der 65%-Schicht (400 nm) und Vergleich mit der aus Berechnungen resultierenden Gesamtporosität. b) veranschaulicht analog die Variation der Dicke der niederporösen Schicht und c) die gleichzeitige Reduktion beider Schichtdicken. Offene Symbole entsprechen dem Modell mit konstantem d .

daß die Ausdehnung der Ätzfront unter 100 nm liegen muß, da ansonsten keine Übereinstimmung zwischen Rechnung und Modellen gefunden werden kann. Die rechnerischen Werte für

solch dünne Schichten variieren drastisch mit der Ausdehnung der Ätzfront. Eine Anpassung im Fehlerbereich ist nur für beide Modelle unter der Annahme einer Steigung der Wahrscheinlichkeitsfunktion von $s = 0,5$ bzw. der Ausdehnung von $d = 15 \text{ nm}$ möglich. Eine Differenzierung der beiden Modelle kann jedoch mit den vorliegenden Daten nicht durchgeführt werden.

Des weiteren wurde eine gleichzeitige Reduktion sowohl der Schichtdicke der hochporösen als auch der der niederporösen untersucht. Die zugehörigen Porositätswerte wurden sowohl rechnerisch als auch gravimetrisch ermittelt. Eine weitere Reduktion der Ätzfronttiefe bzw. Erhöhung der Steigung wäre in Abb. 6.6.c nicht mehr von den Werten für $s = 0.01$ bzw. $d = 100 \text{ nm}$ zu unterscheiden gewesen. Die Abweichung von Simulation und Messung verringert sich für dünne niederporöse Schichten nur für kleine Werte von d .

Eine zusammenfassende Betrachtung der oben durchgeführten Vergleiche zeigt, daß aus dem rechnerisch bestimmten Verlauf der Porosität bei den Umschaltprozessen (Abb. 6.5) eine merkliche Überhöhung der Porosität von ca. 15% auch für geringe Ausdehnung der im Modell beschriebenen Ätzfront in den TEM-Bildern sichtbar sein müßte. Dies wird jedoch nicht beobachtet (Abb. 6.2). Die Gegenüberstellung von Simulationsdaten und gravimetrischen Messungen belegt, daß zwar keine weitere Differenzierung der beiden vorgestellten Modelle möglich ist, aber dennoch Aussagen über die Ausdehnung der Ätzfront getroffen werden können: Durch die Variation der Parameter s und d , welche den Verlauf der Ätzfront beeinflussen, läßt sich eine umso bessere Anpassung erzielen, je mehr die Ausdehnung d reduziert wird. Gleichwohl läßt sich auf der Grundlage dieser Daten infolge des systematischen Fehlers der gravimetrischen Messung (siehe Fehlerbalken in Abb. 6.6) nur angeben, daß die Ausdehnung der Ätzfront für die hochporöse Schicht des hier verwendeten Übergitters unterhalb von 15 nm liegen muß. Dies bedeutet, daß durch die von den Umschalteffekten der Stromdichte hervorgerufenen, strukturellen Änderungen mit einer damit verbundenen Ausbildung von nicht definierten Übergangsschichten höchstens eine Ausdehnung von 15 nm erreichen können, da für die niederporöse Schicht die Ausdehnung der Ätzfront noch geringer ist.

Ein Ansatzpunkt weiterführender Untersuchungen kann die modellmäßige Erfassung eines anderen, nichtlinearen Zusammenhanges von Ätzwahrscheinlichkeit $W(x)$ und Ätztiefe x durch andere, funktionale Darstellungen sein. Eine auf den schon geätzten Bereich rückwirkende Beeinflussung der Mikrostruktur über mehrere 100 nm kann aus den vorher gewonnenen Erkenntnissen heraus ausgeschlossen werden. Lediglich bei Schichtdicken oberhalb von $20 \mu\text{m}$ muß ein chemisches Ätzen berücksichtigt werden, wie es in Kap. 6.1.6 in Abhängigkeit von der Dicke der porösen Schicht untersucht wird. Interessant sind diese Analysen sicherlich auch im Hinblick auf die Verbesserung der Interfaceschärfe der Porositätsübergänge, so daß bei genauer Kenntnis einer ausgedehnten Ätzfront bzw. Strukturanpassung gezielt durch äußere, kontinuierliche Änderung des Anodisierungsstromes eine Verbesserung erzielt werden kann. Realisiert werden kann dies durch die Einstellung eines graduellen Porositätsprofils durch eine zeitlich variierte Anodisierungsstromdichte.

6.1.4 Reflexionsspektroskopie

Nach der Herstellung eines Schichtsystemes werden seine kräftigen Interferenzfarben je nach Schichtstruktur von dunkelrot über neon-gelb bis tiefblau sichtbar. Es ist daher zu erwarten, daß auch der spektrale Verlauf der Reflexion durch die Übergitterstruktur beeinflusst wird. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit durch Simulation des spektralen Verlaufes und Umsetzung der daraus ermittelten Herstellungsparameter eine gezielte Beeinflussung der Lumineszenzeigenschaften ermöglicht werden kann.

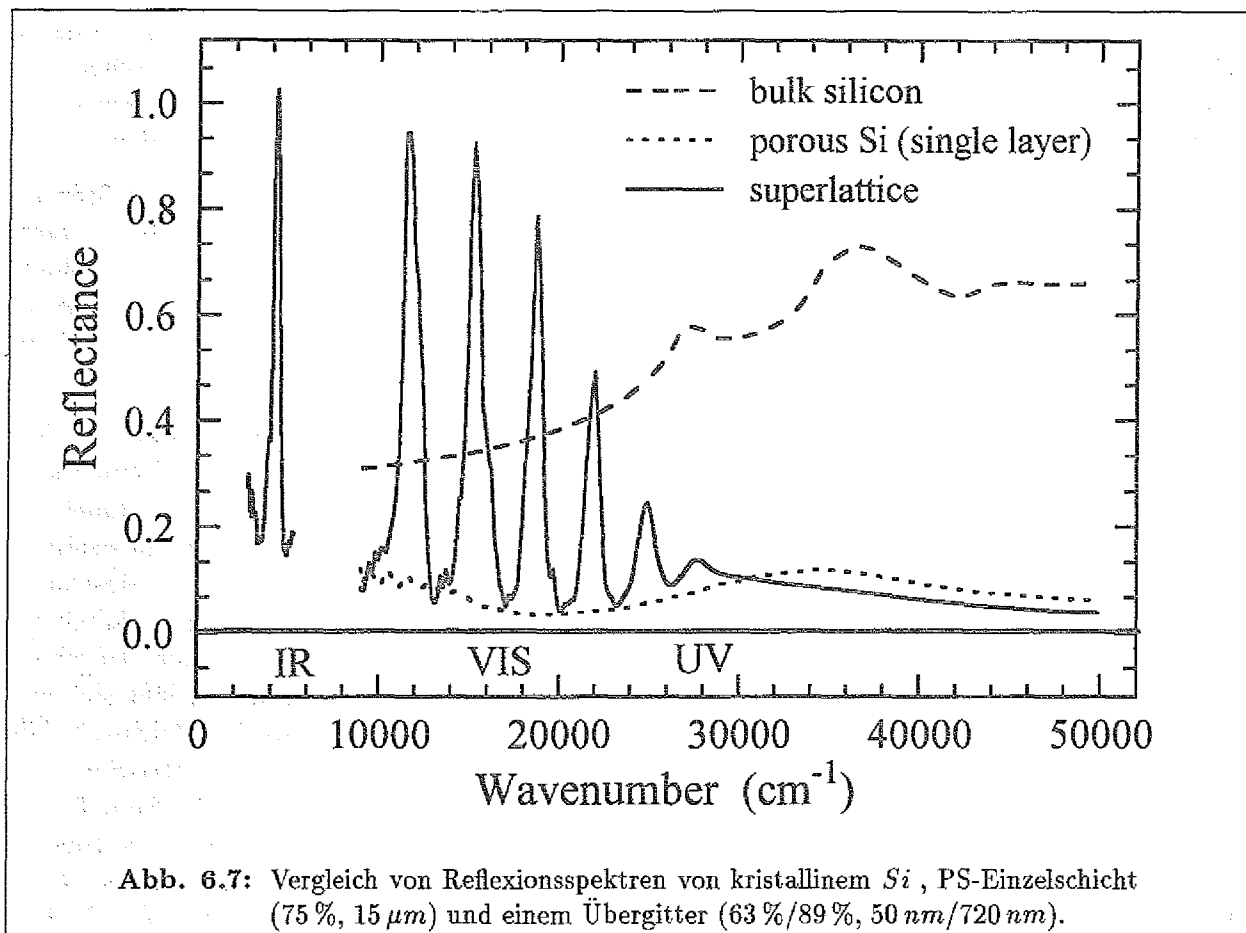


Abb. 6.7: Vergleich von Reflexionsspektren von kristallinem Si, PS-Einzelschicht (75 %, 15 µm) und einem Übergitter (63 %/89 %, 50 nm/720 nm).

Reflexionsspektrum

Zunächst wurde ein Übergitter aus einer 52 nm dicken, 64 % porösen Schicht und einer 774 nm dicken 89 % porösen Schicht hergestellt. Die hier angegebenen Parameter beziehen sich auf den aus der Anpassung in Abb. 6.1 ermittelten Zusammenhang von Stromdichte und Ätzzeit mit Porosität und Schichtdicke. Aus dem Reflexionsspektrum ist der gegenüber dem Substrat bzw. einer 75 % Einzelschicht offensichtlich abweichende spektrale Verlauf zu erkennen (Abb. 6.7). Das Reflexionsvermögen variiert für das Übergitter zwischen dem Minimalwert von 10 % und einer maximalen Reflexion von 85 % im Sichtbaren bzw. ~ 100 % im Infraroten und zeigt sehr scharfe Strukturen in äquidistanten Abständen.

Simulation mit Hilfe des Bergman-Modelles

Für einen Vergleich von Simulation und Messung wurde ein Übergitter aus Schichten von 65 %/75 % hergestellt, deren Dicken 400 nm bzw. 200 nm betrugen (30 Perioden). Zunächst wurde das IR-Spektrum dieser Probe gemessen. Eine Simulation des spektralen Verlaufes wurde mit Hilfe des Programmes SCOUT [95] durchgeführt. Bei diesem werden die effektiven dielektrischen Funktionen der einzelnen Schichten ausgehend von den gravimetrisch bestimmten Porositäten und anschließend daraus die das gesamte Übergitter betreffende dielektrische Funktion auf der Grundlage des BERGMAN-Modells unter Einfügung von zusätzlichen Oszillatoren berechnet. Die Gegenüberstellung von Messung und Fit ist in Abb. 6.8 dargestellt. Die Anpassung ist besonders im Bereich von 4500 cm⁻¹ bis 5500 cm⁻¹ auf die variierbare Schichtdicke empfindlich,

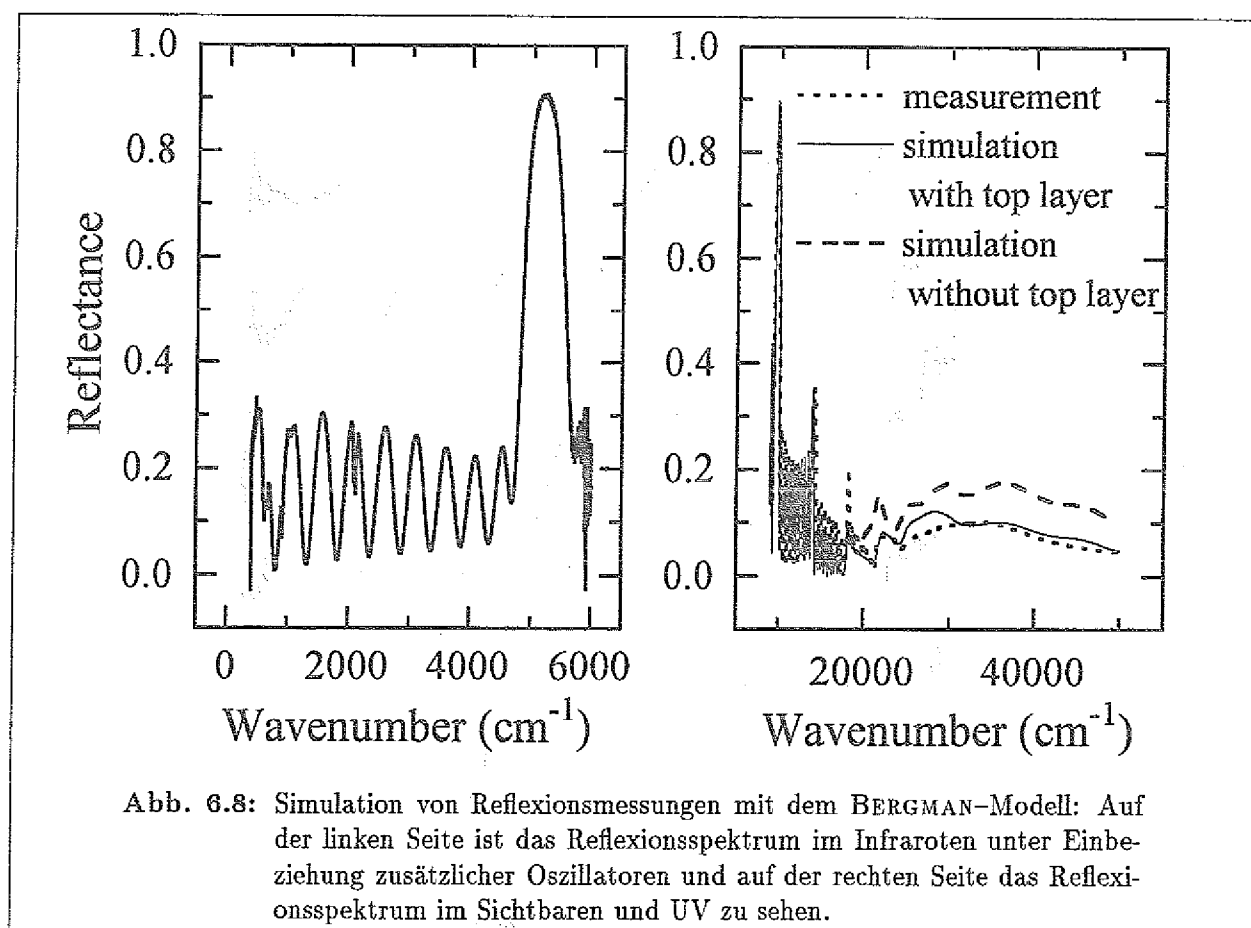


Abb. 6.8: Simulation von Reflexionsmessungen mit dem BERGMAN-Modell: Auf der linken Seite ist das Reflexionsspektrum im Infraroten unter Einbeziehung zusätzlicher Oszillatoren und auf der rechten Seite das Reflexionsspektrum im Sichtbaren und UV zu sehen.

so daß aus dieser Anpassung eine Überprüfung der eingestellten Schichtdicke erfolgen kann. Die so ermittelten Dicken von 425 nm und 216 nm stimmen gut mit den eingestellten Werten von 400 nm bzw. 200 nm aus der Anpassung von Tiefenprofilermessungen überein. Die für die Simulation zusätzlich benötigten Oszillatoren bei ca. 1100 cm^{-1} bzw. bei 800 cm^{-1} und bei 2100 cm^{-1} können Si-O Streckschwingungen bzw. Si-H Schwingungen zugeordnet werden.

Mit Hilfe der IR-Spektren ist auch eine sehr einfache Bestimmung der Schichtdicken von Einzelschichten möglich [145]: Die Dicke d der Schicht kann ausgedrückt werden durch die Wellenzahldifferenz z benachbarter Reflexionsmaxima als $d = 1/2 \cdot (z \cdot \sqrt{\epsilon_{eff}})$. Bei unbekannter effektiver dielektrischer Funktion kann aus dem Reflexionswert der Minima der Interferenzen auf eine effektive dielektrische Funktion geschlossen werden. Dies ist möglich, da ϵ_{eff} von PS im sichtbaren Spektralbereich Werte zwischen 1,2 (Vacuum) und 11,7 (Si) annehmen kann und die Lage der Minima der Reflexion in einem direkten, funktionalen Zusammenhang mit der effektiven dielektrischen Funktion steht. Über den Zusammenhang von dielektrischer Funktion und Porosität unter Berücksichtigung der zu verwendenden Effektiv-Medium-Theorien erhält man sogar aus den Abständen der Interferenzen die Porosität der Schicht. Die erhaltenen Angaben von ϵ_{eff} bzw. von der Porosität stimmen sehr gut mit den aus Simulationen gewonnen bzw. experimentell bestimmten Werten überein.

Der Vergleich zwischen Simulationen und Meßspektren im sichtbaren Bereich mit Hilfe des BERGMAN-Modelles zeigt eine gute Übereinstimmung bis zu ca. 20000 cm^{-1} (Abb. 6.8). Zu höheren Wellenzahlen im UV wird die Anpassung schlechter. Bedenkt man, daß zu hohen Wellenzahlen die Sensitivität der Reflexionsmessung im oberflächennahen Bereich der Probe liegt, so kann ein möglicher Grund hierfür eine geänderte Struktur im oberen Bereich der porösen

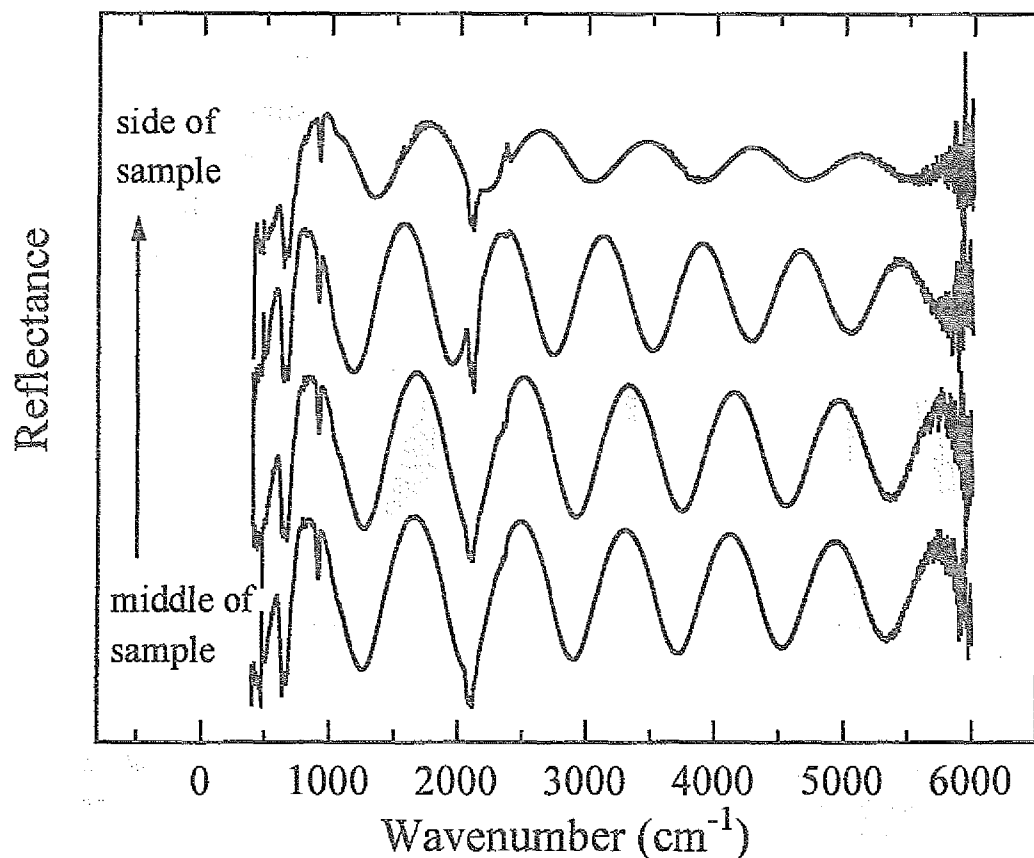


Abb. 6.9: Reflexionsspektren von einem 65%/75% Übergitter mit Schichtdicken von 50 nm/400 nm. Lateraler Scan vom Mittelpunkt der Probe aus zum Rand hin im Abstand von ca. 3 mm.

Schicht sein. Durch die Einfügung einer 0,1 μm -dicken 75%-Schicht auf der obersten 65%-Schicht gelangt man zu einer weitaus besseren Anpassung des Meßspektrums (Abb. 6.8). Eine Erklärung für diese hochporöse Oberflächenschicht kann die Auswirkung des chemischen Ätzprozesses durch die längere Verweilzeit der schon geätzten Strukturen im Elektrolyten besonders im oberflächennahen Bereich sein (Abschnitt 6.1.6).

Eine Auswertung zu anderen Parametersätzen der Übergitter zeigt die Beeinflussungsmöglichkeit der spektralen Lage der Reflexionsmaxima. Die maximale Reflexion der Übergitter kann sogar besser als der zur Kalibrierung benutzte Goldspiegel sein, was die Übergitter durch die große Differenz von Reflexionsminimum und -maximum für Applikationen interessant macht. Mit Hilfe der Simulation können gewünschte Strukturen zunächst modelliert und somit Vorgabeparameter für die gezielte Herstellung geliefert werden. Vor allem das BERGMAN-Modell ist infolge seiner uneingeschränkten Beschreibungsmöglichkeiten der Topologie wie z. B. durch die variable Perkolation für die Simulation der Meßspektren geeignet. Dies zeigen vergleichende Untersuchungen mit anderen Effektiv-Medium-Theorien [101, 131, 146].

Homogenität der Übergitter

Die praktische Verwendung von Übergittern erfordert nicht nur eine Reproduzierbarkeit der Proben, sondern auch die Homogenität einer einzigen Probe. Die hier hergestellten Proben haben

einen Durchmesser von ca. 2 cm. Durch einen lateralen Reflexions-Scan von der Probenmitte bis zum Probenrand ist die Homogenität eines Übergitters der Porositäten 65 %/75 % mit den Dicken 50 nm/400 nm ermittelt worden (Abb. 6.9). Die Infrarotspektren zeigen eine Verschiebung der Interferenzen zum Probenrand zu höheren Wellenzahlen bei gleichzeitiger Reduktion der Amplitude. Die Reduktion des Abstandes der Minima bedeutet zugleich eine Erhöhung der optischen Schichtdicke zur Probenmitte. Dies wird durch das mit dem Tiefenprofiler untersuchte Ätzprofil bekräftigt. Eine Verschiebung der Interferenzen kann aus dieser Dickenreduktion der Schichten zum Rand hin resultieren. Eine Verringerung der Amplitude der FABRY-PEROT-Interferenzen kann bei den gewählten Herstellungsparametern sowohl eine Erhöhung der Porosität zum Rande der Probe hin bedeuten [49, 147] als auch auf die zum Rand der Probe hin verringerte Schichtdicke zurückzuführen sein. Ersteres kann dadurch verstanden werden, daß in diesem Bereich vermehrt Löcher aus dem Halbraum des kristallinen Si dem Ätzprozeß zur Verfügung stehen. Diese Effekte sind aus der Untersuchung von strukturierten Proben bekannt [146]. Die Verringerung der Schichtdicke zum Probenrand hin ist von Tiefenprofilermessungen abgelöster Einzelschichten her bekannt [28], so daß die einzelnen Schichten insgesamt dünner werden und dadurch die Interferenzamplitude verringern. Eine weitere Ursache für die Inhomogenität der Probe ist die Variation der Dotierung über einen Wafer (Kap. 4.1). Ein Vergleich mit Epitaxie-Wafern wäre für eine genauere Untersuchung nötig.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß im Bereich der Probenmitte eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet ist (maximale Abweichung der Position der Interferenzminima der unteren beiden Kurven $< 20 \text{ cm}^{-1}$ im Gegensatz zu einigen 100 cm^{-1} im Vergleich zu den Messungen zum Rand der Proben hin). Der homogene Bereich in der Mitte der Probe hat aus diesen Überlegungen heraus einen Durchmesser von ca. 8–10 mm. Infolge der Zellengeometrie oder auch infolge von Substratinhomogenitäten zum Rand hin müssen geänderte optische Eigenschaften berücksichtigt werden. Zusätzlich muß eine Tiefeninhomogenität berücksichtigt werden, die im Abschnitt 6.1.6 für Einzelschichten untersucht werden soll. Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß der homogene Bereich durch eine veränderte Zellengeometrie, d. h. größerer Öffnung der Ätzzelle für Proben mit größerem Durchmesser, erheblich erweitert werden kann. Dies wird aus der Übertragung der elektrischen Feldverteilung an photolithographisch hergestellten Strukturen aus [146] auf größere Strukturen deutlich.

6.1.5 Photolumineszenzuntersuchungen an Schichtsystemen

Die im vorherigen Abschnitt in den Reflexionsmessungen gefundenen spektralen Strukturen konnten durch Interferenzeffekte an den Schichten des Schichtsystemes erklärt werden. Einen weiteren Aufschluß hierüber sollen im folgenden Photolumineszenzmessungen der Proben geben, so daß letztendlich durch die im vorherigen Abschnitt durchgeführte Simulation des spektralen Verlaufes eine gezielte Beeinflussung der Lumineszenzeigenschaften möglich wird.

