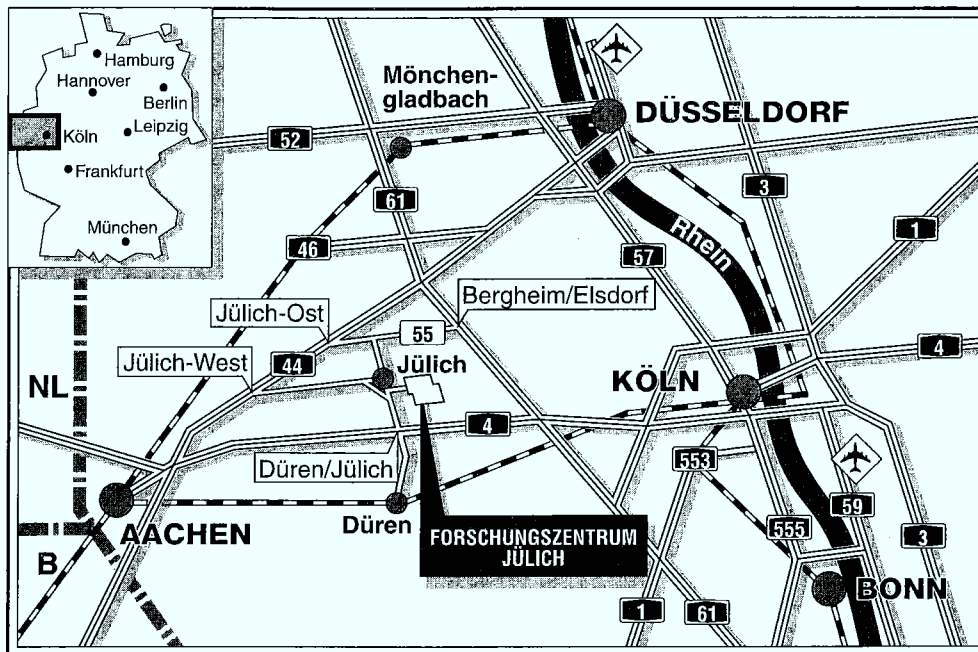


*Institut für Schicht- und Ionentechnik*

**Poröses Silicium für die Mikrooptik:  
Herstellung, Mikrostruktur und optische  
Eigenschaften von Einzelschichten  
und Schichtsystemen**

Michael Götz Berger



**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3219**

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3219

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 02461/61-61 02 · Telefax : 02461/61-61 03 · Telex : 833 556-70 kfa d

**Poröses Silicium für die Mikrooptik:  
Herstellung, Mikrostruktur und optische  
Eigenschaften von Einzelschichten  
und Schichtsystemen**

Michael Götz Berger

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Poröses Silicium</b>	<b>5</b>
2.1	Herstellung . . . . .	5
2.1.1	Elektrochemie . . . . .	5
2.1.2	Strom–Spannungskennlinien . . . . .	6
2.2	Mikrostruktur . . . . .	7
2.3	Kristallinität . . . . .	9
2.4	Chemische Zusammensetzung . . . . .	9
2.5	Modelle zum Bildungsprozeß . . . . .	10
2.5.1	Beale Modell . . . . .	10
2.5.2	Diffusionsbegrenztes Modell . . . . .	11
2.5.3	Quantenmodell . . . . .	12
2.6	Lumineszenz . . . . .	12

---

<b>3</b>	<b>Grundlagen der Meßmethoden</b>	<b>15</b>
3.1	Raman–Spektroskopie . . . . .	15
3.1.1	Makroskopische Theorie . . . . .	16
3.1.2	Streuquerschnitt . . . . .	18
3.1.3	Symmetrierauswahlregeln . . . . .	19
3.1.4	Mikroskopische Theorie . . . . .	21
3.1.5	Verspannte Kristalle . . . . .	22
3.1.6	Raman–Streuung an Nanokristalliten . . . . .	24
3.2	Effektiv–Medium Theorie . . . . .	26
3.3	Reflexionsspektroskopie . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Experimentelle Grundlagen zur Herstellung und Charakterisierung</b>	<b>31</b>
4.1	Herstellung von porösem Silicium . . . . .	31
4.1.1	Substratpräparation . . . . .	31
4.1.2	Elektrochemischer Ätzprozeß . . . . .	33
4.1.3	Nachbehandlung . . . . .	34
4.2	Raman- und Photolumineszenzmessungen . . . . .	35
4.2.1	Aufbau des Meßplatzes . . . . .	35
4.2.2	Spezielle Meßbedingungen für poröses Silicium . . . . .	37
4.2.3	Auswertung der Raman–Spektren . . . . .	39
4.3	Reflexionsmessungen . . . . .	40

---

<b>5</b>	<b>Herstellung und Charakterisierung von Einzelschichten</b>	<b>41</b>
5.1	Makroskopische Eigenschaften . . . . .	41
5.1.1	Porosität . . . . .	41
5.1.2	Valenz . . . . .	46
5.1.3	Ätzrate . . . . .	48
5.2	Mikrostruktur . . . . .	52
5.2.1	Elektronenmikroskopische Analyse . . . . .	52
5.2.2	Raman-Spektroskopische Analyse . . . . .	54
5.3	Dielektrische Funktion . . . . .	65
5.3.1	Anpassung von Reflexionsspektren . . . . .	66
5.3.2	Abhängigkeit von der Stromdichte . . . . .	72
5.3.3	Funktionale Beschreibung des Brechungsindex . . . . .	78
5.3.4	Abhängigkeit von der Substratdotierung . . . . .	82
5.4	Photolumineszenz-Intensität . . . . .	87
5.4.1	Abhängigkeit von der Stromdichte . . . . .	88
5.4.2	Abhängigkeit von der Substratdotierung . . . . .	94
5.5	Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses . . . . .	98
5.6	Einfluß des chemischen Ätzvorgangs . . . . .	99
5.7	Tiefenabhängigkeit der Mikrostruktur . . . . .	103
5.8	Thermische Stabilität . . . . .	106
5.8.1	Mikrostruktur . . . . .	106
5.8.2	Photolumineszenz . . . . .	108

---

<b>6</b>	<b>Herstellung und Charakterisierung von Schichtsystemen</b>	<b>111</b>
6.1	Typ-I Schichtsysteme . . . . .	112
6.1.1	Herstellung . . . . .	112
6.1.2	Schichtstruktur . . . . .	114
6.1.3	Interface-Schärfe . . . . .	117
6.1.4	Tiefenabhängigkeit der Ätzrate . . . . .	117
6.1.5	Optische Eigenschaften von Schichtsystemen . . . . .	119
6.1.6	Alterung von Schichtsystemen . . . . .	130
6.2	Typ-II Schichtsysteme . . . . .	133
6.2.1	Herstellung . . . . .	133
6.2.2	Schichtstruktur . . . . .	134
6.2.3	Modell zur Interface-Ausbildung . . . . .	136
<b>7</b>	<b>Laterale Strukturierung</b>	<b>141</b>
7.1	Herstellung der Ätzmasken . . . . .	142
7.2	Tiefenprofil . . . . .	143
7.2.1	Abhängigkeit von den Strukturabmessungen . . . . .	144
7.2.2	Abhängigkeit von der Substratdotierung . . . . .	146
7.3	Unterätzverhalten . . . . .	148
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>153</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>167</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Strom–Spannungskennlinien des Systems Flußsäure/Silicium . . . . .	7
2.2	TEM–Querschnittsaufnahmen von PS für unterschiedliche Substratdotierungen . . . . .	8
2.3	Darstellung der unterschiedlichen Bildungsmodelle für poröses Silicium . . . . .	11
3.1	Quantenmechanische Darstellung der RAMAN–Streuung . . . . .	21
3.2	Darstellung der Berechnung des RAMAN–Spektrums bei Nanokristalliten . . . . .	26
3.3	Spektrale Dichte von PS nach BERGMAN und LOOYENGA . . . . .	28
4.1	Querschnittszeichnung der zur Herstellung von PS verwendeten Ätzzelle . . . . .	34
4.2	Schematischer Aufbau des RAMAN– und Photolumineszenz–Meßplatzes . . . . .	36
5.1	Zeitliche Änderung der Probenmasse unmittelbar nach Herstellung . . . . .	43
5.2	Porosität in Abhängigkeit der Ätzstromdichte . . . . .	44
5.3	Valenz in Abhängigkeit der Ätzstromdichte . . . . .	47
5.4	Querschnitt des Tiefenprofils poröser Schichten . . . . .	49
5.5	Ätzrate in Abhängigkeit der Ätzstromdichte . . . . .	50
5.6	Ätzrate aus REM in Abhängigkeit der Ätzstromdichte . . . . .	52
5.7	TEM–Aufsichtsaufnahmen von PS für unterschiedliche Substratdotierungen . . . . .	53
5.8	RAMAN–Spektren von PS für unterschiedliche Substratdotierungen . . . . .	56
5.9	Größenverteilung der Nanokristallite in PS in Abhängigkeit der Substratdotierung . . . . .	59

5.10	$\Gamma_0$ und $\Delta\omega_0$ des Si-Phonons in Abhängigkeit der Substratdotierung . . . . .	60
5.11	Vergleich der spezifischen Oberfläche von PS mit der Gitterverzerrung . . . . .	64
5.12	Vergleich unterschiedlicher Anpassungen eines Reflexionsspektrums . . . . .	68
5.13	Dielektrische Funktion der Nanokristallite, gewonnen aus Abbildung 5.12 . . . . .	71
5.14	$\text{Im}\langle\epsilon\rangle$ der Nanokristallite in PS für verschiedene Ätzstromdichten . . . . .	74
5.15	Maximum von $\text{Im}\langle\epsilon\rangle$ der Nanokristallite für verschiedene Ätzstromdichten . . . . .	75
5.16	Brechungsindex von PS für verschiedene Ätzstromdichten ( $N_A = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) . . . . .	76
5.17	Lichteindringtiefe in PS für verschiedene Ätzstromdichten ( $N_A = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) . . . . .	77
5.18	Brechungsindex von PS für verschiedene Ätzstromdichten ( $N_A = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) . . . . .	78
5.19	Lichteindringtiefe in PS für verschiedene Ätzstromdichten ( $N_A = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) . . . . .	79
5.20	Abhängigkeit des Parameters $n_0$ von der Ätzstromdichte ( $N_A = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) . . . . .	80
5.21	Abhängigkeit der Parameter $A$ und $t$ von der Ätzstromdichte ( $N_A = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) . . . . .	81
5.22	Abhängigkeit des Parameters $n_0$ von der Ätzstromdichte ( $N_A = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) . . . . .	82
5.23	Abhängigkeit der Parameter $A$ und $t$ von der Ätzstromdichte ( $N_A = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) . . . . .	83
5.24	Reflexionsspektren von PS für verschiedene Substratdotierungen . . . . .	84
5.25	$\text{Im}\langle\epsilon\rangle$ der Nanokristallite in PS für verschiedene Substratdotierungen . . . . .	86
5.26	PL-Spektren von PS für verschiedene Ätzstromdichten . . . . .	88
5.27	Integrierte PL-Intensität von PS für verschiedene Ätzstromdichten . . . . .	89
5.28	Strahlengang zur Berechnung der Intensität des Anregungslasers in der Tiefe $x$ . . . . .	91
5.29	Tiefenverteilung der Anregungsintensität für zwei verschiedene Proben . . . . .	92
5.30	Strahlengang zur Berechnung der ausgekoppelten PL-Intensität . . . . .	93
5.31	Spektraler Verlauf des Faktors $W_{\text{IO}}(\lambda)$ . . . . .	94
5.32	Abhängigkeit der PL-Effizienz von der Ätzstromdichte . . . . .	95
5.33	PL-Spektren von PS für unterschiedliche Substratdotierungen . . . . .	96

5.34	PL-Effizienz in Abhängigkeit der Substratdotierung . . . . .	97
5.35	Reproduzierbarkeit der optischen Schichtdicke für unterschiedliche Substrate . .	99
5.36	Zunahme der Porosität durch chemisches Ätzen . . . . .	101
5.37	Si-H <sub>x</sub> Intensität in Abhängigkeit Ätzstromdichte . . . . .	102
5.38	Kristallitgrößenverteilung für verschiedene Lichteindringtiefen . . . . .	104
5.39	Verhältnis von amorphem zu kristallinem Silicium in Abhängigkeit der Licht- eindringtiefe . . . . .	105
5.40	Größenverteilungen der Nanokristallite nach Aufheizen einer porösen Schicht .	107
5.41	$\Gamma_0$ und $\Delta\omega_0$ in Abhängigkeit der Heiztemperatur . . . . .	108
5.42	Integrierte PL-Intensität in Abhängigkeit der Heiztemperatur . . . . .	109
6.1	Zeitlicher Verlauf der Stromdichte und Spannung bei der Herstellung eines Schichtsystems . . . . .	113
6.2	TEM-Aufnahmen von Typ-I Schichtsystemen ( $N_A = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}, 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )	114
6.3	TEM-Aufnahmen eines Typ-I Schichtsystems ( $N_A = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) . . . . .	116
6.4	Zunahme der Porosität mit der Ätztiefe . . . . .	119
6.5	Schichtstruktur für BRAGG-Reflektoren und FABRY-PEROT-Filter . . . . .	120
6.6	Reflexionsspektren von BRAGG-Reflektoren für $3500 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	124
6.7	Reflexionsspektren von BRAGG-Reflektoren für unterschiedliche Wellenlängen .	126
6.8	Abweichung des Reflexionsmaximums von BRAGG-Reflektoren in Abhängig- keit der Ätzzeit . . . . .	127
6.9	Reflexions- und PL-Spektrum eines FABRY-PEROT-Filters . . . . .	128
6.10	Brechungsindexverlauf für einen Rugate-Filter für $15000 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	129
6.11	Brechungsindexverlauf für einen Rugate-Filter für $11250$ und $15000 \text{ cm}^{-1}$ . . .	130
6.12	Reflexionsspektren von Rugate-Filtern . . . . .	131
6.13	Zeitliche Verschiebung des Transmissionsmaximums von FABRY-PEROT-Filtern	132

---

6.14	Tiefenprofil der Bor-Konzentration einer epitaktisch gewachsenen Probe . . . . .	134
6.15	Zeitlicher Verlauf der Anodisierungsspannung bei der Herstellung eines Typ-II Schichtsystems . . . . .	135
6.16	TEM Querschnittsaufnahmen eines Typ-II Schichtsystems . . . . .	136
6.17	Gemessenes und simuliertes Reflexionsspektrum eines Typ-II Schichtsystems . . . . .	137
6.18	Modell zur Ausbildung der Schichtstruktur eines Typ-II Schichtsystems . . . . .	138
7.1	Struktur der verschiedenen Ätzmasken . . . . .	144
7.2	Tiefenprofil von PS für unterschiedliche Streifenbreiten . . . . .	145
7.3	Tiefenprofil von PS in Abhängigkeit der Substratdotierung . . . . .	147
7.4	REM-Aufnahme des Unterätzprofils an der Maskenkante . . . . .	149
7.5	Abhängigkeit der Unterätzweite von der Dicke der porösen Schicht . . . . .	150
7.6	Abhängigkeit der Unterätzweite von der Dicke des verwendeten Photolacks . . . . .	151

# Tabellenverzeichnis

2.1	Derzeitige Erkenntnisse zu den verschiedenen PL-Banden von PS . . . . .	14
3.1	Symmetrieauswahlregeln für die erlaubte RAMAN-Streuung 1. Ordnung . . . . .	20
4.1	Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Silicium-Substrate . . . . .	32
5.1	Funktionale Abhängigkeit der Porosität und Valenz von der Ätzstromdichte . . .	45
5.2	Parameter zur Beschreibung der Abhängigkeit der Ätzrate von der Stromdichte .	51
5.3	Porosität, Schichtdicke und Lichteindringtiefe für PS in Abhängigkeit der Substratdotierung . . . . .	57
5.4	Übersicht über die Herstellungsparameter, Porositäten, Schichtdicken und Rauigkeiten . . . . .	73
6.1	Herstellungsparameter für BRAGG-Reflektoren im Infrarotbereich . . . . .	123
6.2	Herstellungsparameter für BRAGG-Reflektoren im sichtbaren Spektralbereich .	125



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Entdeckung von porösem Silicium durch UHLIR im Jahre 1956 [1] geschah eher zufällig. In der damaligen Pionierzeit der Silicium–Elektronik arbeitete UHLIR an einer Methode, die Oberfläche von Silicium– und Germanium–Wafern zu polieren, um die Anbringung von elektrischen Kontakten zu erleichtern. Seine Methode des *Elektropolierens* bestand darin, die Halbleiteroberfläche in einer Flußsäurelösung elektrochemisch zu ätzen. Obwohl UHLIR's Methode in den meisten Fällen zu dem gewünschten Ergebnis führte, so versagte sie dennoch gelegentlich und hinterließ anstelle einer glatten Waferoberfläche einen dicken, rötlich–braunen Film. Hätte UHLIR geahnt, daß eben dieser rötlich–braune Film im Jahre 1990 Gegenstand eines immensen internationalen Interesses werden würde, so hätte er sich wohl kaum damit beschäftigt, Ätzparameter zu finden, um die Entstehung dieses Films zu vermeiden, was ihm im übrigen durch die Wahl hoher Stromdichten auch gelang.

Zunächst aber fand der merkwürdige rötlich–braune Film auf den Silicium–Wafern wenig Aufmerksamkeit, bis schließlich WATANABE in den 70er Jahren feststellte, daß es sich um eine von einer Unzahl mikroskopisch kleiner Poren (Durchmesser: 10–10000Å) durchzogene Schicht handelte. WATANABE erkannte, daß sich dieses „poröse Silicium“ (PS) für die sogenannte „Silicium auf Isolator Technologie“ (engl.: *silicon on insulator*, SOI) eignen würde [2]. Das Ziel dabei ist es, dicht benachbarte Bauelemente auf einem integrierten Schaltkreis möglichst gut elektrisch voneinander zu trennen. In der Tat konnte IMAI im Jahre 1981 eine vollständige Isolation von Bauelementen mittels der als „FIPOS“ (engl.: *Full Insulation by Porous Oxidized Silicon*) bezeichneten Methode demonstrieren [3].

Die „FIPOS“–Methode macht sich eine wesentliche Eigenschaft von porösem Silicium zunutze. Dadurch, daß die poröse Schicht nicht durch einen Depositionsprozeß, sondern durch das Ätzen der Poren entsteht, bleibt die Anordnung der Atome auf dem Silicium–Kristallgitter in der porösen Schicht erhalten. Dies ermöglicht es, poröses Silicium als Substrat für die epitaktische

Abscheidung von kristallinen Silicium-Schichten zu verwenden. Nach der Herstellung der elektronischen Bauelemente (z.B. Transistoren) auf der epitaktischen Silicium-Schicht wird in einem letzten Prozeßschritt die darunter liegende poröse Schicht oxidiert, um eine vollständige elektrische Isolation der Transistoren untereinander und gegen den Wafer zu erreichen.

Die Methode, die poröse Schicht durch ein Gasangebot zu modifizieren, wurde daraufhin zur Herstellung von dicken Siliciumnitrid- und Siliciumoxinitrid-Schichten [4, 5], leitfähigen Wolfram-Schichten [6] und vergrabenen leitenden Silicid-Schichten [7, 8, 9] verwendet.

Die Tatsache, daß eine derartige, nahezu vollständige Umwandlung der porösen Silicium-Schicht in andere siliciumhaltige Stoffe überhaupt möglich ist, ist auf die sehr große spezifische Oberfläche von PS zurückzuführen, die Werte bis zu  $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  annimmt [10]. Die dadurch bedingte sehr hohe Reaktivität erlaubt es auch, poröses Silicium als sogenannte „Opferschicht“ in der Mikrosystemtechnik einzusetzen [11, 12, 13]. Die poröse Schicht dient dabei als Trägermaterial, auf dem eine Polysilicium-Schicht aufgedampft wird. Anschließend werden aus der Polysilicium-Schicht die mikromechanischen Komponenten, wie z.B. Zahnräder, hergestellt. Durch einen kurzen Ätzprozeß in verdünnter KOH- oder NaOH-Lauge wird die poröse Schicht schließlich vollständig entfernt, und das Zahnrad kann sich frei auf seiner Achse drehen.

Bis 1990 führte poröses Silicium auf diese Weise eine Art „Schattendasein“, da es für jegliche Anwendung entweder umgewandelt oder ganz entfernt wurde. Das änderte sich jedoch schlagartig durch die Entdeckung von CANHAM [14]. Bei der Beleuchtung von porösem Silicium, bei dem durch spezielle Wahl der Ätzparameter das Silicium-Skelett aus Strukturen mit Dimensionen von nur 1–2 nm bestand, mit ultraviolettem Licht leuchtete die poröse Schicht rot auf. Diese sehr intensive Photolumineszenz (PL) ist deshalb so bemerkenswert, weil Silicium, dem Material aus dem z.Z. etwa 95% aller integrierten Schaltkreise hergestellt werden, wegen seiner fehlenden Fähigkeit, Licht zu emittieren, der Einzug in die zukunftsweisende Optoelektronik verwehrt blieb. Aufgrund der Aussicht, mit porösem Silicium den an die III–V Halbleiter verlorenen Boden wieder gut zu machen, begann nun eine rege Forschungsaktivität rund um das „neue“ Material.

Als bald begann eine zuweilen heftige Diskussion über die Ursache für die Photolumineszenz, die z.T. bis heute anhält (näheres siehe Abschnitt 2.6 und die darin angegebenen Referenzen). Dessen ungeachtet konnte bereits 1991 die für optoelektronische Anwendungen entscheidende *Elektrolumineszenz* (EL) von porösem Silicium demonstriert werden [15, 16, 17, 18]. Die anfänglichen Probleme von PS hinsichtlich einer Anwendung als Lichtemitter lagen dabei vor allem in den geringen Quantenwirkungsgraden der ersten Bauelementstrukturen, die mit etwa  $10^{-5}$  noch weit von einer Anwendung entfernt waren. Durch eine beständige Verbesserung sowohl im Herstellungsprozeß für die lichtemittierende poröse Schicht als auch in der Art und Weise der elektrischen Kontaktierung konnte im Laufe der folgenden Jahre die Quanteneffizienz über  $10^{-4}$  [19] bis auf den aktuellen Rekord von  $10^{-3}$  [20] gesteigert werden. Obwohl

---

diese rasche Entwicklung sehr vielversprechend war, blieben doch einige der bereits anfänglich vorhandenen Probleme ungelöst. Dies betrifft vor allem die Langzeitstabilität der Elektrolumineszenz und die lange Lebensdauer der Elektron–Loch Paare in PS, die bei der optischen Datenübertragung die maximale Bitrate begrenzt.

Die Zukunft von porösem Silicium als *aktives*, d.h. lichtemittierendes Material scheint daher fraglich. Wesentlich aussichtsreicher sind hingegen die *passiven* Anwendungen von PS. So wurde die große spezifische Oberfläche von porösem Silicium bei ionensensitiven Sensoren, sogenannten ISFETs (engl.: *Ion Sensitive Field Effect Transistor*) [21, 22] ausgenutzt. Bemerkenswert ist auch die Herstellung von Kondensatoren auf der Basis von porösem Silicium, die sich besonders durch ihre hohe Temperaturstabilität auszeichnen [23].

Ein gänzlich neues Anwendungsfeld für poröses Silicium hat die Herstellung von *Schichtsystemen*, ja sogar Übergittern mit periodisch variierender Porosität, aus PS eröffnet [24, 25]. Diese neuartige Entwicklung startete in unserer Arbeitsgruppe; sie ist ein Hauptthema der vorliegenden Arbeit. Mit Hilfe von Schichtsystemen lassen sich optoelektronische Komponenten, wie z.B. Wellenleiter [26], aber auch mikrooptische Interferenzfilter [27, 28, 29] mit nahezu beliebigen Reflexions- bzw. Transmissionseigenschaften herstellen (Kapitel 6). Die besonderen Vorteile von PS liegen in der schnellen und einfachen Herstellung von Schichtsystemen, die für Bauelemente in Kombination mit herkömmlichen Silicium Schaltkreisen zudem problemlos in eine bestehende Silicium Prozeßlinie integriert werden kann.

Grundlage für die Herstellung von Schichtsystemen ist Untersuchung von *Einzelsschichten* (Kapitel 5). Neben der Klärung des Einflusses verschiedenster Prozeßparameter (insbesondere Substratdotierung und Stromdichte) auf die makroskopischen Eigenschaften (Abschnitt 5.1) wird mit Hilfe der RAMAN–Spektroskopie die *Mikrostruktur* von PS untersucht (Abschnitt 5.2), da diese letztlich für die besonderen optischen Eigenschaften von porösem Silicium verantwortlich ist. Die Basis für die gezielte Herstellung von Schichtsystemen bildet die Bestimmung der dielektrischen Funktion von PS mittels Reflexionsspektroskopie (Abschnitt 5.3). Dies ermöglicht gleichzeitig eine Untersuchung der Abhängigkeit der *internen* Photolumineszenzeffizienz von den Herstellungsparametern (Abschnitt 5.4). Weitere grundlegende Fragestellungen im Hinblick auf die industrielle Anwendung von PS sind die Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses, die Tiefen(in)homogenität der porösen Schicht und die thermische Stabilität (Abschnitte 5.5 bis 5.8).

Die Herstellung und Charakterisierung von Schichtsystemen aus PS ist Gegenstand von Kapitel 6. Dabei wird zunächst auf die unterschiedlichen Ansätze zu deren Herstellung (Typ–I/Typ–II) eingegangen. Neben der Bestimmung der Schichtstruktur steht vor allem die Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Schichtsystemen im Vordergrund (Abschnitt 6.1.5). Weitere Erkenntnisse zum Herstellungsprozeß von porösem Silicium liefert eine Bestimmung der Tiefenabhängigkeit der Ätzrate (Abschnitt 6.1.4).

Ein Themenkomplex, der für eine industrielle Anwendung von PS von Bedeutung ist, ist die Integration von porösen Silicium-Schichten in einen Mikrochip. Das Hauptaugenmerk liegt hier auf der Strukturierung der PS-Schichten. Die dabei auftretenden Probleme und Ansätze zu deren Lösung werden in Kapitel 7 behandelt.

## Kapitel 2

# Poröses Silicium

Poröses Silicium (PS) hat sich seit der Entdeckung der intensiven Lumineszenz bei Raumtemperatur [14, 30] zu einem eigenen Forschungsgebiet entwickelt. Als Folge davon ist die Anzahl an Veröffentlichungen zum Thema poröses Silicium in den letzten 5 Jahren derart angestiegen, daß in diesem Rahmen kein vollständiger Überblick gegeben werden kann. Mittlerweile existieren jedoch sehr gute Lehrbücher und Übersichtsartikel, die sich mit porösem Silicium beschäftigen [31, 32, 33]. Im folgenden werden daher lediglich einige Grundlagen zur Bildung, Mikrostruktur und chemischen Zusammensetzung von porösem Silicium vermittelt. Eine detaillierte Beschreibung des Herstellungsprozesses findet sich in Abschnitt 4.1. Der aktuelle Stand der Forschung zum Lumineszenzmechanismus wird wegen der großen Bedeutung für poröses Silicium in Abschnitt 2.6 zusammengefaßt.