Vergleich Einzelschichten-Schichtsystem

Zur Vermeidung einer Extrapolation der Herstellungsparameter über die an Einzelschichten gravimetrisch verifizierten und einer damit verbundenen unbekannten Porosität wurden für vergleichende Betrachtungen 65 % bzw. 75 % Schichten hergestellt. Diese allerdings haben den Nachteil eines geringen Unterschiedes der optischen Dichte, so daß keine ausgeprägten Strukturen in den PL-Spektren erwartet werden können. Ein Vergleich der Einzelschichten, deren Dicke der des

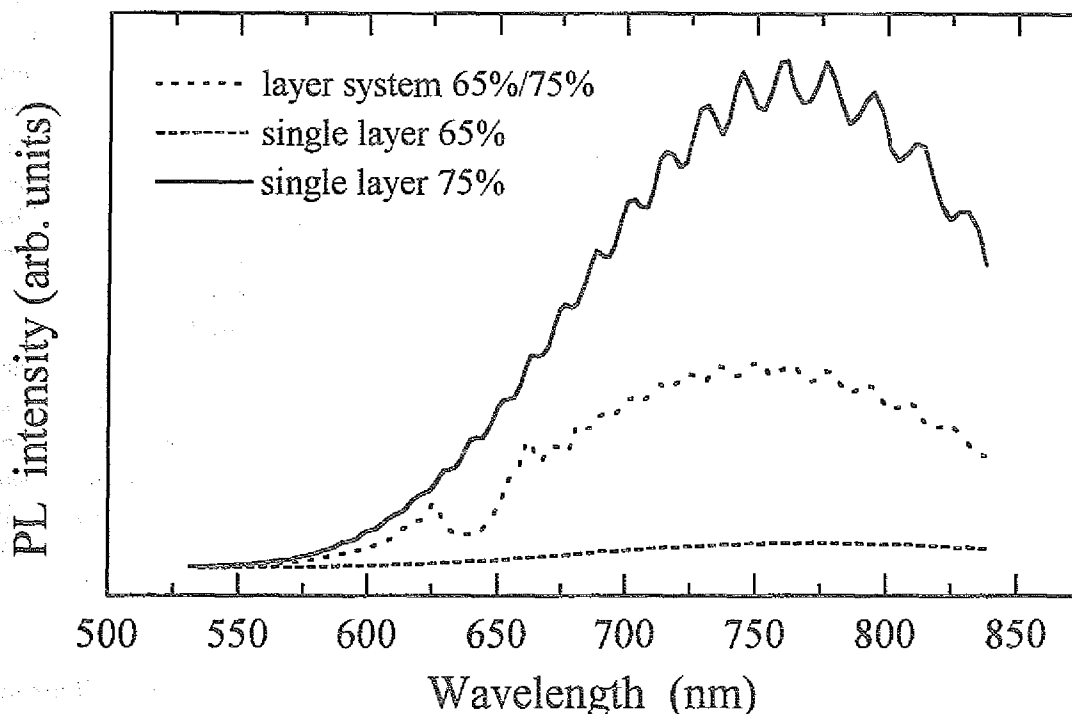


Abb. 6.10: Vergleich des spektralen Verlaufes der PL von 65 % bzw. 75 % Einzelschichten und einem 65 %/75 % Übergitter.

gesamten Schichtsystemes entspricht, mit dem Schichtsystem selber (Schichtdicken 24 nm bzw. 150 nm für die hochporöse Schicht) zeigt zum einen eine Ausbildung einer Interferenzstruktur bei ca. 640 nm und gegenüber der hochporösen Probe eine reduzierte PL-Intensität (Abb. 6.10). Die Intensität wird somit durch die Absorption der optisch dichteren, niederporösen Schicht beeinflusst. Bemerkenswert ist jedoch die Ausbildung der Strukturen zu niedrigen Wellenlängen. Eine genaue Berechnung der spektralen Lage der Interferenzen bzw. der Schichtdicke aus den in den Reflexionsspektren ermittelten Interferenzmaxima und somit die Vorhersage des spektralen Verlaufes der PL wird durch die im vorherigen Abschnitt erläuterte Anpassung der Reflexionsspektren ermöglicht. Die Schichtsysteme erlauben somit eine gezielte Beeinflussung des spektralen Verlaufes der PL, der dazu genutzt werden kann, spektrale Bereiche selektiv auszuwählen, wie die Untersuchungen an Schichtsystemen mit deutlichem Porositätsunterschied im folgenden belegen.

Verringerung der spektralen Breite der PL

Durch geeignete Wahl des Parametersatzes zur Herstellung eines Übergitters können für Applikationen interessante Eigenschaften erzielt werden. So kann z. B. die Halbwertsbreite der Photolumineszenz durch Interferenzeffekte entscheidend beeinflusst werden, wie Abb. 6.11 zeigt. Sie läßt sich in diesem Beispiel für eine Probe auf hochdotiertem Substrat mit Porositäten von 34%/78% und Dicken von 25 nm bzw. 260 nm im Vergleich zu einer ca. 75%igen Einzelschicht von 150 nm auf 17 nm reduzieren. Vor allem für Elektrolumineszenz-Bauelemente ist die Beeinflussung dieser Breite z. B. für eine gezielte Farbselektion wichtig. Für eine konsequente Nutzung der Interferenzeffekte ist für die Vorgabe der Präparationsparameter durch Simulationsrechnungen der Reflexionsspektren die Tiefenhomogenität der Einzelschichten eines

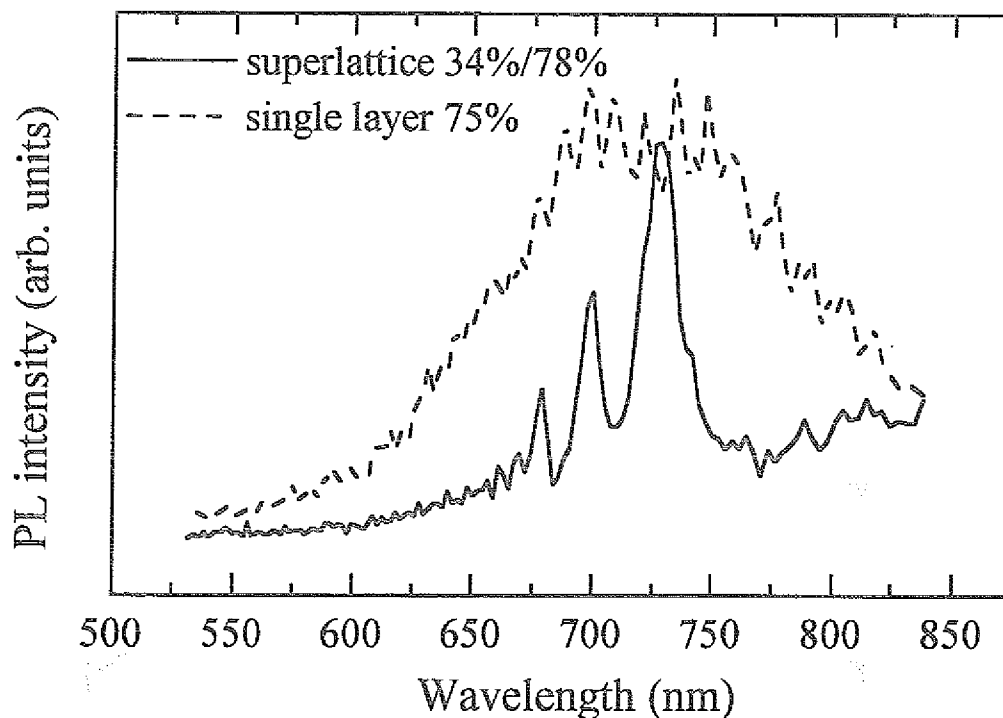


Abb. 6.11: Vergleich der PL-Spektren einer 75 % Einzelschicht (gestrichelt) mit einem Übergitter (34 %/78 %, 25 nm/260 nm) auf hochdotiertem Substrat.

Schichtsystemes von großer Bedeutung. Erst durch diese Homogenität und Übereinstimmung von vorgegebener Porosität und Schichtdicke mit den tatsächlichen Werten führt die Anwendung von Effektiv-Medium-Theorien, die die Werte als Parameter der Simulation verwenden, zum Erfolg. Aus diesem Grunde soll im folgenden Abschnitt der Einfluß des chemischen Ätzens auf die Porosität von Einzelschichten untersucht werden.

6.1.6 Einfluß des chemischen Ätzens und Untersuchung der Tiefenhomogenität

Für die Herstellung von Schichtsystemen war eine Extrapolation der Abhängigkeit der Ätzzeit von der Schichtdicke bzw. der Stromdichte von der Porosität vorgenommen worden. In diesem Abschnitt soll eine mögliche Auswirkung des chemischen Ätzens im besonderen im Hinblick auf unterschiedlich dicke Proben mit gleicher Anodisierungsstromdichte und somit einer Überprüfung der vorgenommenen Extrapolation erfolgen. Eine eventuell vorhandene Korrelation von Schichtdicke und Porosität kann die aus den gravimetrisch bei konstanter Probendicke gewonnenen Daten entnommenen Porositätswerte (Abb. 6.1) durch chemisches Ätzen verändern und somit z. B. Ursache für Probleme der rechnerischen Anpassung der Reflexionsspektren im Bergman-Modell sein (vergl. Abschnitt 6.1.4). Im folgenden sollen verschiedene Meßmethoden den Einfluß der Schichtdicke und der damit geänderten Verweildauer im Elektrolyten auf die Porosität an einer 65 %-Probe beleuchten. Im Anschluß daran findet eine Untersuchung von freitragenden Filmen aus PS statt, um mögliche Einflüsse des umgebenden Substrates auf eine eventuell dadurch bedingte Verspannung und Änderungen der Morphologie mit der Tiefe zu überprüfen. Dieser Punkt wird zusätzlich an tiefeaufgelösten RAMAN-Messungen diskutiert.

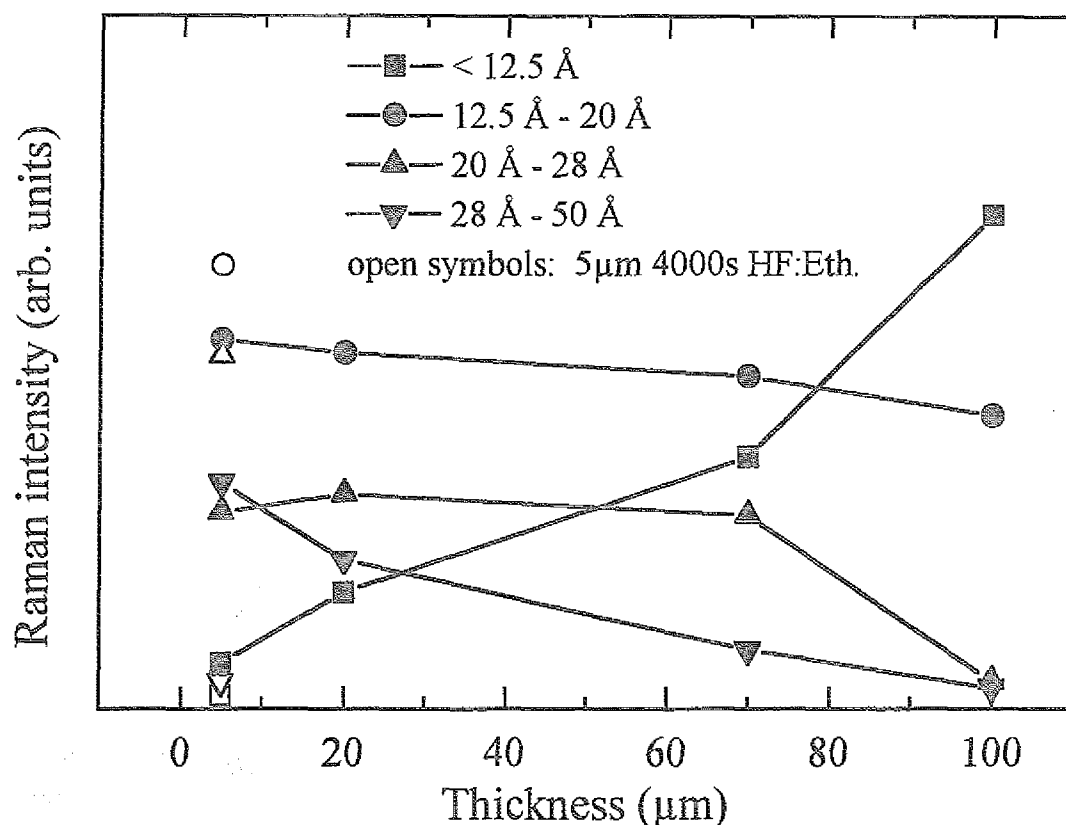
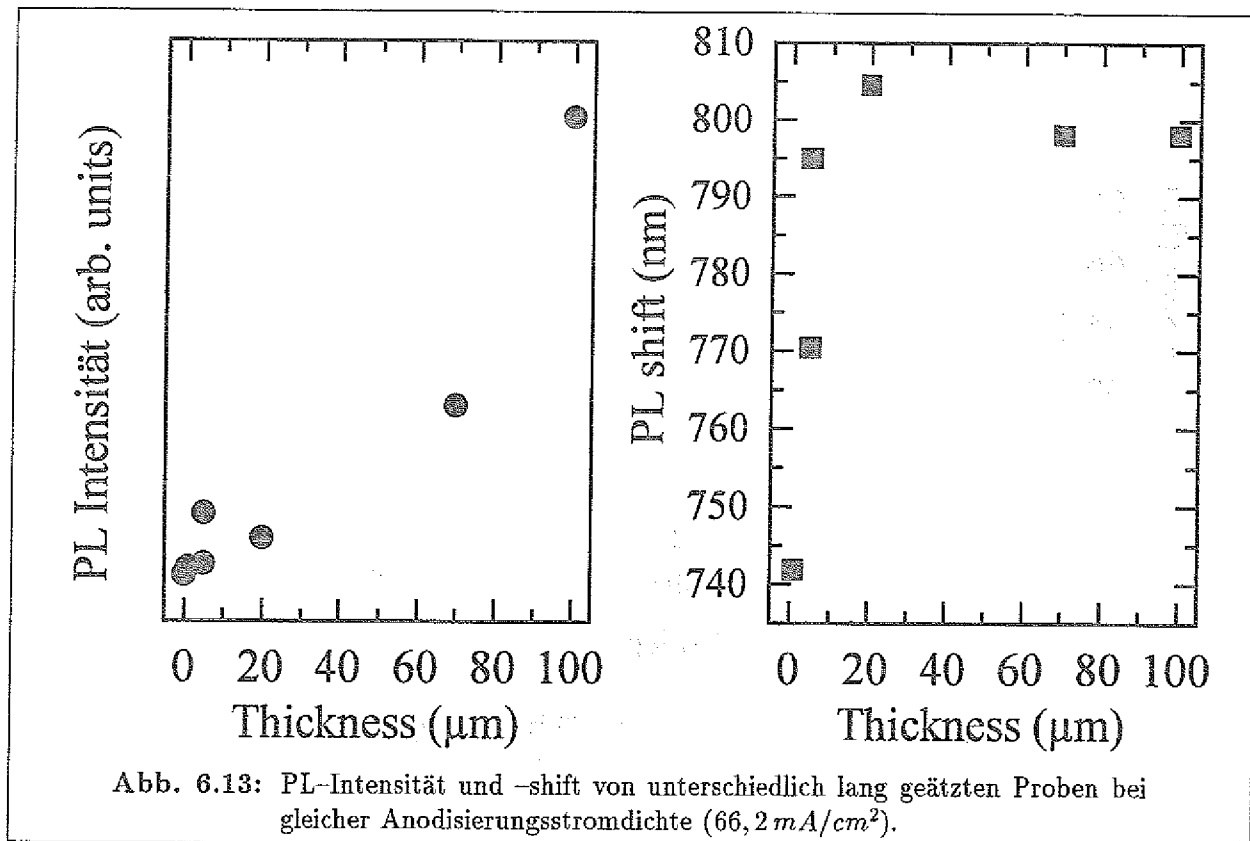


Abb. 6.12: Integrale Schwerpunkte der Kristallitgrößenverteilung von unterschiedlich dicken Proben mit gleicher Anodisierungsstromstärke.

Raman-Streuung und PL-Messungen

In Analogie zu den beleuchteten Proben lassen sich durch die folgenden Messungen nur Angaben über eine mittlere Änderung der vorhandenen Strukturen mit zunehmender Schichtdicke geben. Für dickere Proben wird demnach hauptsächlich der Einfluß des chemischen Ätzens im oberen Bereich der entstehenden Einzelschichten untersucht, die am längsten dem Elektrolyten ausgesetzt sind. Zu einer Analyse wurden Proben der Dicken 0, 1 μm, 2 μm, 1 μm, 5 μm, 20 μm, 70 μm und 100 μm hergestellt. Für einen Vergleich wird schließlich noch eine Probe der Dicke 5 μm herangezogen, die ohne Anodisierungsstrom die gleiche Zeit, wie sie für die Herstellung der 100 μm-Probe benötigt wird, im Elektrolyten war. Aufgrund der geringen Schichtdicke wurden die ersten drei Proben nicht für RAMAN-Messungen verwendet, da dort infolge der Eindringtiefe der Anregungslinie eine Auswertung aufgrund des deutlichen Substratbeitrages erheblich erschwert wird. Für dickere Proben erfolgte die Auswertung der RAMAN-Messungen hinsichtlich der Ermittlung der normierten, integralen Schwerpunktsverteilung der relativen Häufigkeiten von Kristallitgrößen (Abb. 6.12). Deutlich sichtbar ist die Zunahme der Kleinstkristallite unter Reduktion vor allem größerer Kristallite. Die für längere Zeit ohne Strom im Elektrolyten belassene Probe zeigt dagegen eher eine Verringerung der Kleinstkristallite und dafür eine Erhöhung der Schwerpunkte um 15 Å bzw. 25 Å. Die zunehmende Amorphisierung wird durch einen Anstieg der aus der Anpassung gewonnenen Halbwertsbreiten und Frequenzshifts unterstrichen. Die länger im Elektrolyt belassene 5 μm dicke Probe weist gegenüber einer direkt nach dem Ätzprozeß aus der Zelle entnommenen eine geringfügige Erhöhung der Halbwertsbreite ($0,2 \text{ cm}^{-1}$) und eine deutliche Erhöhung des Phononshifts ($0,6 \text{ cm}^{-1}$) auf, wobei diese Werte noch merklich



unterhalb denen der 20 μm dicken Probe liegen.

Für die PL beobachtet man eine mit wachsender Schichtdicke zunehmende Intensität mit gleichzeitigem Anstieg der Rotverschiebung des PL-Intensitätsmaximums (Abb. 6.13). Ein Vergleich der beiden 5 μm dicken Proben zeigt für die dem Elektrolyten über längere Zeit ausgesetzte Probe sowohl eine Zunahme in der PL-Intensität als auch eine offenkundige Rotverschiebung des PL-Intensitätsmaximums.

Gravimetrie

Anhand der gravimetrischen Daten läßt sich eine deutliche Zunahme der Porosität mit ansteigender Schichtdicke erkennen (Abb. 6.14). Vor allem fällt eine drastische Abnahme der Porosität unterhalb des in der Kalibrierung für typischerweise 5 μm–10 μm dicke Proben ermittelten Porositätswertes (siehe Abschnitt 6.1.1) auf. Mit Hilfe der Kristallitgrößenverteilungen und den darin enthaltenen Streuintensitäten in Abhängigkeit der Kristallitgröße $S(L_i)$ läßt sich in Verbindung mit den gravimetrischen Daten über die Beziehung

$$\sigma = \frac{1-P}{\sum_i S(L_i)} \sum_i \frac{6}{L_i} S(L_i) \quad (6.9)$$

die spezifische Oberfläche σ der Probe berechnen (siehe auch [28]). Die dazu gehörigen Modellannahmen beruhen auf der Annahme von sphärischen Kristalliten. Ein Vergleich der dickeren mit den dünneren Proben zeigt zunächst eine unerwartete, leichte Abnahme der spezifischen Oberfläche von $\sim 1035 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ auf $\sim 925 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ für zunehmende Schichtdicke. Infolge des Oberflächen-Zu-Volumen Verhältnisses für Kristallite verringert sich jedoch mit zunehmendem Materialabtrag die Oberfläche.

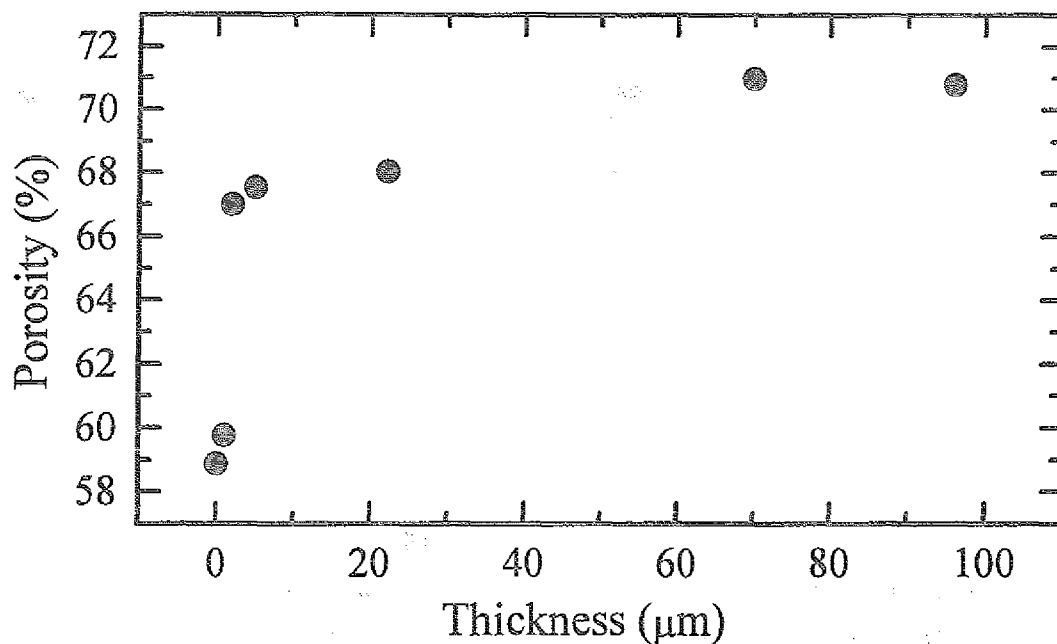


Abb. 6.14: Gravimetrisch bestimmte Porosität in Abhängigkeit der Dicke für unter gleicher Anodisierungsstromdichte geätzte Proben.

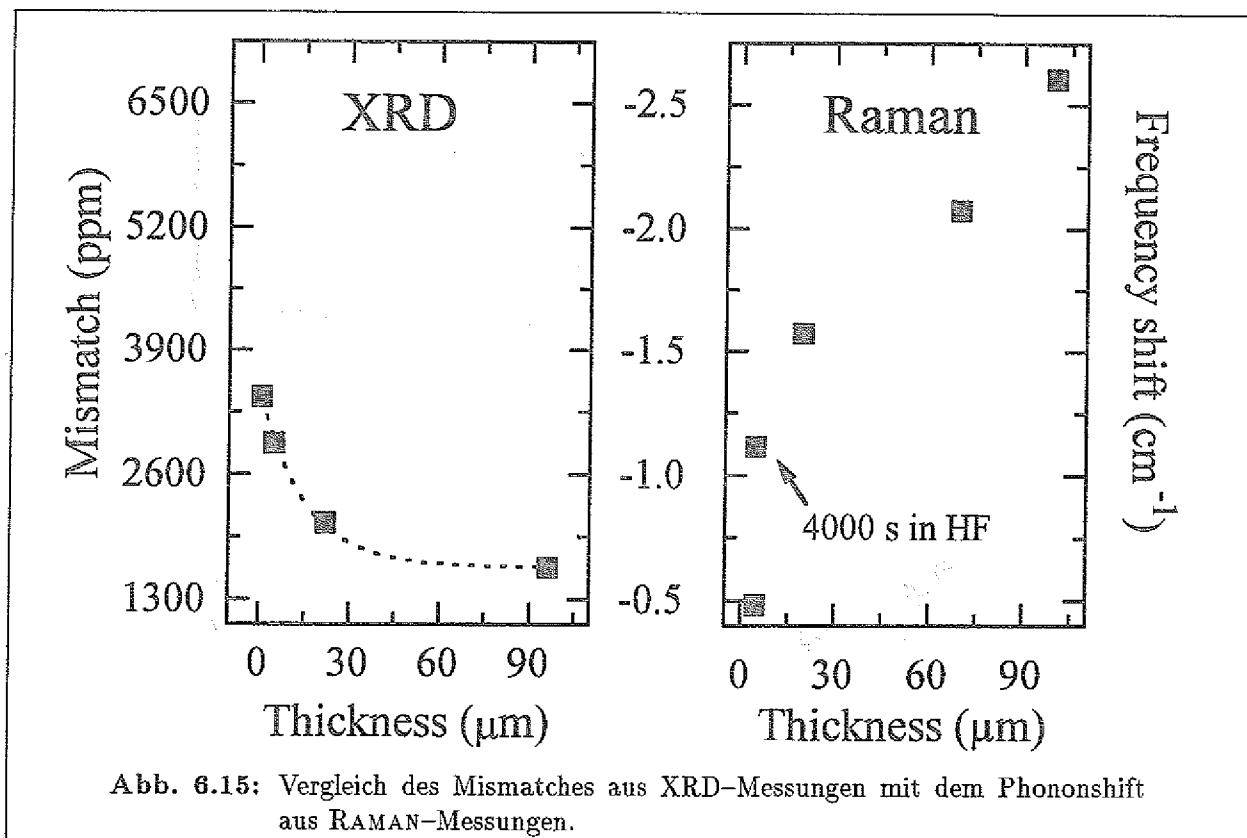
XRD

XRD-Messungen geben Aufschluß über die in der Probe vorhandene Verspannung und eignen sich somit für einen Vergleich für die aus den RAMAN-Messungen gewonnenen Phononverschiebung gegenüber einkristallinem *Si*. Für sehr dicke Proben ($> 100 \mu\text{m}$) wird jedoch aufgrund der geringen Intensität des Substratpeaks eine Auswertung anhand der aus der Winkelseparation gemessenen Verspannung erschwert. Eine Verbreiterung des Substratpeaks für diese Probe weist zusätzlich auf eine Krümmung des Substratmaterials hin. Eine ausgezeichnete lineare Korrelation konnte zwischen dem Peakhöhenverhältnis aus Schicht- und Substratpeak und der gravimetrisch bestimmten Porosität gefunden werden, so daß bei vorangegangener Kalibrierung auch ohne die vollständige Ablösung einer Schicht bei konstanter Schichtdicke Porositätsbestimmungen erfolgen und somit nur Teilstücke der Probe für Gravimetriemessungen verwendet werden können.