## 2.1 Herstellung

Die Herstellung von PS geschieht durch einen elektrochemischen Ätzprozeß in konzentrierter Flußsäurelösung, bei der ein Silicium-Wafer als Anode dient. Durch die dabei ablaufende Reaktion gehen Silicium-Atome in Lösung und auf dem Wafer bildet sich eine poröse Schicht, deren Mikrostruktur Ähnlichkeit mit einem Schwamm hat. Bevor auf die wichtigsten der derzeit existierenden Modelle zum Bildungsprozeß von PS eingegangen wird, sollen zunächst die zugrundeliegende elektrochemische Reaktion und die Strom-Spannungskennlinie des Systems Flußsäure/Silicium erläutert werden.

### 2.1.1 Elektrochemie

Der genaue Ablauf der elektrochemischen Reaktion ist bisher noch umstritten. Eine Übersicht über die in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionswege findet sich in [32]. Allen Modellen

gemeinsam ist als Endprodukt  $\text{SiF}_6^{2-}$  welches in Lösung geht. Gemäß dem zur Zeit favorisierten Modell läuft die Reaktion *divalent* unter Beteiligung zweier Ladungsträger ab. Der erste Teilprozeß setzt dabei die Zufuhr eines Lochs ( $\oplus$ ) aus dem Valenzband des Halbleiters voraus. Unklar ist bisher, ob der zweite beteiligte Ladungsträger ebenfalls ein dem Valenzband entzogenes Loch ist oder stattdessen ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters injiziert wird [30]. Bei Annahme einer Beteiligung zweier Löcher kann die elektrochemische Reaktion wie folgt zusammengefaßt werden:



Bei hohen Potentialen wird anstelle des divalenten ein *tetravalenter* Auflösungsprozeß beobachtet [34]:



Der gleichzeitige Ablauf beider Reaktionen bei der Bildung von porösem Silicium ergibt für den Gesamtprozeß eine effektive Valenz, die zwischen 2 und 4 liegt.

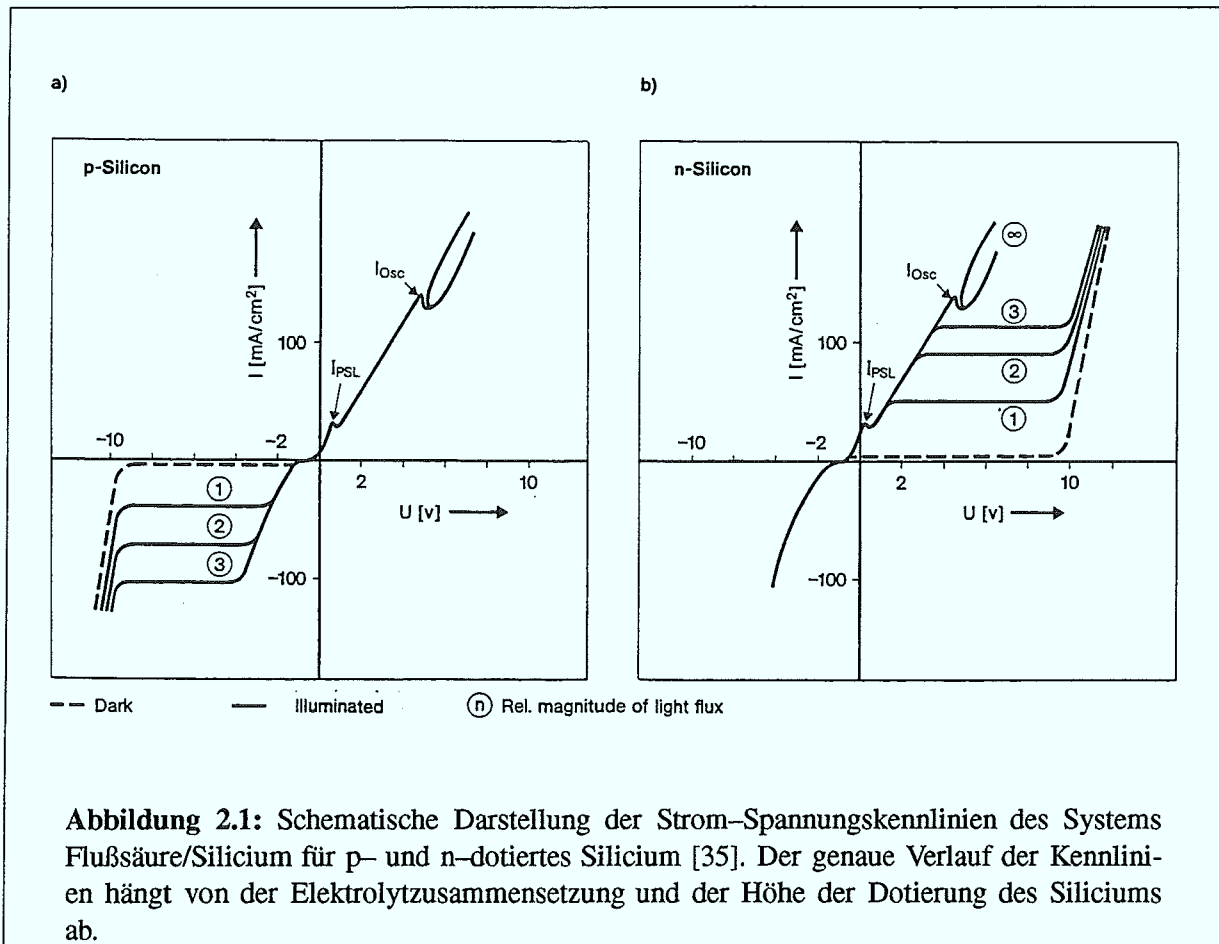
Da für den Ablauf der Reaktion eine Zufuhr von Löchern aus dem Silicium-Substrat notwendig ist, müssen diese bei n-dotierten Substraten durch Lichteinstrahlung erzeugt werden (photogenerierte Ladungsträger). Bei p-dotierten Substraten hingegen kann der Ätzprozeß im Dunkeln ablaufen.

### 2.1.2 Strom-Spannungskennlinien

Typische Strom-Spannungskennlinien für p- und n-dotiertes Silicium in HF-haltigen Elektrolyten zeigt Abbildung 2.1. Die Skalierung der Achsen und der genaue Verlauf der Kennlinie hängt dabei von der Höhe der Dotierung des Siliciums und der HF-Konzentration im Elektrolyten ab [35]. Die Bildung von porösem Silicium wird nur in dem anodischen Teil der Kennlinie und unterhalb der mit  $I_{\text{PSL}}$  gekennzeichneten Stromdichte beobachtet. Man erkennt, daß bei n-dotierten Substraten eine Beleuchtung notwendig ist, um einen Stromfluß zu erhalten. Bei hohen Stromdichten im anodischen Bereich wird anstelle der Bildung einer porösen Schicht ein ganzflächiger Abtrag des Siliciums beobachtet (Elektropolieren). Die Stromdichte liegt dann zwischen den mit  $I_{\text{PSL}}$  und  $I_{\text{Osc}}$  bezeichneten Werten. Bei Stromdichten oberhalb von  $I_{\text{Osc}}$  wird die Auflösung des Siliciums von zeitlichen Oszillationen im Strom- bzw. Spannungsverlauf begleitet, die möglicherweise auf die wechselweise Bildung und Auflösung einer Siliciumoxidschicht zurückgeführt werden können [35, 36, 37, 38].

Im kathodischen Bereich der Kennlinie wird eine starke Entwicklung von Wasserstoffblasen beobachtet. Bei der dabei ablaufenden Reaktion wird das Silicium nicht angegriffen.

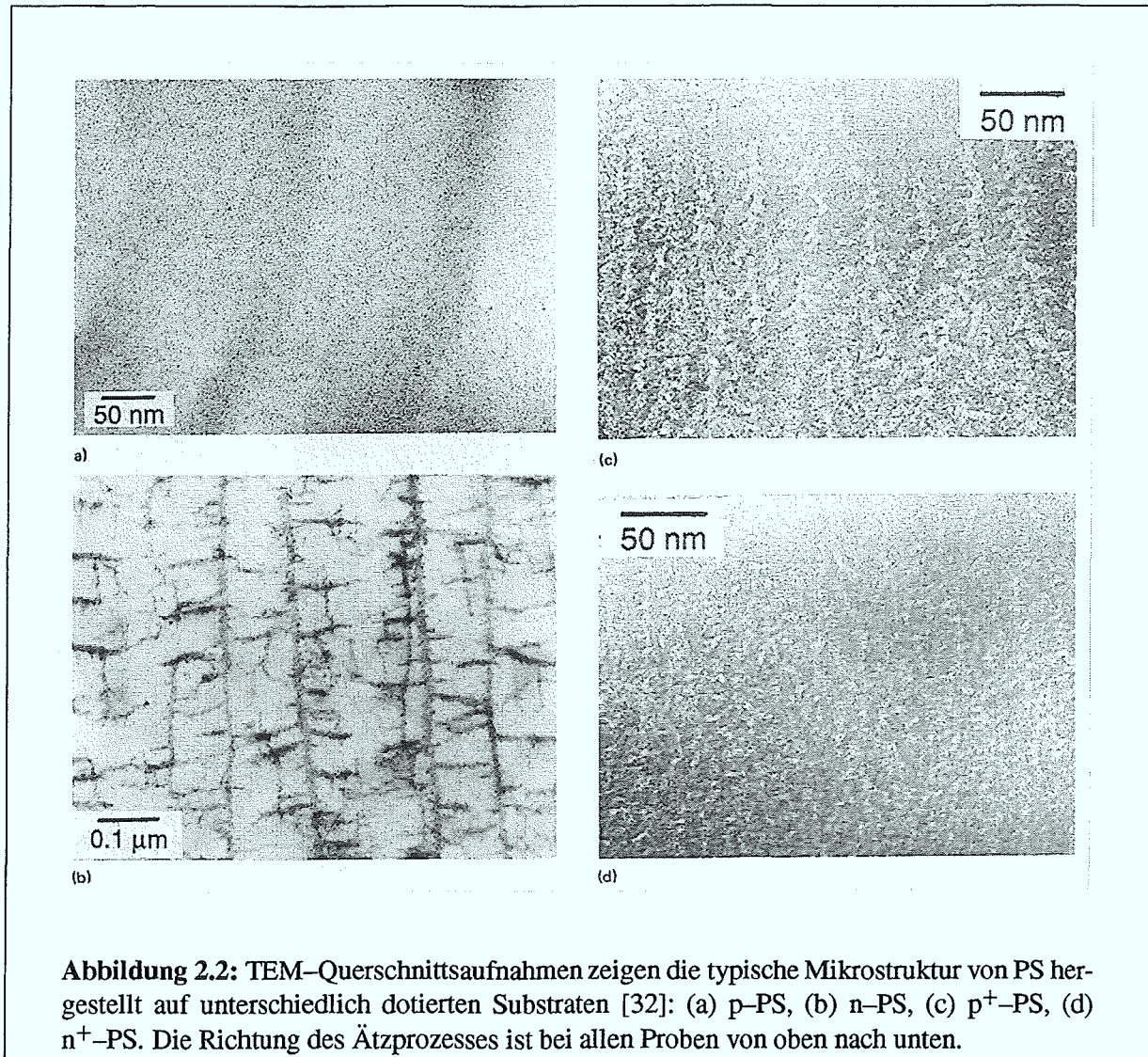
Für eine genauere Erläuterung der Kennlinien insbesondere hinsichtlich der Einbrüche im Strom-Spannungsverlauf wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [35, 38, 39].



## 2.2 Mikrostruktur

Bei der Herstellung von PS findet — im Unterschied zum Elektropolieren bei hohen Stromdichten — kein flächiger Abtrag des Siliciums statt, sondern es kommt zur Ausbildung mikroskopisch kleiner Ätzkanäle, den *Poren*. Während die *Porosität*, die den Volumenanteil der Poren am Gesamtvolumen der porösen Schicht angibt, von der beim Ätzprozeß verwendeten Stromdichte und der HF-Konzentration im Elektrolyten abhängt, wird die *Mikrostruktur* der Schichten durch die Substratdotierung bestimmt.

Eine Einteilung der Mikrostruktur von PS in verschiedene Klassen geschieht anhand des Porendurchmessers. Gemäß des von der *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* eingeführten Schemas werden Materialien mit Porendurchmessern  $< 2$  nm als *mikroporös*, solche mit Porendurchmessern von 2–50 nm als *mesoporös* und Materialien mit Porendurch-



messern  $> 50$  nm als *makroporös* bezeichnet [40]. Bei porösem Silicium liegt die Größe der Silicium-Strukturen jeweils in der gleichen Größenordnung wie der Porendurchmesser.

Die Abhängigkeit der Mikrostruktur von der Substratdotierung wird in Abbildung 2.2 deutlich [32]. Diese zeigt TEM-Querschnittsaufnahmen von porösen Schichten, wie sie sich auf jeweils hoch ( $\geq 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) und niedrig ( $\leq 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) p- bzw. n-dotierten Substraten ausbilden. Die Richtung des Ätzprozesses ist bei allen Aufnahmen von oben nach unten.

- p-PS:** Die Schichten besitzen eine mikroporöse Struktur. Es ist keinerlei Vorzugsrichtung erkennbar, die Struktur erscheint homogen und isotrop.
- n-PS:** Hier wird die Ausbildung von stark gerichteten Makroporen beobachtet, die gelegentliche seitliche Verzweigungen aufweisen. Auf den Innenwänden der Makroporen wird die Ausbildung einer mikroporösen Schicht beobachtet [41].
- p<sup>+</sup>-PS:** Die Struktur der Schichten ist mesoporös. Die Poren weisen eine Vorzugsrichtung entlang des Stromflusses auf und bilden zahlreiche seitliche Verzweigungen aus.
- n<sup>+</sup>-PS:** Die Mikrostruktur entspricht derjenigen von p<sup>+</sup>-PS.

## 2.3 Kristallinität

Wie mit Hilfe der RÖNTGEN-Beugung (XRD) nachgewiesen wurde, bleibt die kristalline Struktur des Ausgangsmaterials auch bei der porösen Schicht erhalten [42]. Die Breite des BRAGG-Reflexes ist bei p<sup>+</sup>-PS mit niedriger Porosität (40%) mit der des Substrat-Reflexes vergleichbar. Mit steigender Porosität vergrößert sich die Breite des Reflexes.

Weiterhin wurde festgestellt, daß die Gitterkonstante des Siliciums in der porösen Schicht gegenüber dem Substrat vergrößert ist [43, 44, 45]. Die Dehnung des Gitters ist dabei senkrecht zur Schicht wesentlich größer als parallel zur Schicht. Als Ursache für die geänderte Gitterkonstante werden die an der inneren Oberfläche wirksamen Kräfte angesehen [44]. Entstehen können diese Kräfte beispielsweise durch eine Rekonstruktion der Oberfläche oder auch durch die Bildung einer dünnen SiO<sub>2</sub>-Schicht auf den Porenwänden. Die wesentlich kleinere Änderung der Gitterkonstante parallel zur porösen Schicht wird auf die Bindung der Schicht an das darunterliegende Substrat zurückgeführt. Auf diese Weise ist die seitliche Ausdehnung der porösen Schicht eingeschränkt. Bestätigt wird dies dadurch, daß die Oberseite des Silicium-Wafers nach Herstellung der porösen Schicht eine konvexe Krümmung aufweist [46]. Mit steigender Porosität nimmt die Änderung der Gitterkonstante der porösen Schicht generell zu.

## 2.4 Chemische Zusammensetzung

Eine Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von porösem Silicium erfolgt zumeist mittels Infrarot-Spektroskopie. Durch die Zuordnung der gemessenen Oszillatorfrequenzen zu bestimmten Schwingungsmoden von Si-H oder Si-O Bindungen ist es möglich, Aussagen über die Passivierung der inneren Oberfläche und das Alterungsverhalten bei Lagerung zu machen

[44, 47, 48, 49, 50]. Es wurde festgestellt, daß unmittelbar nach der Herstellung die Silicium-Oberflächenatome mit Wasserstoff abgesättigt sind. Bei der Lagerung von PS an Luft kommt es zu einem zunehmenden Einbau von Sauerstoff in die rückwärtigen Bindungen (engl.: *back bonds*) der Silicium-Oberflächenatome [51].

Mit Hilfe der RÖNTGEN-Photoemissions-Spektroskopie (XPS) [52, 53] und der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) [54] wurde als Verunreinigung der Schichten Kohlenstoff und geringe Mengen Fluor nachgewiesen. Im Laufe der Lagerung nimmt der Fluor-Anteil ab, der Kohlenstoff-Anteil hingegen zu.

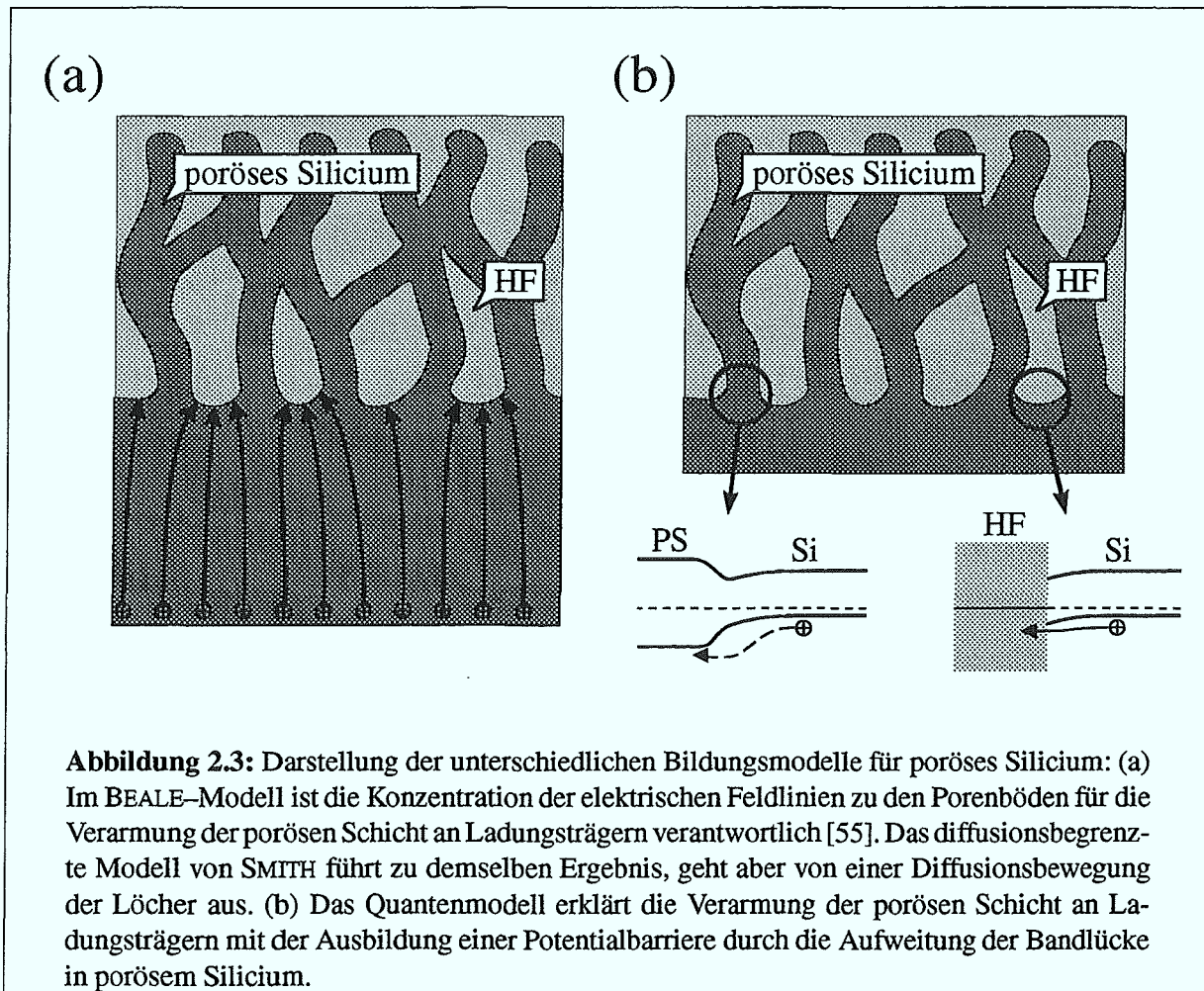
## 2.5 Modelle zum Bildungsprozeß

Zur Bildung von porösem Silicium existieren in der Literatur eine Reihe von unterschiedlichen Modellen [30, 55, 56, 57, 58]. Keines der Modelle kann jedoch alle experimentellen Ergebnisse zur Porenbildung und Mikrostruktur von PS erklären. Die wichtigsten Modelle zum Bildungsprozeß von PS auf p-dotierten Substraten sollen im folgenden kurz erläutert werden. Für niedrig n-dotierte Substrate sei speziell auf die Veröffentlichung von LEHMANN verwiesen [41].

### 2.5.1 Beale Modell

Das erste Modell zum Bildungsmechanismus von PS wurde von BEALE entwickelt [55]. Aus Messungen der Strom-Spannungskennlinie des Systems Elektrolyt/Silicium bei verschiedenen Substratdotierungen schloß BEALE, daß sich an der Oberfläche des Halbleiters durch ein „*Pinning*“ des FERMI-Niveaus in der Mitte der Bandlücke eine SCHOTTKY-Barriere ausbildet. Innerhalb der so entstehenden Raumladungszone ist der Halbleiter an Ladungsträgern verarmt. Durch eine Konzentration der elektrischen Feldlinien an den Spitzen bereits vorhandener Poren wird der Stromfluß auf den Porenboden konzentriert (siehe Abbildung 2.3(a)). Die Verarmung der porösen Schicht an freien Ladungsträgern verhindert eine weitere Auflösung.

Die Unterschiede in der Mikrostruktur von porösem Silicium zwischen hoch und niedrig p-dotierten Substraten führt BEALE auf den Mechanismus der Ladungsträger (Löcher) zur Überwindung der SCHOTTKY-Barriere zurück. Bei niedrig dotierten Substraten muß die Barriere durch thermische Emission überwunden werden, bei hoch dotierten Substraten hingegen ist ein Tunnelprozeß durch die SCHOTTKY-Barriere möglich. Nicht erklären kann das BEALE-Modell jedoch die Mikrostruktur von PS auf niedrig n-dotierten Substraten.



## 2.5.2 Diffusionsbegrenztes Modell

Das diffusionsbegrenzte Modell von SMITH beschreibt die Bildung von PS als stochastische Wanderung der Löcher von der Substratrückseite zur Oberfläche des Silicium-Wafers [56]. Für die diffundierenden Ladungsträger stellen die Spitzen der bereits vorhandenen Poren den Ort dar, den sie mit der größten Wahrscheinlichkeit erreichen. Die Auflösung des Siliciums bleibt daher im wesentlichen auf die Porenböden beschränkt. Die mathematischen Gleichungen zur Beschreibung des Diffusionsprozesses entsprechen in ihrem Aufbau den elektrischen Feldgleichungen des BEALE-Modells [55]. Die charakteristische Größe, die im Rahmen des diffusionsbegrenzten Modells strukturelle Unterschiede der porösen Schicht erklären kann, ist die Diffusionslänge. In der Tat konnte die Mikrostruktur von PS für niedrig p- und n-dotierte

Substrate durch die Annahme einer kleinen bzw. großen Diffusionslänge in einer Computersimulation gut reproduziert werden [56].

### 2.5.3 Quantenmodell

Analog zu dem Quantenmodell für den Mechanismus der Photolumineszenz von porösem Silicium (siehe Abschnitt 2.6) wird auch bei dem Quantenmodell zur Bildung von PS von einer Aufweitung der Bandlücke des Siliciums durch „*quantum confinement*“ Effekte in den Silicium-Nanostrukturen ausgegangen [14, 30]. Eine experimentelle Bestätigung hierfür kann beispielsweise durch optische Absorptionmessungen [59] oder Photoemissionsmessungen [60] gegeben werden. Zudem zeigen eine Vielzahl von theoretischen Rechnungen eine Vergrößerung der Bandlücke mit abnehmender Strukturgröße [61, 62, 63, 64, 65].

Durch die dadurch verursachte Banddiskontinuität im Leitungs- und Valenzband zwischen Substrat und poröser Schicht müssen die Löcher eine Energiebarriere überwinden, um in die poröse Schicht zu gelangen (Abbildung 2.3(b)). Diese Energiebarriere verhindert eine weitere Auflösung der porösen Struktur wohingegen der Porenboden für die Löcher ohne Überwindung einer zusätzlichen Barriere erreichbar ist.

Aufbauend auf dem Quantenmodell wurde das *erweiterte Quantenmodell* [58] entwickelt, welches auch einen Tunnelprozeß der Löcher in die Silicium-Nanostrukturen berücksichtigt. Mit Hilfe des erweiterten Quantenmodells kann die Ausbildung von Häufungspunkten in der Größenverteilung der Silicium-Nanokristalliten erklärt werden.

## 2.6 Lumineszenz

Obwohl im Zusammenhang mit porösem Silicium üblicherweise von „der“ Lumineszenz die Rede ist, so müssen doch insgesamt 3 *Lumineszenzbanden* unterschieden werden. Dies sind die infrarote (IR-Bande), die „rote“ (S-Bande) und die „blaue“ (F-Bande) Lumineszenzbande.

Der historisch erste Bericht über eine Photolumineszenz (PL) von porösem Silicium stammt von PICKERING et al. [66] und beschreibt die heute als IR-Bande bezeichnete Lumineszenz. PICKERING et al. führten die Photolumineszenz auf tief in der Bandlücke von Silicium liegende Energiezustände und Defekte an der Oberfläche durch nicht abgesättigte Bindungen zurück.

Den eigentlichen Anlaß für das anhaltend große Interesse an porösem Silicium gab jedoch die Veröffentlichung von CANHAM [14], die erstmals von einer intensiven, sichtbaren Photolumineszenz bei Raumtemperatur berichtet (heute als „rote“ oder S-Bande bezeichnet). Als Ursache

für die gegenüber kristallinem Silicium um 5 Größenordnungen stärkere, blauverschobene und spektral stark verbreiterte Lumineszenz wurde von CANHAM die Einsperrung von Elektron–Loch Paaren in die vom Silicium Skelett gebildeten „Quantendrähte“ angeführt. Unabhängig von CANHAM wurde die S–Bande von LEHMANN und GÖSELE beobachtet und wenig später publiziert [30].

Die im Laufe der intensiven Forschung der folgenden Jahre für den Lumineszenzmechanismus der S–Bande vorgeschlagenen Modelle lassen sich grob in drei Kategorien einteilen: Neben den reinen „*quantum confinement*“ Modellen, die ausschließlich quantenmechanische Effekte in den Silicium–Nanokristalliten als Ursache für die Lumineszenz ansehen [14, 67], kann zwischen Modellen unterschieden werden, die bestimmte elektronische Zustände an der Oberfläche der Kristallite für die Lumineszenz verantwortlich machen [68, 69, 70] und denjenigen Modellen, die spezielle chemische Verbindungen (z.B. Siloxen  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ ) als die eigentliche lumineszierende Verbindung ansehen [71, 72].

Ausschlaggebend für die Vielzahl der vorgeschlagenen Modelle war sicherlich die Tatsache, daß poröses Silicium sich einerseits mit sehr einfachen Mitteln herstellen läßt, andererseits das Know–how für eine wirklich stichhaltige Analyse der Photolumineszenz erst erarbeitet werden mußte. Hierbei ist in erster Linie die sehr große spezifische Oberfläche von PS zu nennen, die bis zu  $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  betragen kann [10] und bereits innerhalb einer Stunde zu einer ungewollten Verunreinigung der Schicht führen kann [73]. Eine anschließende Analyse der chemischen Zusammensetzung führt dann beispielsweise zu der irrigen Annahme, die Photolumineszenz sei an die Anwesenheit von Silicium–Sauerstoff Verbindungen gekoppelt. Ebenso zur Verwirrung beigetragen hat die Tatsache, daß die Herstellung und anschließende Behandlung der Proben — z.B. allein schon der Zeitraum zwischen Herstellung und Messung — in der Literatur im allgemeinen nur sehr ungenügend beschrieben wurde. Hinzu kommt, daß die komplexe Mikrostruktur der porösen Schichten Modellrechnungen nahezu unmöglich macht.

Aus heutiger Sicht kann die große Masse der vorgeschlagenen Modelle jedoch verworfen werden. Die aktuell noch diskutierten Modelle beschränken sich auf das Quantenmodell [14, 67] und das von KOCH vorgeschlagene Modell der Rekombination über Oberflächenzustände [70]. Beiden Modellen gemeinsam ist die Anregung von Elektron–Loch Paaren in Silicium–Nanostrukturen, deren Bandlücke durch Quanteneffekte gegenüber kristallinem Silicium aufgeweitet ist.

Die Effizienz der Photolumineszenz wird durch die Rate an nichtstrahlenden Rekombinationsprozessen bestimmt [67]. Als nichtstrahlende Rekombinationszentren dienen beispielsweise nicht abgesättigte (nicht *passivierte*) Bindungen von Silicium–Oberflächenatomen (engl.: *dangling bonds*). Messungen der Abhängigkeit der Lebensdauer der Elektron–Loch Paare von der Emissionswellenlänge stehen im Einklang mit der Annahme, daß die nichtstrahlende Rekombination über Tunnelprozesse von *passivierten* zu benachbarten *nicht passivierten* Silicium–

Bezeichnung	Energiebereich	Quanteneffizienz	Lebensdauer	Mechanismus
IR-Bande	0,8–1,3 eV	k.A.	ns– $\mu$ s	Elektron–Loch Paar Rekombination von Band- zu Defektzustand
„rote“ oder S-Bande	1,0–2,0 eV	ca. 5%	$\mu$ s–ms	„Quantum confinement“ mit evtl. Rekombination über Oberflächenzustände
„blaue“ oder F-Bande	2,0–3,0 eV	ca. 0,1%	ns	Defekte oder Verunreini- gungen in SiO <sub>2</sub>

**Tabelle 2.1:** Übersicht über die derzeitigen Erkenntnisse zu den verschiedenen PL-Banden von porösem Silicium.

Nanokristalliten abläuft [67]. Ebenso erklärbar ist die Temperaturabhängigkeit sowohl der Lebensdauer als auch der Effizienz der PL [74].

Die langen Lebensdauern der Elektron–Loch Paare (bei Raumtemperatur in der Größenordnung Millisekunden) sind nur dann zu verstehen, wenn die durch das „*quantum confinement*“ aufgeweitete Bandlücke der Silicium–Nanokristallite — wie in kristallinem Silicium auch — indirekt ist. Einen weiteren Beweis für diese Annahme lieferte CALCOTT durch die Beobachtung von Phonon–Satelliten in resonant angeregten Photolumineszenzspektren [75].

Neben der „roten“ S-Bande und der bereits von PICKERING beobachteten IR-Bande [66] wurde bei oxidiertem porösem Silicium eine weitere Lumineszenzbande beobachtet, die als „blaue“ oder F-Bande bezeichnet wird [76]. Die um Größenordnungen kürzere Lebensdauer und deutlich geringere Quanteneffizienz der F-Bande ließen bereits alsbald auf einen anderen Mechanismus schließen. Es kann heute als gesichert angesehen werden, daß die F-Bande von Defekten oder Verunreinigungen in SiO<sub>2</sub> herrührt [76].

Auch bezüglich der IR-Bande existieren mittlerweile neuere Ergebnisse, die als Mechanismus eine Rekombination über tief in der Bandlücke der Silicium–Kristallite liegende Defekte bestätigen [77, 78]. Den aktuellen Stand der Erkenntnisse zu den unterschiedlichen PL-Banden faßt Tabelle 2.1 zusammen.

## Kapitel 3

# Grundlagen der Meßmethoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der verwendeten Meßmethoden dargestellt. Da zu jeder Methode in der Literatur umfangreiche Abhandlungen existieren, soll die Darstellung in diesem Kapitel auf die unmittelbar zum Verständnis der Arbeit notwendigen Zusammenhänge und die Einführung physikalischer Größen beschränkt werden.

Die RAMAN–Streuung an Nanokristalliten besitzt im Rahmen dieser Arbeit als Methode zur Analyse der Mikrostruktur von porösem Silicium (PS) eine zentrale Bedeutung und wird daher ausführlich behandelt. Zum Verständnis der numerischen Anpassung und Auswertung von Reflexionsspektren ist der Effektiv–Medium Theorie ein eigener Abschnitt gewidmet. Den Abschluß bildet ein kurzer Abschnitt zur Simulation von Reflexionsspektren.

### 3.1 Raman–Spektroskopie

Der Begriff RAMAN–Streuung bezeichnet die von C.V. RAMAN und K.S. KRISHNAN [79] sowie G. LANDSBERG und L. MANDELSTAM [80] entdeckte inelastische Lichtstreuung. Bei der RAMAN–Streuung wird eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Infolge der Wechselwirkung des Lichtes mit der Materie kommt es zur Erzeugung oder Vernichtung von elementaren Anregungen wie z.B. Phononen, Plasmonen, Polaritonen oder Magnonen [81, 82, 83, 84, 85]. Im Streulicht werden daher neben dem elastisch gestreuten RAYLEIGH–Licht Seitenbanden beobachtet, deren energetische Lagen gegenüber dem eingestrahlten Licht um die Energie einer oder mehrerer Elementaranregungen verschoben sind. Die theoretische Beschreibung des RAMAN–Effekts ist mittels einer makroskopischen Suszeptibilitätstheorie oder einer mikroskopischen quantenmechanischen Theorie möglich.

Zwei spezielle Aspekte der RAMAN–Spektroskopie — die Streuung an Nanokristalliten und an verspannten Kristallen — werden im folgenden genauer behandelt, da sie zur Auswertung der RAMAN–Spektren von porösem Silicium wichtig sind.

### 3.1.1 Makroskopische Theorie

Die makroskopische Theorie der RAMAN-Streuung beruht auf der Beschreibung des Lichtes als elektromagnetische Welle:

$$E_i^\beta(\mathbf{r}, t) = E_i^\beta \cdot \exp(ik_i \mathbf{r} + i\omega_i t) + E_i^{\beta*} \cdot \exp(-ik_i \mathbf{r} - i\omega_i t) \quad (3.1)$$

mit

$\beta$  : x-, y-, z-Komponente des elektrischen Feldes  
 $k_i, \omega_i$  : Wellenzahlvektor und Frequenz des einfallenden Lichtes

Die Wechselwirkung des Lichtes mit Materie wird in Dipolnäherung beschrieben [86]. Im sichtbaren Spektralbereich bewirkt das Licht im Festkörper eine zeitlich periodische Verschiebung der Valenzelektronen gegenüber den Atomrümpfen und bewirkt so eine oszillierende makroskopische Polarisierung. Für die  $\alpha$ -Komponente der Polarisierung gilt:

$$P^\alpha(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \cdot \chi^{\alpha\beta}(\omega_i) \cdot E_i^\beta(\mathbf{r}, t) \quad (3.2)$$

Hierbei ist  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $\omega_i$  die Frequenz des eingestrahlteten Lichtes und  $\chi^{\alpha\beta}(\omega_i)$  der lineare dielektrische Suszeptibilitätstensor des streuenden Mediums.

Die elementaren Anregungen im Festkörper (z.B. Phononen) lassen sich durch eine orts- und zeitabhängige Normalkoordinate  $X_j(\mathbf{r}, t)$  beschreiben:

$$X_j(\mathbf{r}, t) = X_j(\mathbf{q}) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + i\omega_{\text{ph}}(\mathbf{q})t) + X_j(\mathbf{q})^* \cdot \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r} - i\omega_{\text{ph}}(\mathbf{q})t) \quad (3.3)$$

Das Phonon beinhaltet eine mechanische Deformation des Kristallgitters und bewirkt so eine orts- und zeitabhängige Modulation der elektronischen Bandstruktur des Festkörpers. Dieser Streumechanismus wird daher auch als *Deformationspotentialstreuung* bezeichnet. Im makroskopischen Bild bedeutet eine Modulation der Bandstruktur eine Modulation der dielektrischen Suszeptibilität. Mathematisch wird dies durch eine Entwicklung des Suszeptibilitätstensors nach der Normalkoordinate  $X_j(\mathbf{r}, t)$  des Phonons berücksichtigt:

$$\begin{aligned} \chi^{\alpha\beta} &= \chi_0^{\alpha\beta} + \frac{\partial \chi^{\alpha\beta}}{\partial X_j} \cdot X_j + \frac{\partial^2 \chi^{\alpha\beta}}{\partial X_j \partial X_{j'}} \cdot X_j \cdot X_{j'} + \dots \\ &= \chi_0^{\alpha\beta} + \chi_1^{\alpha\beta}(j) \cdot X_j + \chi_2^{\alpha\beta}(j, j') \cdot X_j \cdot X_{j'} + \dots \end{aligned} \quad (3.4)$$

Die Terme der Reihenentwicklung können folgendermaßen interpretiert werden:

- Der Term 0. Ordnung beschreibt die *elastische* Lichtstreuung (RAYLEIGH-Streuung). Die Frequenz des gestreuten Lichtes stimmt dabei mit der Frequenz des eingestrahnten Lichtes überein.
- Der Term 1. Ordnung entspricht der *inelastischen* Streuung (RAMAN-Streuung) unter Beteiligung *eines* Phonons. Die Frequenz des gestreuten Lichtes ist im Falle der Erzeugung eines Phonons um die Phononfrequenz verringert (STOKES-Prozeß) oder — bei der Vernichtung eines Phonons — erhöht (ANTISTOKES-Prozeß).
- Die Terme höherer Ordnung beschreiben die *inelastische* Lichtstreuung unter Beteiligung *mehrerer* Phononen entsprechend der Ordnung des betreffenden Terms. Die Frequenz des gestreuten Lichtes ergibt sich dann als die des eingestrahnten Lichtes, verringert oder erhöht um die Summe oder Differenz der Frequenzen der beteiligten Phononen.

Zusätzlich zu der *Deformationpotentialstreuung* gibt es bei polaren Kristallen (z.B. GaAs) noch die *FRÖHLICH-Streuung*, bei der die Modulation der dielektrischen Suszeptibilität für longitudinal optische Phononen durch das mit dem Phonon verbundene makroskopische elektrische Feld geschieht.

Aus dem Term 1. Ordnung in Gleichung 3.4 lassen sich die Erhaltungsregeln für die Energie und den Quasiimpuls bei der Streuung an periodischen Strukturen herleiten:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_{\text{ph}} \quad (3.5)$$

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \pm \mathbf{G} \quad (3.6)$$

wobei  $\mathbf{G}$  ein reziproker Gittervektor,  $\hbar\omega_s$  die Energie und  $\mathbf{k}_s$  der Quasiimpuls des gestreuten Lichtes sind.

Der mit sichtbarem Licht erreichbare Quasiimpulsübertrag ist, selbst bei Rückstreugeometrie, so gering, daß bei der RAMAN-Streuung 1. Ordnung nur Phononen mit  $\mathbf{q} \approx 0$  im RAMAN-Spektrum sichtbar sind.

Der Quasiimpulserhalt gilt in dieser strengen Form jedoch nur bei der Streuung an einem perfekten, unendlich ausgedehnten Kristall. Wird die Translationssymmetrie durch Störungen im Kristallgitter verletzt oder ist die Größe der Strukturen sehr gering — wie im Falle der RAMAN-Streuung an Nanokristalliten — so verliert die Quasiimpulserhaltung ihre Gültigkeit.

### 3.1.2 Streuquerschnitt

Der differentielle Streuquerschnitt ist definiert als die von der Probe in ein Frequenzintervall  $[\omega_s, \omega_s + d\omega_s]$  und den Raumwinkel  $d\Omega$  abgestrahlte Leistung, normiert auf die eingestrahelte Leistung. Im Rahmen der Dipolnäherung kann mit Hilfe des *Fluktuations–Dissipations Theorems* [87] der Streuquerschnitt für die STOKES–Streuung bestimmt werden zu:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = \frac{\omega_i \omega_s^3 V n_s |e_s^\alpha \chi_1^{\alpha\beta}(j) e_i^\beta|^2}{(4\pi)^2 c^4 n_i} \cdot \frac{\hbar}{\pi} \{n(\omega) + 1\} \cdot \text{Im } T(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.7)$$

mit

- $\omega_i, \omega_s$  : Frequenz des einfallenden und gestreuten Lichtes
- $n_i, n_s$  : Brechungsindizes für einfallendes und gestreutes Licht
- $V$  : Streuvolumen der Probe
- $e_i, e_s$  : Polarisationsrichtung des einfallenden und gestreuten Lichtes
- $n(\omega)$  : BOSE–EINSTEIN–Faktor für die Besetzung der Phononzustände
- $\text{Im } T(\mathbf{q}, \omega)$  : Imaginärteil der linearen Antwortfunktion des Phononoszillators bei einer Anregung mit der Frequenz  $\omega$

Die wesentlichen Merkmale des Streuquerschnitts sind

- die durch die Dipolnäherung vorgegebene Abhängigkeit von  $\omega_i \omega_s^3 \simeq \omega_i^4$ ,
- die lineare Abhängigkeit vom Streuvolumen  $V$  und
- die durch den Tensor  $\chi_1^{\alpha\beta}(j)$  bestimmte Abhängigkeit von der Polarisierung des einfallenden und gestreuten Lichtes.

Der BOSE–EINSTEIN–Faktor bestimmt die temperaturabhängige Besetzung der phononischen Zustände im Festkörper:

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (3.8)$$

Für das Verhältnis der STOKES–zu–ANTISTOKES Streuquerschnitte gilt in guter Näherung:

$$n(\omega) \cdot \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = \{n(\omega) + 1\} \cdot \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_{AS}} \quad (3.9)$$

Diese Beziehung läßt sich nutzen, um aus dem Verhältnis von STOKES–zu–ANTISTOKES Signal die Temperatur der Probe zu bestimmen.

Die Linienform eines Phonons im RAMAN-Spektrum wird durch den Imaginärteil der linearen Antwortfunktion  $\text{Im } T(\mathbf{q}, \omega)$  bestimmt. Ein einfaches Modell für ein Phonon in Form eines gedämpften harmonischen Oszillators ergibt [79]:

$$\text{Im } T(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\Gamma_0 \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_0^2 \omega^2} \quad (3.10)$$

$$\approx \frac{\Gamma_0}{4\omega_0} \cdot \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (3.11)$$

Die in obiger Gleichung gemachte Näherung gilt für  $\Gamma_0 \ll \omega_0$  und wird üblicherweise sehr gut erfüllt. Die Linienform eines Phononpeaks im RAMAN-Spektrum wird folglich durch eine LORENTZ-Kurve beschrieben (Gleichung 3.11). Ihre Halbwertsbreite  $\Gamma_0$  ist umgekehrt proportional zur Lebensdauer des Phonons.

### 3.1.3 Symmetrierauswahlregeln

Die bei der RAMAN-Streuung gültigen Symmetrierauswahlregeln leiten sich mit Hilfe der Gruppentheorie aus der Punktgruppe des Kristalls und den Symmetrieeigenschaften des Phonons ab [88]. Die Darstellung geschieht zumeist in Form des sogenannten RAMAN-Tensors  $R^{\alpha\beta}(j)$ , der bis auf einige für die Auswahlregeln unwichtige Konstanten mit dem Suszeptibilitätstensor  $\chi_1^{\alpha\beta}(j)$  übereinstimmt. Eine Übersicht der RAMAN-Tensoren für alle 32 Punktgruppen findet sich in der Literatur [86, 87].

Die Multiplikation des RAMAN-Tensors mit den Einheitsvektoren  $e_i$  und  $e_s$ , die die Polarisationsrichtung des einfallenden und gestreuten Lichtes angeben, ergibt je nach Streugeometrie eine Null (symmetrieverboten) oder einen von Null verschiedenen Wert (symmetrieerlaubt).

Die Symmetrierauswahlregeln waren folglich bereits implizit in dem Faktor  $|e_s^\alpha \chi_1^{\alpha\beta}(j) e_i^\beta|^2$  der Formel für den Streuquerschnitt enthalten.

Die Punktgruppe des Kristalls wird in der Literatur üblicherweise in der SCHÖNFLIES-Notation angegeben. Silicium besitzt Diamantstruktur und gehört demnach zur Punktgruppe  $O_h$ . Die Symmetrieeigenschaften der Phononen werden in BETHE- (oder  $\Gamma$ -) Notation angegeben. Die wichtigste ist die  $\Gamma_{15}$  bzw.  $\Gamma_{25'}$ , Symmetrie der optischen Phononen in Kristallen mit Zinkblende bzw. Diamantstruktur. Die sich für die RAMAN-Streuung 1. Ordnung an optischen  $\Gamma_{25'}$ -Phononen in Silicium ergebenden Auswahlregeln sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

$\mathbf{k}_i = -\mathbf{k}_s$	$\mathbf{e}_i$	$\mathbf{e}_s$	$ e_s^\alpha R^{\alpha\beta}(j) e_i^\beta ^2$	Phonon
$\langle 100 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	0	
	$\langle 001 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	0	
	$\langle 0\bar{1}0 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$d^2$	LO $\langle 100 \rangle$
$\langle 100 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	$d^2$	LO $\langle 100 \rangle$
	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	$d^2$	LO $\langle 100 \rangle$
	$\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$	$\langle 011 \rangle$	0	
$\langle 110 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	0	
	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$e^2$	TO $\langle 1\bar{1}0 \rangle$
	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$e^2$	TO $\langle 001 \rangle$
$\langle 111 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\frac{1}{3}d^2 + \frac{2}{3}e^2$	LO + TO
	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\frac{2}{3}e^2$	TO
	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\frac{1}{3}d^2 + \frac{2}{3}e^2$	LO + TO

**Tabelle 3.1:** Symmetrierauswahlregeln für die erlaubte RAMAN–Streuung 1. Ordnung an  $\Gamma_{15}/\Gamma_{25'}$  Phononen in Kristallen mit Zinkblende/Diamantstruktur. Der Vektor in der letzten Spalte gibt die Auslenkungsrichtung des Phonons an.

Die Beschreibung der Streugeometrie geschieht in der Literatur zumeist in der PORTO–Notation:

$$\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s \quad (3.12)$$

mit

$\mathbf{k}_{i/s}$  : Richtung des Wellenzahlvektors des einfallenden/gestreuten Lichtes

$\mathbf{e}_{i/s}$  : Polarisationsrichtung des einfallenden/gestreuten Lichtes

Die soeben beschriebenen Symmetrierauswahlregeln gelten jedoch nur für diejenigen Streubeiträge, die in 1. Ordnung der Reihenentwicklung des Suszeptibilitätstensors  $\chi$  auftreten. Für Terme, die erst in höherer Ordnung der Entwicklung auftreten (z.B. 2–Phononen–Prozesse), gelten andere Auswahlregeln [82, 89]. Ebenso können durch eine mechanische Deformation des Kristalls (engl.: *strain*) oder Störungen der Kristallsymmetrie durch Versetzungen die Auswahlregeln verletzt werden. Bei der RAMAN–Streuung an Nanokristalliten verlieren die Auswahlregeln ihre Gültigkeit, da durch die Aufhebung der Quasiimpulserhaltung auch die Ausbreitungsrichtung des Phonons undefiniert ist.

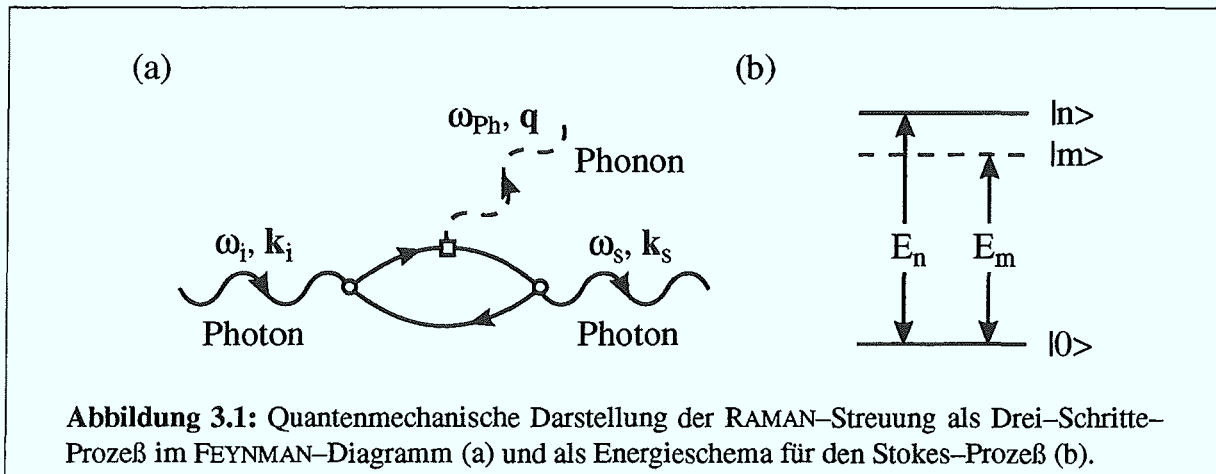


Abbildung 3.1: Quantenmechanische Darstellung der RAMAN-Streuung als Drei-Schritte-Prozess im FEYNMAN-Diagramm (a) und als Energieschema für den Stokes-Prozeß (b).

### 3.1.4 Mikroskopische Theorie

Die mikroskopische Beschreibung der RAMAN-Streuung beruht auf der quantenmechanischen Darstellung des Streuprozesses als Drei-Schritte-Prozess (Abbildung 3.1):

1. Ein Photon der Energie  $\hbar\omega_i$  erzeugt im Kristall ein Elektron-Loch Paar im Zustand  $|n\rangle$ .
2. Durch die Wechselwirkung des Elektron-Loch Paares mit dem Kristallgitter wird ein Phonon der Energie  $\hbar\omega_{Ph}$  erzeugt (Stokes-Prozeß) und das Elektron-Loch Paar geht dadurch vom Zustand  $|n\rangle$  in den Zustand  $|m\rangle$  über.
3. Das Elektron-Loch Paar rekombiniert aus dem Zustand  $|m\rangle$  unter Aussendung eines Photons der Energie  $\hbar\omega_s$ .

Für jeden der drei Teilschritte muß die Erhaltung des Wellenzahlvektors gelten. Die Energieerhaltung hingegen muß nur für den Gesamtprozeß gelten. Bei den Zwischenzuständen kann es sich daher sowohl um reale als auch um virtuelle Zustände handeln. Aus diesem Grunde ist auch die zeitliche Abfolge der Teilschritte nicht festgelegt. Durch Permutation der Abfolge der Teilprozesse entstehen so insgesamt sechs Beiträge zur Übergangssuszeptibilität 1. Ordnung [89]:

$$\chi_1^{\alpha\beta}(j) \sim \sum_{m,n} \left\{ \frac{\langle 0|\hat{p}_\alpha|m\rangle \langle m|\hat{H}_{EL}|n\rangle \langle n|\hat{p}_\beta|0\rangle}{(E_m - \hbar\omega_s)(E_n - \hbar\omega_i)} + 5 \text{ weitere Terme} \right\} \quad (3.13)$$

Dabei sind  $\hat{H}_{EL}$  der HAMILTON-Operator für die Elektron-Phonon Kopplung und  $\hat{p}_\alpha$  bzw.  $\hat{p}_\beta$  die polarisationsabhängigen Dipoloperatoren. Der ausgeschriebene Term entspricht dem

oben beschriebenen zeitlichen Verlauf. Er besitzt als einziger der sechs Terme einen *doppelten* Resonanznenner. Wird die Energie des anregenden Lasers so gewählt, daß sie der Energie  $E_n$  oder  $E_m$  möglichst nahe kommt, so nähern sich beide Terme im Nenner der Null, was eine sehr starke Erhöhung der Streuintensität zur Folge hat. In diesem Fall wird von *resonanter* RAMAN-Streuung gesprochen.

### 3.1.5 Verspannte Kristalle

Eine mechanische Verspannung des Kristallgitters durch äußere Kräfte hat Auswirkungen auf die RAMAN-Streuung. Einerseits wird durch die Verzerrung (engl.: *strain*) im allgemeinen die Symmetrie des Kristalls erniedrigt, was zu einer Verletzung der Auswahlregeln für die RAMAN-Streuung führen kann, andererseits ändern sich durch die anharmonischen Anteile im Wechselwirkungspotential der Atome die Schwingungsfrequenzen der Phononen.

Mittels einer Störungsrechnung können die Auswirkungen der Verspannung auf die Phononfrequenzen und die Eigenmoden der Schwingung beschrieben werden. Der Einfachheit wegen soll die Diskussion hier auf Kristalle mit Diamantstruktur beschränkt werden [90].