Aus XRD-Messungen in einen Phononshift umgerechneter Mismatch und der aus RAMAN-Messungen bestimmte Phononshift unterscheiden sich drastisch. Bei den XRD-Messungen nimmt der Mismatch mit zunehmender Dicke der porösen Schicht ab, RAMAN-Messungen zeigen einen entgegengesetzten Trend (Abb. 6.15). Außerdem belegen XRD-Daten einen im Gegensatz zu den RAMAN-Werten verringerten Mismatch für die im Elektrolyt belassenen Probe. Durch Messung der asymmetrischen Reflexe kann auch eine Verringerung des Mismatches parallel zur Oberfläche auf $1/5$ des Mismatches senkrecht zur Oberfläche für die $5 \mu\text{m}$ dicke Probe und bis auf $1/20$ für die $100 \mu\text{m}$ dicke Probe bestimmt werden.

XPS

Untersuchungen der Oxidationszustände mittels Auswertung der Photoemissionsspektren können Auskunft über geänderte Oberflächenbindungen in Abhängigkeit der Schichtdicke geben und wei-



sen eine Zunahme der Beiträge für dünnere Schichten auf (Abb. 6.16). Ein deutlicher Anstieg ist von der $5\text{ }\mu\text{m}$ -Probe auf die $0,1\text{ }\mu\text{m}$ -Probe vor allem für den Si^{+1} -Zustand zu beobachten. Die länger im Elektrolyt belassene Probe zeigt im Fehlerbereich keine abweichenden Werte.

Ellipsometrie

Ellipsometrie-Messungen liefern einen energieabhängigen Imaginärteil der dielektrischen Funktion ($\text{Im} < \epsilon >$) für unterschiedliche Schichtdicken. Auch für diese Untersuchungen, im besonderen für die $0,1\text{ }\mu\text{m}$ dicke Probe stößt das der Auswertung zugrundeliegende Halbraummodell an seine Grenzen (siehe auch Kapitel 5.2.2). Eine Interpretation soll demzufolge nur für Energien oberhalb 3 eV stattfinden. Mit zunehmender Schichtdicke ist eine offenkundige Verringerung des $\text{Im} < \epsilon >$ bei einer gleichzeitigen Verschiebung zu höheren Energien zu beobachten (Abb. 6.17).

Interpretation der Meßergebnisse

Alle oben aufgeführten Meßmethoden belegen einen merklichen Einfluß der Schichtdicke auf die Morphologie der Probe. Die aus den RAMAN-Messungen folgende Reduktion der Kristallitgröße steht in guter Korrelation mit den gravimetrisch bestimmten Porositäten, der ansteigenden PL-Intensität und dem verringerten $\text{Im} < \epsilon >$ in den Ellipsometrie-Daten. Ein genauer Vergleich zeigt jedoch Diskrepanzen zwischen XRD- und RAMAN-Messungen bezüglich des Mismatch und zwischen den Ellipsometrie- und den PL-Daten bezüglich $\text{Im} < \epsilon >$ bzw. des PL-Shiftes. Betrachtet man zunächst die generell unterschiedlichen Tendenzen der Frequenzverschiebung aus RAMAN- und XRD-Messung, so läßt sich die in den RAMAN-Daten mit einer ansteigenden

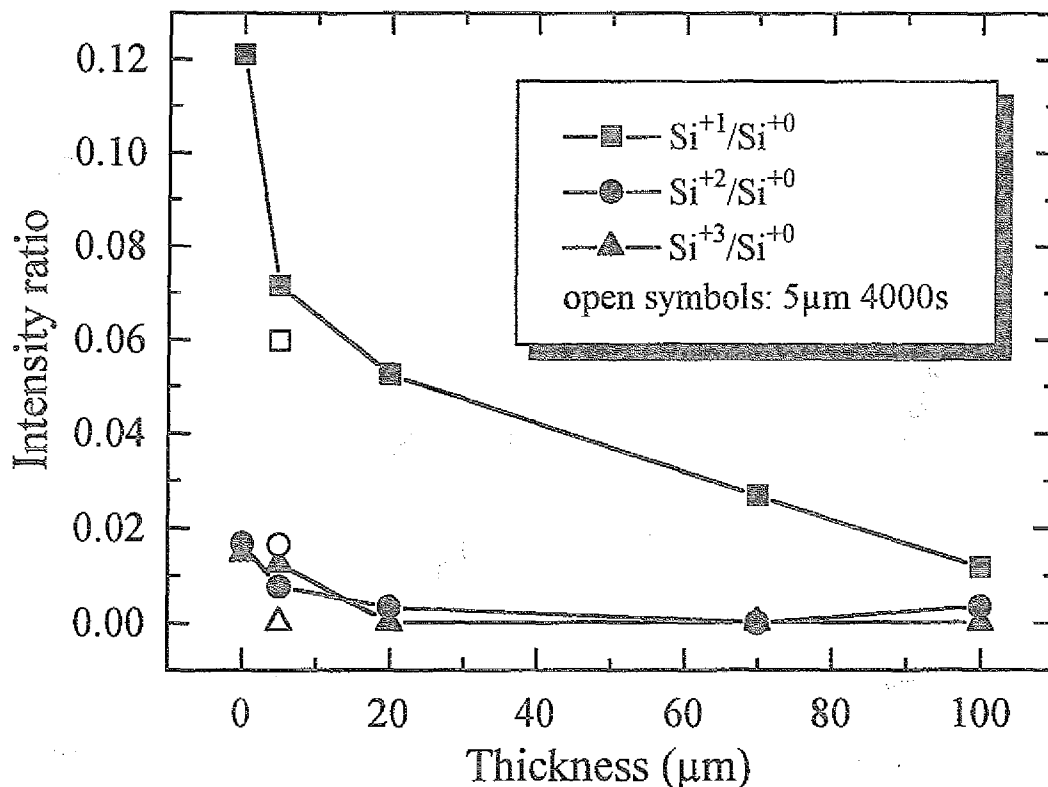


Abb. 6.16: Aus den XPS-Spektren ermittelte Suboxidverhältnisse von Proben unterschiedlicher Schichtdicke, aber konstantem Anodisierungsstrom. Beiträge des Si^{+4} Zustandes wurden in der Anpassung nicht gefunden.

Porosität beobachtbare Zunahme des Shiftes und die durch die Zunahme der Halbwertsbreite ausgedrückten Dehnungen der Bindungen durch eine zunehmende Amorphisierung und durch eine Reduktion der Kristallitgröße verstehen. Weiterhin steht die Verringerung des $Im < \epsilon >$ in den Ellipsometrie-Spektren mit dem Anstieg vornehmlich kleinerer Kristallite in der Schwerpunktsverteilung in Einklang. Die im Widerspruch dazu befindlichen XRD-Daten müssen auf dem Hintergrund einer gänzlich verschiedenen Eindringtiefe in die zu untersuchenden Proben verstanden werden. Es scheint jedoch weniger eine Ursache der Mittelung als solche über die gesamte Schichtdicke für die XRD-Messungen zu sein. Bei dieser würde schließlich eine durch das chemische Ätzen hauptsächlich an der Oberfläche erwartete Reduktion der Kristallite nur einen geringen Beitrag zur gesamten Gitteränderung liefern. Vielmehr liegt der Grund in einem durch die Meßmethode selber verursachten Artefakt der Oxidation der Proben. Infolge dieser durch die längere Aussetzung der Proben mit Röntgenbestrahlung in atmosphärischer Umgebung stattfindende Oxidation, die schon aus ATR-Messungen bekannt ist (siehe Kap. 5.2.3), ist ein zu größeren Schichtdicken geringerer Mismatch zu beobachten. Dies ist dadurch erklärbar, daß dickere Proben länger für eine durch die Bestrahlung verursachte, vollständige Oxidation benötigen. Ein Indiz dafür mag auch die in den XPS-Messungen zu geringeren Schichtdicken energetisch deutlich unterschiedliche Ausbildung des $Si2p$ -Niveaus sein. Zwar liegt die Ausbildung des Si^{+1} -Zustandes für die direkt nach der Herstellung gemessenen $0,1 \mu m$ -Probe immer noch unter der für perfektes p -Si bei einstündiger Lagerung an Luft (vergl. [28]), doch läßt sich eine merkbare Änderung in Abhängigkeit der Schichtdicke beobachten, die ein Hinweis auf eine geänderte Orientierung der Bindungen im oberflächennahen Bereich sein könnte [148, 149]. Dem widersprechen zunächst die sowohl in den XPS-Daten als auch für die RAMAN- und PL-

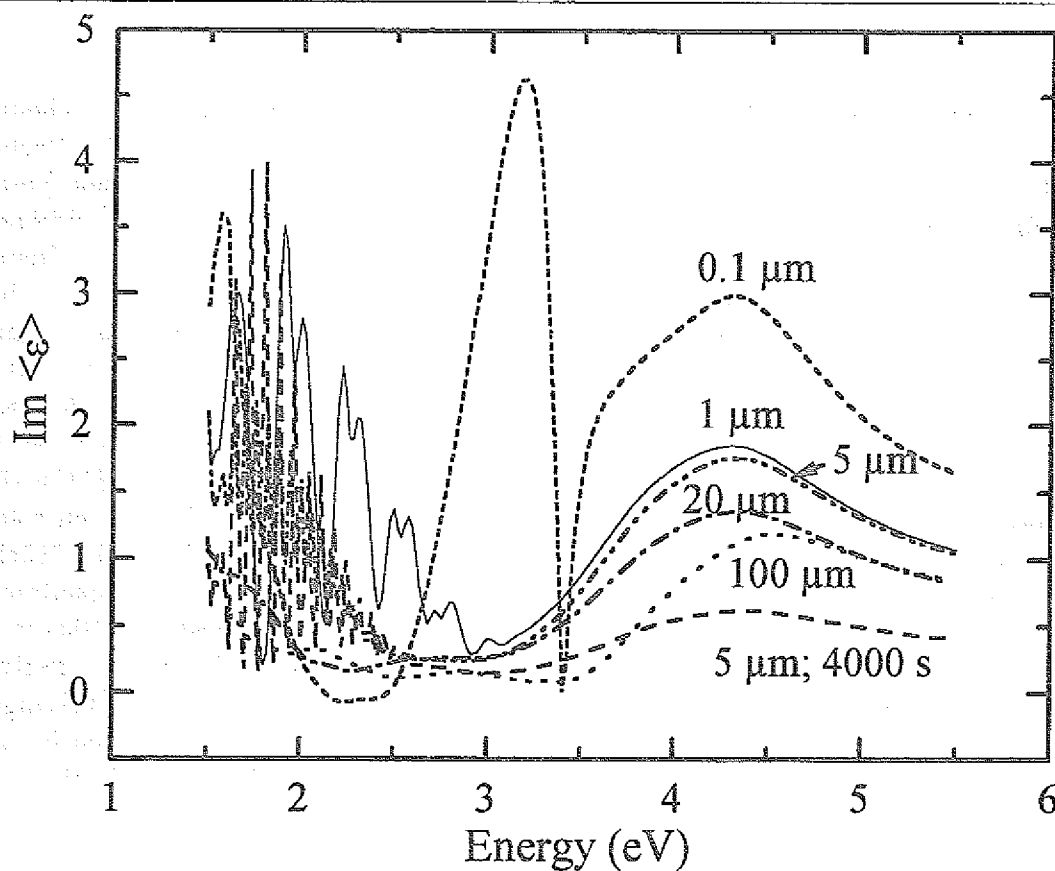


Abb. 6.17: Aus Ellipsometriemessungen bestimmte Imaginärteile der dielektrischen Funktionen $\text{Im} < \epsilon >$ von Proben unterschiedlicher Schichtdicke bzw. Lagerungszeit im Elektrolyten.

Daten gefundenen geringen Abweichungen der $5\text{ }\mu\text{m}$ -Probe mit der im Elektrolyt belassenen. In Abweichung dazu befindet sich auch die im Vergleich mit der $100\text{ }\mu\text{m}$ dicken Probe sichtbare, offenkundige Verringerung von $\text{Im} < \epsilon >$. Erschwerend für eine weitere Interpretation ist die unbekannte Eindringtiefe und eine differierende Tiefensensivität der unterschiedlichen Meßmethoden, die z. B. für PL-Messungen durch eine erweiterte Eindringtiefe und damit verbundenen vermehrten Beiträgen größerer Kristallite eine Rotverschiebung verursachen könnte.

Das chemische Ätzen verursacht somit eine tiefenabhängige Inhomogenität der porösen Schichten, die sich gerade auch bei größeren Wiederholungszahlen von aufeinanderfolgenden Schichten in Übergittern und Schichtsystemen bemerkbar machen kann. Zur Vermeidung dieser Effekte müssen daher möglichst dünne Schichtsysteme bzw. Filter hergestellt werden. Zu berücksichtigen ist hierbei zusätzlich noch eine unterschiedliche Selektivität gegenüber den verschiedenen Porositäten der Schichten in einem Schichtsystem, die hier nicht untersucht wurde. Effekte durch eine noch nicht vollständig ausgebildete poröse Struktur mit noch nicht an Löchern verarmten Kristalliten, die somit zu einer deutlichen Ausdehnung der Ätzfront führen, können aufgrund der Ergebnisse von Abschnitt 6.1.2 ausgeschlossen werden.

Ein weiterer Weg zur Analyse einer tiefenabhängigen Morphologie wird im übernächsten Abschnitt beschrieben.

Freitragende Schichten

Für eine Bestimmung möglicher Inhomogenitäten z. B. durch das gerade behandelte chemische Ätzen ist eine Untersuchung in Abhängigkeit der Tiefe nötig. Eine Abdünnung der Proben z. B. durch Sputtern von der Vorder- oder Rückseite würde zu zusätzlichen chemischen Veränderungen infolge der großen reaktiven Oberfläche und zu einer Zerstörung der zu detektierenden Oberfläche führen, wohingegen ein gesamtes Ablösen der porösen Schicht ohne weitere chemische Beeinflussung die Analyse des porösen Filmes von Vor- und Rückseite ermöglicht. Zu diesem Zweck wurde eine aus Stabilitätsgründen $100\ \mu\text{m}$ dicke, 65 % Probe in Analogie zu der im vorherigen Abschnitt hergestellten Probe geätzt und nach Fertigstellung in der gleichen Ätzzelle kurzfristig einer Stromdichte von $380\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ausgesetzt, so daß ein ganzflächiger Abtrag der Schicht an dieser Stelle ein Ablösen der Schicht verursachte. Die abgelöste Schicht wurde in Ethanol getaucht auf einem Objektträger an Luft getrocknet. Die Kapillarkräfte führten zu teilweisen Aufwölbungen und Reißen der Schicht, die unbeschädigten Teilstücke wurden sofort in die UHV Kammer eingebaut. Eine Auswertung der RAMAN-Spektren von Vor- und Rückseite der Schicht liefert die in Abb. 6.18 dargestellten integralen und normierten Häufigkeitsschwerpunkte. Zusätzlich ist zum Vergleich die aus dem vorherigen Abschnitt bekannte $100\ \mu\text{m}$ dicke Probe auf Substrat aufgetragen. Die Gegenüberstellung weist für die Vorderseite der freitragenden Schicht einen merklich höheren Anteil von Kleinstkristalliten bei gleichzeitiger Verringerung der Kristallite um $40\ \text{\AA}$ auf. Die Verteilungen korrelieren gut mit den ermittelten integralen PL-Intensitäten. Die höhere Stromdichte für den Ablöseprozeß sollte hingegen für eine – wenn auch marginale – Verringerung der Kristallite bzw. Erhöhung der Porosität beitragen, so daß insgesamt auf eine mit zunehmender Schichtdicke offensichtlich geänderte Struktur mit größeren

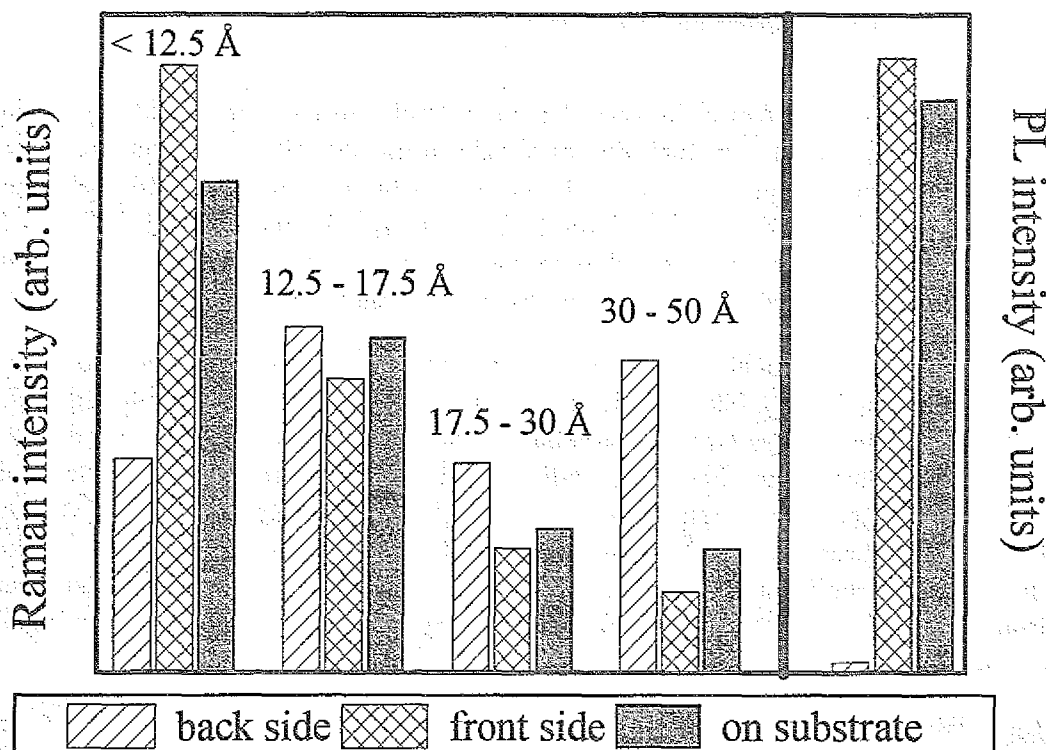


Abb. 6.18: Vergleich der Kristallitgrößen und der PL-Intensität einer freitragenden, $100\ \mu\text{m}$ dicken porösen Schicht von der dem Elektrolyten zugewandten Vorder- und Rückseite mit einer $100\ \mu\text{m}$ Einzelschicht.

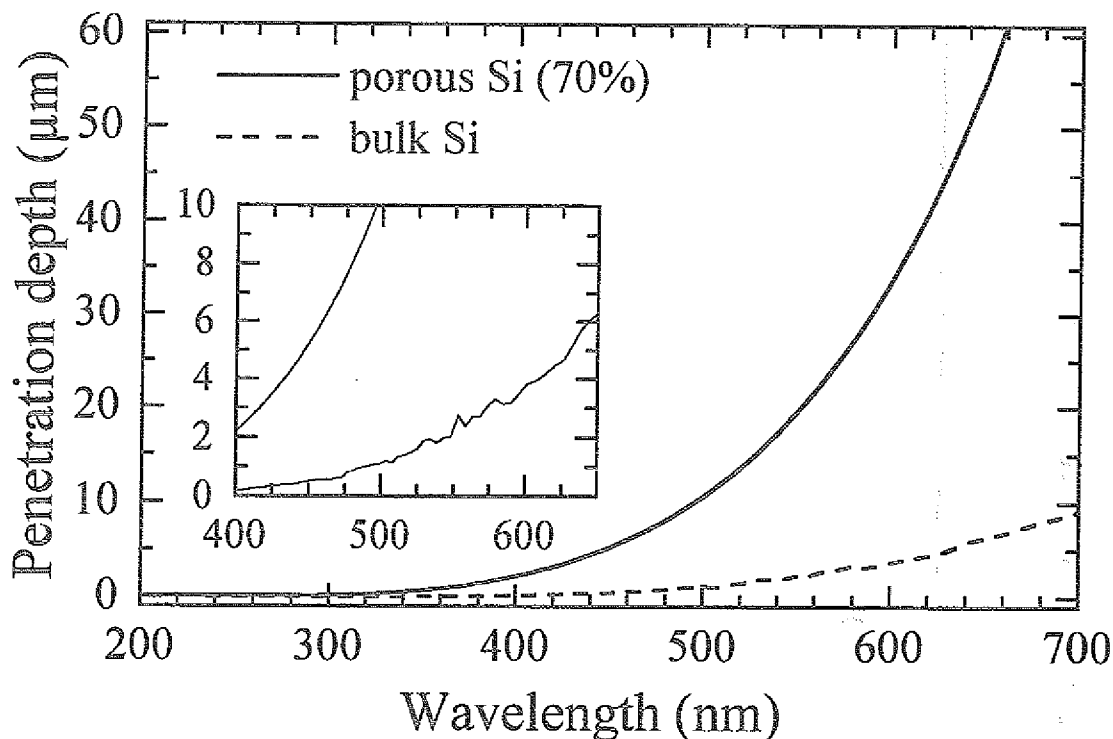


Abb. 6.19: Aus Reflexionsdaten ermittelte Eindringtiefe für eine 70 % und 45 μm dicke Probe. Im Vergleich die aus Literaturdaten (Aspnes, [150]) berechnete Eindringtiefe für kristallines Si.

Kristalliten zu tieferen Schichten zu schließen ist. Die aus der Anpassung gewonnenen Werte für Halbwertsbreite und Frequenzshift weisen keine drastischen Unterschiede von der auf dem Substrat verbliebenen Schicht mit $\Gamma = 5,75 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\omega = 2,60 \text{ cm}^{-1}$ auf, vielmehr belegen die für die Vorderseite mit $\Gamma = 6,32 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\omega = 2,85 \text{ cm}^{-1}$ und für die Rückseite mit $\Gamma = 5,38 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\omega = 2,23 \text{ cm}^{-1}$ gemessenen Werte tendenziell die zunehmende Amorphisierung und den Anstieg von Stress in Übereinstimmung mit den gefundenen Verteilungen. Eine Beeinflussung durch das Substrat und eine an freistehenden Schichten deutliche Zunahme des Frequenzshiftes [130] kann für diese Proben ausgeschlossen werden. Über eine mit der mechanischen Ablösung dieser Schichten verbundenen Beeinträchtigung können jedoch keine Aussagen gemacht werden.