Die Deformation des Kristallgitters hat eine Änderung der zwischen den Atomen wirksamen Federkonstanten zur Folge:

$$\bar{m}\ddot{u}_i = - \sum_k K_{ik} u_k = - \left( K_{ii}^0 u_i + \sum_{klm} \frac{\partial K_{ik}}{\partial \epsilon_{lm}} \epsilon_{lm} u_k \right) \quad (3.14)$$

Es ist

- $i, k, l$  und  $m$  : Index für die Raumrichtung (x,y oder z)
- $u_i$  :  $i$ -Komponente der Verschiebung der Atome in der Elementarzelle
- $\bar{m}$  : Reduzierte Masse der beiden Atome
- $K_{ii}^0 = \bar{m}\omega_0^2$  : Effektive Federkonstante ohne Verzerrung
- $\epsilon_{lm}$  : Verzerrung der  $l$ -Fläche in  $m$ -Richtung

Die Verzerrung des Kristalls wird üblicherweise als relative Längenänderung  $\epsilon_{ll} = \Delta a_l / a_l$  (Einheit: „ppm“ *parts per million*) angegeben. Eine Scherung des Kristallgitters um die  $l$ -Achse in  $m$ -Richtung um den Winkel  $\alpha$  wird als  $\epsilon_{lm} = \tan(\alpha)$  ausgedrückt. Aus Symmetriegründen ist immer  $\epsilon_{lm} = \epsilon_{ml}$  erfüllt.

Der Tensor

$$\frac{\partial K_{ik}^1}{\partial \epsilon_{lm}} \epsilon_{lm} = K_{iklm}^1 \epsilon_{lm} = K_{ikml}^1 \epsilon_{ml} \quad (3.15)$$

beschreibt die Änderungen der Federkonstanten durch die Gitterverzerrung. Für kubische Kristalle kann der Tensor auf drei unabhängige Komponenten reduziert werden [90]:

$$\begin{aligned} K_{1111}^1 &= K_{2222}^1 = K_{3333}^1 = \bar{m}p \\ K_{1122}^1 &= K_{2233}^1 = K_{1133}^1 = \bar{m}q \\ K_{1212}^1 &= K_{2323}^1 = \bar{m}r \end{aligned} \quad (3.16)$$

Die Größen  $p$ ,  $q$  und  $r$  werden als *Phonondeformationspotentiale* bezeichnet.

Die Phononfrequenzen und Eigenmoden des Kristallgitters ergeben sich aus den Eigenwerten und Eigenvektoren von Gleichung 3.14:

$$\begin{vmatrix} p\epsilon_{xx} + q(\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) - \lambda & 2r\epsilon_{xy} & 2r\epsilon_{xz} \\ 2r\epsilon_{yx} & p\epsilon_{yy} + q(\epsilon_{zz} + \epsilon_{xx}) - \lambda & 2r\epsilon_{yz} \\ 2r\epsilon_{zx} & 2r\epsilon_{zy} & p\epsilon_{zz} + q(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (3.17)$$

Dabei ist  $\lambda = \Omega^2 - \omega_0^2$ , wobei  $\Omega$  der Phononfrequenz des verspannten Kristalls entspricht. Die Frequenzverschiebung ist folglich:

$$\Delta\omega_0 = \Omega - \omega_0 \approx \frac{\lambda}{2\omega_0} \quad (3.18)$$

Bei porösen Silicium-Schichten liegt üblicherweise eine geringe isotrope Verspannung in der Ebene ([100] und [010]-Richtung) und eine sehr viel stärkere Verspannung senkrecht zur Schicht ([001]-Richtung) vor. Diese Form der Verspannung ist charakterisiert durch:

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= (\Delta a/a)_{\parallel} \\ \epsilon_{yy} &= (\Delta a/a)_{\parallel} \\ \epsilon_{zz} &= (\Delta a/a)_{\perp} \\ \epsilon_{xy} &= \epsilon_{yz} = \epsilon_{xz} = 0 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Ein Einsetzen dieser Werte in Gleichung 3.17 liefert folgende Eigenwerte:

$$\lambda_1 = p \cdot (\Delta a/a)_{\perp} + 2q \cdot (\Delta a/a)_{\parallel} \quad (3.20)$$

$$\lambda_{2,3} = q \cdot (\Delta a/a)_{\perp} + (p + q) \cdot (\Delta a/a)_{\parallel} \quad (3.21)$$

Durch die Gitterverzerrung findet folglich eine Aufspaltung der bei  $q = 0$  in Kristallen mit Diamantstruktur vorhandenen dreifachen Entartung der Phononfrequenz statt. Dem *Singulett* ( $\lambda_1$ ) entspricht als Eigenvektor eine Schwingung entlang der [001]-Richtung; dem *Dublett* ( $\lambda_{2,3}$ ) eine Schwingung entlang der [100] bzw. [010]-Richtung.

### 3.1.6 Raman–Streuung an Nanokristalliten

Die bei der RAMAN–Streuung an einem perfekten, unendlich ausgedehnten Kristall geltende Erhaltung des Quasiimpulses wird bei der Streuung an Nanokristalliten durch die fehlende Translationssymmetrie außer Kraft gesetzt. Als Folge davon sind im RAMAN–Spektrum nicht mehr nur Phononen mit  $\mathbf{q} \approx 0$  sichtbar; vielmehr wird der  $\mathbf{q}$ –Vektor der Phononen allein durch geometrische Zwangsbedingungen, wie die Kristallitgröße und -form, festgelegt. Da mit dem Verlust der Quasiimpulserhaltung auch die Richtung des Wellenzahlvektors der Phononen undefiniert wird, sind auch die Symmetrierauswahlregeln bei der Streuung nicht länger anwendbar.

Die nun folgende mathematische Beschreibung der RAMAN–Streuung an Nanokristalliten wurde erstmalig von RICHTER, WANG und LEY vorgeschlagen [91].

In einem unendlich ausgedehnten Kristall kann die Wellenfunktion eines Phonons mit Wellenzahlvektor  $\mathbf{q}_0$  als ebene Welle geschrieben werden, die von einer gitterperiodischen Bloch–Funktion  $u_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{r})$  moduliert wird:

$$\Phi_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{q}_0\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

In Nanokristalliten mit Durchmesser  $L$  ist die Wellenfunktion des Phonons auf das Volumen des Kristallits beschränkt. Mathematisch kann dies durch die Einführung einer Wichtungsfunktion beschrieben werden, mit der die Wellenfunktion multipliziert wird. Die Phononwellenfunktion in einem Nanokristallit lautet dann:

$$\Psi_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{r}) = W_L(\mathbf{r}) \cdot \Phi_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

$$= \Psi'_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{r}) \cdot u_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

wobei

$$\Psi'_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{r}) = W_L(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{q}_0\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

Um den Effekt der Lokalisierung der Wellenfunktion auf das RAMAN–Spektrum zu berechnen, wird  $\Psi'_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{r})$  durch ein FOURIER–Integral ausgedrückt.

$$\Psi'_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3q C_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{q}) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \quad (3.26)$$

Die FOURIER–Koeffizienten lauten dann:

$$C_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3r \Psi'_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

Als Wichtungsfunktion zur Beschreibung der Phononamplitude in einem Nanokristallit wurde von RICHTER *et al.* eine GAUSS-Funktion benutzt. Später wurden von CAMPBELL und FAUCHET alternative Wichtungsfunktionen vorgeschlagen [92]. Die zur Beschreibung einer vollständigen Einsperrung eines Phonons in einen als sphärisch angenommenen Nanokristallit sinnvollste Wichtungsfunktion ist:

$$W_L(\mathbf{r}) = \frac{\sin(\alpha|\mathbf{r}|)}{\alpha|\mathbf{r}|} \quad (3.28)$$

Durch die Wahl von  $\alpha = 2\pi/L$  wird die Phononamplitude am Rand des Kristalliten ( $|\mathbf{r}| = L/2$ ) gleich Null. Gleichzeitig entspricht diese Wahl der Wichtungsfunktion der Grundzustandswellenfunktion für ein Elektron in einem sphärischen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden. Aufgrund der Wellennatur von Elektron und Phonon ist eine derartige Gleichbehandlung physikalisch sinnvoll.

Eine Berechnung der FOURIER-Koeffizienten gemäß Gleichung 3.27 ergibt:

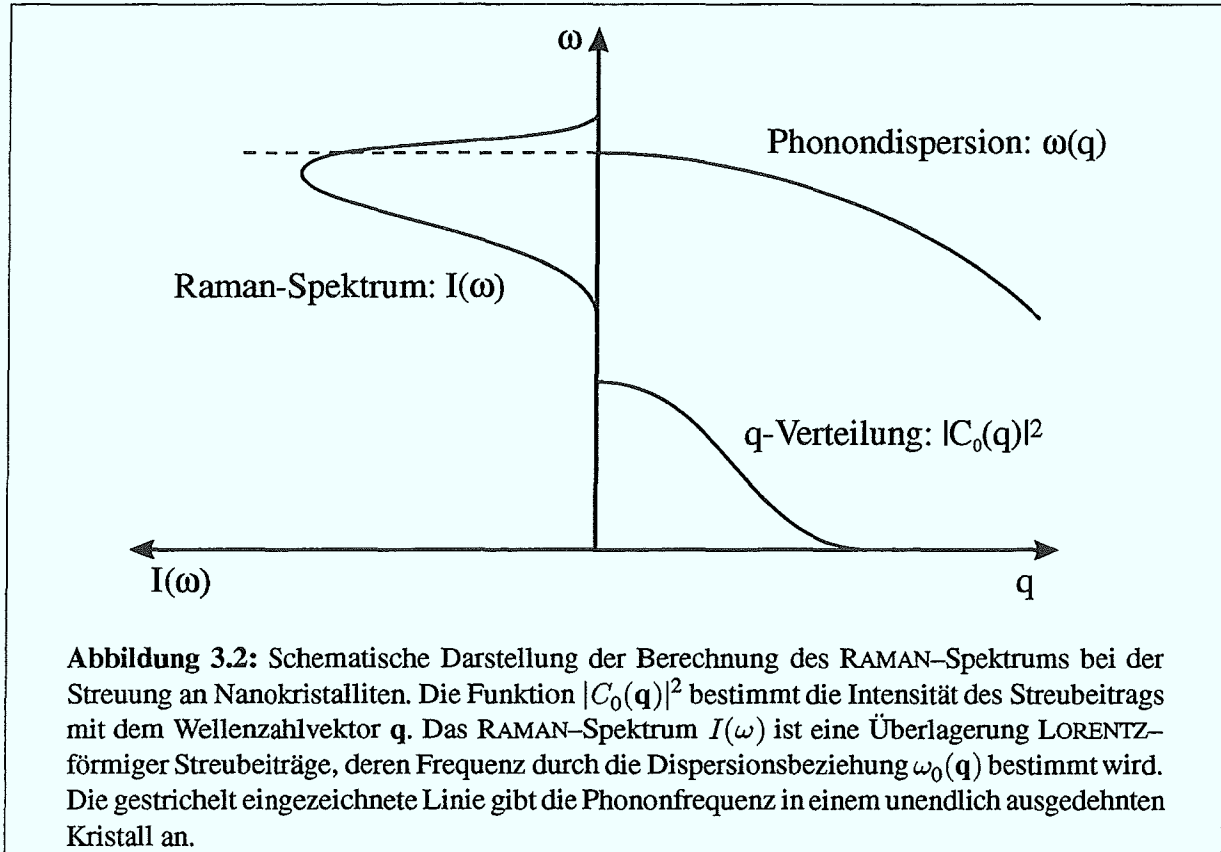
$$|C_0(\mathbf{q})|^2 = \frac{4L^4}{(2\pi)^4} \cdot \frac{\sin^2(qL/2)}{q^2(4\pi^2 - q^2L^2)^2} \quad (3.29)$$

Eine genaue Ableitung dieses Ergebnisses und weitergehende Überlegungen zur Phononeinsperrung in Nanokristallite finden sich in [93, 27].

Das RAMAN-Spektrum ergibt sich durch die Überlagerung LORENTZ-förmiger Streubeiträge (Gleichung 3.11) mit der Intensität  $|C_0(\mathbf{q})|^2$  [91]:

$$I(\omega) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} d^3q \frac{|C_0(\mathbf{q})|^2}{(\omega - \omega_0(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (3.30)$$

Aufgrund des Verlaufs der Dispersionsbeziehung  $\omega_0(\mathbf{q})$  ist der Phonon-Peak bei der RAMAN-Streuung an Nanokristalliten im Vergleich zu einem unendlich ausgedehnten Kristall durch eine asymmetrische Verbreiterung und eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen gekennzeichnet (siehe Abbildung 3.2). Eine mechanische Verspannung der Nanokristallite kann in diesem Modell durch eine Verschiebung der Dispersionsbeziehung zu niedrigeren oder höheren Frequenzen berücksichtigt werden.



### 3.2 Effektiv-Medium Theorie

Eine Effektiv-Medium Theorie dient zur Beschreibung des Verhaltens von Zwei- oder Mehrphasensystemen auf der Basis der zumeist bekannten Eigenschaften der beteiligten Komponenten. Neben der *effektiven* thermischen oder elektrischen Leitfähigkeit ist insbesondere die Berechnung der *effektiven* dielektrischen Funktion  $\epsilon_{\text{eff}}$  von Mehrphasensystemen Gegenstand von Effektiv-Medium Theorien. Die Aufgabe einer Effektiv-Medium Theorie besteht in der „korrekten“ Mischung der dielektrischen Funktionen der Komponenten unter Berücksichtigung der Volumenanteile und der mikroskopischen Topologie.

Voraussetzung für das Vorliegen eines *effektiven* Mediums ist, daß die Größe der Strukturen in einem Medium klein gegen die Wellenlänge des Lichtes ist, das zur Messung verwendet wird. Dies ermöglicht eine Beschreibung des Systems auf der Basis elektrostatischer Gleichungen und hat zur Folge, daß sich das Mehrphasensystem wie ein einziges homogenes (effektives) Medium verhält. Insbesondere findet aus diesem Grunde keine Streuung an den einzelnen Strukturen des

Mediums statt, und die FESNEL-Formeln zur Reflexion und Transmission an Grenzflächen sind auch für effektive Medien anwendbar.

Aufgrund der Komplexität des Problems existieren befriedigende Effektiv-Medium Theorien bisher nur für Zweiphasensysteme. Zumeist wird daher von einem Matrixmaterial mit der dielektrischen Funktion  $\epsilon_M$  gesprochen, in das Teilchen mit der dielektrischen Funktion  $\epsilon$  eingebettet sind. Der Füllfaktor  $f$  bezeichnet dann den Volumenanteil der Teilchen in dem Medium. Die Schwierigkeit besteht in dem Einfluß, den die Topologie des Systems auf die effektive dielektrische Funktion  $\epsilon_{\text{eff}}$  ausübt. „Einfache“ Effektiv-Medium Theorien — wie MAXWELL GARNETT [94], BRUGGEMAN [95] oder LOOYENGA [96] — sind daher nur für bestimmte Mikrogeometrien geeignet. So leitet sich beispielsweise die Formel von MAXWELL GARNETT aus einem System weit voneinander entfernter Kugeln ab. Erst die Effektiv-Medium Formel von BERGMAN [97, 98] gestattet die Berücksichtigung jeglicher Topologie:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_M \left( 1 - f \int_0^1 \frac{g(n, f)}{t - n} dn \right) \quad (3.31)$$

wobei

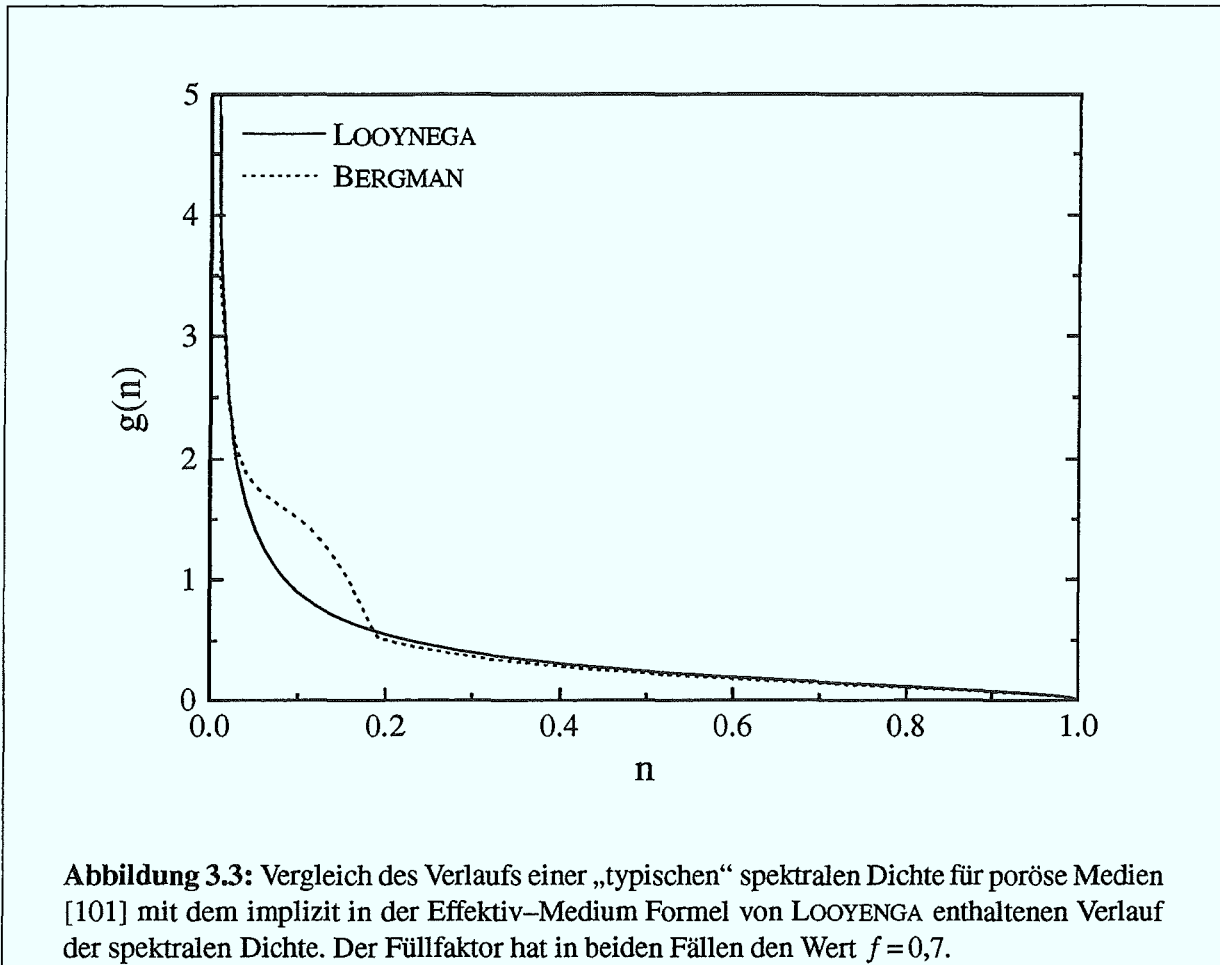
$$t = \frac{\epsilon_M}{\epsilon_M - \epsilon} \quad (3.32)$$

Eine sehr ausführliche Behandlung des BERGMAN-Formalismus und ein Vergleich mit einfachen Effektiv-Medium Theorien findet sich in [99, 100]. An dieser Stelle soll nur auf einige wenige Aspekte eingegangen werden.

Die BERGMAN-Darstellung beruht auf der Tatsache, daß bei beliebiger Anordnung von Teilchen in einer Matrix bei bestimmten Werten der dielektrischen Funktionen  $\epsilon$  und  $\epsilon_M$  sogenannte „geometrische Resonanzen“ auftreten [99]. Unter einer geometrischen Resonanz wird dabei eine Polstelle der Gesamtpolarisation des Systems verstanden; d.h. das System weist ohne äußeres elektrisches Feld eine innere Polarisation auf.

Die effektive dielektrische Funktion des Systems ergibt sich dann als Summation aller Polstellen multipliziert mit deren jeweiliger Stärke. Da bei makroskopischen Systemen die geometrischen Resonanzen beliebig dicht liegen, kann zu einer integralen Darstellung übergegangen werden. Zugleich kann der Integrationsbereich auf das Intervall  $t = [0 \dots 1]$  eingeschränkt werden, da nur in diesem Bereich Resonanzen auftreten können.

In der BERGMAN-Formel (Gleichung 3.31) wird die Verteilung der geometrischen Resonanzen auf dem Intervall  $[0 \dots 1]$  durch die Funktion  $g(n, f)$  beschrieben. Diese, auch als *spektrale Dichte* bezeichnete, Funktion enthält sämtliche Informationen über die Geometrie des Systems.



Im Idealfall, der jedoch nur bei sehr einfachen geometrischen Anordnungen von Teilchen auftritt, kann aus der Topologie des Systems der Verlauf der spektralen Dichte berechnet werden. Bei komplexen Systemen können nur durch eine Messung und Anpassung der effektiven dielektrischen Funktion eines Systems — bei bekannten dielektrischen Funktionen der beteiligten Komponenten — Rückschlüsse auf den Verlauf der spektralen Dichte gewonnen werden. Wurde für ein System mit einer bekannten Topologie die spektrale Dichte bestimmt, so ist, bedingt durch die strenge Trennung der geometrischen Information und der dielektrischen Funktionen der Komponenten, eine Übertragung der spektralen Dichte auf ein anderes System mit vergleichbarer Topologie problemlos möglich.

Für poröse Medien hat sich eine spektrale Dichte bewährt, deren Verlauf in etwa der gestrichelten Kurve aus Abbildung 3.3 entspricht [101]. Dieser Verlauf der spektralen Dichte unterscheidet sich jedoch nur geringfügig von dem Verlauf der spektralen Dichte, wie er implizit in der

Effektiv-Medium Formel von LOOYENGA (Gleichung 3.33) enthalten ist (durchgezogene Kurve in Abbildung 3.3) [100]. Die LOOYENGA-Formel stellt somit eine gute Näherung der allgemeineren BERGMAN-Formel dar.

$$\epsilon_{\text{eff}}^{1/3} = f \epsilon^{1/3} + (1 - f) \epsilon_M^{1/3} \quad (3.33)$$

Ein Vorteil der Formel von LOOYENGA ist, daß neben den dielektrischen Funktionen der beiden beteiligten Phasen nur der Füllfaktor  $f$  als einziger freier Parameter eingeht. Dies schränkt zwar die Gültigkeit der Formel auf diejenigen Systeme ein, deren Topologie durch die implizit enthaltene spektrale Dichte korrekt beschrieben werden kann, erleichtert es aber, den Füllfaktor aus der Simulation eines Meßspektrums zu bestimmen. Für alle in dieser Arbeit gezeigten Anpassungen von Reflexionsspektren wurde daher die Effektiv-Medium Formel von LOOYENGA verwendet.

### 3.3 Reflexionsspektroskopie

Bei der Reflexionsspektroskopie wird die spektrale Abhängigkeit der Reflektivität einer Probe gemessen. Um aus dem Reflexionsspektrum die dielektrische Funktion einer Probe zu erhalten, ist eine Simulation der Reflektivität auf der Basis der FRESNEL-Formeln notwendig. Zunächst jedoch muß ein geeigneter Ansatz zur Beschreibung der Oszillatoren (Molekülschwingungen, Interbandübergänge etc.) gefunden werden, die den spektralen Verlauf der dielektrischen Funktion bestimmen. Im Falle von Silicium hat sich dabei die Verwendung sogenannter BRENDDEL-Oszillatoren [102] zur Beschreibung sowohl von Oberflächenschwingungen als auch zur Beschreibung von Interbandübergängen bewährt. Ein BRENDDEL-Oszillator ist eine Überlagerung von harmonischen Oszillatoren, die eine GAUSS-förmige Frequenzverteilung um die Frequenz  $\Omega_0$  herum besitzen:

$$\chi(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x - \Omega_0)^2}{2\sigma^2}\right) \frac{\Omega_p^2}{x^2 - \nu^2 + i\nu\Omega_\tau} dx \quad (3.34)$$

Hierbei ist  $\Omega_p^2$  die Oszillatorstärke,  $\Omega_\tau$  die Dämpfung und  $\sigma$  die Breite der GAUSS-Verteilung um die Frequenz  $\Omega_0$ .

Grundlage zur Berechnung von Reflexionsspektren sind die FRESNEL-Formeln zur Reflektivität einer Grenzfläche. Tritt ein Lichtstrahl von dem Medium  $a$  mit dem komplexen Brechungsindex  $n_a$  in das Medium  $b$  mit dem komplexen Brechungsindex  $n_b$ , so gilt bei senkrechtem Einfall:

$$\rho_{ab} = \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \quad (3.35)$$

und

$$\tau_{ab} = \frac{2n_a}{n_a + n_b} \quad (3.36)$$

Hierbei ist  $\rho_{ab}$  der Amplitudenreflexions- und  $\tau_{ab}$  der Amplitudentransmissionskoeffizient. Für die Intensität des reflektierten bzw. transmittierten Lichtes gilt dann:

$$R_{ab} = |\rho_{ab}|^2 \quad T_{ab} = |\tau_{ab}|^2 \quad (3.37)$$

Bei dünnen transparenten Schichten auf einem Substrat bzw. bei Schichtsystemen muß jedoch die phasenrichtige Überlagerung von Teilstrahlen berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 5.4). Hierzu wird zusätzlich der Faktor  $\phi_a(x)$  benötigt, der die Phasen- und Amplitudenänderung eines Lichtstrahls beim Durchgang durch die Strecke  $x$  im Medium  $a$  beschreibt:

$$\phi_a(x) = \exp\left(i\frac{\omega}{c}n_a x\right) \quad (3.38)$$

Für eine ausführliche Beschreibung der Berechnung der Reflektivität von Schichtsystemen wird auf die Literatur verwiesen [103].

## Kapitel 4

# Experimentelle Grundlagen zur Herstellung und Charakterisierung

In diesem Kapitel wird zunächst die Herstellung der porösen Schichten beschrieben. Dabei wird auf die Präparation der Substrate und den elektrochemischen Ätzprozeß eingegangen. Speziellere Aspekte der Herstellung von PS Schichten, wie z.B. die strukturierte Herstellung oder die Herstellung von Schichtsystemen, werden in den jeweiligen Kapiteln behandelt. Es schließt sich eine Beschreibung der verwendeten Meßapparaturen an. Dabei wird jeweils auch auf die speziellen Meßbedingungen eingegangen, die zur Charakterisierung von porösem Silicium notwendig sind. Im Fall der RAMAN-Streuung wird zusätzlich die Auswertung der Spektren hinsichtlich der Größenverteilung von Nanokristalliten erläutert.

### 4.1 Herstellung von porösem Silicium

#### 4.1.1 Substratpräparation

Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate waren Bor-dotierte Silicium-Wafer der Qualitätsklasse „prime“. Mit Ausnahme der Epitaxieschichten des Herstellers Wacker, welche eine  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung besaßen, waren alle Wafer  $\langle 100 \rangle$ -orientiert. Eine Übersicht über die verschiedenen Substrate gibt Tabelle 4.1. Die Bezeichnung der Substrate erfolgt in dieser Arbeit nach der aus den Widerstandsangaben des Herstellers berechneten mittleren Dotierung.

#### Homogenität der Dotierung

Die Dotierung der Substrate ist über den Wafer nicht konstant, sondern nimmt im allgemeinen von der Wafermitte zum Rand hin ab [106]. Weiterhin werden je nach Kristallziehverfahren

Dotierung	spez. Widerstand	Dicke	Durchmesser	Hersteller	Verfahren
( $\text{cm}^{-3}$ )	( $\Omega\text{cm}$ )	( $\mu\text{m}$ )			
$1,3 \cdot 10^{14}$	80–120	$525 \pm 25$	100 mm	Wacker	FZ
$2 \cdot 10^{15}$	6–10	$375 \pm 25$	3 Zoll	HEK-MCP	Cz
$2 \cdot 10^{15}$	5–7	$381 \pm 15$	3 Zoll	Wacker	Epitaxie
$1 \cdot 10^{17}$	0,17–0,23	$381 \pm 25$	3 Zoll	Wacker	FZ
$1 \cdot 10^{17}$	0,15–0,21	$525 \pm 25$	100 mm	Freiberger	Cz
$4 \cdot 10^{17}$	0,06–0,08	$525 \pm 25$	100 mm	Wacker	Cz
$1 \cdot 10^{19}$	0,005–0,020	$381 \pm 25$	3 Zoll	Wacker	Cz
$1 \cdot 10^{19}$	0,007–0,015	$500 \pm 25$	100 mm	VSI	Cz
$1,4 \cdot 10^{20}$	$0,7–1,3 \cdot 10^{-3}$	$500 \pm 25$	100 mm	VSI	Cz

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Silicium-Substrate. Die angegebene Dotierung wurde aus den gemittelten Widerstandsangaben des Herstellers berechnet. In der Spalte für das Herstellungsverfahren steht Cz für CZOCHRALSKI Verfahren [104] und FZ für „float zone“ Verfahren [105]. (VSI = Virginia Semiconductor Incorporated)

mehr oder minder große radialsymmetrische Schwankungen der Dotierung beobachtet [106]. Diese, im Englischen als „*striations*“ [107] bezeichneten, Dotierungsschwankungen sind bei dem „float zone“ Verfahren [105] wegen der dabei stattfindenden wiederholten Aufschmelz- und Erstarrungsvorgänge deutlich stärker ausgeprägt als bei Wafern, die mittels CZOCHRALSKI Kristallziehverfahren [104] hergestellt werden. Die Schwankungen in der Dotierung sind zu gering, um einen merklichen Einfluß auf die Mikrostruktur der porösen Schichten auszuüben (vgl. Abschnitt 5.1.1 und 5.2). Als problematisch erweist sich jedoch die Dotierungsselektivität des Ätzprozesses ([108] und Abschnitt 6.1.2). So werden insbesondere bei der Herstellung von Schichtsystemen auf qualitativ schlechten Substraten sowohl die „*striations*“ als auch die Abnahme der Dotierkonzentration zum Waferrand hin als deutliche Farbveränderungen der Probe sichtbar. Aus diesem Grunde sind speziell für die Herstellung von Schichtsystemen (Kapitel 6) Wafer vorzuziehen, die nach CZOCHRALSKI Kristallziehverfahren hergestellt wurden [109].

## Kontaktierung

Alle in Tabelle 4.1 aufgeführten Wafer waren einseitig poliert. Die Herstellung der porösen Schicht erfolgt jeweils auf der polierten „Vorderseite“. Um einen hinreichend großen Stromfluß bei dem elektrochemischen Ätzvorgang zu ermöglichen, muß bei niedrigdotierten Substraten

( $\leq 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) die rauhe „Rückseite“ des Wafers mit einem ohmschen Kontakt versehen werden. Hierzu wird zunächst die natürliche Oxidschicht des Wafers mit einer Ammoniumfluorid-Ätzlösung (Firma: Riedel-de Haën, AF 91-9(48)) entfernt. Zur anschließenden Kontaktierung wurde entweder eine 200 nm dicke Aluminiumschicht oder ein Schichtsystem aus 40 nm Titan, 40 nm Platin und 100 nm Gold verwendet. Im Falle des Aluminiumkontakts ist nach dem Aufdampfen eine Einlegierung des Aluminiums bei  $400^\circ \text{C}$  für 50 s notwendig. Bei der Herstellung von Proben für gravimetrische Untersuchungen (Abschnitt 5.1) ist ein Ti/Pt/Au-Kontakt vorzuziehen, da dieser eine bessere Beständigkeit gegen Flußsäure aufweist. Bei der Kontaktierung mit Aluminium kann ein Kontakt des Elektrolyten mit der Probenrückseite zu einem teilweisen Ablösen der Aluminium-Schicht und somit zu einer Verfälschung der Probenmasse führen.

Für hoch dotierte Substrate ist ein hinreichend guter Stromfluß durch Tunneln der Ladungsträger durch die Verarmungsrandschicht gewährleistet. Dennoch muß unmittelbar vor dem Ätzvorgang die natürliche Oxidschicht des Wafers entfernt werden.

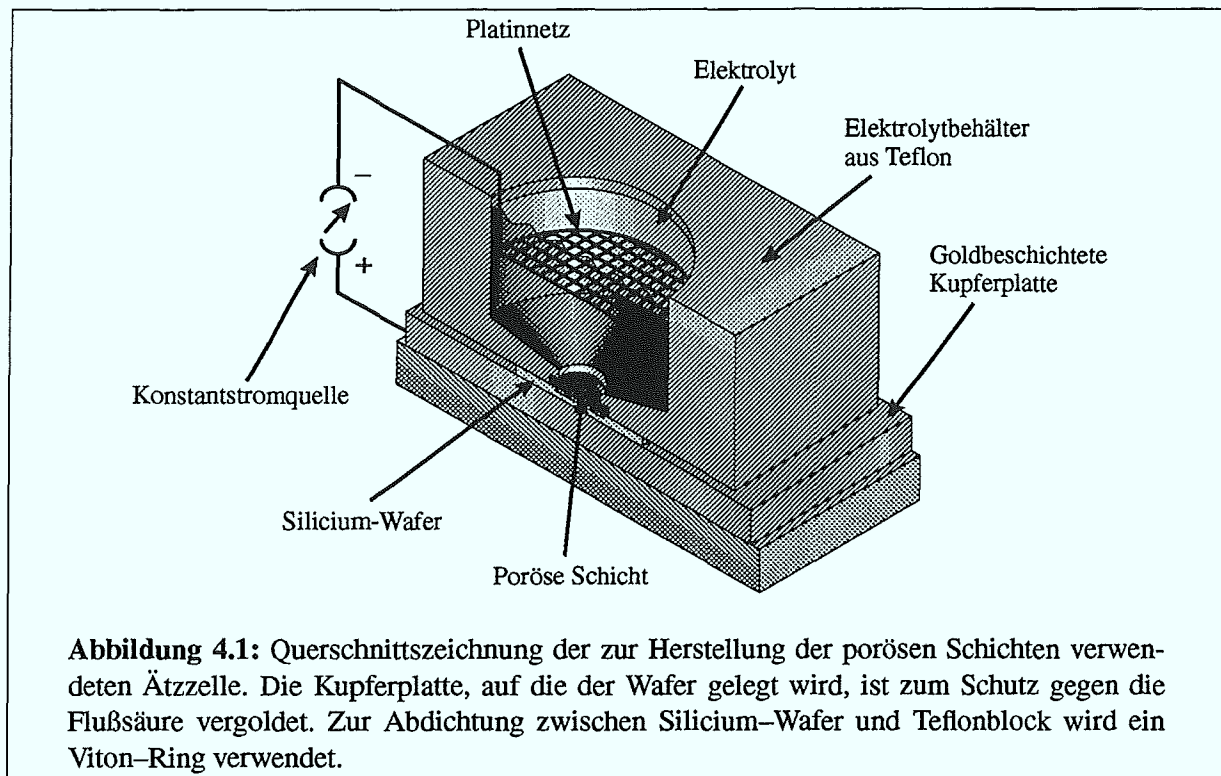
## Reinigung der Proben

Zur Herstellung der Proben wird der Wafer durch Spalten entlang der kristallographischen  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen in Teilstücke zerlegt. Die Waferstücke werden anschließend in einem Ultraschallbad in Propanol (MOS-Puranal, Teilchenklasse 0) für mindestens 3 min gereinigt. Das Propanol wird durch Abspülen des Waferstücks mit deionisiertem Wasser entfernt. Anschließend wird das Waferstück mit trockenem Stickstoff abgeblasen.

### 4.1.2 Elektrochemischer Ätzprozeß

Ein Querschnitt des Aufbaus der Ätzzelle zur Herstellung der porösen Schichten ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Das Waferstück wird mit der polierten Seite nach oben auf einen, zum Schutz gegen die Flußsäure vergoldeten, Kupferblock gelegt. Die Abdichtung zwischen Waferstück und Elektrolytbehälter erfolgt durch einen Dichtring aus Viton. Der Elektrolytbehälter selbst besteht aus Teflon (PTFE). Sein Eigengewicht reicht aus, um die Dichtigkeit des Aufbaus zu gewährleisten.

Anschließend wird der Teflonbehälter mit dem Elektrolyten befüllt. Dieser besteht im Normalfall aus einem 1 : 1 Gemisch von 50% iger Flußsäure (MOS-Selectipur, Staubklasse 0) und Ethanol (MOS-Puranal, Teilchenklasse 0). In der Literatur ist hierfür die Bezeichnung  $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} : \text{Ethanol} = 1 : 1 : 2$  üblich. Wenn nicht anders angegeben, wurde diese Elektrolytzusammensetzung (HF-Konzentration 25%) zur Herstellung aller in dieser Arbeit untersuchten Proben verwendet. Der



**Abbildung 4.1:** Querschnittszeichnung der zur Herstellung der porösen Schichten verwendeten Ätzzelle. Die Kupferplatte, auf die der Wafer gelegt wird, ist zum Schutz gegen die Flußsäure vergoldet. Zur Abdichtung zwischen Silicium-Wafer und Teflonblock wird ein Viton-Ring verwendet.

Grund für die Beigabe des Lösungsmittels Ethanol ist die bessere Benetzung der Silicium-Oberfläche und die geringere Haftung der beim Ätzprozeß entstehenden Wasserstoffblasen.

Bei dem elektrochemischen Ätzprozeß dient der Silicium-Wafer als Anode. Als Kathode wird ein Netz aus Platindraht verwendet, welches in den Elektrolyt getaucht ist. Der Ätzvorgang wird unter galvanostatischen Bedingungen, d.h. bei einer konstanten Stromstärke, durchgeführt. Als Stromquelle wurde eine computersteuerbare Konstantstromquelle (Typ: Keithley, High current SMU 238) eingesetzt, die gleichzeitig eine Protokollierung des zeitlichen Verlaufs der angelegten Spannung erlaubt. Um die Erzeugung photogenerierter Ladungsträger in der porösen Schicht zu vermeiden, wurde der Ätzprozeß in einem vollständig abgedunkelten Raum durchgeführt.

### 4.1.3 Nachbehandlung

Nach dem Ätzprozeß wird der Elektrolyt mit einer Pipette abgesaugt und die Zelle mehrfach mit reinem Ethanol gespült. Anschließend wird der Elektrolytbehälter von dem Waferstück abgehoben und die Probe nochmals mit reinem Ethanol angespült. Zur schnelleren Verdunstung des Ethanols wird die Probe schließlich mit trockenem Stickstoff abgeblasen.

Da poröse Schichten bei Lagerung an Luft durch die Bildung einer natürlichen Oxidschicht auf den Porenwänden altern, wurden die Proben nach der Herstellung entweder unmittelbar in eine Ultrahochvakuumkammer eingebaut oder für Proben Transporte in mit Stickstoff gefüllte Plastikbeutel eingeschweißt.

## 4.2 Raman- und Photolumineszenzmessungen

Sowohl RAMAN- als auch Photolumineszenzmessungen wurden an der gleichen Meßapparatur durchgeführt. Der schematische Aufbau des Meßplatzes ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Im folgenden wird eine kurze Beschreibung der einzelnen optischen Komponenten des Aufbaus gegeben. Eine detailliertere Darstellung findet sich in [110]. Auf die speziell für poröses Silicium notwendigen Meßbedingungen wird in Abschnitt 4.2.2 eingegangen. Die numerische Anpassung der RAMAN-Spektren ist Gegenstand von Abschnitt 4.2.3.

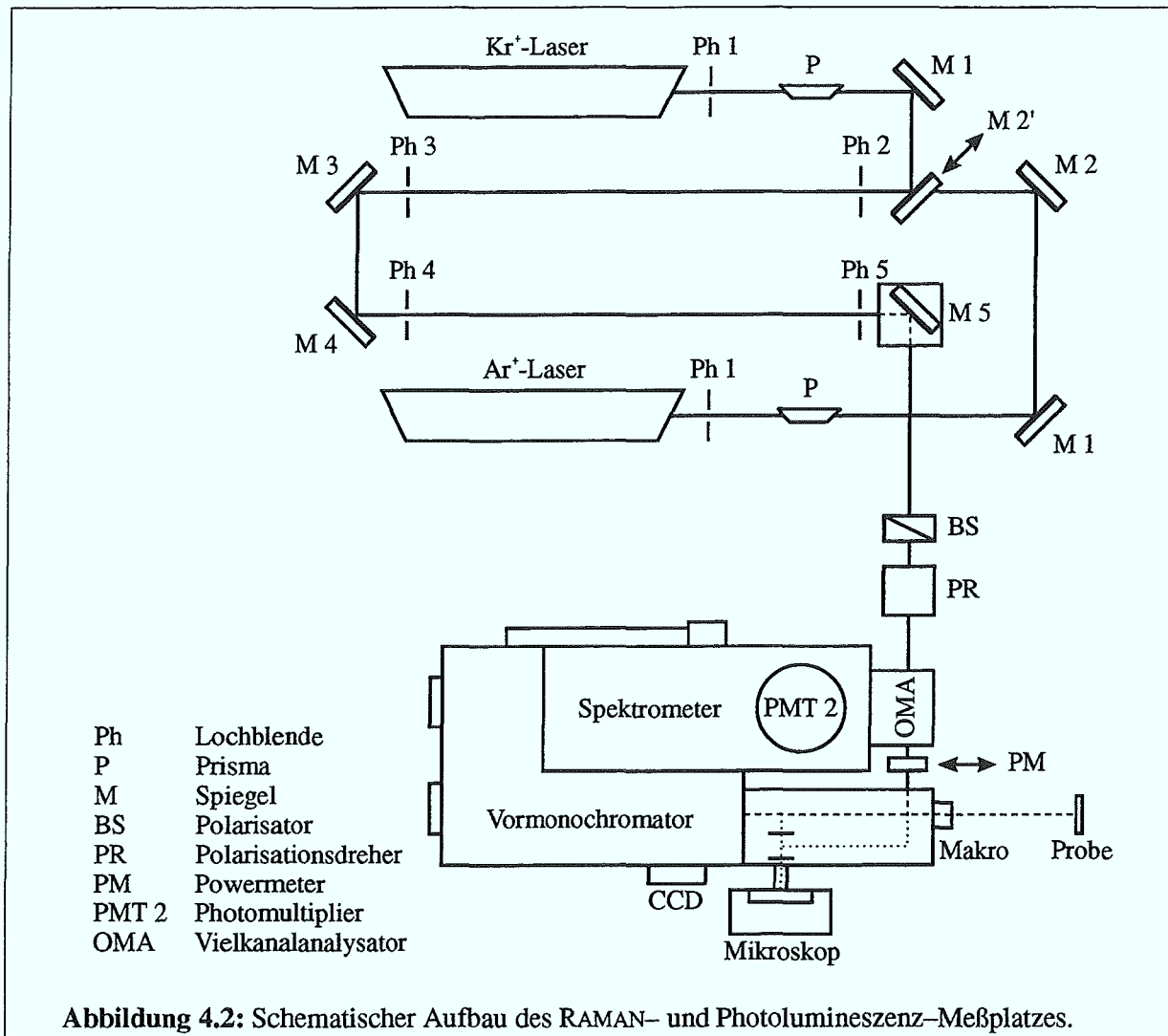
### 4.2.1 Aufbau des Meßplatzes

#### Eingangsseitige Optik

Zur Anregung der Spektren steht ein Argon- und ein Krypton-Ionenlaser (Typ: Coherent, INNOVA 90-5 bzw. INNOVA 200-K2) zur Verfügung. Neben der jeweils justierten Laserlinie emittieren beide Laser auch sogenannte Plasmalinen, die durch spontane Emission zustande kommen. Zur Vermeidung der Plasmalinen im Meßspektrum, werden diese durch ein Gradsichtprisma und ein anschließendes System von Lochblenden aus dem Strahlengang herausgefiltert. Eine Ausnahme bilden die RAMAN-Messungen unter Verwendung der 457 nm Laserlinie des Argon-Ionenlasers, bei denen zur Bestimmung kleiner spektraler Verschiebungen des Silicium-Phonons eine Plasmalinie zum Vergleich mit Referenzmessungen verwendet wurde.

Die Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe erfolgt entweder durch ein am Spektrometer angebrachtes Mikroskop oder durch ein Makroobjektiv (Brennweite: 50 mm, Öffnungswinkel: 47°). Der Durchmesser des Laserstrahls auf der Probe beträgt im Falle des für poröses Silicium ausschließlich verwendeten Makroobjektivs 25  $\mu\text{m}$ . Der Aufbau der Apparatur gestattet es, Messungen sowohl *ex situ* unter normalen Atmosphärenbedingungen als auch *in situ* in einer Ultrahochvakuumkammer (Basisdruck  $< 10^{-8}$  Pa) durchzuführen.

Alle Messungen wurden in exakter Rückstreugeometrie durchgeführt. Das von der Probe ausgehende Licht wird durch ein Linsensystem auf den Eingangsspalt des Spektrometers abgebildet.



## Spektrometer

Bei dem Spektrometer handelt es sich um einen Triplemonochromator vom Typ DILOR XY, der mit holographischen Gittern (1800 Striche/mm) ausgestattet ist. Durch eine Umlenkeinheit, die in den Strahlengang des Vormonochromators eingeschoben werden kann, sind zwei Betriebsarten möglich. Im sogenannten *Normal-Modus* werden die beiden Gitter des Vormonochromators substraktiv geschaltet, so daß der Vormonochromator lediglich als Bandpaß wirkt. Die eigentliche spektrale Zerlegung erfolgt dann durch das Gitter des Spektrographen. Im *HD-Modus* (High Dispersion) hingegen addiert sich die Dispersion der Gitter des Vormonochromators. Insgesamt

wird so eine um den Faktor 3 höhere spektrale Auflösung erreicht, die jedoch auf Kosten der Signalintensität und der spektralen Breite des mit dem Diodenarray erfaßten Bereichs geht. Wegen der benötigten hohen spektralen Auflösung wurde für die RAMAN-Messungen an porösem Silicium der HD-Modus, für die Photolumineszenzmessungen hingegen der Normal-Modus verwendet.

## Detektoren

Zur Detektion des Lichtes stehen sowohl ein Einkanal-detektor (GaAs-Photomultiplier, Typ: Hamamatsu R943) als auch ein Vielkanal-detektor (OMA, Optical Multichannel Analyser) zur Verfügung. Letzterer besteht aus einem Silicium-Diodenarray (EG&G Reticon S 1024/W/IV/G) mit 1024 Dioden, dem zur Verstärkung eine *Micro-Channel-Plate* (MCP) als Photonenvervielfacher vorgeschaltet ist [82]. Der auf diese Weise *intensivierte* Bereich deckt einen zentralen Bereich des Diodenarrays von etwa 700 Dioden ab. Die ungleichmäßige Verstärkung des MCP wird durch eine Multiplikation der Rohdaten mit einer Korrekturdatei innerhalb der Meßsoftware ausgeglichen [111]. Im Spektrum auftretende Störpulse werden durch eine nachträgliche Softwareanalyse entfernt [112].

Für RAMAN-Messungen wird wegen der deutlich geringeren Meßzeiten der Vielkanalanalysator eingesetzt. Um ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen, hat es sich bewährt, die *Integrationszeit* einer Einzelmessung nicht über 60 s hinaus zu steigern, sondern stattdessen die Anzahl der Einzelmessungen (*Akkumulationen*) zu erhöhen. Für die verwendete Anregungsleistung von 1 mW erwies sich bei porösem Silicium eine Gesamtmeßzeit von 1 h (60 Akkumulation mit je 60 s Integrationszeit) als ausreichend.

Bei Photolumineszenzmessungen ist, wegen der großen Breite des zu erfassenden Spektralbereichs, bei Verwendung des Vielkanalanalysators ein Verfahren des Monochromators und ein Aneinanderreihen der Meßausschnitte unvermeidlich. Der dabei auftretende „vignetting“ Effekt [110] verfälscht das Meßspektrum. Aus diesem Grunde wurde für PL-Messungen der Einkanal-detektor verwendet. Für die Auswertung der Messungen wurde die spektrale Empfindlichkeit der Apparatur einschließlich des Einkanal-detektors mittels einer geeichten Wolfram-Lampe bestimmt [112].

### 4.2.2 Spezielle Meßbedingungen für poröses Silicium

Poröses Silicium besitzt wegen seiner Mikrostruktur nur eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit. Typische Werte sind dabei mit 1,5 W/mK um etwa den Faktor 100 geringer als bei kristallinem Silicium [113]. Die Leistung des anregenden Lasers muß daher im Vergleich zu typischerweise

bei RAMAN- bzw. PL-Messungen verwendeten Werten deutlich reduziert werden, um eine ungewollte Aufheizung der porösen Schicht zu vermeiden.

Bei RAMAN-Messungen führt eine Erwärmung der porösen Schicht zu einer spektralen Verschiebung und einer Zunahme der Halbwertsbreite des Phononpeaks. Eine Auswertung der RAMAN-Spektren hinsichtlich einer verspannungsinduzierten Frequenzverschiebung des Phonons wird dadurch unmöglich. Messungen der Proben temperatur anhand des Verhältnisses aus STOKES-zu-ANTISTOKES Streuintensität und eine Bestimmung der Frequenzverschiebung in Abhängigkeit der Anregungsleistung haben ergeben, daß für eine Wellenlänge von 457 nm bei einer Laserleistung von 1 mW oder weniger unter Verwendung des Makroobjektivs keine Erwärmung der porösen Schicht feststellbar ist [112, 114]. Dies entspricht einer Leistungsdichte von  $200 \text{ W/cm}^2$ . Alle in dieser Arbeit gezeigten RAMAN-Spektren wurden daher unter den genannten Bedingungen gemessen.

Auch bei Photolumineszenzmessungen spielt die Temperatur der Probe eine entscheidende Rolle. So ist bekannt, daß oberhalb einer Temperatur von etwa 200 K die PL-Intensität mit steigender Temperatur abnimmt [74]. Eine unkontrollierte Erwärmung der Probe durch den anregenden Laserstrahl muß daher vermieden werden. Weiterhin führen hohe Anregungsdichten wegen der steigenden Wahrscheinlichkeit für AUGER-Prozesse [115] zu einer deutlichen Reduktion der Quanteneffizienz der PL, ohne daß eine Erwärmung der Probe vorliegen muß. Für PL-Messungen wurde folglich die Leistungsdichte im Vergleich zu den RAMAN-Messungen stark verringert. Durch ein Defokussieren des Makroobjektivs wurde der Durchmesser des Laserstrahls auf der Probe auf  $125 \mu\text{m}$  vergrößert. Gleichzeitig wurde die Leistung des Lasers durch Abschwächer auf  $10 \mu\text{W}$  verringert. Die Leistungsdichte für PL-Messungen betrug daher  $80 \text{ mW/cm}^2$ . Wenn im Einzelfall davon abgewichen wurde, so ist dies gesondert vermerkt.

Unmittelbar nach der Herstellung ist die innere Oberfläche von porösem Silicium durch Si-H Bindungen passiviert. Bei Lagerung an Luft wird jedoch zunehmend Sauerstoff in die rückwärtigen Bindungen der Silicium-Oberflächenatome eingebaut [51, 73]. Diese, auch als *Alterung* bezeichnete, natürliche Oxidation der Schichten wird durch die Einstrahlung von Licht beschleunigt (photoinduzierte Oxidation). Bei einer Messung der Proben an Luft führt die photoinduzierte Oxidation im Fall der Photolumineszenz im allgemeinen zu einer deutlichen Abnahme der Signalintensität [116]. Bei RAMAN-Messungen hingegen konnte eine spektrale Verschiebung und eine Zunahme der Halbwertsbreite des Phononpeaks im Laufe der Meßzeit beobachtet werden [112]. Um eine Oxidation der Proben auszuschließen, wurden diese daher unmittelbar nach der Herstellung in eine Ultrahochvakuumkammer eingeschleust und *in situ* unter UHV-Bedingungen gemessen. Unter diesen Bedingungen konnte keine zeitliche Änderung der Meßspektren festgestellt werden.

### 4.2.3 Auswertung der Raman-Spektren

Die Auswertung der RAMAN-Spektren beruht auf dem Modell zur RAMAN-Streuung an Nanokristalliten (Abschnitt 3.1.6). Während in der Literatur vielfach eine Anpassung von RAMAN-Spektren unter Annahme nur einer einzigen Kristallitgröße erfolgt [117, 118, 119], so soll hier eine Größenverteilung von Nanokristalliten angenommen werden, um der komplizierten Mikrostruktur von PS gerecht zu werden.

Zur Anpassung der Meßspektren werden, basierend auf Gleichung 3.30, zunächst sogenannte *Modellspektren* für einen Satz von Kristallitdurchmessern  $L$  berechnet. Insgesamt werden 32 verschiedene Kristallitgrößen mit Durchmessern von 12,5 bis 150 Å berücksichtigt. Die Unterschiede zwischen benachbarten Modellspektren werden bei Verwendung von äquidistanten Kristallitdurchmessern mit zunehmender Kristallitgröße immer geringer. Um dem entgegenzuwirken, wurde daher das Raster zur Berechnung der Modellspektren mit steigender Kristallitgröße grober gewählt (siehe z.B. Abbildung 5.9). Der Bereich an Kristallitgrößen, für die Modellspektren berechnet werden, ergibt sich daraus, daß einerseits für Kristallite  $> 150$  Å die Modellspektren sich nicht mehr von Spektren von unendlich ausgedehnten Kristallen unterscheiden und andererseits bei Kristalliten  $< 12,5$  Å das zugrundegelegte Modell zur RAMAN-Streuung an Nanokristalliten fraglich wird. Letzteres vor allem deshalb, weil bei kleineren Kristallitdurchmessern die Verteilung der Wellenzahlvektoren  $C_0(\mathbf{q})$  starke Anteile außerhalb der ersten BRILLOUIN-Zone aufweist. Um dennoch Nanokristallite mit einem Durchmesser  $< 12,5$  Å zu berücksichtigen, wurde ein RAMAN-Spektrum von amorphem Silicium digitalisiert und als zusätzliches Modellspektrum verwendet.