Tiefenaufgelöste RAMAN-Streuung

In Analogie zur Untersuchung der Tiefeninhomogenität der Mikrostruktur von beleuchtetem n -Material (Kap. 5.1.5) soll in diesem Abschnitt durch Variation der Informationstiefe infolge unterschiedlicher Anregungswellenlängen in RAMAN-Messungen Aussagen über die Tiefenabhängigkeit der Mikrostruktur gewonnen werden. Zunächst soll zu diesem Zwecke für die verwendete Probe (45 μm dick, Porosität 70 %) die Eindringtiefe für die jeweils verwendeten Laserlinien bestimmt werden. Dies erfolgt durch eine Anpassung des Reflexionsspektrums der Probe im sichtbaren Bereich mit Hilfe des Fourouhi-Bloomer Modells, bei welchem durch Variation verschiedener in die Anpassung einfließender Oszillatorenergien und -stärken eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum erzielt wird. Direkte physikalisch sinnvolle

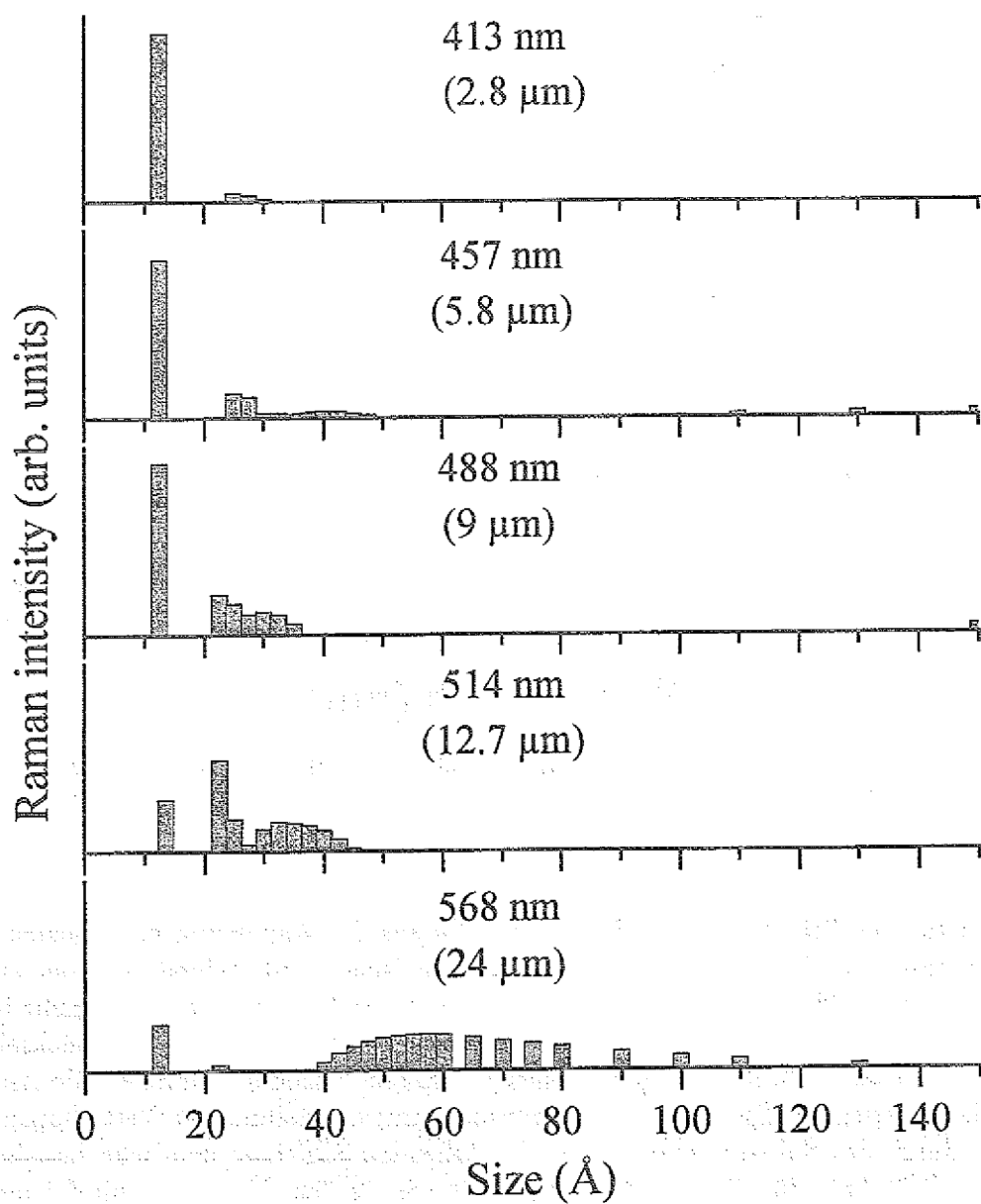


Abb. 6.20: Ermittlung der Kristallitgrößenverteilung von einer 45 μm dicken, *p*-dotierten Probe bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge und somit variierender Eindringtiefe. Diese ist aus den Berechnungen von Abb. 6.19 in den Legenden eingetragen.

Aussagen können damit nicht erzielt werden, jedoch gelangt man auf diesem Wege zu einer funktionalen Darstellung des Meßspektrums. Geht man von der Definition der Lichteindringtiefe als Abfall der Intensität mit $1/e$ über die Probendicke aus, so ergibt sich aus der Betrachtung des zeitunabhängigen elektrischen Feldes (vergl. [31]) die Lichteindringtiefe d mit κ als Imaginärteil der komplexen Brechzahl zu

$$d = \frac{c}{\kappa \cdot \omega} \quad (6.10)$$

mit dem physikalisch einzig sinnvollen Wert

$$\kappa = \sqrt{-\frac{\text{Re} \langle \epsilon \rangle}{2}} + \sqrt{\frac{\text{Re} \langle \epsilon \rangle^2}{4} + \frac{\text{Im} \langle \epsilon \rangle^2}{4}}, \quad (6.11)$$

wobei $Re < \epsilon >$ der Real- und $Im < \epsilon >$ der Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist. Anhand dieser Gleichungen und der aus den Reflexionsdaten ermittelten dielektrischen Funktion ergibt sich die in Abb. 6.19 dargestellte Lichteindringtiefe. Im Vergleich dazu sind die aus [150] entnommenen Daten für kristallines Si eingetragen.

Eine Auswertung der mit den verschiedenen Laserlinien angeregten Probe zeigt eine in Abhängigkeit der Eindringtiefe merklich veränderte Struktur (Abb. 6.20). Gleiche Beobachtungen konnten auch an den beleuchteten n -Proben festgestellt werden, wobei die Ausprägung der Änderung mit zunehmender Eindringtiefe wesentlich deutlicher war (Kap. 5.1.5). Mit zunehmender Eindringtiefe lassen sich größere Kristallite beobachten, der Schwerpunkt der Beiträge um 25 Å verschiebt sich bis zu 60 Å. Eine Auswertung der 647 nm-Linie zeigt merkbare Beiträge für noch größere Kristallite, wobei die fehlende Schwerpunktsbildung für diese Kristallite auf eine Durchsicht auf das Substrat schließen läßt, was anhand der Eindringtiefe bestätigt wird. Eine Betrachtung des relativen Anteiles der Kleinstkristallite durch Bildung des Verhältnisses der Streuintensitäten von diesen Kristalliten ($< 12,5 \text{ Å}$) mit den restlichen Beiträgen der Verteilung unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Streuquerschnitte für amorphes und kristallines Si belegt zu höheren Anregungswellenlängen einen exponentiellen Abfall der Kleinstkristallite. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den im vorherigen Abschnitt gefundenen Ellipsometrie- und RAMAN-Daten, die von einer Reduktion der Kristallitgröße bei längerer Ätzzeit ausgehen und somit die hier gefundene Verringerung im oberflächennahen Probenbereich infolge einer weiteren Reduktion bzw. chemischen Ätzens durch längere Verweilzeit im Elektrolyten verstehen helfen.

Die hier beobachteten Effekte verdeutlichen eine besonders für Schichtsysteme notwendige Berücksichtigung der Schichtdicke und der durch Inhomogenitäten in der Schichtdicke veränderten Porosität.

Für technische Applikationen ist neben der gezielten Herstellung der Strukturen und der damit notwendigen Untersuchung der Homogenität eines Schichtsystemes bzw. der Einzelschichten eines Schichtsystemes und der Übereinstimmung von Vorgabeparametern mit experimentell gewonnenen Werten von Porosität und Schichtdicke auch die Stabilität eines Schichtsystemes unter Erhöhung der Temperatur von Bedeutung. Diese soll im folgenden untersucht werden.

6.1.7 Thermische Stabilität von Schichtsystemen

Infolge der doch starken strukturellen Unterschiede einzelner Schichten unterschiedlicher Porosität in einem Schichtsystem lassen sich gerade an den Übergängen verschiedener Schichten eine vergrößerte Verspannung bzw. ein anwachsender Strain vermuten. Zum Zwecke späterer Oxidationen der Schichtsysteme, einerseits zur Änderung der optischen Eigenschaften und andererseits zur Stabilisierung der Lumineszenzeigenschaften und einer Verhinderung von unkontrollierter Alterung, ist zunächst eine Untersuchung der thermischen Stabilität ohne zusätzliche Oxidation sinnvoll. Für eine Überprüfung der Temperaturbeständigkeit wurde ein 65%/75%-Schichtsystem (Dicken 23 nm bzw. 150 nm bei 60-facher Wiederholung) hergestellt. Dieses wurde im UHV für 10 min auf die angegebene Temperatur aufgeheizt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die PL der Probe gemessen und danach die Probe erneut auf die nächsthöhere Temperatur aufgeheizt. Anhand der PL-Daten (Abb. 6.1.7) läßt sich zunächst neben den Schichtdickeninterferenzen eine Struktur bei $\sim 625 \text{ nm}$ erkennen, die auf die schon bekannten Interferenzen an den einzelnen Schichten zurückzuführen ist. Mit zunehmender Temperatur verringert sich die PL-Intensität, was aus Untersuchungen an Einzelschichten bekannt ist und auf eine Desorption des passivierenden Wasserstoffs und einer damit verbundenen Erhöhung freier

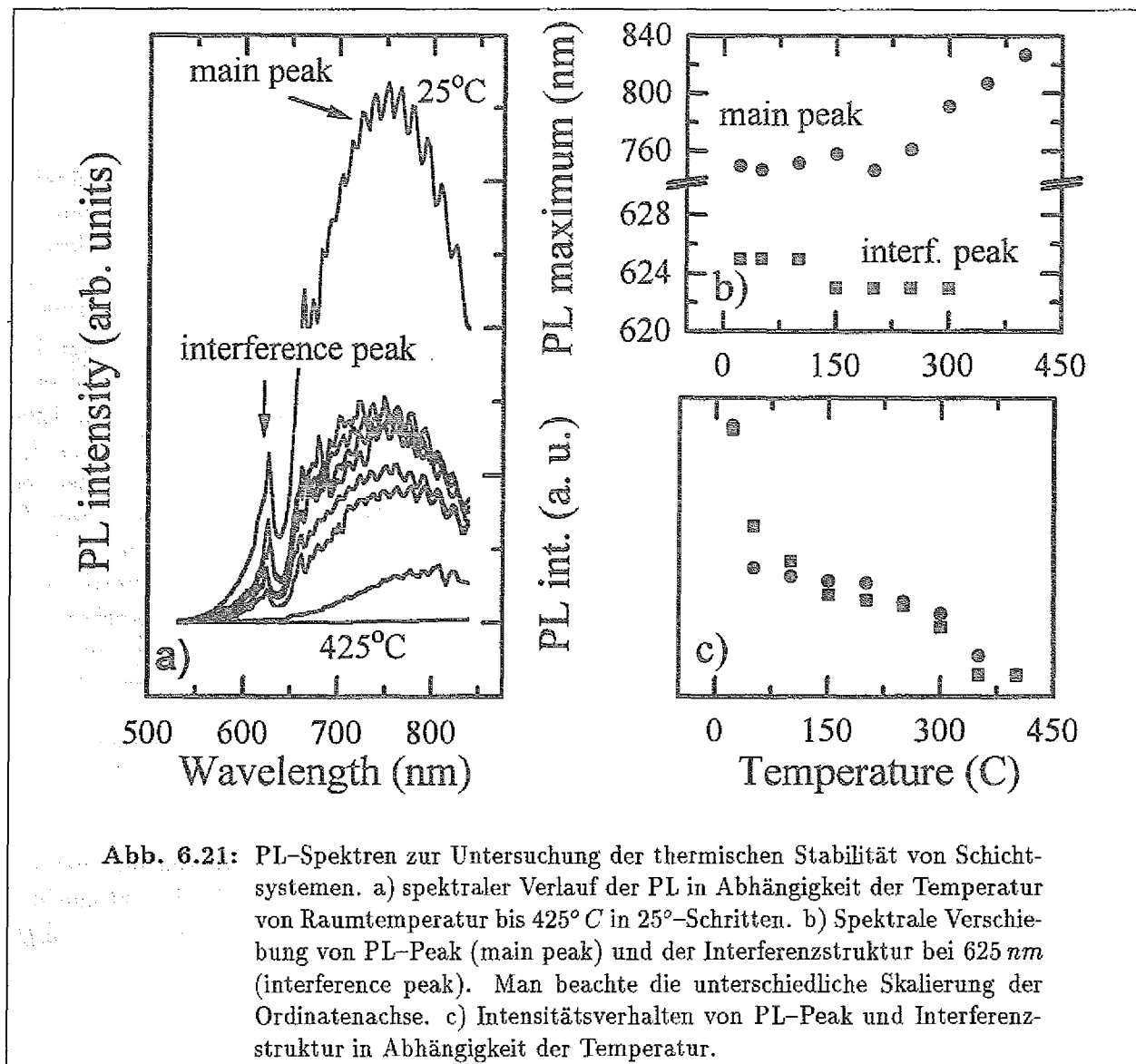


Abb. 6.21: PL-Spektren zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Schichtsystemen. a) spektraler Verlauf der PL in Abhängigkeit der Temperatur von Raumtemperatur bis 425°C in 25°C -Schritten. b) Spektrale Verschiebung von PL-Peak (main peak) und der Interferenzstruktur bei 625 nm (interference peak). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinatenachse. c) Intensitätsverhalten von PL-Peak und Interferenzstruktur in Abhängigkeit der Temperatur.

Oberflächenbindungen (*dangling bonds*) des Si zurückzuführen ist [112]. Bei ca. 425°C platzte das Schichtsystem ganzflächig ab, was durch eine mechanische Instabilität des Schichtsystems infolge unterschiedlicher, thermischer Ausdehnung der Einzelschichten verstanden werden kann. Ein Vergleich der Abnahme der PL-Intensität des Peak-Maximums mit der PL-Intensität des Peaks bei 625 nm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung in der relativen Intensitätsabnahme, so daß Änderungen der PL-Intensität selbst in den Schichtsystem-spezifischen Strukturen nur auf die eben erwähnte Wasserstoffdesorption zurückzuführen sind. Die Untersuchung sowohl der Peak-Verschiebung des PL-Maximums als auch der Verschiebung der Strukturen um 625 nm zeigt bemerkenswerte Tendenzen: Im Gegensatz zum deutlichen Rotshift des PL-Maximums bleibt die Peaklage der Schichtstruktur nahezu konstant (man beachte die Skalierung). Der Rotshift kann durch die vermehrten Beiträge größerer Kristallite zum Gesamtspektrum verstanden werden und gibt einen weiteren Hinweis auf die Anwendbarkeit des Quantenmodells zur Beschreibung der porösen Struktur. Die Stabilität der Schichtstruktur zeigt, daß bis zum vollständigen Kollabieren der Schicht mögliche, thermisch bedingte Verspannungen zwischen den Schichten (z. B. Ausdehnung oder Kontraktion) bis $\sim 400^{\circ}\text{C}$ keinen Einfluß auf Interferenzeffekte haben. Für eine Oxidation ist schließlich noch die unter Sauerstoffeinfluß aufzuheizende

Probe zu untersuchen, was exemplarisch für Übergitter in Kapitel 6.2 geschehen soll. Diese Untersuchung muß als ein Indiz für die thermische Stabilität in dem gewählten Temperaturbereich gelten.

6.2 Thermische Oxidation von Schichtsystemen

Im vorherigen Kapitel wurde die thermische Stabilität von Schichtsystemen untersucht. Eine Änderung der optischen Daten kann durch eine mit der Erwärmung der Übergitter in Sauerstoffumgebung stattfindende Oxidation erzielt werden. Infolge der Oxidbildung ist somit eine weitaus größere Differenzierung im Brechungsindex möglich, als durch die Ausschöpfung des möglichen Porositätsspielraumes erreichbar wäre. Die Auswirkung der Oxidation auf ein Schichtsystem mit Porositäten von 65 %/75 % und Schichtdicken von 50 nm bzw. 400 nm soll mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen untersucht werden. Die Proben wurden direkt nach der Präparation in einem RTP (Rapid Thermal Processing)-Ofen (Firma: ADDAX) unter einem Fluß von 5 l/min O_2 bei 300°C verschiedene Zeiten von 5 min bis zu 60 min oxidiert. Vor jedem Start des Prozesses wurde der Ofen abgepumpt. Infolge einer einstellbaren Maximalzeit von 20 min mußte für länger oxidierte Proben der Oxidationsprozeß mehrmals gestartet werden, die Probe blieb währenddessen im Ofen.

Die Photolumineszenzspektren der Proben (Abb. 6.22) zeigen zunächst eine mit zunehmender Dauer der Oxidation erhöhte PL-Intensität. Eine Ausnahme bildet die für 60 min oxidierte Probe. Der Anstieg der PL-Intensität ist von Einzelschichten her bekannt [49, 52, 112] und korrespondiert mit einer Reduktion der Größe der Kristallite bzw. einer geänderten Passivierung

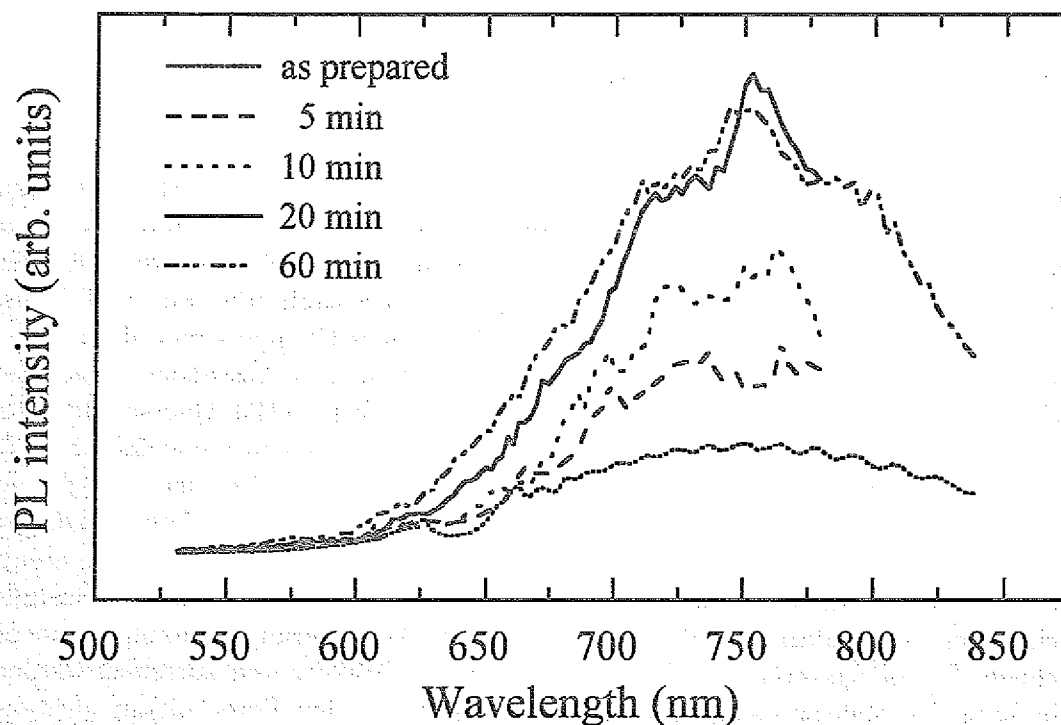


Abb. 6.22: PL-Spektren von verschieden lang oxidierten 65 %/75 %-Übergittern (Schichtdicken 50 nm bzw. 400 nm). Die Oxidation wurde in einem RTP-Ofen bei 300°C unter Sauerstoffzufluß durchgeführt.

dieser, so daß insgesamt eine höhere Effizienz erreicht wird. Die Verringerung der Intensität bei der hier gemessenen höchsten Oxidationsdauer kann zum einen auf einen Meßfehler aufgrund geringfügig geänderter Fokussierung des Lasers auf der Probe, aber auch auf eine beginnende vollständige Oxidation der Kristallite und einer damit verbundenen Abnahme der Lumineszenzintensität zurückzuführen sein. Mit zunehmender Oxidationsdauer ändert sich aber auch der spektrale Verlauf der PL drastisch. Der aus dem vorherigen Abschnitt bekannte charakteristische Einbruch der PL bei ca. 630 nm nimmt mit zunehmender Dauer der Oxidation ab. Im Gegensatz zu den Betrachtungen bei den Untersuchungen der thermischen Stabilität spielen hier die Faktoren der Variation der Oxidationszeit und schließlich die Anwesenheit von Sauerstoff eine weitere Rolle. Auffällig ist auch die Ausbildung von Strukturen im Vergleich zu der nicht oxidierten Probe schon bei geringen Oxidationszeiten. Diese Strukturen (z. B. bei 700 nm oder bei 775 nm) können somit nicht auf eine statistische Fluktuation der PL-Intensität zurückgeführt werden, sondern müssen als durch die Oxidation verursachte Beeinflussung des spektralen Verlaufes betrachtet werden. Bei Oxidationszeiten von 20 min bzw. 60 min ist die deutliche Ausprägung eines Peaks im Lumineszenzspektrum bei ca. 750 nm zu erkennen. Die Lage dieses Peaks muß jedoch auf dem Hintergrund der aus Reflexionsmessungen an oxidierten Einzelschichten gewonnenen optischen Daten ausgewertet werden, so daß es gerade in diesem Bereich weiterer Messungen bedarf. Trotzdem konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, daß eine Änderung der optischen Daten durch Oxidation zu einer weiteren Möglichkeit der Beeinflussung der spektralen Lumineszenz von porösem Silicium dient. Ein weiterer Vorteil dieser Technik ist die mit der Oxidation verbundene Änderung der Lumineszenzeigenschaften. Ursache hierfür kann neben einer Reduktion der Kristallitgröße und einer mit der Oxidation der Proben einhergehenden Erhöhung der optischen Transparenz eine Passivierung der Oberfläche sein. Ein weiterer Vorteil der Oxidation ist eine damit verbundene Stabilisierung der filternden Eigenschaften.

6.3 Modulation des Lichtes

Neben den Herstellungsparametern wie Zeit und Stromdichte läßt sich auch die Beleuchtung bei der Herstellung einer Schicht variieren. In diesem Abschnitt soll der Einfluß der Änderung der Beleuchtungsstärke beim Ätzen auf n -dotiertem Si untersucht werden, wobei die Beleuchtung durch einen von oben in die Ätzzelle eingekoppelten Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 647 nm realisiert wurde. Der Laserstrahl wurde mit Hilfe eines Choppers moduliert. Die Probe (Stromdichte $6,4\text{ mA/cm}^2$) wurde während der Herstellung in 10 s Abständen beleuchtet bzw. verdunkelt und nach 20 min dem Elektrolyten entnommen. Eine TEM-Querschnittsaufnahme (Abb. 6.23) zeigt unter einer in der Abbildung nicht dargestellten mikroporösen Schicht eine Ausbildung von in der Dicke variierten Makroporen. Diese Modulation ist über die gesamte Dicke der porösen Schicht zu verfolgen. Eine Erklärung für die Aufweitung bzw. Verjüngung der Makroporen liefert eine Betrachtung der an der Ätzzelle während der Herstellung abfallenden Spannung (Abb. 6.24). In Anlehnung an die in [65] von LEHMANN beschriebene Beeinflussung des Durchmessers der Makroporen durch Änderung der Anodisierungsspannung kann hier der aufgezeichnete Spannungsverlauf direkt mit der Form der Makroporen korreliert werden. Für die Ausbildung der Makroporen ist eine Feldüberhöhung an den Porenspitzen notwendig, so daß infolge dessen ab einer gewissen Durchbruchspannung Ladungsträger auch ohne Beleuchtung vom Substrat zu den Porenspitzen gelangen können. Somit wird eine Verlängerung der Makroporen bzw. ein Fortschreiten des Ätzprozesses ermöglicht. Die für diese Felder benötigte äußere Spannung ist stark von der Geometrie der Poren abhängig. In Perioden der Dunkelheit,

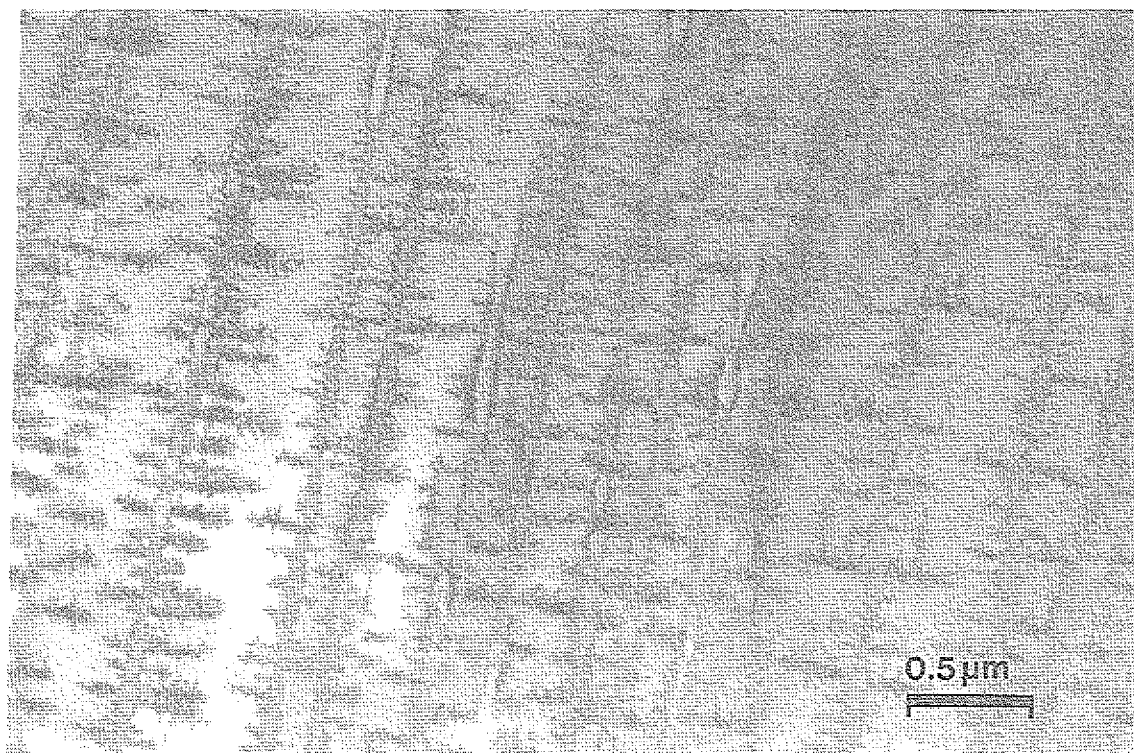


Abb. 6.23: Lichtmodulierte n -Probe, bei der die eingestrahlte Laserlinie von 647 nm in 10 s -Abständen durch einen Chopper geblockt wurde. In der Abbildung ist die deutliche Dickenmodulation der Makroporen zu beobachten, die aus Berechnungen der Ätzrate für diese Laserlinie mit der Modulationsfrequenz des Choppers übereinstimmt.

in denen kein zusätzlicher Ladungsträgerfluß durch die Beleuchtung ermöglicht wird, steigt die an der Ätzzelle anliegende Spannung drastisch an, da infolge des großen Porendurchmessers eine für die Feldüberhöhung entsprechend hohe Spannung notwendig ist. Der Ladungsträgerfluß nimmt infolge der fehlenden Beleuchtung nun merklich ab, so daß die Poren verjüngt werden und der Ätzprozeß an der Spitze der Poren fortsetzen kann. Aufgrund der so erfolgten Verringerung des Porendurchmessers nimmt die für die Durchbruchfeldstärke benötigte Spannung mit dem Durchmesser der Poren ab, so daß der Abfall der Spannung direkt – wie in Abb. 6.24 schematisch verdeutlicht – mit der Verringerung der Porenfläche bei konstanter Feldstärke korrespondiert.