In die Berechnung der Modellspektren nach Gleichung 3.30 geht der Verlauf der Phonondispersion  $\omega_0(\mathbf{q})$  ein. Dieser wurde zur Vereinfachung als isotrop und parabolisch angenommen. Die Krümmung der Parabel wurde dabei durch eine Anpassung an den Verlauf der Dispersion des LO-Phonons in  $\Gamma X$ -Richtung bestimmt. Die Berechnung der Modellspektren erfolgt mit einer vom Kristallitdurchmesser  $L$  unabhängigen natürlichen Halbwertsbreite  $\Gamma_0$  und einer festen Frequenzverschiebung  $\Delta\omega_0$  (vgl. Abschnitte 3.1.6 und 5.2.2). Alle Modellspektren werden in ihrer Fläche auf 1 normiert.

Die Anpassung der Meßspektren erfolgt nun durch eine Variation der Faktoren, mit denen die einzelnen Modellspektren multipliziert werden müssen, um ein Minimum der quadratischen Abweichung zwischen Messung und Fit zu erreichen. Die Faktoren geben folglich den *Streubeitrag* für die jeweilige Kristallitgröße an. Die Verteilung der Streubeiträge wird in dieser Arbeit vereinfacht als „Kristallitgrößenverteilung“ bezeichnet, stellt aber wohlgerne *keine* Anzahlverteilung dar.

Es zeigt sich, daß für eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Fit auch eine Änderung der natürlichen Halbwertsbreite  $\Gamma_0$  und der Frequenzverschiebung  $\Delta\omega_0$  notwendig ist. Bei

dem ursprünglich zur Anpassung der RAMAN-Spektren entwickelten Programm [93] mußte die Veränderung der beiden Größen noch „per Hand“ durchgeführt werden. Eine spätere Erweiterung des Programms [112] gestattet mittlerweile eine vollautomatische Anpassung der Meßspektren. Untersuchungen zur Eindeutigkeit des Ergebnisses finden sich in [120].

### 4.3 Reflexionsmessungen

Die Reflexionsmessungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. W. Theiß am I. Physikalischen Institut der RWTH Aachen durchgeführt. Im folgenden wird nur eine kurze Beschreibung der verwendeten Spektrometer gegeben. Weitergehende Informationen können [100, 121] entnommen werden.

Für Reflexionsmessungen im nahen Infrarotbereich ( $500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ ) wurde ein Fourierspektrometer vom Typ IFS-45 der Firma Bruker verwendet. Mit Hilfe der Fourierspektroskopie kann der gesamte Spektralbereich gleichzeitig erfaßt werden [122], was bei den schwachen Lichtquellen im Infrarotbereich besonders wichtig ist. Das eigentliche Spektrum wird durch anschließende FOURIER-Transformation aus den Meßdaten gewonnen. Zur Intensitätsmessung wird ein pyroelektrischer Detektor verwendet. Die Reflexionsspektren werden unter einem Einfallswinkel von  $30^\circ$  in s-Polarisation gemessen. Der Durchmesser des Meßflecks auf der Probe wird durch eine Blende auf 5 mm reduziert. Die spektrale Auflösung beträgt  $4\text{ cm}^{-1}$ . Als Referenz zur Messung der absoluten Reflektivität dient ein Goldspiegel, dessen Reflexionsvermögen in dem betreffenden Spektralbereich nahezu 100% beträgt.

Zur Messung des Reflexionsvermögens im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich ( $9000\text{--}50000\text{ cm}^{-1}$ ) wurde ein Spektralphotometer vom Typ  $\lambda 2$  der Firma Perkin-Elmer verwendet. Um den gesamten Spektralbereich abzudecken, werden zwei unterschiedliche Lichtquellen benötigt. Unterhalb von  $30000\text{ cm}^{-1}$  ist dies eine Halogenlampe, oberhalb eine Deuterium-Lampe. Als dispersives Element dient ein Konkavgitter mit 1055 Strichen/mm. Zur Messung der absoluten Reflektivität wird ein beschichteter Aluminiumspiegel als Referenz verwendet. Die Detektion des Meß- und Referenzsignals erfolgt durch Photodioden.

## Kapitel 5

# Herstellung und Charakterisierung von Einzelschichten

In diesem Kapitel wird poröses Silicium (PS) zunächst hinsichtlich seiner makroskopischen Eigenschaften und seiner Mikrostruktur untersucht. Der Einfluß der verschiedenen Herstellungsparameter (Stromdichte, Elektrolytzusammensetzung) und der Dotierung der verwendeten Substrate auf die entstehenden porösen Schichten wird diskutiert. Im Hinblick auf die Herstellung von Schichtsystemen aus PS für optische Anwendungen (Kapitel 6) wird die Abhängigkeit der dielektrischen Funktion der porösen Schichten von den Herstellungsparametern untersucht. Ein Vergleich der Mikrostruktur von PS mit der Photolumineszenz (PL) soll Aufschluß über den Lumineszenzmechanismus geben und mögliche technologische Ansatzpunkte zur Steigerung der Lumineszenzausbeute aufzeigen. Ebenfalls Gegenstand dieses Kapitels ist die für die Verwendung von porösem Silicium in der Mikroelektronik bzw. Mikrooptik entscheidende Reproduzierbarkeit der Herstellung und die thermische Stabilität der Schichten.

### 5.1 Makroskopische Eigenschaften

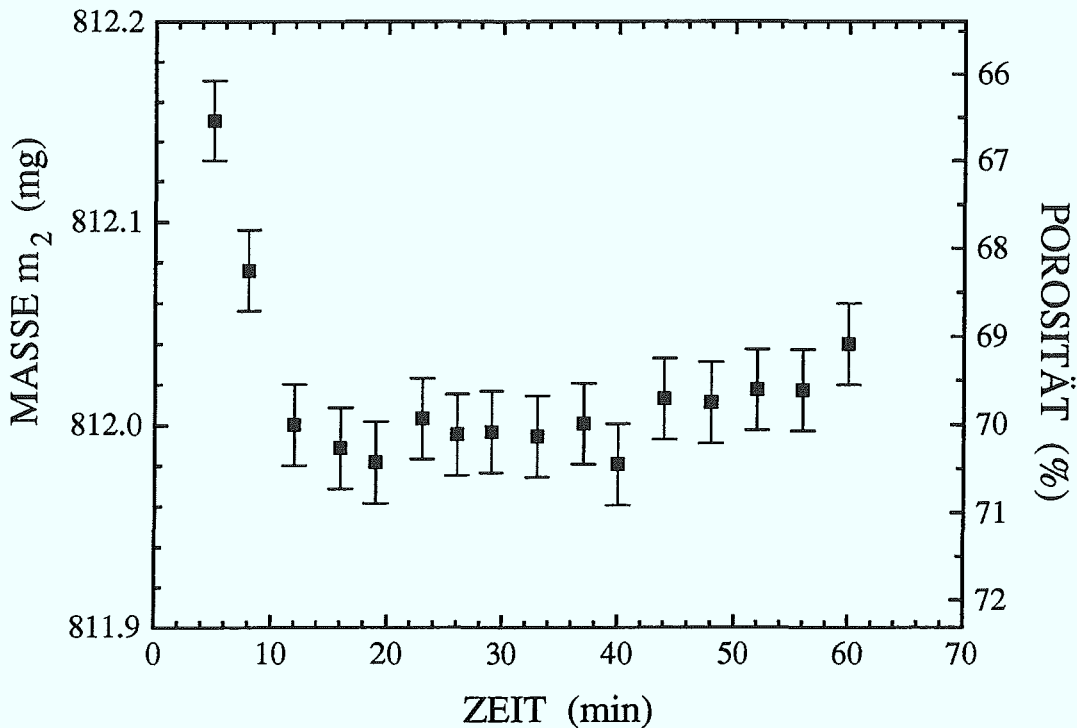
#### 5.1.1 Porosität

Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung poröser Silicium-Schichten ist deren Porosität. Sie gibt den Volumenanteil der Poren in der porösen Schicht an. Die Bestimmung der Porosität  $P$  ist auf relativ einfache Weise mittels einer Präzisionswaage wie folgt möglich:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (5.1)$$

Hierbei ist  $m_1$  die Masse der Probe vor Herstellung der porösen Schicht,  $m_2$  die Masse der Probe mit poröser Schicht und  $m_3$  die Masse der Probe nach Entfernung der porösen Schicht in 1 molarer NaOH Lauge. Die Genauigkeit der Massenbestimmung wird durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Die vom Hersteller spezifizierte Genauigkeit der Waage (Firma Mettler Typ: UM3) liegt bei 0,0001 mg.
- Durch die Größe der Proben bedingt, konnten diese nicht flach auf die Waagschale gelegt werden. Es war daher notwendig, die Proben mittels eines Halters senkrecht zu stellen. Um Veränderungen in der Masse des Halters durch Verschmutzung oder Abrieb zu berücksichtigen, wurde dieser jeweils auch einzeln gewogen. Die Massen in Gleichung 5.1 ergeben sich daher als Massendifferenz zwischen Probe mit Halter und dem Halter einzeln. Auf diese Weise addieren sich Fehler in der Massenbestimmung. Gleichzeitig ist es möglich, den systematischen Fehler in der Massenbestimmung durch die typischerweise auftretenden Abweichungen in der Masse des Halters abzuschätzen. Es zeigte sich, daß für jede Einzelmasse ein Fehler von etwa  $\pm 0,01$  mg anzunehmen ist.
- Die Bestimmung der Probenmasse  $m_2$  mit poröser Schicht ist aus zweierlei Gründen mit einem potentiellen Fehler behaftet. Ein zu geringer zeitlicher Abstand zwischen Probenherstellung und Wiegevorgang führt dazu, daß sich unter Umständen noch Reste des zur Herstellung verwendeten Gemischs von Flußsäure und Ethanol in den Poren befinden. Die so bestimmte Masse  $m_2$  wäre zu groß, d.h. die Porosität zu gering. Eine zu lange Lagerung der Proben vor dem Wiegevorgang führt jedoch aufgrund der dabei stattfindenden natürlichen Oxidation der Schicht ebenfalls zu einer zu großen Masse  $m_2$ . Um den optimalen Zeitpunkt für die Bestimmung der Masse  $m_2$  festzustellen, wurde daher die zeitliche Änderung der Probenmasse unmittelbar nach Herstellung für einen Zeitraum von 60 min verfolgt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Bis etwa 10 min nach der Herstellung findet eine schnelle Abnahme der Masse statt, die dem Verdunstungsprozeß des Elektrolyten aus den Poren zugeschrieben werden kann. Über den restlichen Beobachtungszeitraum ist eine schwache Zunahme der Masse feststellbar. Mögliche Ursache hierfür ist eine sehr schnell verlaufende Oxidation der inneren Oberflächen der porösen Schicht. Als Fazit aus diesen Messungen kann gezogen werden, daß eine Bestimmung der Masse  $m_2$  in einem Zeitraum von etwa 10–40 min nach der Herstellung der Schicht geschehen sollte.
- Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Fehlerquellen sind noch Veränderungen der Probenmasse durch unbeabsichtigte Beschädigung der Probe, wie z.B. Kratzer auf der porösen Schicht, während der gesamten Prozedur möglich. Bei zu großen Abweichungen der Porosität oder Valenz von den erwarteten Werten wurden einzelne Messungen daher nicht berücksichtigt.

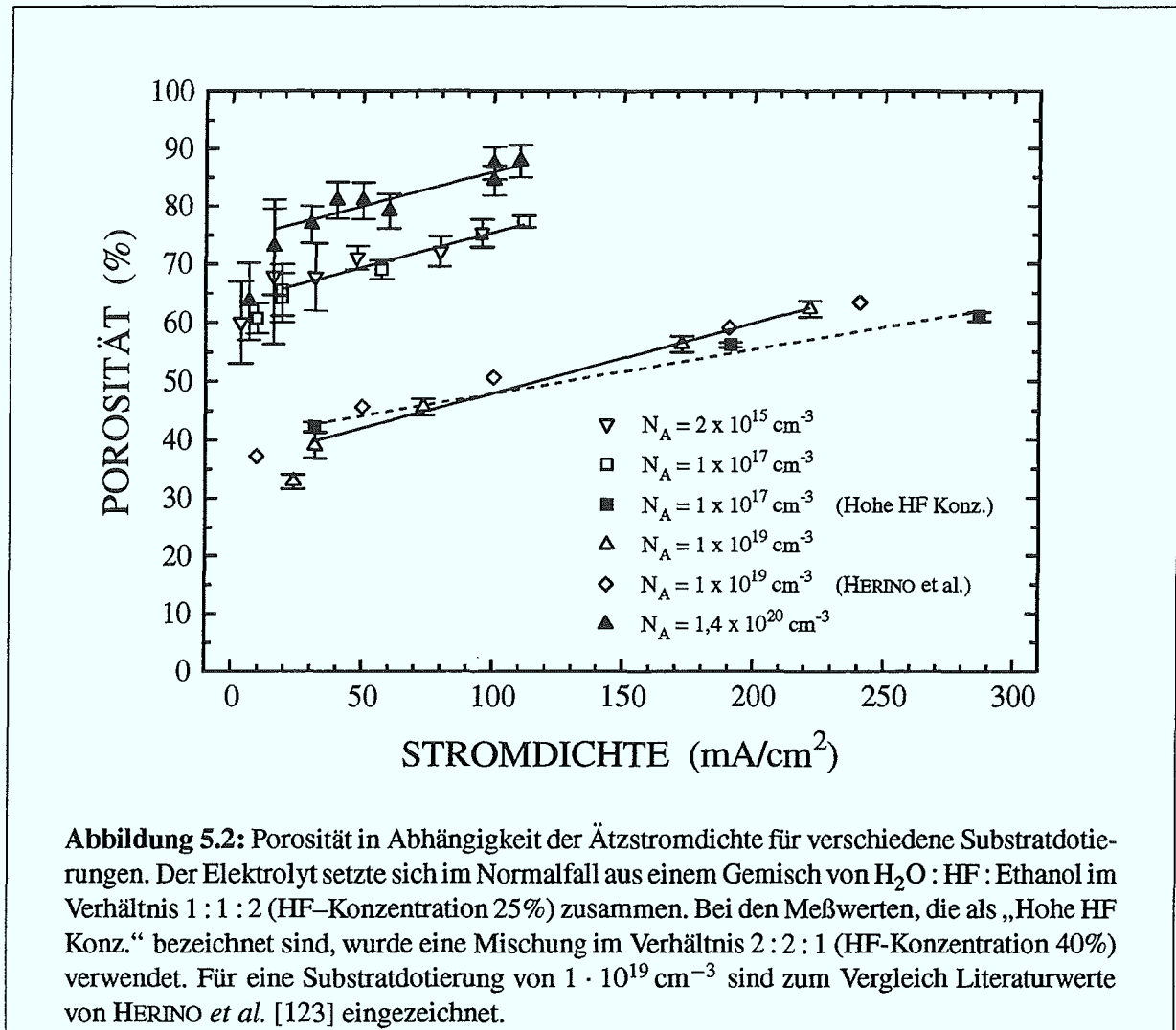


**Abbildung 5.1:** Änderung der Masse einer porösen Silicium-Probe unmittelbar nach der Herstellung. Als Zeitnullpunkt wurde der Moment gewählt, in dem die Ätzzelle von der Probe abgehoben wurde. Der anschließende Spülvorgang mit Ethanol (vgl. Abschnitt 4.1.3) liegt daher bereits in der angegebenen Zeit. Die poröse Schicht wurde auf  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotiertem Substrat mit einer Stromdichte von  $54,6 \text{ mA/cm}^2$  hergestellt. Die Ätzeit betrug 151 s, was einer Schichtdicke von  $6,6 \mu\text{m}$  entspricht. Die aus der Probenmasse berechnete Porosität ist auf der rechten Ordinate aufgetragen.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß der Fehler der Massenbestimmung mit ca.  $\pm 0,02 \text{ mg}$  für jede Einzelmasse  $m_x$  abgeschätzt werden kann. Der Fehler in der Porosität ergibt sich daher wie folgt:

$$\Delta P = \pm \left( \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} - \frac{m_1 - m_2 - 0,04 \text{ mg}}{m_1 - m_3 + 0,04 \text{ mg}} \right) \quad (5.2)$$

Der Fehler reduziert sich mit wachsender Differenz der Massen  $m_1$  und  $m_2$  bzw.  $m_1$  und  $m_3$ . Die Konsequenz daraus ist, daß die Dicke der porösen Schicht möglichst groß zu wählen ist, um den Fehler der Porositätsbestimmung klein zu halten. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß



ein zusätzlich zum elektrochemischen Ätzprozeß ablaufender rein chemischer Ätzprozeß mit zunehmender Dauer des Ätzprozesses das Ergebnis stark verfälscht. Die im Abschnitt 5.6 hierzu durchgeführten Experimente lassen den Schluß zu, daß bei einer Ätzzeit von weniger als 10 min die Porosität nur um ca. 2% durch chemisches Ätzen zunimmt. Bei Proben für gravimetrische Untersuchungen wurde daher eine Ätzzeit von 10 min nicht überschritten.

Abbildung 5.2 zeigt die Abhängigkeit der Porosität von der Stromdichte beim elektrochemischen Ätzprozeß für verschiedene Substratdotierungen. Der Elektrolyt bestand im Normalfall aus einem Gemisch von  $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} : \text{Ethanol}$  im Verhältnis  $1 : 1 : 2$  (HF-Konzentration 25%). Um auch die Abhängigkeit der Porosität von der HF-Konzentration zu untersuchen, wurden Proben

Dotierung	Elektrolyt	Porosität		Valenz			Bereich
		$P = a + b \cdot j$		$n = c - d \cdot \exp(-j/t)$			
$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O : HF : Et.	a (%)	b ()/(mA/cm <sup>2</sup> )	c	d	t (mA/cm <sup>2</sup> )	(mA/cm <sup>2</sup> )
$2 \cdot 10^{15}$	1 : 1 : 2	63,5	0,119	2,36	0,39	45	20-110
$1 \cdot 10^{17}$	1 : 1 : 2	63,5	0,119	2,36	0,39	45	20-110
$1 \cdot 10^{17}$	2 : 2 : 1	44,3	0,075	2,36	0,39	45	30-280
$1 \cdot 10^{19}$	1 : 1 : 2	36,0	0,119	2,57	0,26	50	30-220
$1,4 \cdot 10^{20}$	1 : 1 : 2	74,0	0,119	3,08	0,79	18	20-110

**Tabelle 5.1:** Funktionaler Zusammenhang zwischen Stromdichte und Porosität bzw. Stromdichte und Valenz für die in Abbildung 5.2 und 5.3 eingezeichneten Ausgleichskurven. Zusätzlich zu den Konstanten ist für jede Substratdotierung der Stromdichtebereich angegeben, in dem die Ausgleichskurven gut mit den Meßwerten übereinstimmen.

mit einem Verhältnis H<sub>2</sub>O : HF : Ethanol von 2 : 2 : 1 (HF-Konzentration 40%) hergestellt.

### Abhängigkeit von der Stromdichte

Für jede verwendete Substratdotierung und Elektrolytzusammensetzung ergibt sich ein Anstieg der Porosität mit zunehmender Stromdichte. Dieser Anstieg kann in einem großen Stromdichtebereich als linear angesehen werden und weist für gleiche Elektrolytzusammensetzung — unabhängig von der Substratdotierung — im Rahmen des Fehlers dieselbe Steigung auf. Der funktionale Zusammenhang zwischen Stromdichte und Porosität für die eingezeichneten Ausgleichsgeraden ist in Tabelle 5.1 aufgelistet. Für kleine Stromdichten ( $< 30 \text{ mA/cm}^2$  bei  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dotierten Substraten bzw.  $< 20 \text{ mA/cm}^2$  für alle anderen Substrate) ergeben sich Abweichungen der Porosität von der linearen Beziehung hin zu kleineren Werten.

Mit steigender Porosität sinkt die mechanische Stabilität der porösen Schicht. Bei Substraten mit Dotierungen  $\leq 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  führt dies bei Schichtdicken von etwa  $5 \mu\text{m}$  oberhalb von 80% Porosität zu einem Abplatzen der Schicht beim Trocknungsprozeß. Dieses Abplatzen kann auf die beim Verdunsten des Elektrolyten entstehenden, extrem hohen Kapillarkräfte zurückgeführt werden [124, 125, 126]. Ein möglicher Ansatz zur Herstellung von Schichten mit sehr hoher Porosität besteht daher in der Vermeidung der Kapillarkräfte durch einen sogenannten *überkritischen* Trocknungsprozeß (z.B. unter Verwendung von CO<sub>2</sub> [124, 126, 127]).

### Abhängigkeit von der Substratdotierung

Für Substrate mit niedriger und mittlerer Dotierung ( $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) zeigt sich bei identischen Herstellungsbedingungen im Rahmen des Meßfehlers keinerlei Abhängigkeit der Porosität von der Substratdotierung. Bei hoch dotierten Substraten ( $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) ergibt sich zunächst eine deutliche Verschiebung der Porosität zu niedrigeren Werten. Die Verwendung extrem hoch dotierter Substrate ( $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) resultiert jedoch wiederum in einer Steigerung der Porosität. Die erreichten Porositäten liegen bei gleicher Stromstärke sogar höher als diejenigen für niedrigdotierte Substrate.

### Abhängigkeit von der HF-Konzentration

Für eine Substratdotierung von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  führt die Steigerung der HF-Konzentration von 25% auf 40% zu einer deutlichen Verschiebung der Porosität zu kleineren Werten. Weiterhin ist eine Abnahme der Steigung von  $0,119 \text{ \%}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$  auf  $0,075 \text{ \%}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$  feststellbar.

Bedingt durch den stark verringerten Anteil von Ethanol in dem Elektrolyten erhöht sich die Haftung der beim Ätzprozeß entstehenden Wasserstoffblasen an der Probenoberfläche. Dies führt zu deutlich sichtbaren lateralen Inhomogenitäten, was derartig hergestellte Proben für eine technologische Verwendung ungeeignet erscheinen läßt.

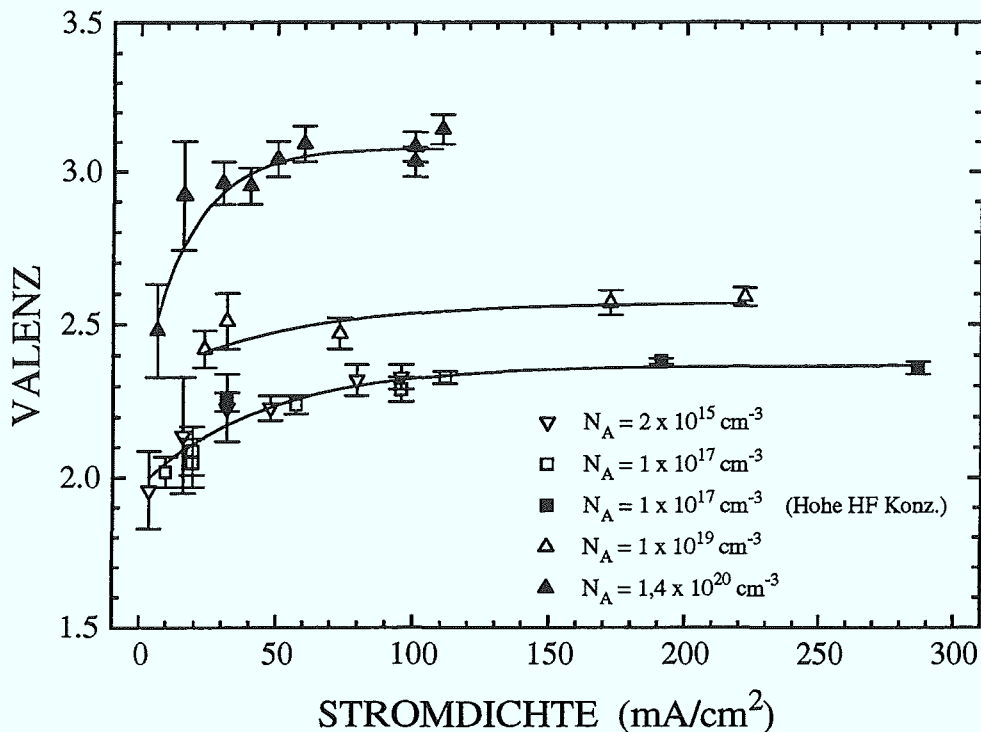
## 5.1.2 Valenz

Neben der Porosität ist die mittlere Valenz  $n$  der beim Ätzprozeß ablaufenden elektrochemischen Reaktion eine unmittelbar aus den gravimetrischen Daten bestimmbare Größe. Die Valenz gibt die Anzahl der im Mittel pro gelöstem Silicium-Atom geflossenen Elementarladungen an. Es gilt:

$$n = \frac{I \cdot t \cdot A_r}{e \cdot N_A \cdot (m_1 - m_2)} \quad (5.3)$$

Hierbei ist  $I$  der Ätzstrom,  $t$  die Ätzdauer,  $A_r$  die relative Atommasse von Silicium (28,08 g/mol) und  $N_A$  die Molzahl.

In Abbildung 5.3 ist die Abhängigkeit der Valenz  $n$  von den Ätzparametern für die verschiedenen Substratdotierungen aufgetragen. Für alle untersuchten Proben wurden Valenzen im Bereich  $2 \leq n \leq 4$  gemessen. Dies bestätigt die in der Literatur getroffene Annahme, daß die bei der elektrochemischen Auflösung des Siliciums ablaufende Reaktion sowohl divalent als auch tetravalent möglich ist (vgl. Abschnitt 2.1.1). In welchem Verhältnis zueinander der divalente und der tetravalente Reaktionsschritt ablaufen, wird durch die Substratdotierung und die Ätzparameter bestimmt.



**Abbildung 5.3:** Valenz in Abhängigkeit der Ätzstromdichte für unterschiedliche Substratdotierungen. Die standardmäßig verwendete HF-Konzentration betrug 25%. Eine Erhöhung der HF-Konzentration auf 40% („Hohe HF Konz.“) ergibt bei gleicher Substratdotierung und Stromdichte keine Änderung der Valenz. Die in der Abbildung eingezeichneten Ausgleichskurven wurden mittels einer Exponentialfunktion an die Meßwerte angepaßt. Die erhaltenen Werte finden sich in Tabelle 5.1.