Ein Vergleich der Modulationsperiode aus den in Kap. 5 ermittelten Ätzraten ist infolge der unbekannten Ätzrate der Makroporen unter Dunkelheit nicht möglich, auch verhindert die mangelnde Möglichkeit der perspektivischen Zuordnung im TEM-Bild eine genaue Bestimmung der Modulationsperiode.

Ähnliche Untersuchungen an p -Material ließen unter dem TEM keine sichtbaren Modulationen erkennen, was sicherlich u. a. auf Kontrastprobleme zurückzuführen ist. Photolumineszenz-Messungen an diesen Strukturen wiesen keine Strukturen im spektralen Verlauf auf. Für eine

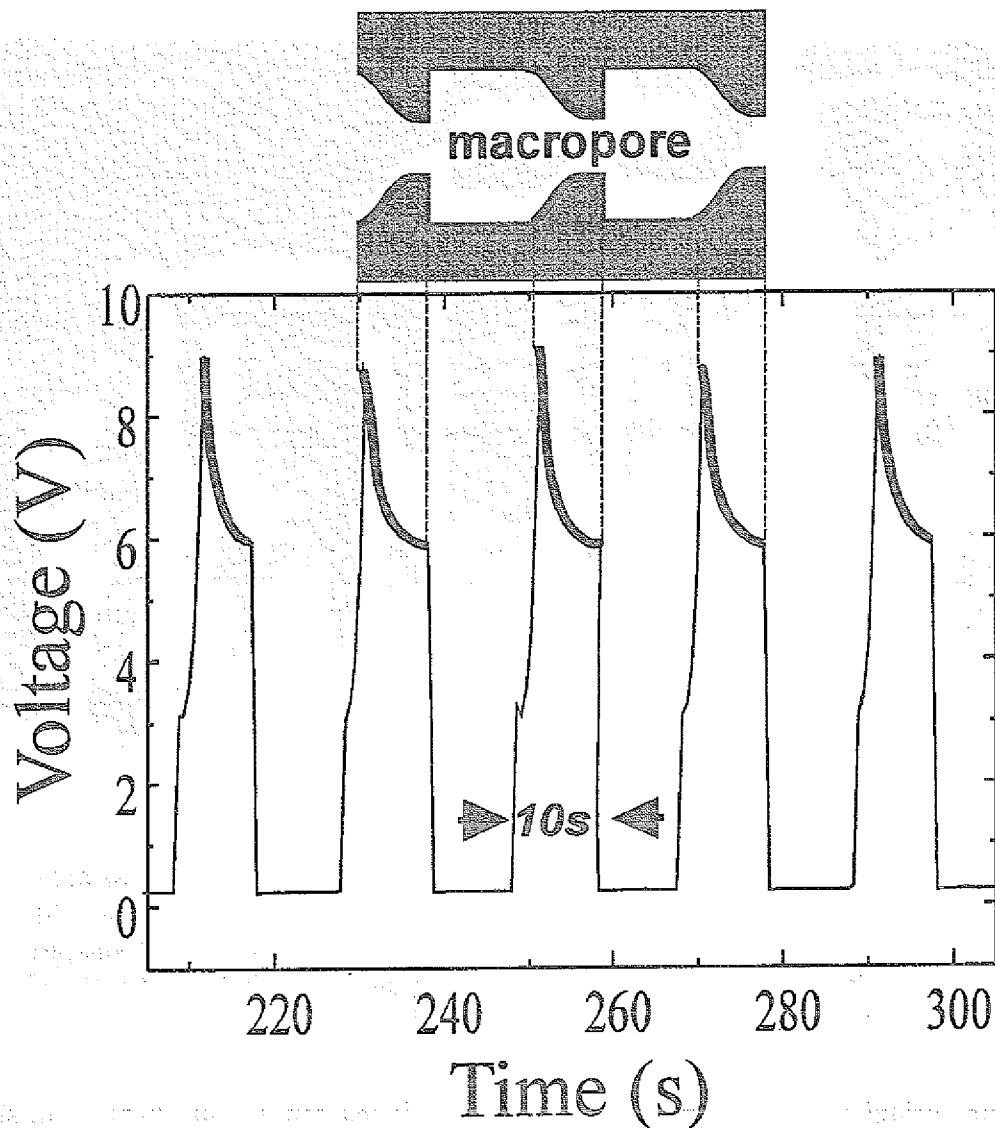


Abb. 6.24: An der Ätzzelle während der Herstellung abfallende Spannung, die aufgrund der Porengeometrie mit der Modulation der Makroporen korreliert werden kann.

Bewertung der mit dieser Modulation der Beleuchtungsstärke verbundenen Morphologieänderungen sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig, die sowohl den Einfluß der Lichteindringtiefe auf die Modulation als auch unterschiedliche Modulationsfrequenzen berücksichtigen. Ein Problem der Modulation der Beleuchtungsstärke ist jedoch nicht von der Hand zu weisen: Durch die Einstrahlung zusätzlicher Photonen wird es oberhalb der eingestrahlten Energie keine Selbstfokussierung bzw. Verarmung der Kristallite geben, so daß im Gegensatz zur Variation der Stromdichte keine Beschränkung der Ätzfront auf den Übergang Elektrolyt/Substrat stattfinden wird, sondern während der Dunkelperioden hergestellte Strukturen in Perioden der Beleuchtung weiter reduziert werden können. Die Ausbildung der senkrecht zu der Richtung der Makroporen gebildeten, kleineren Ätzkanäle könnte somit aus einem Überangebot an Ladungsträgern während der beleuchteten Phasen resultieren, so daß dort die für die Bildung von Makroporen nicht benötig-

ten oder durch die Beleuchtung in Bereichen, in denen die Makroporenformation schon vollzogen wurde, dissoziierten Ladungsträger seitliche Kanäle in unregelmäßigen Abständen zwischen den Poren bilden. Für diese Annahme spricht die mit zunehmender Tiefe der Poren abnehmende Länge dieser seitlichen Ätzkanäle.

6.4 Periodisch dotierte Übergitter

Bei den vorher diskutierten Strukturmodulationen war für eine Änderung der Morphologie die Variation der Ätzparameter notwendig. Die periodisch dotierten Übergitter (Typ II) unterscheiden sich jedoch grundsätzlich von diesen durch eine Vorgabe der Modulation durch das vorhandene Substratmaterial z. B. durch epitaktisch aufgewachsene Schichten. In diesem Abschnitt soll nun exemplarisch ein Typ II Übergitter untersucht werden, bei dem mittels LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Phase Deposition) unterschiedlich dotierte Schichten auf ein hochdotiertes Substratmaterial aufgewachsen wurden. Vor der eigentlichen Charakterisierung einer geätzten Probe durch TEM werden jedoch zunächst die Schichten in Bezug auf ihre Dotierung bzw. die Homogenität ihrer Dotierung in den einzelnen Schichten hin untersucht.

6.4.1 Herstellung von Übergittern auf periodisch dotiertem Substrat und Charakterisierung des Substrates

Für das hier analysierte Übergitter wurden 20 Schichten in abwechselnder Dotierung von p ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) und p^+ ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) Schichten mittels LPCVD bei 800°C auf p^+ -Substratmaterial aufgewachsen. Als Dotierstoff diente Bor. Die Herstellung der niedrig dotierten Lagen wurde dadurch erzielt, daß die Dotierquelle abgeschaltet wurde und der noch vorhandene Dotierstoff ausdiffundieren konnte. Die so hergestellten Schichten werden nun anschließend im Hinblick auf ihr Dotierprofil bzw. ihre Homogenität sowohl mit tiefenaufgelöster Kapazitätsmessung in Abhängigkeit der anliegenden Spannung (CV-Messung) als auch mit SIMS (Sekundärionen-massenspektroskopie) untersucht. Anhand des am Anfang dieses Kapitels aufgezeigten Zusammenhanges von Ätzrate und Porosität in Abhängigkeit der Stromdichte und der Dotierung wird die Sensitivität der Ätzparameter auf die Mikrostruktur ersichtlich. Aus diesem Grunde ist eine Überprüfung der aufgewachsenen Schichten unabdingbar.

CV-Messung

Durch tiefenaufgelöste CV-Messungen (Etching-CV) kann bei bekannter Ätzrate die Dotierung durch Umsetzung der an dem Substrat/Elektrolyt-System zu messenden Kapazität in ein Dotierprofil bestimmt werden. In diesem Fall hat sich aber diese Meßmethode als nicht geeignet erwiesen. Aufgrund des verwendeten Elektrolyten ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$) und der für die Bestimmung der Kapazität von p -Material notwendigen Messung im Bereich der Sperrspannung ist es wahrscheinlich, daß die Dissoziation des Elektrolyten zu einer Anhäufung von positiv geladenen Ionen in der Nähe der Oberfläche des Halbleiters führt. Durch den zyklischen Prozeß von elektrochemischem Ätzen und Kapazitätsmessung kommt es zu ständigen Umladungen der Ladungsdoppelschichten im Halbleiter/Elektrolyt-System (Raumladungszone im Elektrolyten = GOUY-CHAPMAN-Schicht, HELMHOLTZ-Schicht und Raumladungszone im Halbleiter, siehe [151, 152]). Diese

Effekte können in der CV-Messung nicht separiert werden und führen zu falschen Meßergebnissen, die sich in merklichen Kapazitätsschwankungen und somit Dotierkonzentrationspeaks äußern. Vor allem bei den hier verwendeten Übergittern mit hohen Dotierungen und den p^+/p -Übergängen, die ähnlich wie p/n -Übergänge behandelt werden können, werden die Probleme der Kapazitätsmessung verstärkt. Die in diesen Messungen gewonnenen Daten können nicht für eine genaue Analyse des Profils herangezogen werden. Eine bessere Methode ist die im folgenden Abschnitt vorgestellte Methode der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS).

Sekundärionenmassenspektroskopie

Die Sekundärionenmassenspektroskopie, auch kurz SIMS genannt, ermöglicht durch einen Beschuß der Oberfläche mit Ionen eine kontinuierliche Abtragung dieser und detektiert die abgesputterten positiven bzw. negativen Ionen mit Hilfe eines Massenspektrometers. Für die hier vorgenommenen Untersuchungen wurde das Bor^{11} Isotop in Abhängigkeit der abgetragenen Schicht registriert. Mit Hilfe der Sputterrate (in diesem Fall $2,7 \text{ nm/min}$) und der Umrechnung des Anteiles des Bor-Isotopes in eine Gesamtborkonzentration konnte somit das in Abb. 6.25 veranschaulichte Dotierprofil gewonnen werden. Aus der Analyse der Halbwertsbreite des Profils für die einzelnen Schichten läßt sich die Schichtdicke zu $70 \pm 3 \text{ nm}$ bestimmen. Die Dicke der einzelnen Schichten variiert über die Gesamtdicke des abgeschiedenen Materiales in dem angegebenen Fehlerbereich. Des weiteren ist zu erkennen, daß die angegebenen Dotierungen mit den eingestellten übereinstimmen, lediglich zum p^+ -Substrat hin ist eine leichte Abnahme der Dotierung in der untersuchten Probe festzustellen. Innerhalb einer Schicht ist deutlich ein

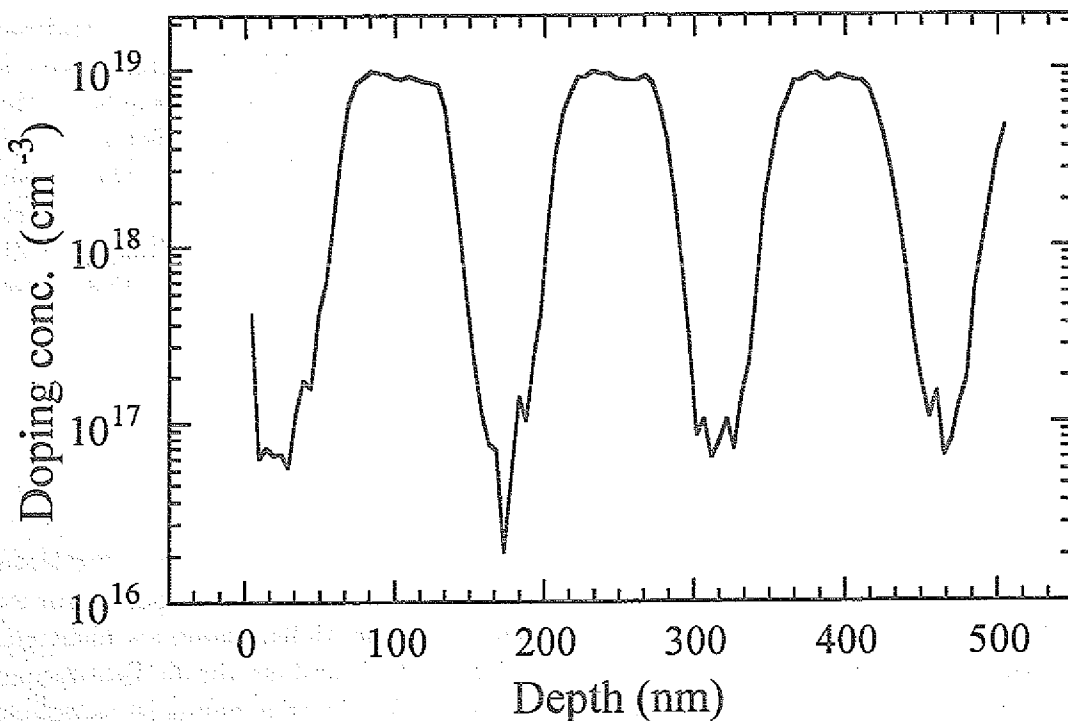


Abb. 6.25: Dotierprofil der für das Typ II Übergitter verwandten LPCVD-Schichten, ermittelt aus der Umrechnung der in den SIMS-Messungen detektierten Bor^{11} -Isotop-Konzentration mit Hilfe des bekannten Verhältnisses von Bor^{11} -Isotop zur Gesamtborkonzentration.

Dotierprofil zu erkennen, das auf dem Hintergrund des Sputterprozesses als solches mit der bevorzugten Abtragung von Sauerstoff und dem Vortreiben von schon abgeschossenem Material zu sehen ist [153]. Gerade in dem im folgenden wichtigen, niedrig dotierten Bereich kann aufgrund des Rauschens des Meßsignales keine Aussage über den genauen Verlauf eines solchen Profiles gemacht werden, Erfahrungswerte deuten darauf hin, daß eine Diffusion im Bereich von $\sim 10 - 15 \text{ nm}$ nicht mehr aufgelöst werden kann [153]. Die so charakterisierten Schichten wurden elektrochemisch geätzt, wie im folgenden erläutert wird.

6.4.2 Ätzen des dotierungsmodulierten Substrates

Die wie oben beschrieben auf das Substratmaterial abgeschiedenen Schichten werden mit einem konstanten Strom von 48 mA/cm^2 geätzt, so daß sich Porositäten von 40 % bzw. 70 % für das hoch- bzw. niedrigdotierte Material einstellen. Eine Kontrolle des Ätzprozesses ermöglicht die Auswertung der zugehörigen Spannungs-Zeit-Kurve (Abb. 6.26): Aufgrund ihrer Dotierung liegt an der Ätzzelle für höher dotiertes Material die geringere Spannung an (für eine genaue Betrachtung des Zusammenhanges von Spannung und Dotierung siehe [154, 155]). Die globale Tendenz des Spannungsabfalles mit zunehmender Zeit, vor allem die hohen Werte zu Anfang, sind noch nicht vollständig verstanden. Ein möglicher Erklärungsansatz bietet die mit der Ätzung verbundene Reduktion von sperrenden p^+/p Übergängen mit fortschreitender Zeit. Die Differenzierung der Spannung nach der Zeit erlaubt die Prozeßkontrolle mit dem gezielten Abbruch des Ätzprozesses bei der gewünschten Anzahl von Schichten.

6.4.3 Charakterisierung des Schichtsystemes

Die Charakterisierung des Übergitters soll im wesentlichen mit Hilfe von TEM-Aufnahmen vorgenommen werden. RAMAN- und Photolumineszenzmessungen eignen sich zum einen wegen

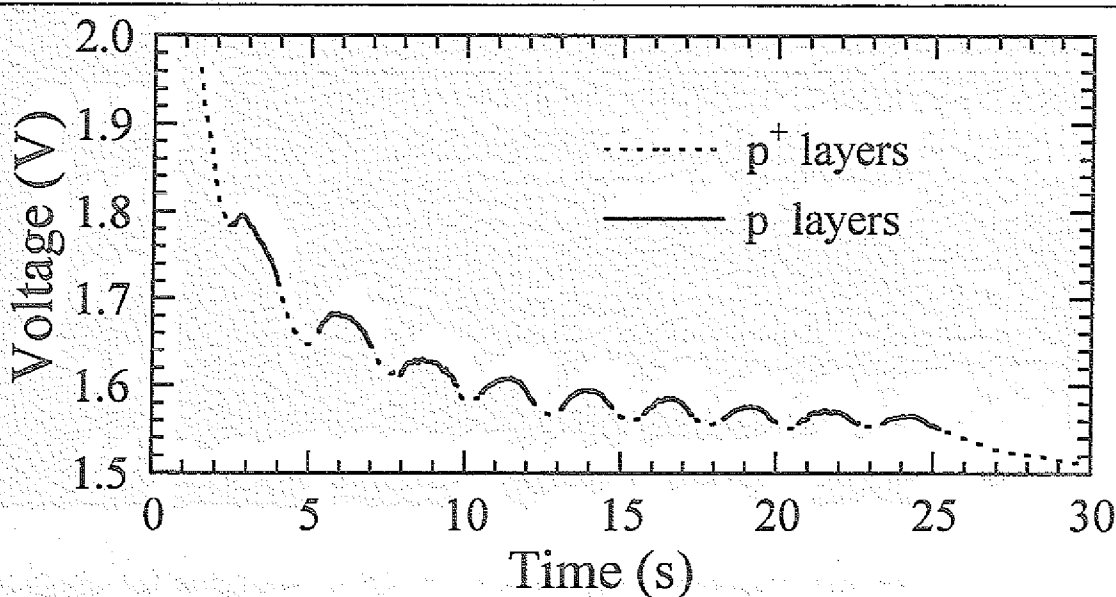


Abb. 6.26: Verlauf der während des Ätzprozesses eines Typ II Übergitters aufgezeichneten Spannung in Abhängigkeit der Zeit.

einer Strukturmittlung und zum anderen wegen der geringen PL-Effizienz infolge der verwendeten Dotierungen nicht.

Transmissionselektronenmikroskop

Abb. 6.27 zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme des wie oben beschrieben hergestellten Typ II Übergitters. An Stelle der zwei separaten Schichten mit unterschiedlicher Dotierung und damit auch Mikrostruktur sind drei bzw. vier verschiedene Schichten zu erkennen. Eine Erklärung dafür bietet die unterschiedliche Selektivität des Ätzprozesses bezüglich der verschiedenen dotierten Schichten [154], die hier erstmalig in einem TEM-Bild veranschaulicht werden konnte. Eine Erweiterung dieses Modells auf Übergitter veranschaulicht Abb. 6.28: Aufgrund einer natürlichen Rauigkeit der Ätzfront in der p -Schicht kommt es zu einem lokalen Kontakt der Ätzfront mit dem p^+ -Material (Phase A in Abb. 6.28). Die SCHOTTKY-Barriere im p^+ -Material [154] ermöglicht nun den verstärkten Transport von Ladungsträgern in dieser Schicht, so daß der Ätzprozeß nun vornehmlich in der hochdotierten Schicht abläuft und in der p -Schicht eine kristalline Struktur (im TEM-Bild als dunkle Bereiche erkennbar) zurückläßt. Es kommt somit zu