### Abhängigkeit von der Stromdichte

Für jede Substratdotierung und Elektrolytzusammensetzung zeigt die Valenz einen schwachen Anstieg mit steigender Stromdichte. Die Abhängigkeit der Valenz von der Stromdichte kann gut durch ein Exponentialgesetz angepaßt werden. Der funktionale Zusammenhang und die Parameter der eingezeichneten Ausgleichskurven sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

### Abhängigkeit von der Substratdotierung

Ebenso wie bereits bei der Porosität zeigt sich auch bei der Valenz keinerlei Unterschied zwischen niedriger und mittlerer Substratdotierung ( $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Mit weiter zunehmender Substratdotierung ( $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) steigt die Valenz jedoch an.

### Abhängigkeit von der HF-Konzentration

Im Gegensatz zur Porosität ist die Valenz für die untersuchte Substratdotierung von der Elektrolytzusammensetzung unabhängig. Die für eine HF-Konzentration von 40% bestimmten Valenzen sind mit den Werten für eine HF-Konzentration von 25% identisch.

### 5.1.3 Ätzrate

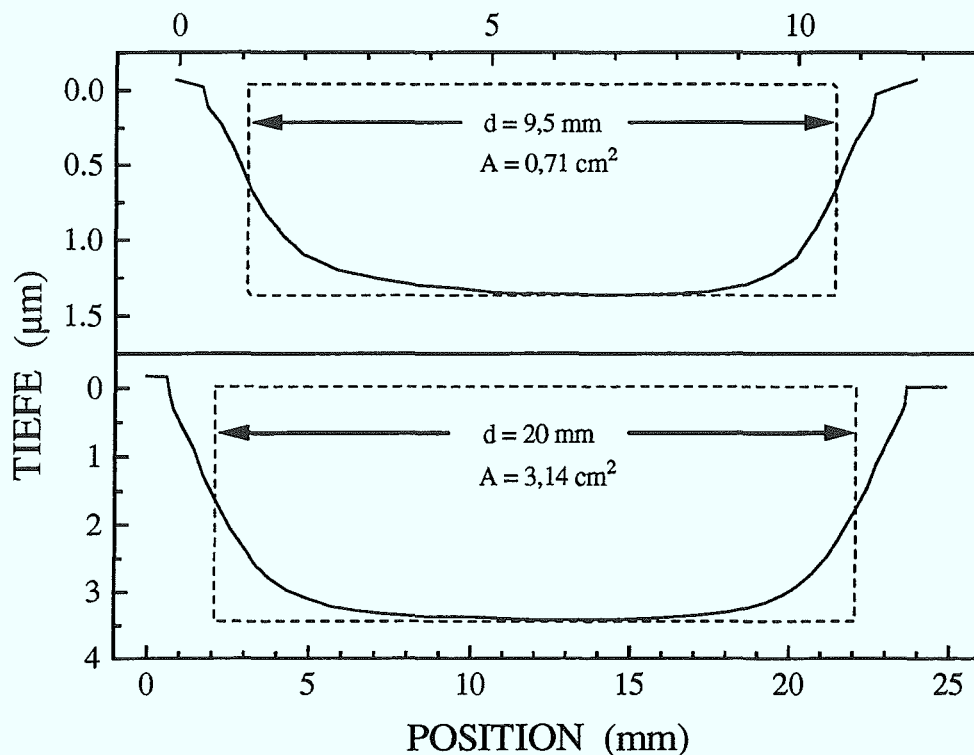
Neben der Porosität ist die Ätzrate für unterschiedliche Stromdichten bei der gezielten Herstellung poröser Schichten von entscheidender Bedeutung. In diesem Abschnitt soll zunächst nur die Abhängigkeit der Ätzrate von den Herstellungsparametern betrachtet werden. Die Konstanz der Ätzrate über die Schichtdicke wird in Abschnitt 6.1.4 behandelt.

Aus den Ätzparametern und den gravimetrisch bestimmten Massen  $m_1$  und  $m_3$  ergibt sich die Ätzrate wie folgt:

$$r = \frac{m_1 - m_3}{\rho \cdot A \cdot t} \quad (5.4)$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte von Silicium ( $2,33 \text{ g/cm}^3$ ),  $A$  die effektive Ätzfläche und  $t$  die Ätzdauer. Als problematisch erweist sich die Angabe der effektiven Ätzfläche, da das Tiefenprofil der porösen Schichten keine Rechteckform besitzt, sondern stattdessen die Flanken stark verrundet sind (siehe Abbildung 5.4). Durch die explizite Abhängigkeit der Formel zur Berechnung der Ätzrate von der Fläche führt eine falsche Angabe der Ätzfläche unmittelbar zu falschen Ätzraten. Die zur Berechnung der Ätzrate benutzte Fläche  $A$  wurde aus dem mittleren Durchmesser  $d$  des Tiefenprofils der porösen Schicht bestimmt. Bei der zur Herstellung von Proben für gravimetrische Messungen verwendeten „großen“ Ätzzelle beträgt der Durchmesser 20 mm, was einer effektiven Ätzfläche von  $3,14 \text{ cm}^2$  entspricht. Die Ätzrate bezieht sich im folgenden immer auf den Bereich konstanter Schichtdicke im Zentrum der Probe.

In den Formeln zur Berechnung der Porosität und Valenz war die Ätzfläche zwar nicht direkt enthalten, fand wohl aber bei der Umrechnung der absoluten Stromstärke in eine Stromdichte bereits Eingang.

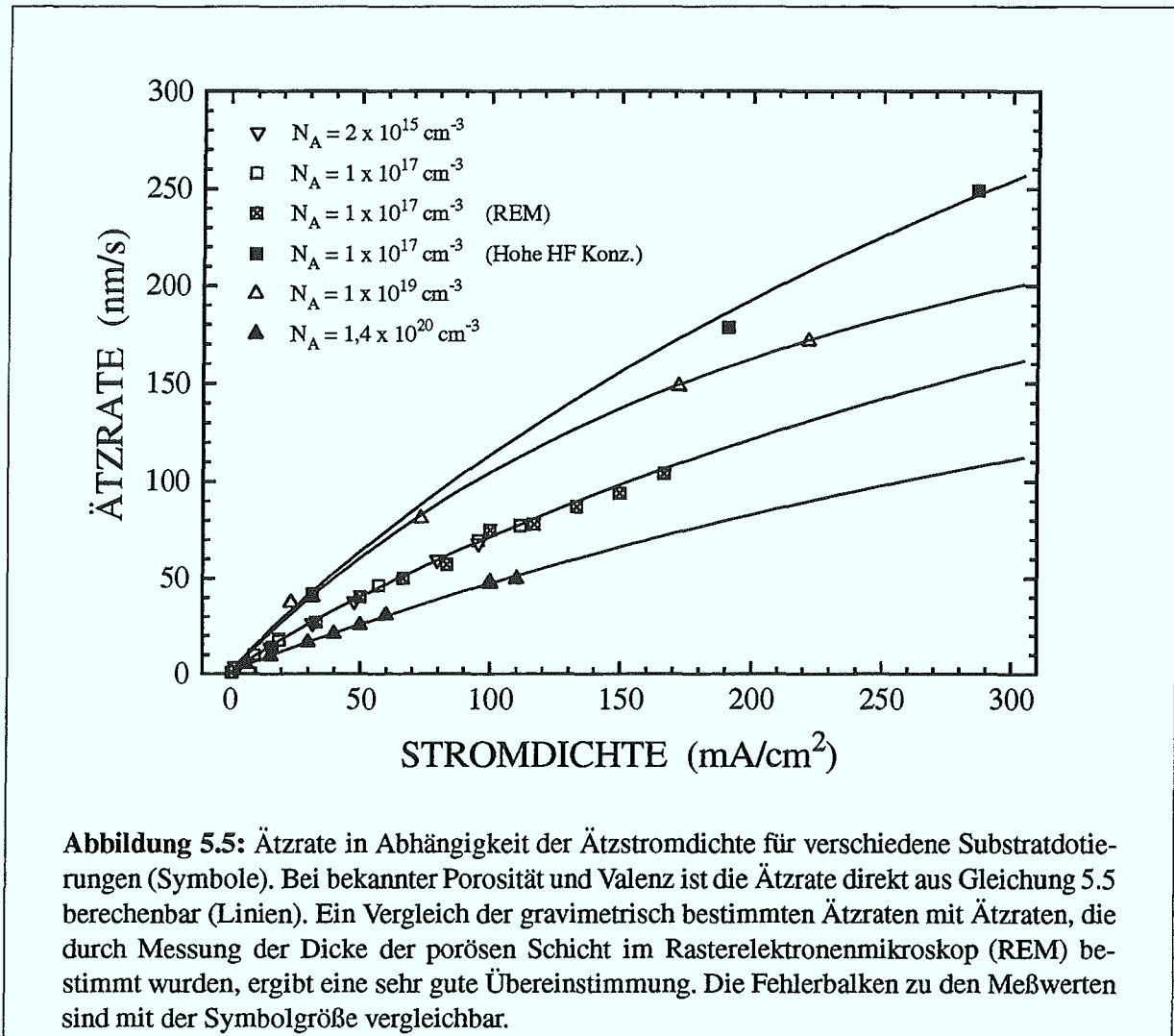


**Abbildung 5.4:** Querschnitt des Tiefenprofils poröser Schichten, hergestellt mit verschiedenen Ätzzellen. Das gestrichelt eingezeichnete Rechteck gibt den zur Berechnung der Stromdichte und des Volumens der porösen Schicht verwendeten Durchmesser  $d$  an. Er beträgt für die „kleine“ Ätzzelle (oben) 9,5 mm und für die „große“ Ätzzelle (unten) 20 mm. Die Tiefenprofile wurden nach dem Auflösen der porösen Schicht in 1 molarer NaOH Lauge mittels eines Oberflächenprofilers (Typ: SLOAN 3030) gemessen.

Bei gegebener Porosität und Valenz läßt sich Gleichung 5.4 unter Verwendung von Gleichung 5.1 und 5.3 umformen zu:

$$r = \frac{j}{P \cdot n} \cdot \frac{A_r}{\rho \cdot e \cdot N_A} \quad (5.5)$$

Abbildung 5.5 zeigt die Abhängigkeit der Ätzrate von der Stromdichte. Erwartungsgemäß steigt die Ätzrate mit zunehmender Stromdichte kontinuierlich an. Aufgrund der Zunahme der Porosität und der Valenz mit steigender Stromdichte ist dieser Anstieg jedoch nicht linear. Die bei einer gegebenen Stromdichte und HF-Konzentration *geringste* Ätzrate tritt bei Substraten auf, die eine *hohe* Porosität in Kombination mit einer *hohen* Valenz der chemischen Reaktion auf-



weisen. Dies ist bei den untersuchten Proben für die höchste Substratdotierung ( $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) der Fall. Entsprechend ergibt sich für Substrate, bei denen identische Herstellungsbedingungen zu einer *niedrigen* Porosität und *niedrigen* Valenz des Ätzprozesses führen, die höchste Ätzrate (hier bei  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Eine Steigerung der HF-Konzentration von 25 auf 40% führt aufgrund der damit verbundenen Verringerung der Porosität zu einer Steigerung der Ätzrate.

Da die funktionale Abhängigkeit der Porosität und der Valenz von der Stromdichte bereits beschrieben wurde, ergibt sich die Ätzrate automatisch nach Gleichung 5.5. Eine Berechnung der Ätzrate unter Verwendung der Beziehungen für Porosität und Valenz aus Tabelle 5.1 liefert folglich auch eine gute Beschreibung der Ätzraten (Linien in Abbildung 5.5).

Dotierung	Elektrolyt	$a$	$b$	$c$	$d$	Bereich
$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O : HF : Et.		(cm <sup>2</sup> /mA)		(cm <sup>2</sup> /mA)	(mA/cm <sup>2</sup> )
$1 \cdot 10^{17}$	1 : 1 : 2	0,476	0,001	2,971	0,00089	1-165
$1 \cdot 10^{19}$	1 : 1 : 2	0,314	0,002	2,439	-0,00182	1-500

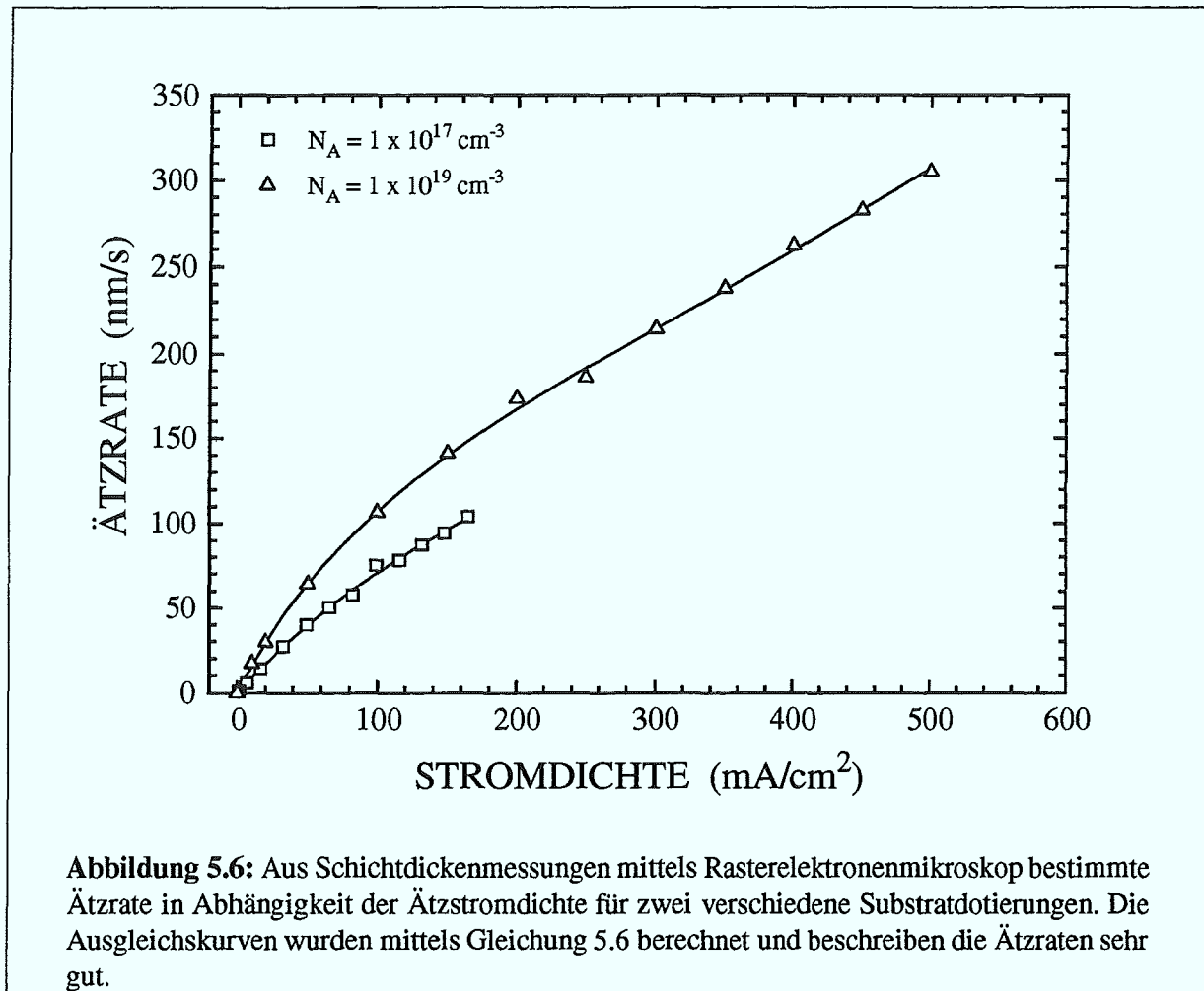
**Tabelle 5.2:** Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  zur Beschreibung der Abhängigkeit der Ätzrate von der Ätzstromdichte gemäß Gleichung 5.6. Zusätzlich zu den Konstanten ist der Stromdichtebereich angegeben, in dem die Ausgleichskurven gut mit den Meßwerten übereinstimmen.

Die genaue Kenntnis der Ätzrate von porösen Schichten ist insbesondere im Hinblick auf die in Kapitel 6 behandelten Schichtsysteme und deren Anwendung als optische Komponenten von extrem hoher Wichtigkeit. Da die gravimetrische Bestimmung der Ätzrate, vorwiegend aufgrund möglicher systematischer Fehler in der Annahme der Ätzfläche  $A$ , für diesen Zweck zu ungenau erscheint, wurde für Substratdotierungen von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  die Ätzrate zusätzlich durch eine Schichtdickenmessung mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) bestimmt. Zur Herstellung der Proben wurde in diesem Falle die kleine Ätzzelle (Durchmesser: 9,5 mm) verwendet, da so möglichst viele Proben auf ein und demselben Silicium-Wafer hergestellt werden konnten. Die Ätzzeit wurde — ausgehend von der gravimetrisch bestimmten Ätzrate — so gewählt, daß die Schichtdicke in allen Fällen etwa  $1 \mu\text{m}$  betrug. Nach dem Spalten der Probe konnte die Dicke der porösen Schicht im Zentrum des Ätzkreises mit dem Rasterelektronenmikroskop genau ausgemessen werden. Eine Bestimmung der Schichtdicke und somit der Ätzrate ist auf diese Weise mit einem Fehler von nur etwa  $\pm 2\%$  möglich.

Ein Vergleich der mittels REM bestimmten Ätzrate mit der gravimetrisch bestimmten Ätzrate zeigt eine gute Übereinstimmung (Abbildung 5.5). Dennoch ergeben sich bei genauer Betrachtung — insbesondere bei kleinen Stromdichten ( $< 30 \text{ mA/cm}^2$ ) — Abweichungen der Ätzraten um bis zu 10%. Um eine möglichst exakte funktionale Beschreibung der Abhängigkeit der Ätzrate von der Stromdichte zu erhalten, wurden die aus REM bestimmten Ätzraten in Anlehnung an Gleichung 5.5 unter Verwendung folgender Formel angepaßt:

$$r = \frac{j}{(a + bj) \cdot (c + dj)} \cdot \frac{28,08}{2,33 \cdot 1,602 \cdot 6,022} \cdot \frac{(\text{nm/s})}{(\text{mA/cm}^2)} \quad (5.6)$$

Für die freien Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  ergeben sich die in Tabelle 5.2 aufgeführten Werte. Die gemessenen Ätzraten werden durch Gleichung 5.6 sehr gut beschrieben (Abbildung 5.6). Weder bei großen noch bei kleinen Stromdichten sind merkliche Abweichungen zwischen Messung und Anpassung feststellbar.

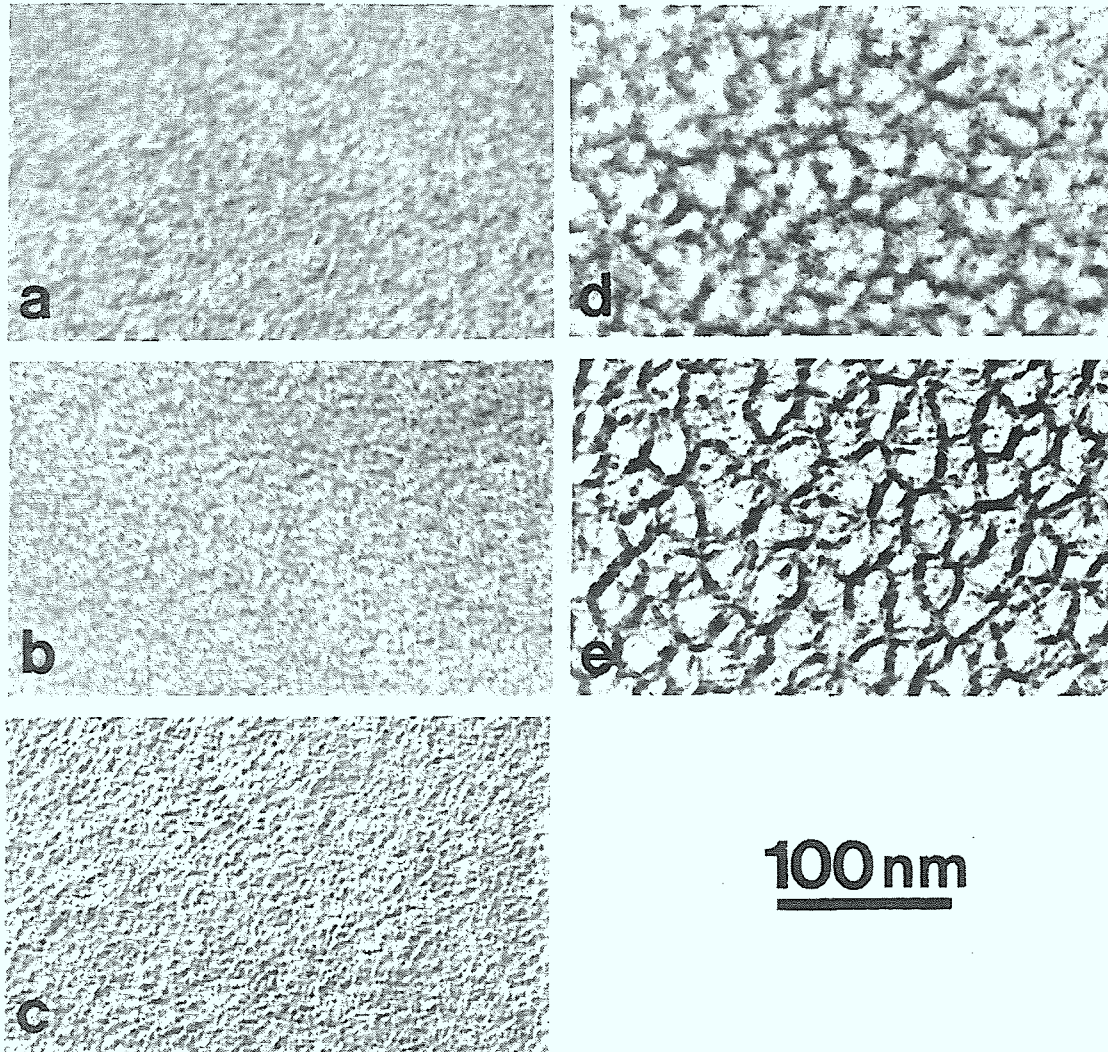


## 5.2 Mikrostruktur

### 5.2.1 Elektronenmikroskopische Analyse

Mehr noch als die Porosität der Schichten ist die Mikrostruktur für viele Eigenschaften von porösem Silicium ausschlaggebend. Da die Durchmesser selbst der größten auf p-dotierten Substraten auftretenden Poren im Bereich einiger 10 nm liegen [123], ist ein Abbild der Mikrostruktur nur mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) zu erhalten.

Abbildung 5.7 zeigt TEM-Aufsichtaufnahmen von porösen Silicium-Schichten, die auf unterschiedlich hoch dotierten Substraten hergestellt wurden. Zur Präparation der Proben wur-



**Abbildung 5.7:** TEM–Aufsichtaufnahmen poröser Schichten. Bei gleichen Herstellungsparametern ( $20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $600 \text{ s}$ ) sind die Unterschiede in der Mikrostruktur ausschließlich auf die verschiedenen Substratdotierungen zurückzuführen: (a)  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , Porosität: 65%, (b)  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , Porosität: 65%, (c)  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , Porosität: 58%, (d)  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , Porosität: 30%, (e)  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , Porosität: 76%.

den für alle Substratdotierungen dieselbe Stromdichte ( $20 \text{ mA/cm}^2$ ), Ätzzeit ( $600 \text{ s}$ ) und HF-Konzentration ( $25\%$ ) verwendet. Unterschiede in der Mikrostruktur sind somit ausschließlich auf die unterschiedliche Substratdotierung zurückzuführen.

Die TEM–Aufnahmen wurden mittels eines JEOL 4000FX Mikroskops bei einer Elektronenenergie von 400 keV gemacht. Alle Aufnahmen zeigen die poröse Schicht als Hellfeldaufnahme bei 100.000 facher Vergrößerung. Silicium–Strukturen (im folgenden als „Nanokristallite“ bezeichnet) erscheinen folglich als dunkle Bereiche, da sie als Streuzentren für die Elektronen wirken, während Poren als helle Bereiche zu erkennen sind.

Bei niedrigen ( $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) bis mittleren ( $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) Substratdotierungen (Abbildung 5.7(a)–(c)) ist sowohl die Größe der Poren als auch die der Silicium–Nanokristallite zu gering, um einzelne Strukturen erkennen zu können. Für den Durchmesser der Poren und die Größe der Nanokristallite läßt sich daher lediglich eine obere Grenze von etwa 5 nm angeben. Zusätzlich zu den geringen Strukturgrößen lassen sich auch ansonsten keinerlei Unterschiede in der Mikrostruktur zwischen den Proben in Abbildung 5.7(a)–(c) erkennen.

Für hohe Substratdotierungen ( $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) (Abbildung 5.7(d)–(e)) hingegen sind deutlich Poren und Silicium–Strukturen sichtbar. Die Größe der Nanokristallite erscheint jedoch nicht einheitlich, sondern variiert bei einer Dotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  zwischen 5 und 15 nm und bei einer Dotierung von  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  zwischen 3 und 10 nm. Noch kleinere Strukturen sind auf den TEM–Aufnahmen nicht zu erkennen, können aber nicht ausgeschlossen werden. Die Porendurchmesser liegen im Bereich von 10–20 nm bzw. 15–25 nm für die beiden unterschiedlichen Dotierungen.

Die Klassifizierung der Mikrostruktur von porösem Silicium geschieht in der Literatur üblicherweise nach dem von der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) eingeführten Schema [40]. So werden Materialien mit Porendurchmessern  $< 2 \text{ nm}$  als *mikroporös*, solche mit Porendurchmessern von 2–50 nm als *mesoporös* und Materialien mit Porendurchmessern  $> 50 \text{ nm}$  als *makroporös* bezeichnet.

Die auf p–dotierten Substraten mit niedriger und mittlerer Dotierung (Abbildung 5.7(a)–(c)) entstehenden Schichten werden demzufolge als *mikroporöses Silicium*, die auf hoch p–dotierten Substraten (Abbildung 5.7(d)–(e)) entstehenden Schichten als *mesoporöses Silicium* bezeichnet.

## 5.2.2 Raman–Spektroskopische Analyse

TEM–Aufnahmen sind gut geeignet, um einen bildlichen Eindruck von der Mikrostruktur poröser Schichten zu erhalten. Für eine systematische Untersuchung der Mikrostruktur, insbesondere hinsichtlich der Größenverteilung der Silicium Nanokristallite, sind TEM–Aufnahmen aus mehreren Gründen ungeeignet:

- Zur Präparation der für TEM–Aufnahmen benötigten nur ca. 100–200 nm dicken Schichten ist sowohl ein mechanischer Dünnungsprozeß als auch ein Ionenstrahlätzen notwendig.