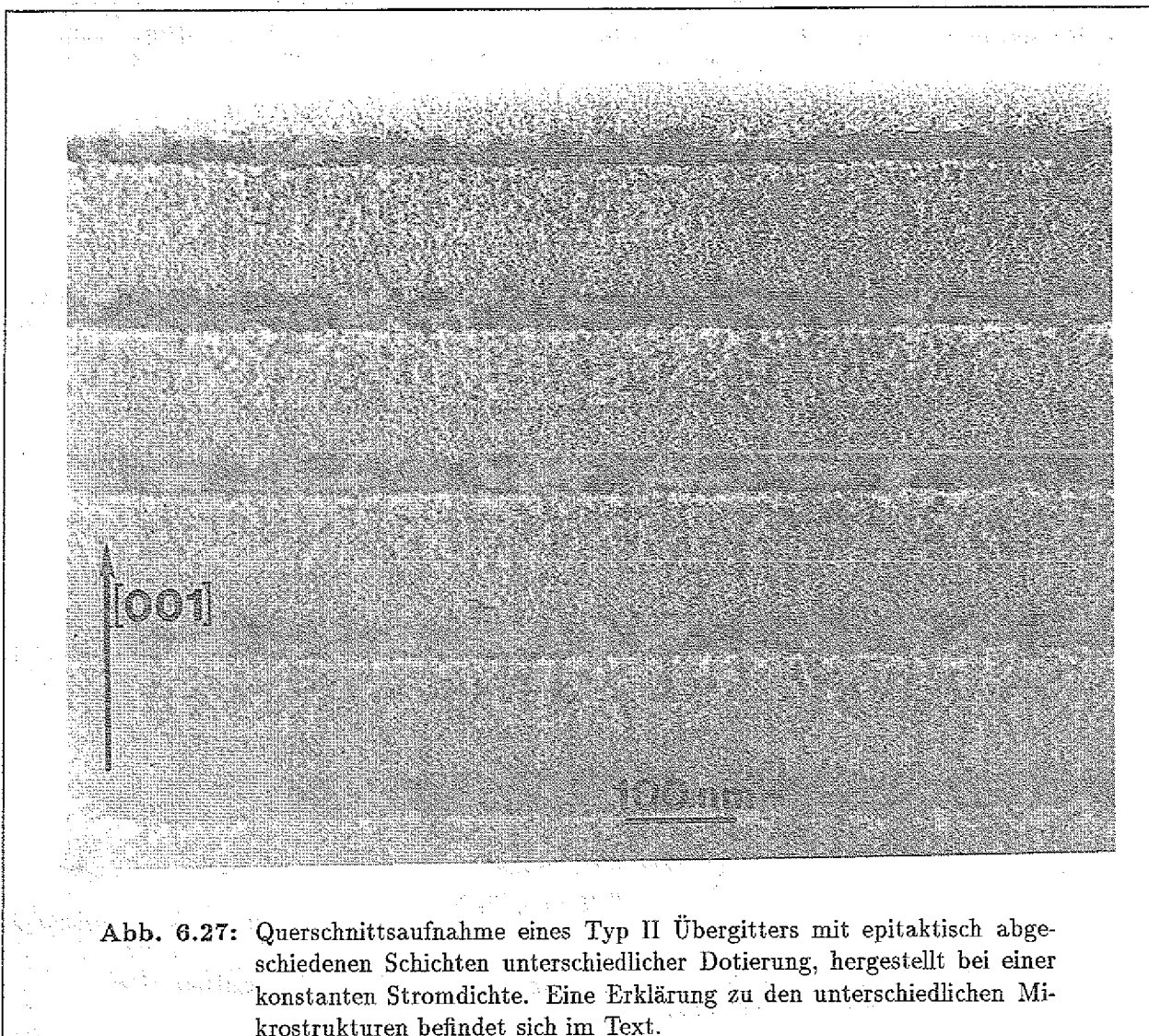
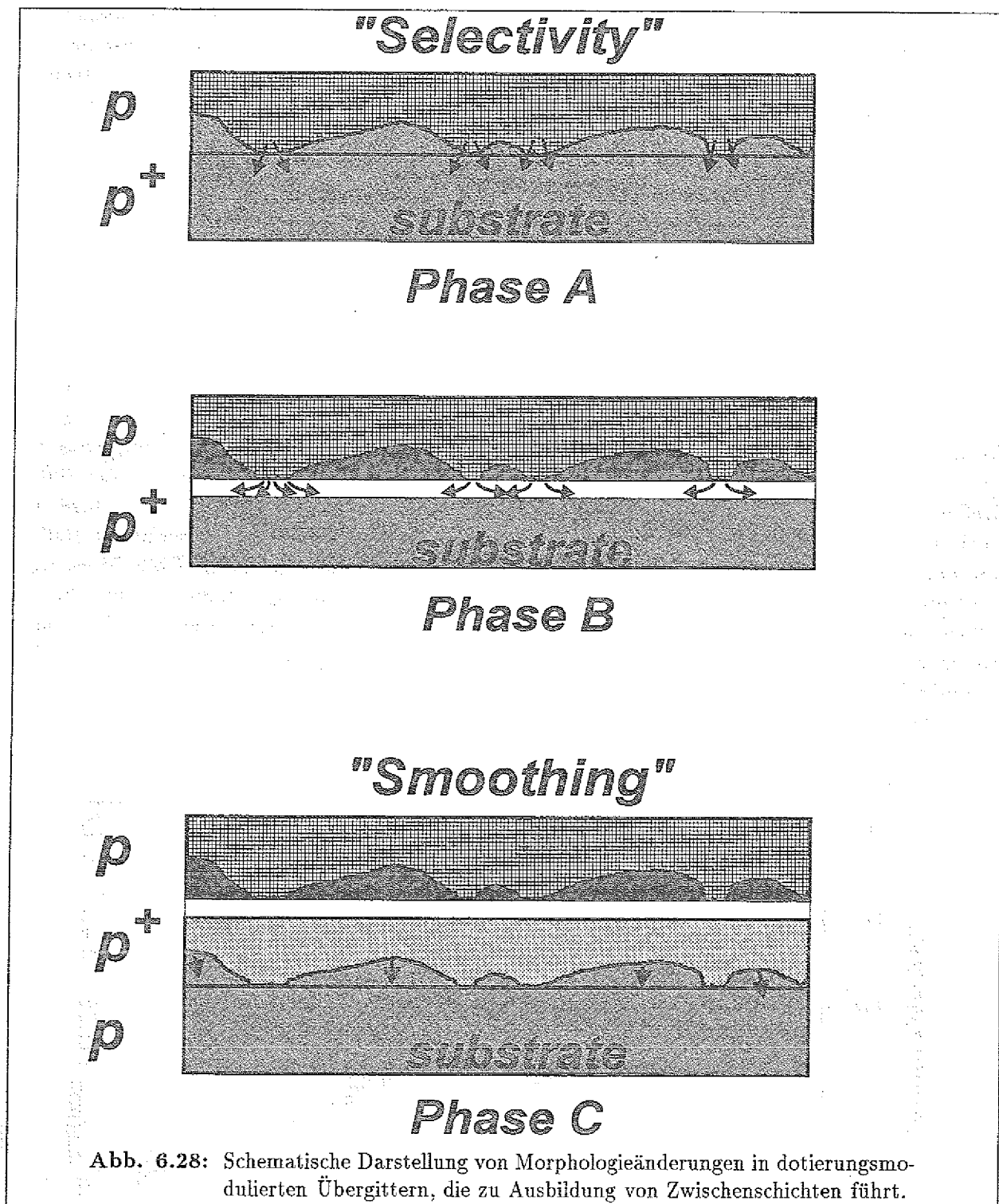


Abb. 6.27: Querschnittsaufnahme eines Typ II Übergitters mit epitaktisch abgeordneten Schichten unterschiedlicher Dotierung, hergestellt bei einer konstanten Stromdichte. Eine Erklärung zu den unterschiedlichen Mikrostrukturen befindet sich im Text.



der Ausbildung einer hochporösen Schicht im oberen Bereich der hochdotierten Schicht, da dort die Ladungsträger konzentriert sind und der Ätzprozeß in der p -Schicht noch nicht vollständig abgeschlossen ist (Phase B). Bei dem Übergang von hoch- auf niedrigdotierte Schicht findet eine Planarisierung der Ätzfront statt, da aufgrund der SCHOTTKY-Barriere der Ätzprozeß im p -Material erst dann ablaufen kann, wenn die p^+ -Schicht gemäß vollständig geätzt wurde, bis schließlich eine Verarmung an Ladungsträgern in diesem Bereich einsetzt (Phase C). Mit Hilfe dieses Modelles ist es also möglich, die unterschiedlichen Schichten zu erklären. Die Dicke der

Schicht im p -Material (ungefähr die Hälfte der Dicke der gesamten p -Schicht) kann jedoch nur unter Hinzunahme eines eventuell vorhandenen Dotierprofils mit gradueller Abstufung der Dotierung verstanden werden, welches in den SIMS-Messungen beobachtet werden kann. Weitere Untersuchungen zu dieser Morphologiemodifikation sind sicherlich notwendig, doch lassen sich an diesem Beispiel die Effekte der Dotierungsmodulation erkennen. Technologisch wird sicherlich auch die Planarisierung der Ätzfront durch einen p^+/p -Übergang für eine homogenere Ätzfront und Verringerung der Interfacerauhigkeit von Bedeutung sein.

XRD

Weitere Untersuchungen der XRD-Diffraktogramme an dotierungsmodulierten Übergittern zeigen die erwartete, weitaus bessere Periodizität der Struktur, die aus der Intensität der (004)-Reflexe im Vergleich zu strommodulierten Übergittern sichtbar wird (vergl. Abb. 6.29 und Abb. 6.3). In analoger Weise wie in Kapitel 6.1 kann aus dem Abstand benachbarter Reflexe die Periodizität des Übergitters zu 148 nm bestimmt werden, was mit den in SIMS-Messungen bestimmten Werten übereinstimmt. Die vorgegebene Strukturierung durch die epitaktische Abscheidung von Schichten ermöglicht eine bessere Periodizität, ist aber auf der anderen Seite auch wesentlich kostenintensiver als eine einfache Strommodulation auf fertigen Prozeßwafern. Die Applikationen in den nächsten Abschnitten zeigen, daß auch mit Hilfe dieser einfachen Strommodulation schon technologisch interessante Filter hergestellt werden können.

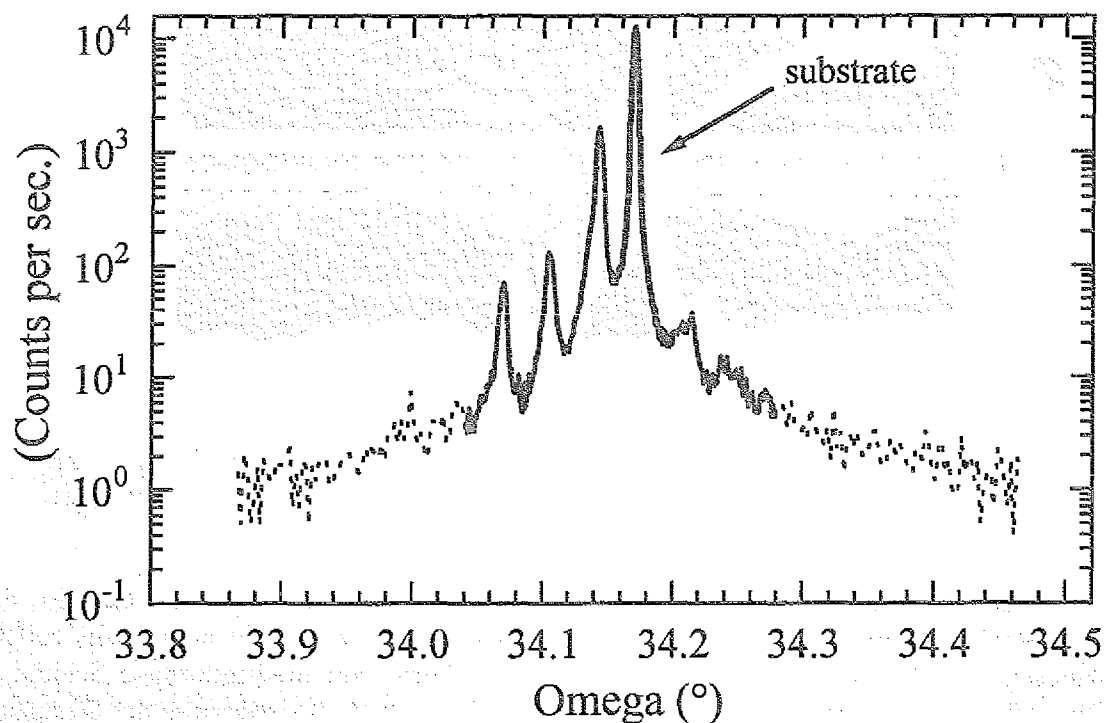


Abb. 6.29: XRD-Diffraktogramm des (004)-Reflex eines dotierungsmodulierten Übergitters

6.5 Fabry-Perot-Filter

Als erste Anwendung der Übergitter soll in diesem Abschnitt die Herstellung von FABRY-PEROT-Filtern vorgestellt werden. Ein solcher Filter zählt zu den periodischen Mehrschichtsystemen und zeichnet sich dadurch aus, daß die Transmission für ausgesuchte spektrale Bereiche reduziert werden kann, während sie in den übrigen Bereichen maximal ist. Im Gegensatz zu Hoch- oder Tiefpaßfiltern besteht somit die Möglichkeit einer gezielten Beeinflussung der transmittierten Wellenlänge. Der Aufbau eines FABRY-PEROT-Filters kann wie folgt aus drei Bestandteilen vorgestellt werden: Der eigentliche Resonator dieser Struktur, bestehend aus einem Material mit wahlweise hohem (H für engl.: high reflective index) oder niedrigem Brechungsindex (L für engl.: low reflective index) wird von Bragg-Reflektoren umgeben.

Reflektor

Ein einfacher Bragg-Reflektor aus dielektrischen Materialien besteht aus einer Abfolge von Schichten mit hohem und niedrigem Brechungsindex (z. B. HLH als Einfachspiegel, $HLHLH$ als Doppelspiegel) mit einer optischen Dicke einer jeden Schicht von $\lambda/4$ der zu spiegelnden Wellenlänge. Dies ist gerade der minimale Gangunterschied für eine konstruktive Interferenz an Schichten gleicher Dicke. Durch eine Abfolge von Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex wird die Reflexion an den Übergängen gewährleistet. Die Anzahl der Schichten und der Unterschied im Brechungsindex ist maßgeblich für das Absorptionsverhalten um die selektierte Wellenlänge verantwortlich, was durch Simulationen eines Filters mit dem in diesem Falle ausreichenden BRUGGEMAN-Modell verifiziert und experimentell durch Variation der Filterzahl nachgewiesen werden konnte (siehe übernächsten Abschnitt bzw. Abb. 6.30).

Resonator

Der Resonator des FABRY-PEROT-Filters besteht aus einer Doppelschicht der für die Spiegel verwandten H - bzw. L -Schichten. Für poröses Si ist es jedoch ratsam, aufgrund der niedrigen Absorption für den Resonator eine LL Schicht zu wählen. (Man beachte, daß der Brechungsindex mit der Porosität antikorreliert ist.) Die so erhaltene $\lambda/2$ -Schicht trägt im Idealfall nicht zum Gesamtreflexionsgrad bei (siehe [156]).

Simulation der Reflexionsspektren

Unter diesem Filter befindet sich für die nachfolgenden Proben eine $10\ \mu\text{m}$ dicke, lumineszierende Schicht. Zunächst soll auf der Grundlage eines für das Maximum der PL-Intensität bei $\sim 725\text{ nm}$ für p -dotiertes Material optimierten Schichtensystemes der Einfluß der Anzahl der den Resonator umgebenden Spiegel auf die Reflexions- bzw. Transmissionseigenschaften durch eine Simulation untersucht werden. Die in Kapitel 4 erläuterten, für diese Simulation zur Verfügung stehenden Modelle unterscheiden sich gerade für die hier verwendeten Porositäten von 60 % (H -Schicht) bzw. 75 % (L -Schicht) in ihrer Anpassung. Eine befriedigende Übereinstimmung liefern nur das BERGMAN- bzw. BRUGGEMAN-Modell, wobei letzteres aufgrund seiner Einfachheit durchaus tendenzielle Aussagen ermöglicht. Die sich aus der Bedingung für eine optimale Transmission bei $\sim 725\text{ nm}$ ergebenden Schichtdicken von 97 nm für die H -Schicht

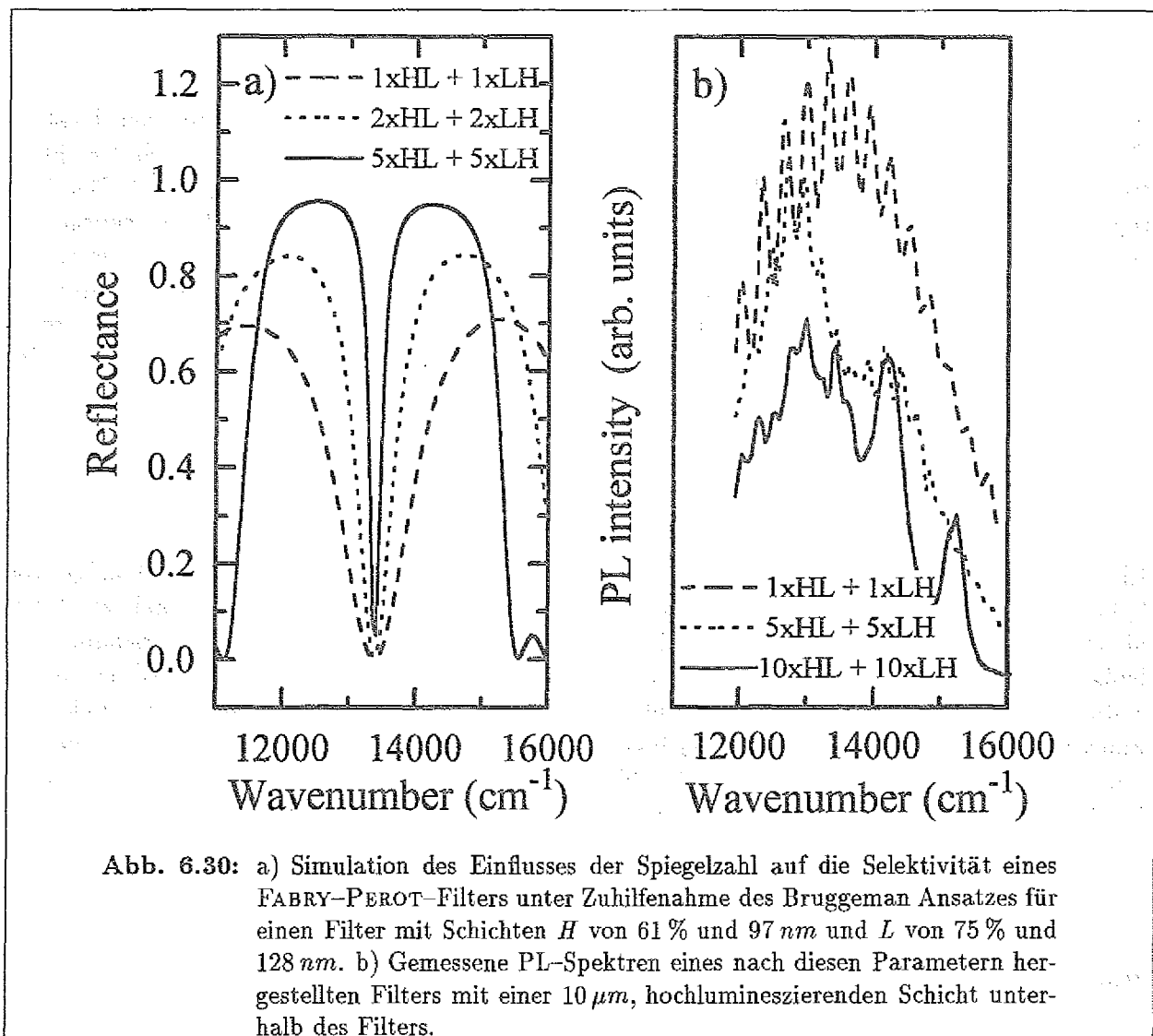


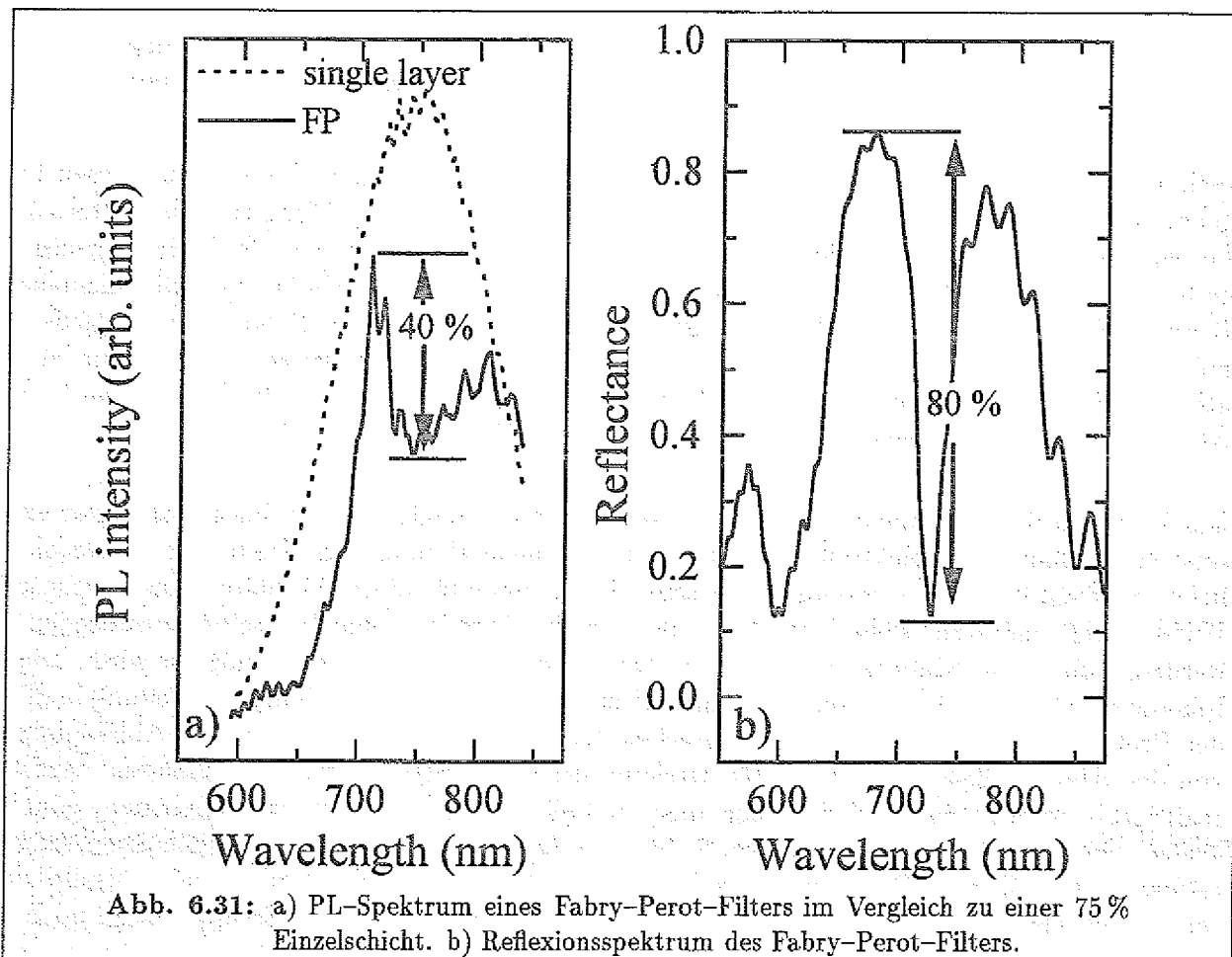
Abb. 6.30: a) Simulation des Einflusses der Spiegelzahl auf die Selektivität eines FABRY-PEROT-Filters unter Zuhilfenahme des Bruggeman Ansatzes für einen Filter mit Schichten H von 61 % und 97 nm und L von 75 % und 128 nm. b) Gemessene PL-Spektren eines nach diesen Parametern hergestellten Filters mit einer 10 μm , hochlumineszierenden Schicht unterhalb des Filters.

bzw. 128 nm für die L -Schicht wurden ebenso wie die Porositäten vorgegeben, so daß mit Hilfe des Programmes SCOUT [95] die Transmissionseigenschaften des Filters für unterschiedliche Spiegelzahl mit Hilfe des BRUGGEMAN-Modelles simuliert werden konnte. Aus Abb. 6.30 a) ist zu entnehmen, daß durch Erhöhung der Spiegelzahl die Selektivität in der Nähe der Transmissionswellenlänge erheblich verbessert werden kann. PL-Messungen an einem mit den gerade angegebenen Vorgabeparametern geätzten FABRY-PEROT-Filter mit einer zusätzlichen, 10 μm dicken hochlumineszenten Schicht unter dem Spiegel zeigen zunächst analog zu den Reflexionssimulationen eine merkliche Steigerung der Selektivität der PL-Intensität bei Erhöhung der Spiegelzahl (Abb. 6.30). Weiterhin ist eine sehr gute Übereinstimmung der Lage der maximalen Absorption bzw. Transmission festzustellen. Dennoch ist in den PL-Spektren die Selektivität sehr schlecht. Eine Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Filterherstellung und somit auch eine Bewertung des absoluten Einflusses der Spiegelzahl auf die Selektivität soll im folgenden Abschnitt erläutert werden.

PL-Spektren eines FABRY-PEROT-Filters

Der FABRY-PEROT-Filter wurde mit den im vorherigen Abschnitt genannten Vorgabeparametern erneut hergestellt, lediglich die Spiegelzahl wurde auf 4 *HL* Doppelschichten festgesetzt. Das PL-Spektrum zeigt einen Peak bei ca. 715 nm und eine Reduktion der PL-Intensität im übrigen Bereich des Spektrums (Abb. 6.31). Die Halbwertsbreite dieses Peaks beträgt ~ 23 nm, die Erhöhung der Intensität gegenüber den Strukturen bei ca. 750 nm, die ein Maß für die Selektivität des Filters ist, liegt bei 30 %. Die geringe Selektivität dieses Filters zu hohen Wellenlängen findet sich im Reflexionsspektrum wieder, denn dort ist der Reflexions-Peak bei 800 nm niedriger und breiter als zu kürzeren Wellenlängen bei ca. 700 nm. Für diese Verhalten dürfte weniger die Rauigkeit der Interface zwischen den einzelnen Schichten des Typ I FABRY-PEROT-Filters verantwortlich sein – sie betrifft eine viel kleinere Längenskala –, sondern vielmehr ein Kontrastproblem bzw. auch Strukturanpassungen.

Abschließend soll die für die Applikationen wichtige Homogenität des Reflexionsspektrums – und damit natürlich der Selektivität des Filters – anhand eines FABRY-PEROT-Filters mit 20-Spiegeln und den gleichen Porositäten bzw. Schichtdicken wie oben überprüft werden. Es erfolgte ein Meßscan von der Probenmitte bis zum Rand der Probe in ca. 2 mm Abständen. Der Durchmesser des Meßspots betrug ebenfalls 2 mm. Die Reflexionsspektren zeigen neben einer spektralen Verschiebung des Reflexionsminimums um mehr als 100 nm eine Reduktion des Reflexionsvermögens der in Abb. 6.32 sichtbaren Peaks verbunden mit einer Reduktion der Interferenzen, die dem spektralen Verlauf überlagert sind. Die zwei der Probenmitte am nächsten



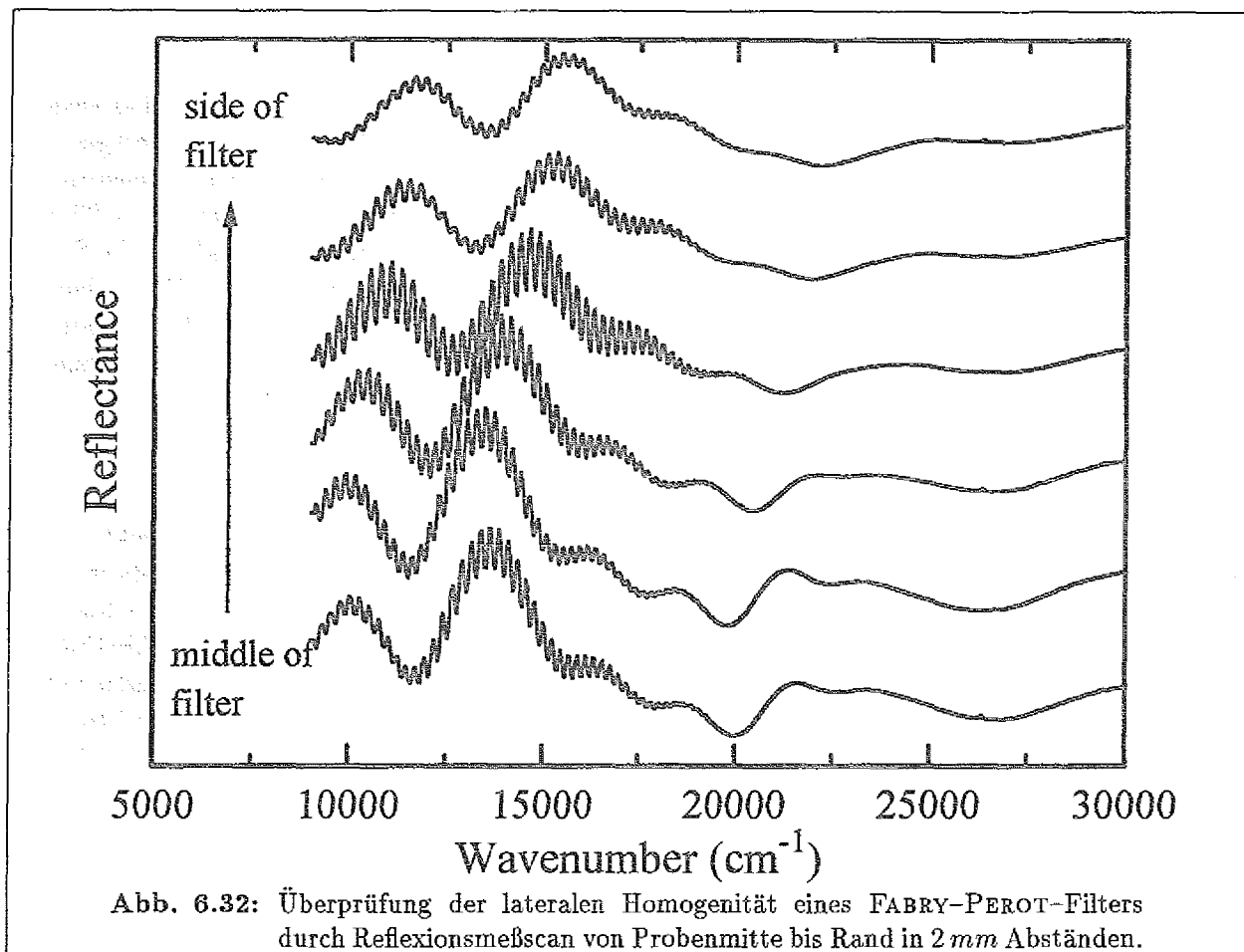


Abb. 6.32: Überprüfung der lateralen Homogenität eines FABRY-PEROT-Filters durch Reflexionsmeßscan von Probenmitte bis Rand in 2 mm Abständen.

befindlichen Meßpositionen zeigen keine Abweichung des spektralen Verlaufes. Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgern, daß in Analogie zu der Homogenitätsüberprüfung von Übergittern die Porosität zum Rand der Probe hin zunimmt und dadurch eine Reduktion im Reflexionsvermögen zu beobachten ist, die als Konsequenz die Selektivität verringert. Vor allem im oberflächennahen Bereich scheint die Porosität erhöht zu sein, was die Verringerung des Reflexionsvermögens zu hohen Wellenzahlen (ab ca. 20000 cm^{-1}) belegt. Auch für die hier vorgestellten Filter ist es also wichtig, eventuelle Porositätsüberhöhungen zum Rande hin infolge z. B. der am Rande der Ätzzelle verstärkten Konzentration der elektrischen Feldlinien zu berücksichtigen.

Ein Vergleich mit den Spektren im vorherigen Abschnitt zeigt, daß die Spiegelzahl zwar eine relative Erhöhung der Selektivität ermöglicht, jedoch nicht alleinige Ursache für die unterschiedliche spektrale Intensitätsverteilung sein kann. Die Gründe für dieses Verhalten können nur auf Waferinhomogenitäten (siehe Kap. 4.1) bzw. auf die Ätzzellengeometrie selber zurückgeführt werden, wobei eine Klärung erst durch epitaktisch gewachsene Schichten möglich wird. Diese Inhomogenitäten von Übergittern und Filtern offenbaren sich direkt nach der Herstellung in über der Probenfläche geänderten Interferenzfarben der Proben. Untersuchungen der Abhängigkeit von der Ätzzellengeometrie, die durch Drehung des Platingitters bzw. der gesamten Ätzzelle realisiert wurden, zeigten, daß in den meisten Fällen zum Rand des ursprünglichen, ganzen Wafers ein nierenförmiger Bereich (ca. 3–4 mm entlang der Waferrundung) mit geänderter Interferenzfarbe auftrat. Dieser war unabhängig von der Drehung von Gitter und Ätzzelle und somit auch von der Feldverteilung, so daß nur Inhomogenitäten der Dotierung, die ja auch in Abb. 4.1 deutlich sichtbar waren, Ursache für die geänderten Farben sein können.

6.6 Vergrabene Spiegel

Die oben beschriebenen FABRY-PEROT-Filter haben zunächst den Nachteil, daß eine im Hinblick auf die Elektrolumineszenz zu erfolgende Kontaktierung auf der Oberfläche der porösen Schicht und damit der Stromfluß durch den über der eigentlich hochlumineszierenden Schicht liegenden Filter infolge des erhöhten Widerstandes erschwert wird. Denkt man weiterhin infolge der aus Kap. 5 für die Beleuchtung der Proben gewonnenen Erkenntnisse z. B. daran, daß für eine Optimierung der PL die Proben beleuchtet werden sollen, so bedeutet dies im Falle des FABRY-PEROT-Filters geänderte optische Eigenschaften der Spiegelschichten. Dies hat zur Konsequenz, daß für eine Änderung der Beleuchtung aufgrund der geänderten Mikrostruktur ständig eine neue Bestimmung der optischen Daten erfolgen muß.

Einen Ausweg aus dieser Problematik bieten unter der hochlumineszierenden Schicht liegende Spiegel, die die Gesamtintensität durch Reflexion des in den unteren Halbraum abgestrahlten Lichtes selektiv erhöhen können. Ein erster Test soll die Herstellung eines *vergrabenen* Spiegels sein, der analog zu dem vorherigen Abschnitt aus einzelnen *HL*-Schichten besteht und auch auf die Lage des PL-Maximums bei 725 nm abgestimmt sein soll. Zur Anregung der PL wurde ausschließlich die 413 nm -Laserlinie benutzt, so daß aufgrund einer nur geringen Eindringtiefe die Anregung der Photolumineszenz hauptsächlich in der oberen, hochporösen Schicht erfolgt. In Abb. 6.33 ist aus den zugehörigen PL-Spektren zu entnehmen, daß im Vergleich zu einer Probe mit einer Gesamtschichtdicke resultierend aus der in dem 20fach Spiegel enthaltenen hochporösen Schicht (insgesamt $\sim 1,3\text{ }\mu\text{m}$) einschließlich der lumineszierenden Deckschicht ohne Spiegel (also Gesamtschichtdicke $2,3\text{ }\mu\text{m}$) eine deutlich höhere Lumineszenzausbeute zu beobachten ist, die eine Ausbildung eines Maximums bei ca. 720 nm zeigt. Dies steht in ausgezeichneter Überein-

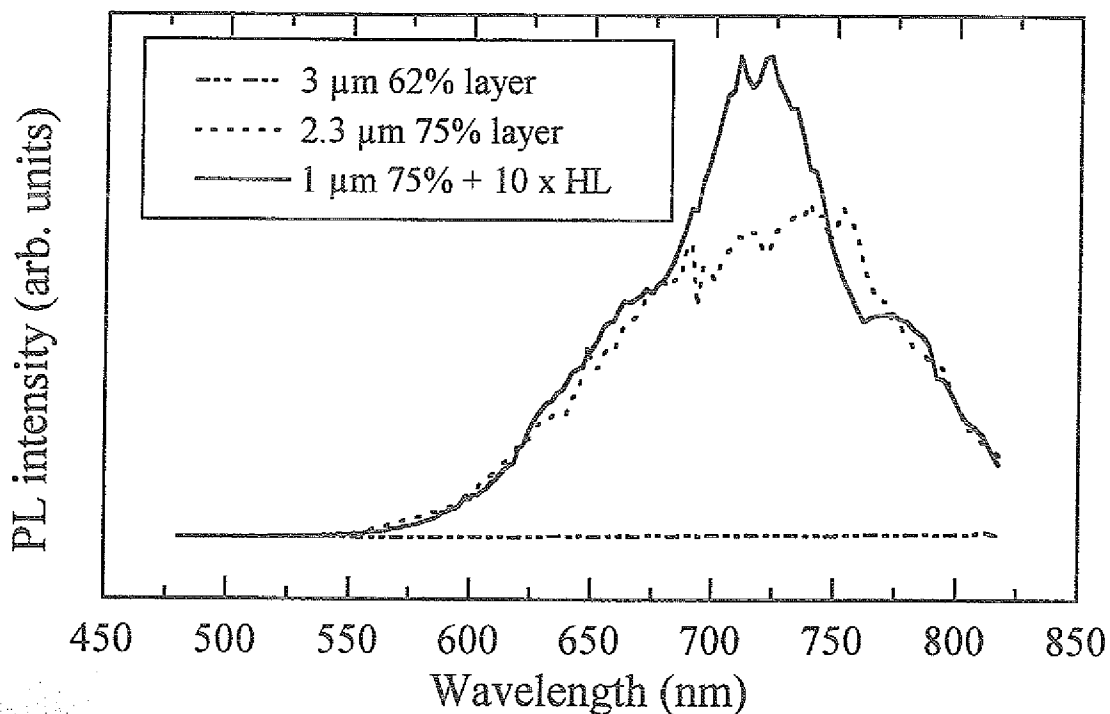


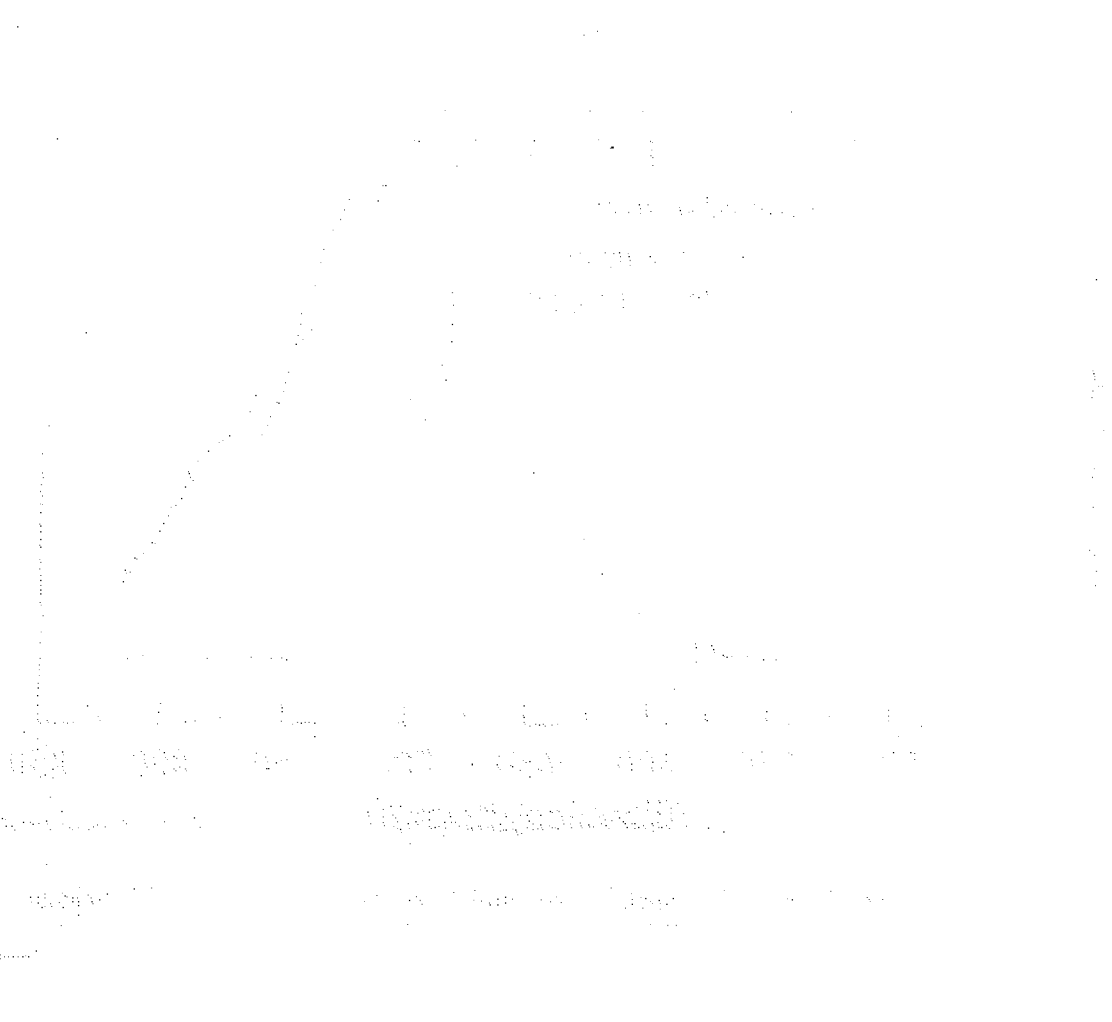
Abb. 6.33: Vergleich der PL-Spektren von unter einer hochlumineszierenden Schicht vergrabenen *HL* Schichten mit Einzelschichten.

stimmung mit dem theoretischen Wert von 725 nm , für den diese Spiegelschichten maximale Reflexion aufweisen sollten.

Auf die hier gezeigte Art und Weise kann relativ einfach der spektrale Verlauf der Lumineszenz durch eine verbesserte Auskopplung der PL aus den Proben optimiert und sogar selektiv verändert werden. Die hochporöse Schicht kann ohne Beeinflussung ihrer Herstellungsparameter auf die spiegelnden Schichten auch einer Beleuchtung ausgesetzt werden, die zum Zeitpunkt der Herstellung der spiegelnden Schichten abgeschaltet wird.

Die hier gezeigten Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung von Übergitterstrukturen aus porösem Silicium auf einer Substratschicht aus porösem Silicium möglich ist. Die Herstellung der Übergitterstrukturen ist dabei relativ einfach und kann auf eine Vielzahl von Substraten übertragen werden.

Die hier gezeigten Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung von Übergitterstrukturen aus porösem Silicium auf einer Substratschicht aus porösem Silicium möglich ist. Die Herstellung der Übergitterstrukturen ist dabei relativ einfach und kann auf eine Vielzahl von Substraten übertragen werden. Die hier gezeigten Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung von Übergitterstrukturen aus porösem Silicium auf einer Substratschicht aus porösem Silicium möglich ist. Die Herstellung der Übergitterstrukturen ist dabei relativ einfach und kann auf eine Vielzahl von Substraten übertragen werden.



Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Schichten und Schichtsysteme aus porösem Silicium spektroskopisch charakterisiert. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei auf der Analyse des Einflusses der beleuchtungsunterstützten Herstellung auf die Mikrostruktur von PS sowie auf der Analyse einer periodischen Modulation der Mikrostruktur.

Die mit Hilfe der aus RAMAN-Spektren gewonnenen Kristallitgrößenverteilungen zeigen für unter Beleuchtung hergestellte, poröse Silicium-Proben einen eindeutigen Trend in ihrer Morphologie: Bei Verwendung hochenergetischeren Lichtes bei der Herstellung ist eine Abnahme der Anzahl größerer Kristallite zugunsten kleinerer zu beobachten. Dies läßt sich durch eine Erzeugung photogenerierter Ladungsträger erklären, die ein elektrochemisches Ätzen der ansonsten an Ladungsträgern verarmten Kristallite ermöglicht. Die festgestellte energetische Verschiebung des PL-Intensitätsmaximums belegt zusammen mit der geänderten Mikrostruktur die Richtigkeit des Quanten-confinement Modelles. Es läßt sich außerdem ein *Memory-Effekt* der Herstellungs-Beleuchtungswellenlänge auf die Lage des Photolumineszenzmaximums beobachten. Die Kristallitgrößenverteilung von porösen Silicium-Proben, die sowohl auf *p*- als auch auf *n*-dotiertem Ausgangsmaterial hergestellt wurden, lassen sich in einem erweiterten Quantenmodell zur Beschreibung des Bildungsprozesses von PS verstehen. Ein wichtiges Kriterium für das Verständnis des Beleuchtungseinflusses im erweiterten Quantenmodell ist der an den unterschiedlichen Schichten, wie z. B. mikro- oder makroporöser Schicht, stattfindende Spannungsabfall, mit Hilfe dessen Aussagen über topologische Änderungen getroffen werden können.

Die aus den Auswertungen der RAMAN-Daten für beleuchtungsinduziertes Ätzen von *p*-dotiertem Substrat gewonnenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit XRD- und tendenziellen Aussagen aus Ellipsometrie-Messungen: Sowohl die mit zunehmender Beleuchtungsenergie ansteigende Fehlanpassung des Gitters senkrecht zur Probenoberfläche als auch die aus gravimetrischen Untersuchungen ermittelte anwachsende Porosität korrespondiert mit der in den Kristallitgrößenverteilungen gefundenen Reduktion der Beiträge von größeren Kristalliten zugunsten von kleineren. Die Reduktion in der Höhe des $Im < \epsilon >$ der pseudodielektrischen Funktion konnte mit einer Erhöhung der Porosität der Proben mit zunehmender Beleuchtungsenergie erklärt werden. XPS-Untersuchungen weisen auf einen wesentlichen Einfluß der Oxidation auf die beleuchtungsunterstützt hergestellten PS-Proben hin. Für technologische Applikationen müssen diese Einflüsse auf die porösen Strukturen im Hinblick auf eine durch die Beleuchtung hervorgerufene Desorption von Wasserstoffbindungen, die sich sofort bei Entnahme aus dem Elektrolyten mit Sauerstoff absättigen, beachtet werden. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß das Oxidationsverhalten von *n*-Material gegenüber dem von beleuchtetem *p*-Material grundsätzlich verschieden ist. Während beim *n*-Material das Oxid SiO_2 dominiert, bildet sich bei *p*-Material vornehmlich der Si^{+1} -Oxidationszustand aus. Gerade bei hochenergetischer Beleuchtungsenergie von ca. 3 eV muß ein Aufbrechen der *Si-H* Bindungen (Bindungsenergie

2,8 eV–3,9 eV) angenommen werden. Die damit verbundene Desorption des Wasserstoffs und die dadurch geänderte Passivierung führt zu einer Beeinflussung der Lumineszenzeigenschaften durch veränderte Oberflächenzustände bzw. -zustandsdichte. Mit Hilfe von tiefenaufgelösten ATR-Messungen konnte ein zur Oberfläche abnehmender Wasserstoffanteil festgestellt werden. Für niederenergetisch beleuchtete Proben ist ein sehr viel geringerer Sauerstoffanteil mit zunehmender Schichttiefe zu beobachten, als dies für hochenergetisch beleuchtete Proben der Fall ist.

Um die Bedeutung der Beleuchtung für Elektrolumineszenzbaulemente zu analysieren, fand eine Untersuchung von beleuchteten, mit ITO-kontaktierten PS-Proben statt. Es zeigte sich, daß die kontaktierten Pads der während der Herstellung beleuchteten Proben eine ganzflächige und in Dunkelheit mit bloßem Auge sichtbare Elektrolumineszenz aufwiesen, die eine zeitlich konstante Effizienz besaß. Unbeleuchtete Proben zeigten hingegen keine EL. Die hier verwendeten Proben leuchteten nur in Sperrichtung des Systemes ITO/PS und wiesen eine im Vergleich zu Literaturdaten geringe Leistungsaufnahme von 7 mW/cm^2 auf.

Während durch beleuchtungsunterstützte Herstellung von PS vor allem die PL-Intensität und deren energetische Lage in Übereinstimmung mit den aus RAMAN-Daten gewonnenen Kristallitgrößenverteilungen beeinflusst werden kann, ist es durch periodische Änderung der für den Ätzprozeß wählbaren und die Mikrostruktur bestimmenden Parameter wie Stromdichte, Ätzzeit oder auch Dotierung und Beleuchtungsstärke möglich, Interferenzfilter auf der Basis von PS herzustellen. Die Herstellung von solchen Übergittern und Schichtsystemen wurde erstmalig in dieser Arbeit durchgeführt. Es zeigte sich, daß sowohl die Halbwertsbreite der PL als auch deren spektrale Lage durch Wahl von Schichtdicke und Porosität drastisch beeinflusst werden kann. Eine gezielte Vorgabe wird durch vorherige Simulation der Übergitter mit Hilfe von Effektiv-Medium-Theorien erreicht. Ein wichtiger Punkt für diese Simulation ist die exakte Vorgabe der Schichtdicke und der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Mikrostruktur. Sowohl gravimetrisch bestimmte Porosität als auch die über einen Tiefenprofiler bestimmte Ätzrate und somit Informationen über Schichtdicke und Mikrostruktur der Schichtsysteme wurden aus der Extrapolation von an Einzelschichten gewonnenen Daten ermittelt. Die Übertragbarkeit dieser Daten auf Schichtsysteme wurde mit Hilfe von TEM-Aufnahmen, XRD-Diffraktogrammen und Anpassung von IR-Spektren überprüft, wobei eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den vorgegebenen Parametern der Schichtdicke und Porosität mit den experimentell bestimmten gefunden wurde. Spektroskopische Untersuchungen der Mikrostruktur in Abhängigkeit der Schichtdicke und somit der Ätzzeit zeigten jedoch auch, daß Effekte wie z. B. durch chemisches Ätzen für sehr dicke Schichten ($> 20 \mu\text{m}$) durchaus Auswirkungen auf die Morphologie haben. Je länger die Proben dem Elektrolyten ausgesetzt waren, desto höher war deren Porosität. Es ist zu vermuten, daß ein chemisches Ätzen besondere Auswirkungen auf oberflächennahe Schichten der Probe zeigt, so daß ein Porositätsgradient über die Dicke der porösen Schicht angenommen werden muß. Die aus den RAMAN-Spektren gewonnene Kristallitgrößenverteilung in Abhängigkeit der Schichtdicke belegt diese Änderung der Mikrostruktur im oberflächennahen Bereich der Probe. Analoge Schlußfolgerungen konnten aus der Analyse freitragender, poröser Filme und aus der tiefenaufgelösten RAMAN-Untersuchung einer porösen Schicht durch Variation der Anregungslinie mit daraus resultierender, geänderter Informationstiefe erhalten werden: Die Kristallitgrößenverteilungen zeigten mit zunehmender Eindringtiefe der Anregungslaserlinie eine verstärkte Ausbildung von größeren Kristalliten, auf der dem Substrat zugewandten Rückseite nahmen die Anteile von Kleinstkristalliten ($< 12,5 \text{ \AA}$) merklich ab. Dazu korrespondiert die sehr geringe Photolumineszenzintensität der Rückseite des freitragenden, porösen Filmes. Außerdem weisen vergleichende Messungen der Phononverschiebung von freitragender Schicht und identisch hergestellter, auf der Probe verbleibender Schicht auf einen verschwindend gerin-

gen Einfluß des die Probe umgebenden Substrates auf eine Verspannung der Schichten bzw. eine Relaxation dieser bei Ablösung vom Substrat hin.

Eine Untersuchung des Umschaltverhaltens der Mikrostruktur bei den strommodulierten Übergittern konnte durch einen Vergleich von experimentellen, gravimetrisch bestimmten Porositäts-werten mit den aus einem hier entwickelten Modell für das Umschaltverhalten erhaltenen Werten verglichen werden. Aus der Auswertung resultiert, daß eine Ausdehnung der Ätzfront für im Dunkeln hergestellte Proben von mehr als 15 nm ausgeschlossen werden kann.

Die Übergitter sind thermisch stabil bis ca. 400° C, die hier durchgeführte thermische Oxidation verbessert die spektrale Selektivität der PL aufgrund der Änderung des Kontrastes zwischen den einzelnen Schichten und trägt gleichzeitig zu einer Erhöhung der PL-Intensität durch geänderte Passivierung der Kristallite bei. Gerade für Applikationen sind diese stabilisierenden Effekte wichtig.

Im Vergleich zu strommodulierten Übergittern zeigten auf periodisch dotiertem Substrat her-gestellte, mit einem konstanten Strom geätzte Übergitter ein naturgemäß schärferes Interface zwischen den Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur. Bei diesen Übergittern konnte aufgrund der Selektivität des Ätzprozesses gegenüber unterschiedlichen Dotierungen die Ausbildung von weiteren, deutlich separierbaren Zwischenschichten innerhalb einer Schicht des Übergitters mit konstanter Dotierung erklärt werden.

Eine Modulation des Lichtes bei der Herstellung von *n*-dotiertem PS zeigte die Ausbildung von im Durchmesser modulierten Makroporen, deren Modulationsperiode mit der Frequenz der hell-dunkel Perioden der Probenbeleuchtung übereinstimmt. Die Modulation konnte unter Berücksichtigung der an der Ätzzelle abfallenden Spannung in einem Modell, das die Größe der Makroporen mit der anliegenden Spannung korreliert, erklärt werden.

Als Anwendungen der komplexen Schichtsysteme wurden FABRY-PEROT-Filter und vergrabene Spiegel hergestellt. Bei den FABRY-PEROT-Filtern zeigten Reflexionsmessungen eine ausge-zeichnete Übereinstimmung mit der aus Simulationen vorhergesagten spektralen Position der maximalen Reflexion. Es wurde weiterhin festgestellt, daß die Anzahl der hoch- und niedrigbre-chenden Schichten die Halbwertsbreite des Reflexionspeaks um fast einen Faktor 10 reduzierten. Für die Herstellung von vergrabenen Spiegeln wurden hoch- und niedrigbrechende Schichten, deren optische Eigenschaften auf eine bestimmte Wellenlänge abgestimmt sind, unterhalb einer hochlumineszierenden Schicht geätzt. Erste Untersuchungen eines solchen komplexen Mehr-schichtsystemes zeigten, daß die in den unteren Halbraum abgestrahlte PL selektiv ausgekop-pelt werden konnte, d. h. die Lage des PL-Intensitätsmaximums liegt an der in Simulationen bestimmten spektralen Position, wobei die Halbwertsbreite im Bereich des Intensitätsmaximums reduziert und die Gesamtintensität erhöht wurde.

Weitergehende Ansätze unter Berücksichtigung der hier gewonnenen Erkenntnisse sind vor al-lem bei der Herstellung der beleuchteten Proben ein tiefergehendes Verständnis der Effekte der Beeinflussung der Kristallitgröße in Abgrenzung zu den Effekten, die durch eine Änderung der Oberflächenpassivierung erzielt werden.

Aufbauend auf den hier vorgestellten Untersuchungen ergeben sich weitere, vielfältige Anwen-dungsmöglichkeiten: Zu nennen sind hier vor allem Photodetektoren, die durch Filter aus PS sensitiv für ganz bestimmte Wellenlängenbereiche sind. Weiterhin bietet sich die Herstellung von Wellenleitern auf der Basis der hier vorgestellten komplexen Übergitter an, die nun einfach und preiswert hergestellt werden können. Aber auch grundlegendere Untersuchungen der Ver-besserung der Homogenität der Übergitter durch Verwendung von epitaktisch abgeschiedenen

Schichten zur Erhöhung der Substrathomogenität bieten sich an, so daß die hier untersuchte laterale Homogenität der Schichtsysteme verbessert werden kann.

Die Kombination von den Erkenntnissen der beleuchtungsunterstützten Herstellung der Proben und der Herstellung von Filtern stellen einen weiteren Schritt auf dem Wege zum Farbdisplay mit einer spektral selektiven, hochlumineszierenden Schicht auf der Basis von PS dar.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Pickering, M.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, J. Phys. C: Solid State Phys., **17**, 5535 (1984)
- [2] G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino, Microelectronic Eng., **8**, 293 (1988)
- [3] M.G. Berger, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1992, M.G. Berger, in *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül- 2607, ISSN 0366-0885
- [4] A. Prasad, S. Balakishnan, S.K. Jain, G.C. Jain, J. Electrochem. Soc., **129**, 596 (1982)
- [5] R.L. Smith, S.D. Collins, IEEE Trans. Biomed. Eng., **BME-33**, 83 (1986)
- [6] R.C. Anderson, R.S. Muller, C.W. Tobias, Sensors and Actuators, **A-23**, 835 (1990)
- [7] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990)
- [8] V. Lehmann, U. Gösele, Appl. Phys. Lett., **58**, 856 (1991)
- [9] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, F. Müller, V. Gavrilenko, F. Möller, Konferenzbeitrag, 21st Intern. conf. on the physics of semiconductors, **2**, 1483 (1992)
- [10] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, Appl. Phys. Lett., **59**, 304 (1991)
- [11] A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, IEEE Electron Device Letters, **12**, 691 (1991)
- [12] P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, IEEE El. Dev. Letters, **14**, 317 (1993)
- [13] Z. Chen, G. Bosman, Appl. Phys. Lett., **62**, 708 (1993)
- [14] P.M.M.C. Bressers, J.W.J. Knapen, E.A. Meulenkaamp, Appl. Phys. Lett., **61**, 108 (1992)
- [15] F. Namavar, H.P. Maruska, N.M. Kalkhoran, Appl. Phys. Lett., **60**, 2514 (1992)
- [16] L.T. Canham, W.Y. Leong, M.I.J. Beale and T.I. Cox, L. Taylor, Appl. Phys. Lett., **61**, 2563 (1992)
- [17] J.P. Zheng, K.L. Jiao, W.P. Shen, W.A. Anderson, H.S. Kwok, Appl. Phys. Lett., **61**, 459 (1992)
- [18] C. Tsai, K.-H. Li, J.C. Campbell, A. Tasch, Appl. Phys. Lett., **62**, 2818 (1993)
- [19] V.P. Bondarenko, V.S. Varichenko, A.M. Dorofeev, N.M. Kazyuchits, V.A. Labunov, V.F. Stel'makh, Tech. Phys. Lett., **19**, 463 (1993)
- [20] V. Lehmann, Dissertation, Universität Erlangen, 1988

- [21] R.L. Smith, S.D. Collins, J. Appl. Phys., **71**, R1 (1992)
- [22] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J.L. Ginoux, J. Electrochem. Soc., **134**, 1994 (1987)
- [23] H. Föll, Appl. Phys., **A**, 8 (1991)
- [24] V. Lehmann, H. Föll, J. Electrochem. Soc., **137**, 653 (1990)
- [25] V. Lehmann, J. Electrochem. Soc., **140**, 2836 (1993)
- [26] T. Ito, H. Kiyama, T. Yasumatsu, H. Watabe, A. Hiraki, Physica B, (1991)
- [27] H. Münder, Dissertation, RWTH Aachen, 1992, H. Münder, in *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül- 2606, ISSN 0366-0885
- [28] S. Frohnhoff, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1993, S. Frohnhoff, in *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül- 2765, ISSN 0944-2952
- [29] Y. Kato, T. Ito, A. Hiraki, Appl. Surf. Sci., **41**, 614 (1989)
- [30] T. Ito Y. Kato, A. Hiraki, Jap. J. Appl. Phys., **27**, L1406 (1988)
- [31] H. Ibach, H. Lüth eds. , *Festkörperphysik*, 2. Auflage, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1990)
- [32] R.W. Hardeman, M.I.J. Beale, D.B. Gasson, J.M. Keen, C. Pickering, D.J. Robbins, Surface Sci., **152**, 1051 (1985)
- [33] A. Roy, A. Chaiani, D.D. Sarma, Appl. Phys. Lett., **61**, 1665 (1992)
- [34] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, J.M. Keen, J. Appl. Phys., **70**, 422 (1991)
- [35] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J.C. Pfister, J. Crystal Growth, **68**, (1984)
- [36] H. Sugiyama, O. Nittono, Jap. J. Appl. Phys., **28**, L2013 (1989)
- [37] T. Ito, T. Yasumatsu, H. Watabe, A. Hiraki, Jap. J. Appl. Phys., **29**, L201 (1990)
- [38] D. Bellet, G. Dolino, M. Ligeon, P. Blanc, M. Krisch, J. Appl. Phys., **71**, 123 (1992)
- [39] G.D. Sanders, Yia-Chung Chang, Phys. Rev. B, **45**, 856 (1992)
- [40] P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, Appl. Phys. Lett., **62**, 2700 (1993)
- [41] V. Lehman, U. Gösele, Appl. Phys. Lett., **58**, 856 (1991)
- [42] T. van Buuren, Y. Gao, T. Tiedje, J.R. Dahn, B.M. Way, Appl. Phys. Lett., **60**, 3013 (1992)
- [43] S.J. Gregg, K.S.W. Sing eds., *Adsorption surface area and porosity*, (Academic Press, New York, 1982)
- [44] Y. Arita, J. Cryst. Growth, **45**, 383 (1978)
- [45] G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino, Appl. Surf. Sci., **41**, 604 (1989)

- [46] S. Shih, C. Tsai, K.H. Li, K.H. Jung, J.C. Campbell, D.L. Kwong, Appl. Phys. Lett., **60**, 633 (1992)
- [47] S. Shih, K.H. Jung, R.-Z. Qian, D.L. Kwong, Appl. Phys. Lett., **62**, 467 (1993)
- [48] H. Münder, M.G. Berger, H. Lüth, U. Rossow, U. Frotscher, W. Richter, R. Herino, M.Ligeon, Appl. Surf. Sci., **63**, 57 (1993)
- [49] W. Theiß, P. Grosse, H. Münder, H. Lüth, R. Herino, M. Ligeon, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **238**, 215 (1993)
- [50] H. Münder, C. Andrzejak, M.G. Berger, T. Eickhoff, H. Lüth, Appl. Surf. Science, **56-58**, 6 (1992)
- [51] F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, R.P. Vasquez, B.F. Lewis, J. Maserjian, A. Madhukar, Phys. Rev. Lett., **43**, 1683 (1979)
- [52] M.B. Robinson, A.C. Dillon, D.R. Haynes, S.M. George, Appl. Phys. Lett., **61**, 940 (1992)
- [53] A. Nakajima, T. Itakura, S. Watanabe, N. Nakayama, Appl. Phys. Lett., **61**, 46 (1992)
- [54] H. Yokomichi, H. Takakura, M. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L365 (1993)
- [55] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, J. Cryst. Growth, **73**, 622 (1985)
- [56] H. Unno, K. Imai, S. Muramoto, J. Electrochem. Soc., **134**, 645 (1987)
- [57] M.I.J. Beale, M.J. Uren, J.D. Benjamin, N.G. Chew, A.G. Cullis, J. Cryst. Growth, **73**, 622 (1985)
- [58] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, Appl. Phys. Lett., **46**, 86 (1985)
- [59] G.B. Amisola, R. Behrensmeier, J.M. Galligan, F. Namavar, N.M. Kalkoran, Appl. Phys. Lett., **61**, 2595 (1992)
- [60] R.L. Smith, S.F. Chuang, S.D. Collins, J. Electronic Materials, **17**, 533 (1988)
- [61] L. Canham, Physics World, **3**, 41 (1992)
- [62] A.J. Read, R.J. Needs, K.J. Naish, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, A. Qteish, Phys. Rev. Lett., **69**, 1232 (1992)
- [63] J.P. Proot, C. Delerue, G. Allan, Appl. Phys. Lett., **61**, 1948 (1992)
- [64] M.A. Marso, Dissertation, RWTH Aachen, 1991
- [65] H. Yan, X. Hu, J. Appl. Phys., **73**, 4324 (1993)
- [66] C.V. Raman, Ind. J. Phys., **2**, 387 (1928)
- [67] G. Landsberg, L. Mandelstam, Naturwiss., **16**, 57 (1928)
- [68] M. Cardona ed., *Lightscattering in Solids I*, Band 8, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983)

- [69] M. Cardona, Güntherodt eds., *Lightscattering in Solids II*, Band 50, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1982)
- [70] M. Cardona, G. Güntherodt eds., *Lightscattering in Solids III*, Band 51, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1982)
- [71] M. Cardona, G. Güntherodt eds., *Lightscattering in Solids IV*, Band 54, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984)
- [72] M. Cardona, G. Güntherodt eds., *Lightscattering in Solids V*, Band 66, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1989)
- [73] W. Hayes, R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, (John Wiley & Sons, New York, 1978)
- [74] L.D. Landau, E.M. Lifshitz eds., *Statistical Physics*, (Pergamon Press, Oxford, 1968)
- [75] W. Richter, G. Höhler ed., *Resonant Raman Scattering in Semiconductors*, Band 78, Springer Tracts in Modern Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976)
- [76] A. Compaan, H.J. Trodahl, Phys. Rev. B, **29**, 793 (1984)
- [77] W. Richter, In *Resonant Raman Scattering in Semiconductors*, G. Höhler ed., Band 78, Springer Tracts in Modern Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976)
- [78] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, Solid State Commun., **39**, 625 (1981)
- [79] I.H. Campbell, P.M. Fauchet, Solid State Commun., **58**, 739 (1986)
- [80] D. Bermejo, M. Cardona, J. Non-Cryst. Sol., **32**, 405 (1979)
- [81] M. Cardona, L. Ley eds., *Photoemission in Solids I*, Band 26, Topics in Applied Physics, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978)
- [82] L. Ley, M. Cardona eds., *Photoemission in Solids II*, Band 27, Topics in Applied Physics, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979)
- [83] M. Henzler, W. Göpel, In *Oberflächenphysik des Festkörpers*, (G. Teubner, 1991)
- [84] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, (Perkin-Elmer Corporation, 1978)
- [85] M.F. Hochella, A.H. Carim, Surface Sci., **197**, L260 (1988)
- [86] K.A. Levenberg, Quart. Appl. Math., **2**, 164 (1944)
- [87] D.W. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math., **11**, 431 (1963)
- [88] G. Hollinger, J.F. Morar, F.J. Himpsel, G. Hughes, J.L. Jordan, Surface Sci., **168**, 609 (1986)
- [89] W. Theiss, In *Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics*, R. Helbig ed., Band 33, (Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1994)
- [90] W. Theiss, S. Henkel, EMRS Konferenzbeitrag, (1994)

- [91] J.C. Maxwell Garnett, Philos. Trans. R. Soc. London, **203**, 385 (1904)
- [92] D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig), **24**, 636 (1935)
- [93] H. Looyenga, Physica, **31**, 401 (1965)
- [94] D. Bergman, *Les Méthodes de l'Homogeneisation*, (Edition Eyrolles, Paris, 1985)
- [95] SCOUT, a Windows application written by W. Theiß Aachen Technical University (RWTH), Germany
- [96] U. Rossow ed., *Spektroskopische Ellipsometrie an Halbleitergrenzflächen*, (1993)
- [97] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara eds., *Ellipsometry and Polarized Light*, (North-Holland Publishing Company, 1977)
- [98] H. Lüth, J. de Physique, **11**, C5-115 (1977)
- [99] F.L. McCrackin, E. Passaglia, R.R. Stromberg, H.L. Steinberg, J. Res., **67A**, 4766 (1963)
- [100] U. Rossow, T. Fieseler, D. Zahn, W. Richter, D.A. Woolf, D.I. Westwood, R.H. Williams, Mat. Sci. Eng., **B5**, 309 (1990)
- [101] W. Theiß, Dissertation, RWTH Aachen, 1989
- [102] J. Czocharski, Z. Phys. Chemie, **92**, 219 (1917)
- [103] W. Keller, A. Mühlbauer, *Float-Zone Silicon*, (Marcel Dekker, New York, 1981)
- [104] W.F. Beadle, R.D. Plummer, J.C.C. Tsai, *Quick Reference Manual for Semiconductor Engineers*, (in press)
- [105] Landolt Börnstein, *Semiconductors, Group III Crystals and Solid State Physics*, Band 17, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984)
- [106] Keithley Instruments, *Model 238 HCSM Service Manual Rev. B*, (August 1992)
- [107] C. Andrzejak, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1991
- [108] M.U. Oehlers, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1990
- [109] R.K. Chang, M.B. Long, In *Lightscattering in Solids II*, M. Cardona, Güntherodt eds., Band 50, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1982)
- [110] O. Madelung ed., *Festkörpertheorie*, Band II, (Springer Verlag, Berlin, 1972)
- [111] R.T. Collins, M.A. Tischler, J.H. Stathis, Appl. Phys. Lett., **61**, 1649 (1992)
- [112] H. Münder, M.G. Berger, S. Frohnhoff, H. Lüth, U. Rossow, U. Frotscher, W. Richter, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 281 (1993)
- [113] V.A. Labunov, V.P. Bondarenko, V.E. Borisenko, A.M. Dorfev, phys. stat. sol. (a), **102**, 193 (1987)
- [114] I.M. Young, M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, Appl. Phys. Lett., **46**, 1133 (1985)

- [115] K. Yamazaki, M. Yamada, K. Yamamoto, K. Abe, Jpn. J. Appl. Phys., **23**, 681 (1984)
- [116] P. Grosse, In *Festkörperprobleme*, (Vieweg, Braunschweig, 1991)
- [117] N. Koshida, H. Koyama, Appl. Phys. Lett., **60**, 347 (1992)
- [118] H. Koyama, N. Koshida, J. Appl. Phys., **74**, 6365 (1993)
- [119] N. Noguchi, I. Suemune, Appl. Phys. Lett., **62**, 1492 (1993)
- [120] F. Kozłowski, W. Lang, J. Appl. Phys., submitted, (1992)
- [121] V. Lehmann, H. Cerva, U. Gösele, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **256**, 3 (1992)
- [122] H. Münder, C. Andrzejak, M.G. Berger, U. Klemradt, H. Lüth, Thin Solid Films, **221**, 27 (1992)
- [123] M.J.J. Theunissen, J. Electrochem. Soc., **140**, 351 (1972)
- [124] Y. Pleskov, Y. Gurevich eds., *Semiconductor Photoelectrochemistry*, (Consultants Bureau, New York, 1986)
- [125] S. Morrison ed., *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, (Plenum Press, New York, 1986)
- [126] C. Tsai, K.-H. Li, D.S. Kinosky, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, J.T. Irby, S.K. Banerjee, B.K. Hance, J.M. White, Appl. Phys. Lett., **60**, 1700 (1992)
- [127] J.-B. Xia, Y.-C. Chang, Konferenzbeitrag, 21st Intern. conf. on the physics of semiconductors, **2**, 1491 (1992)
- [128] P.D. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead, Journ. of Lum., (in press)
- [129] L. Laude, F.H. Pollak, M. Cardonna, Phys. Rev. B., **3**, 856 (1971)
- [130] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breiten-schwerdt, P. Deak, M. Cardona, Phys. Rev. B, (in press)
- [131] U. Rossow, H. Münder, M. Thönissen, W. Theiß, J. of Luminescence, **57**, 205 (1993)
- [132] I. De Wolf, H. Norström, H.E. Maes, J. Appl. Phys., **74**, 4490 (1993)
- [133] K.H. Jung, S. Shih, D.L. Kwong, Appl. Phys. Lett., **61**, 2467 (1992)
- [134] J.M. Perez, J. Villalobos, P. McNeill, J. Prasad, R. Cheek, J. Kelber, J.P. Estera, P.D. Stevens, R. Glosser, Appl. Phys. Lett., **61**, 563 (1992)
- [135] W. Theiss, Proc. Les Houches Int. Winter School *Luminescence of porous silicon and silicon nanostructures* Feb. 7-12, (1994)
- [136] V. Morazzani, M. Chamarro, A. Grosman, C. Ortega, S. Rigo, J. Siejka, H.J. von Bardeleben, to be published, (1993)
- [137] L.T. Canham, W.Y. Leong, T.I. Cox, M.I.J. Beale, K.J. Nash, P. Calcott, D. Brumhead, L.L. Taylor, K.J. Marsh, Konferenzbeitrag, 21st Intern. conf. on the physics of semiconductors, **2**, 1423 (1992)

- [138] H.P. Maruska, F. Namavar, N.M. Kalkhoran, Appl. Phys. Lett, **61**, 1338 (1992)
- [139] M.G. Berger, H. Münder, S. Frohnhoff, M. Thönissen, H. Lüth, Patentanmeldung zu Schichtsystemen basierend auf porösem Silicium, (1993)
- [140] St. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, T. Heinrich, J. Fricke, M. Arntzen, W. Theiss, Thin Solid Films, to be published (1994)
- [141] L.T. Canham, A.G. Cullis, C. Pickering, O.D. Dosser, T.I. Cox, T.P. Lynch, Letter to Nature, (to be published)
- [142] St. Frohnhoff, M. Marso, M.G. Berger, M. Thönissen, H. Lüth, H. Münder, J. Electrochem. Soc., submitted (1994)
- [143] R. Meyer, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1993
- [144] L. Canham, *private Mitteilungen*
- [145] W. Theiss, *private Mitteilungen*
- [146] H. Münder, M.G. Berger, S. Frohnhoff, M. Thönissen, H. Lüth, W. Theiß, L. Küpper, In *Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures*, D.C. Bensahel et al. (eds.), (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1993)
- [147] W. Theiß, P. Grosse, H. Münder, H. Lüth, R. Herino, M. Ligeon, Appl. Surf. Science, **63**, 250 (1993)
- [148] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger, Phys. Rev. B, **38**, 6084 (1988)
- [149] P.J. Grunthaner, M.H. Hecht, F.J. Grunthaner, N.M. Johnson, J. Appl. Phys., **61**, 629 (1987)
- [150] D.E. Aspnes, Phys. Rev. B, **27**, 985 (1983)
- [151] A. Bsiesy, I. Ronga, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Müller, A. Halimaoui, (1990)
- [152] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Müller, R. Herino, J. Electrochem. Soc., **136**, 3043 (1989)
- [153] U. Zastrow, *private Mitteilungen*
- [154] M. Ligeon, F. Müller, R. Herino, F. Gaspard, J. Appl. Phys., **66**, 3814 (1989)
- [155] F. Gaspard, A. Bsiessy, M. Ligeon, F. Müller, R. Herino, J. Electrochem. Soc., **136**, 3043 (1989)
- [156] E. Hecht, *Optik*, (Addison-Wesley, 1989)

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress.

2. The second part is a report from the Secretary of the Treasury on the state of the Union.

3. The third part is a report from the Secretary of the Navy on the state of the Navy.

4. The fourth part is a report from the Secretary of the War on the state of the War.

5. The fifth part is a report from the Secretary of the Interior on the state of the Interior.

6. The sixth part is a report from the Secretary of the Agriculture on the state of the Agriculture.

7. The seventh part is a report from the Secretary of the Commerce on the state of the Commerce.

8. The eighth part is a report from the Secretary of the Education on the state of the Education.

9. The ninth part is a report from the Secretary of the Public Works on the state of the Public Works.

10. The tenth part is a report from the Secretary of the Public Health on the state of the Public Health.

11. The eleventh part is a report from the Secretary of the Public Safety on the state of the Public Safety.

12. The twelfth part is a report from the Secretary of the Public Finance on the state of the Public Finance.

13. The thirteenth part is a report from the Secretary of the Public Works on the state of the Public Works.

14. The fourteenth part is a report from the Secretary of the Public Health on the state of the Public Health.

15. The fifteenth part is a report from the Secretary of the Public Safety on the state of the Public Safety.

16. The sixteenth part is a report from the Secretary of the Public Finance on the state of the Public Finance.

17. The seventeenth part is a report from the Secretary of the Public Works on the state of the Public Works.

18. The eighteenth part is a report from the Secretary of the Public Health on the state of the Public Health.

19. The nineteenth part is a report from the Secretary of the Public Safety on the state of the Public Safety.

20. The twentieth part is a report from the Secretary of the Public Finance on the state of the Public Finance.

21. The twenty-first part is a report from the Secretary of the Public Works on the state of the Public Works.

22. The twenty-second part is a report from the Secretary of the Public Health on the state of the Public Health.

23. The twenty-third part is a report from the Secretary of the Public Safety on the state of the Public Safety.

24. The twenty-fourth part is a report from the Secretary of the Public Finance on the state of the Public Finance.

25. The twenty-fifth part is a report from the Secretary of the Public Works on the state of the Public Works.

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H. Lüth für die Vergabe der Diplomarbeit und die Möglichkeit, diese am Institut für Schicht- und Ionentechnik durchführen zu können,

Herrn Dr. H. Münder und Herrn Dipl.-Phys. M.G. Berger für die hervorragende Betreuung der Arbeit, die immerwährende Diskussionsbereitschaft und die Zusammenarbeit an zahlreichen, neuen Ideen in Verbindung mit komplexen Porositätsschichtsystemen,

Herrn Dipl.-Phys. St. Frohnhoff und Herrn R. Arens-Fischer für die ausgezeichnete Zusammenarbeit,

Herrn Dr. W. Theiß, Frau M. Wernke und Herrn M. Arntzen für die Reflexionsmessungen sowie die Diskussion der Ergebnisse,

Herrn Dr. U. Rossow und Herrn Dipl.-Phys. U. Frotscher für die Ellipsometriemessungen und deren Diskussion,

Frau Dr. L. Vescan für die Herstellung der Epitaxieschichten,

Frau Dr. M. van der Ahe für die XRD-Messungen,

Frau C. Dieker für die TEM-Aufnahmen,

dem gesamten Reinraumteam für die Unterstützung und die Tips bei der Aufdampfung der Kontakte,

Herrn Dipl.-Phys. M.G. Berger, Herrn Dr. H. Münder und Priv.-Doz. Dr. J. Geurts für die sorgfältige und kritische Durchsicht des Manuskriptes,

sowie allen Mitgliedern des Instituts für Schicht- und Ionentechnik für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

1870

1871

1872

1873

1874

1875

1876

1877

1878

1879

1880

1881

1882

1883

1884

1885

1886

1887

1888

1889

Jül-2979
Oktober 1994
ISSN 0944-2952