Einflüsse auf die Mikrostruktur der Proben durch Präparationsschritte sind daher nicht ausgeschlossen.

- Je nach Kontrast des Bildes erscheinen die Siliciumkristallite in den TEM–Aufnahmen unterschiedlich groß.
- Der Streuquerschnitt für Elektronen ist zu gering, um Strukturen kleiner als etwa 2 nm abbilden zu können. Die Tatsache, daß in TEM–Aufnahmen von Kristallen sehr wohl einzelne Atome sichtbar zu sein scheinen, liegt in der perfekten Periodizität der Kristalle begründet. Es trägt folglich nicht ein einzelnes Atom, sondern eine lange Reihe von hintereinander angeordneten Atomen zum Bild bei. Bei porösem Silicium bleibt zwar die Anordnung der Atome auf den Gitterplätzen eines Siliciumkristalls erhalten, eine dreidimensional periodische Anordnung ist jedoch aufgrund der statistischen Natur der Poren nicht gegeben.

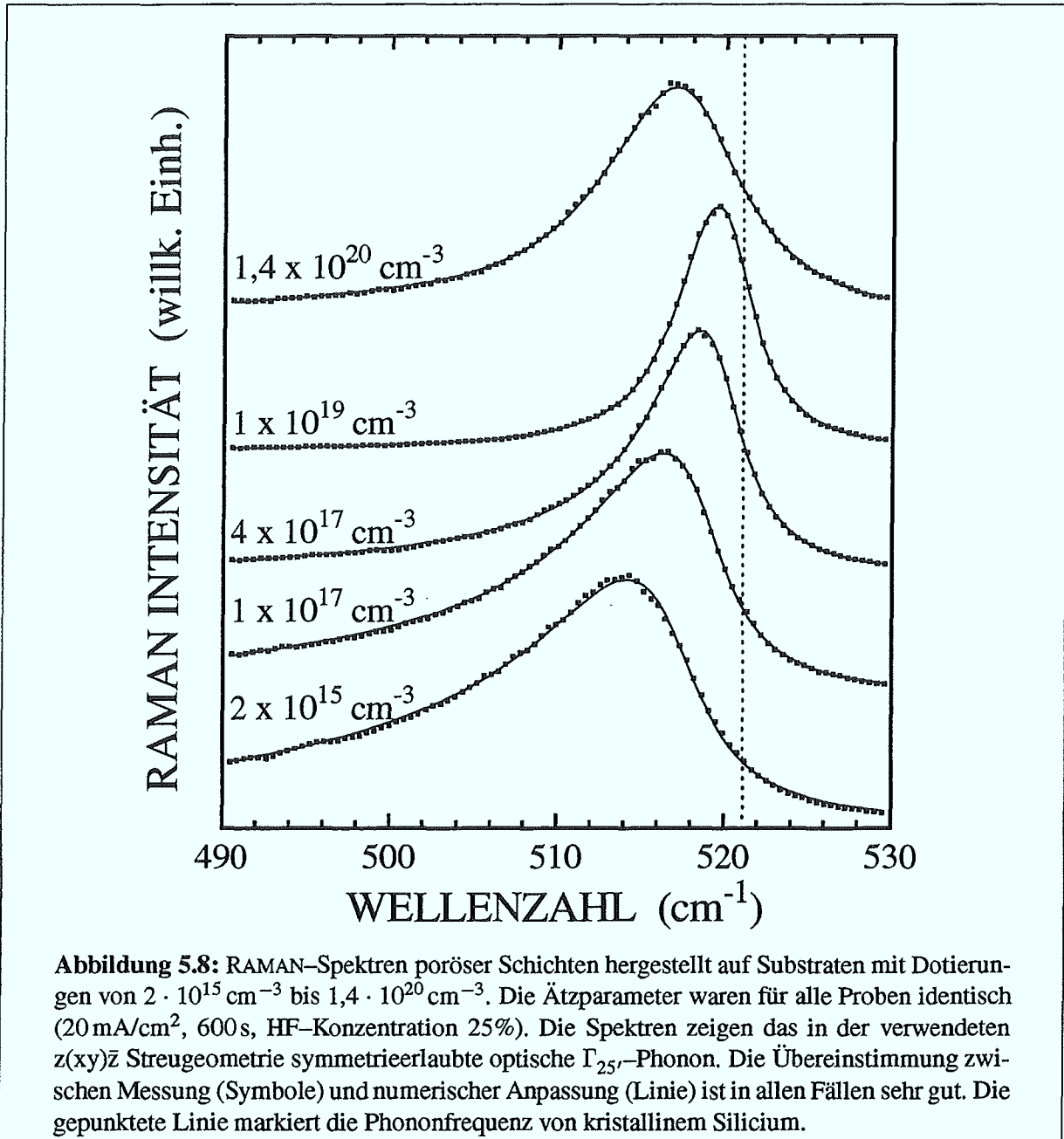
Genauere Aussagen über die Kristallitgröße und Vergleiche zwischen verschiedenen Proben sind daher mittels TEM nur bedingt möglich.

Eine gute Möglichkeit zur Größenbestimmung der Nanokristallite bietet die RAMAN–Streuung. Mittels der in Abschnitt 3.1.6 behandelten Modellrechnungen zur Phononeinsperrung in Nanokristallite und einer numerischen Anpassung der Meßspektren (Abschnitt 4.2.3) ist es möglich, eine Größenverteilung von Kristalliten zu erhalten.

Neben der Einhaltung der speziellen Meßbedingungen für poröses Silicium (Abschnitt 4.2.2) ist darauf zu achten, daß die poröse Schicht eine hinreichende Dicke besitzt, um nicht Streuanteile des Silicium–Substrats im Meßspektrum zu erhalten. Die Dicke der porösen Schicht muß daher größer als die Lichteindringtiefe (definiert als  $1/e^2$  Abfall der Intensität) sein. Zusammen mit dem nochmaligen  $1/e^2$  Abfall der Intensität beim Ausdringen des Lichtes ist der gesamte Beitrag zum RAMAN–Spektrum dann hinreichend gering. Die Berechnung der Lichteindringtiefe ist mittels der dielektrischen Funktion der porösen Schicht möglich (Abschnitt 5.3).

Zur Herstellung der Proben wurde für alle Substratdotierungen eine Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$ , eine Ätzzeit von 600 s und eine HF–Konzentration von 25% verwendet. Die daraus resultierenden Porositäten, Schichtdicken und Lichteindringtiefen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Abbildung 5.8 zeigt die gemessenen RAMAN–Spektren und deren numerische Anpassung mittels des in Abschnitt 3.1.6 beschriebenen Modells. Die Spektren wurden unter UHV Bedingungen gemessen. Zur Anregung wurde die 457 nm Linie des Argon Ionenlasers bei einer Leistung von 1 mW verwendet. Der Durchmesser des Laserfokus auf der Probe betrug etwa  $25 \mu\text{m}$ . Die Messungen zeigen das bei der Streuung an  $\langle 100 \rangle$ –Oberflächen in der verwendeten Streugeometrie  $z(xy)\bar{z}$  symmetrieerlaubte optische  $\Gamma_{25'}$  Phonon.



Mit zunehmender Substratdotierung ist zunächst eine Abnahme der Halbwertsbreite und eine Verringerung der spektralen Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen hin zu beobachten. Für die höchste untersuchte Substratdotierung findet eine Umkehr des Trends statt; die Halbwertsbreite und spektrale Verschiebung nehmen zu. Bei der Interpretation der RAMAN-Spektren ist zu

Dotierung	Porosität	Schichtdicke	Lichteindringtiefe
$N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	(%)	( $\mu\text{m}$ )	für 457 nm ( $\mu\text{m}$ )
$1,4 \cdot 10^{20}$	76	6,6	2,47
$1 \cdot 10^{19}$	30	14,2	0,11
$4 \cdot 10^{17}$	58	12,3	0,25
$1 \cdot 10^{17}$	65	10,2	1,64
$2 \cdot 10^{15}$	65	$\approx 4$	0,87

**Tabelle 5.3:** Porosität, Schichtdicke und Lichteindringtiefe für PS in Abhängigkeit der Substratdotierung. Alle Proben wurden mit einer Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  und 25% HF-Konzentration hergestellt. Die Ätzzeit betrug 600 s.

bedenken, daß sowohl die Frequenzverschiebung als auch die Zunahme der Halbwertsbreite durch mehrere Effekte hervorgerufen werden können:

- Das „Einsperren“ (engl.: *confinement*) der Phononen in kleine Kristallite ( $< 10 \text{ nm}$ ) führt zu einer Frequenzverschiebung zu kleineren Wellenzahlen und zu einer asymmetrischen Verbreiterung des RAMAN-Peaks. Die modellmäßige Beschreibung dieses Phänomens wurde bereits in Abschnitt 3.1.6 behandelt und basiert auf der Einführung einer ortsabhängigen Phononamplitude. Generell ist mit abnehmender Kristallitgröße eine Zunahme der Frequenzverschiebung und der asymmetrischen Verbreiterung verbunden. Da poröses Silicium — mit Ausnahme von Schichten, die auf niedrig  $n$ -dotierten Substraten hergestellt werden — überwiegend aus Kristalliten der Größe  $< 10 \text{ nm}$  besteht, ist dieser *confinement*-Effekt für die Linienform des Phonons hauptverantwortlich.
- Eine Zunahme der Halbwertsbreite sowie eine Verschiebung der Phononfrequenz zu geringeren Wellenzahlen können durch eine Erwärmung der Probe hervorgerufen werden [128, 129, 130]. Dies erschwert die Auswertung der RAMAN-Spektren. Bei einer starken Temperaturerhöhung (Erwärmung von mehr als  $350^\circ \text{C}$ ) sind sogar irreversible strukturelle Veränderungen der porösen Schicht festzustellen (siehe Abschnitt 5.8). Bedingt durch die extrem geringe Wärmeleitfähigkeit von porösem Silicium, die gegenüber kristallinem Silicium um den Faktor 100 reduziert sein kann [113], muß die Leistungsdichte des anregenden Lasers in der Probe möglichst gering gehalten werden. Durch eine Messung der Halbwertsbreite und der Phononfrequenz für verschiedene Anregungsdichten ist eine Abschätzung der maximal verwendbaren Laserleistung, die noch keine meßbare Erwärmung der Probe zur Folge hat, möglich. Unter Verwendung der 457 nm Laserlinie des Argon Ionenlasers und des Makroobjektivs am RAMAN-Meßplatz konnte so bei

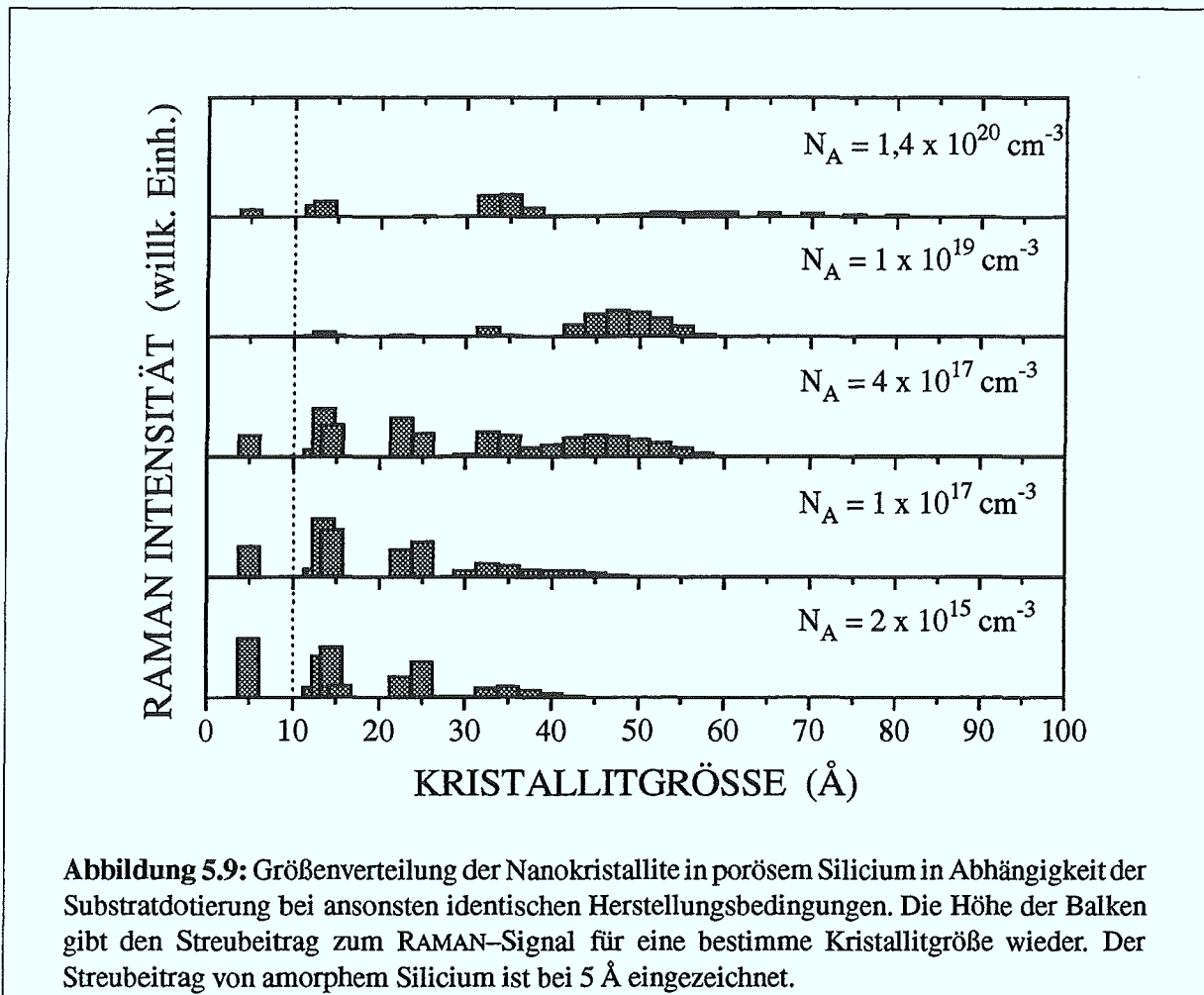
einer Laserleistung von  $\leq 1$  mW eine Erwärmung der porösen Schicht ausgeschlossen werden [112]. Alle in dieser Arbeit gezeigten RAMAN-Spektren wurden daher mit 1 mW Laserleistung gemessen.

- Eine Änderung der Gitterkonstante von porösem Silicium im Vergleich zu kristallinem Silicium führt zu einer Änderung der Phononfrequenz (siehe Abschnitt 3.1.5). Bei porösem Silicium stellt sich aufgrund der großen inneren Oberfläche und den Kräften (engl.: *stress*) an der Oberfläche (z.B. Rekonstruktion, Si–H Bindungen etc.) eine gegenüber kristallinem Silicium größere Gitterkonstante ein [131]. Bei bewußt oxidierten oder an Luft gealterten Proben ist aufgrund der Ausbildung einer SiO<sub>2</sub> Schicht auf den Poreinnenwänden mit einer noch stärkeren Änderung der Gitterkonstanten (engl.: *strain*) zu rechnen. Bei der modellmäßigen Beschreibung des Phonon–„Confinements“ geht die Phononfrequenz  $\omega_0$  von kristallinem Silicium ein. Eine Berücksichtigung von Verspannungseffekten in diesem Modell ist daher durch eine Änderung der Frequenz  $\omega_0$  möglich (siehe Gleichung 3.30).
- Die Halbwertsbreite eines Phonons ist umgekehrt proportional zu dessen Lebensdauer. Da die Lebensdauer von Phononen in porösem Silicium aufgrund mehrerer Effekte (z.B. Streuung an Oberflächen, geänderte Gitterkonstante) gegenüber kristallinem Silicium stark reduziert sein kann, muß auch die in das „Confinement“-Modell eingehende Halbwertsbreite  $\Gamma_0$  angepaßt werden.

Eine Analyse der RAMAN-Spektren hinsichtlich der Größenverteilung von Kristalliten, der verpannungsinduzierten Frequenzverschiebung  $\Delta\omega_0$  und der Halbwertsbreite  $\Gamma_0$  setzt daher eine numerische Anpassung der Spektren voraus. Die Vorgehensweise bei der Anpassung wurde bereits in Abschnitt 4.2.3 beschrieben. Bei allen Proben konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Fit erreicht werden (Abbildung 5.8). In Abbildung 5.9 sind die aus der Anpassung der Spektren erhaltenen Streubeiträge in Abhängigkeit der Kristallitgröße gezeigt (im folgenden auch als *Größenverteilung* bezeichnet).

### Dotierungen $\leq 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Die Größenverteilungen für die Proben mit einer Substratdotierung  $\leq 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zeigen einen ähnlichen Verlauf. Alle drei Verteilungen weisen deutliche Anteile kleiner Kristallite mit Schwerpunkten um 15 Å und 25 Å auf. Der Streuanteil von Kristalliten größer als 30 Å ist bei den beiden niedrigsten Substratdotierungen gering und in der Lage vergleichbar. Bei einer Dotierung von  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ist dieser Anteil deutlich stärker und zu größeren Kristalliten hin verschoben. Der Streubeitrag von amorphem Silicium — in der Verteilung bei 5 Å gezeigt — nimmt mit zunehmender Dotierung auf etwa ein Drittel ab.

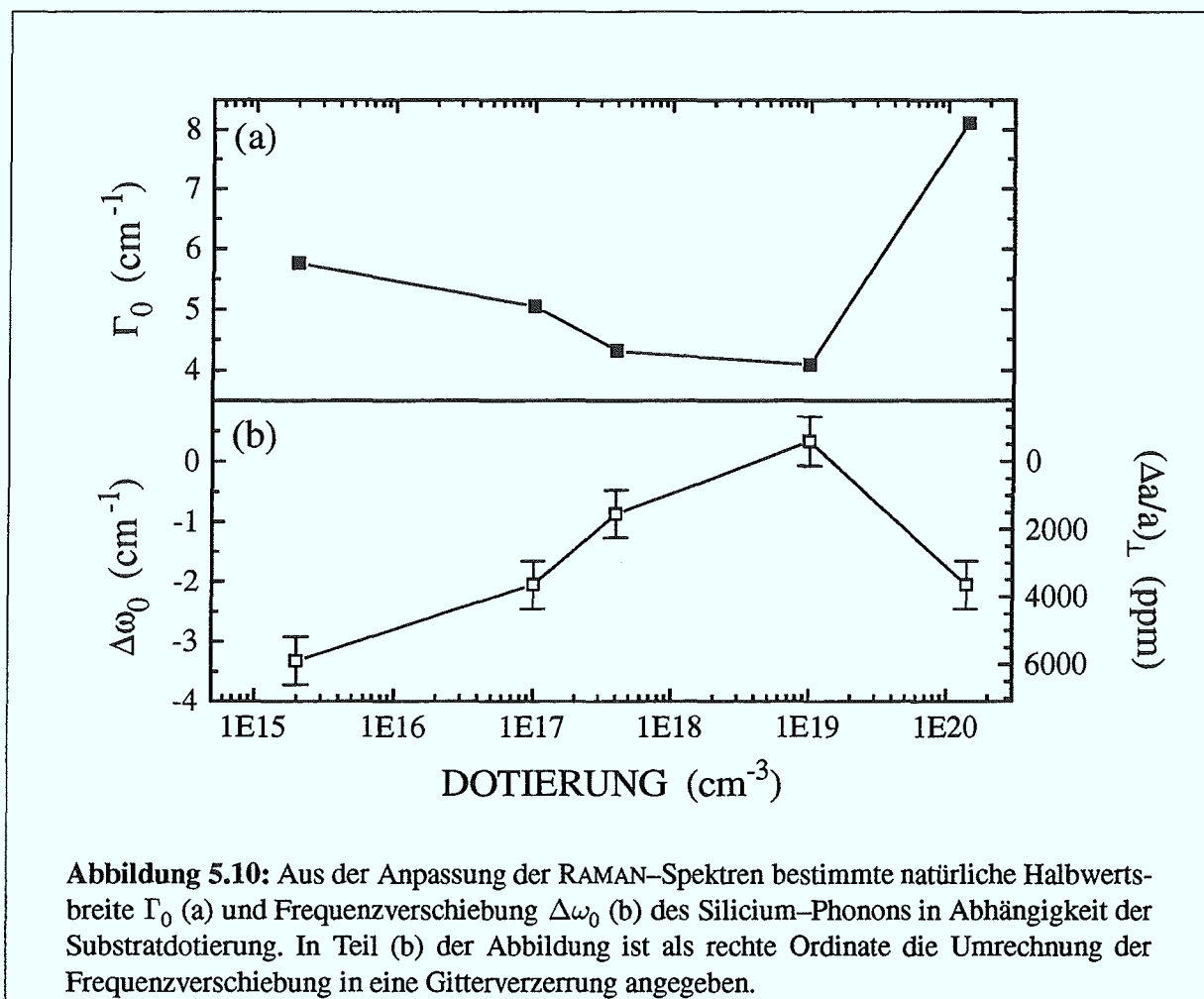


**Abbildung 5.9:** Größenverteilung der Nanokristallite in porösem Silicium in Abhängigkeit der Substratdotierung bei ansonsten identischen Herstellungsbedingungen. Die Höhe der Balken gibt den Streubeitrag zum RAMAN-Signal für eine bestimmte Kristallitgröße wieder. Der Streubeitrag von amorphem Silicium ist bei 5 Å eingezeichnet.

Während anhand der TEM-Aufnahmen zwischen den drei verschiedenen Substratdotierungen aufgrund der geringen Größe der Strukturen keinerlei Unterschiede feststellbar sind, zeigen die Größenverteilungen der Kristallite tendenziell eine Verringerung der Strukturgrößen mit abnehmender Substratdotierung.

### Dotierungen $\geq 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

Bei einer Substratdotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ist der Anteil kleiner Kristallite ( $< 30 \text{ Å}$ ) nahezu völlig verschwunden. Weiterhin ist kein Streubeitrag von amorphem Silicium festzustellen. Dominiert wird die Größenverteilung durch Kristallite mit einer Größe um  $50 \text{ Å}$ . Eine Erhöhung der Substratdotierung auf  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  führt zu einer Zunahme des Streubeitrags kleiner



Kristallite ( $< 15 \text{ \AA}$ ) und des Beitrags von amorphem Silicium. Den wesentlichen Anteil an der Größenverteilung stellen Kristallite mit einer Größe um  $35 \text{ \AA}$  dar.

Die Größenverteilung der Kristallite aus RAMAN zeigt — ebenso wie bereits die TEM-Aufnahmen — die sehr viel „gröbere“ Mikrostruktur von porösen Schichten, die auf hochdotierten Substraten hergestellt wurden. Die Größenverteilung liefert jedoch zusätzlich die Aussage, daß mit steigender Dotierung eine Abnahme der mittleren Strukturgröße erfolgt.

Neben der Kristallitgrößenverteilung lassen sich die Proben auch anhand der natürlichen Halbwertsbreite  $\Gamma_0$  und der Frequenzverschiebung  $\Delta\omega_0$  vergleichen (Abbildung 5.10). Die Werte für  $\Delta\omega_0$  geben die Differenz der durch die numerische Anpassung bestimmten Phononfrequenz zwischen einer einkristallinen Referenzprobe und den porösen Silicium-Proben wieder. Negative Werte entsprechen dabei einer Verringerung der Phononfrequenz bei porösem Silicium.

Ursache für eine geringere Phononfrequenz ist eine Vergrößerung der Gitterkonstante der porösen Schicht im Vergleich zu einkristallinem Silicium. Eine Umrechnung der Dehnung des Gitters in eine Änderung der Phononfrequenz ist möglich, wenn die Art (z.B. uniaxial, tetragonal etc.) und die Stärke der Gitterverzerrung sowie die Phonondeformationspotentiale des betreffenden Kristalls bekannt sind (siehe Abschnitt 3.1.5). Röntgenbeugungsmessungen an porösem Silicium haben ergeben, daß die Schichten eine tetragonale Verzerrung aufweisen [132]. Die Dehnung der Gitterkonstanten senkrecht zur Schicht ([001] Richtung) ist dabei typischerweise um den Faktor 10 größer als parallel zur Schicht ([100] bzw. [010]-Richtung) [132].

Bedingt durch die Gitterverzerrung spaltet die vormals dreifach entartete optische Phononfrequenz in ein Singulett entlang der [001]-Richtung und ein Dublett entlang der [100] und [010]-Richtung auf. Bei der gewählten RAMAN-Streukonfiguration ist bei einkristallinen Proben aufgrund der Symmetrierauswahlregeln nur das Singulett erlaubt. Da bei porösem Silicium die Erhaltung des Quasiimpulses beim Streuprozess jedoch nicht mehr gültig ist, kann sowohl das Singulett als auch das Dublett zum RAMAN-Signal beitragen.

Die Gleichungen zur Berechnung der Phononfrequenzen für Singulett und Dublett aus den Gitterverzerrungen wurden bereits in Abschnitt 3.1.5 hergeleitet (Gleichung 3.20 und 3.21). Um nun umgekehrt aus der Änderung der Phononfrequenz einen Rückschluß auf die Gitterverzerrung zu ermöglichen, sollen folgende Annahmen getroffen werden:

- Die Dehnung des Kristallgitters in der porösen Schicht ist parallel zum Substrat um den Faktor 10 geringer als senkrecht dazu  $(\Delta a/a)_{\parallel} = (\Delta a/a)_{\perp}/10$ .
- Der Streubeitrag des Dubletts zum RAMAN-Signal ist doppelt so groß wie der des Singletts entsprechend der Anzahl der möglichen Raumrichtungen für die jeweilige Schwingung. Die gemessene Phononfrequenz wird daher als gewichtetes Mittel zwischen Singulett- und Dublettfrequenz interpretiert.

Unter diesen Annahmen ist nun mittels der Gleichungen 3.20 und 3.21 die Umrechnung der Phononfrequenz in eine Gitterverzerrung möglich:

$$\lambda = 2 \omega_0 \cdot \Delta \omega_0 = \frac{2 \left( q + \frac{p+q}{10} \right) + \left( p + \frac{2q}{10} \right)}{3} \cdot (\Delta a/a)_{\perp} \quad (5.7)$$

Ein Einsetzen der Phonondeformationspotentialkonstanten  $p$  und  $q$  von kristallinem Silicium [133]

$$p = -1,43 \cdot 10^{28} \text{ s}^{-2}, q = -1,89 \cdot 10^{28} \text{ s}^{-2} \quad (5.8)$$

ergibt mittels Gleichung 3.18:

$$\Delta\omega_0 = -0,564 \text{ cm}^{-1}/1000 \text{ ppm} \cdot (\Delta a/a)_\perp \quad (5.9)$$

bzw.

$$(\Delta a/a)_\perp = -1773 \text{ ppm/cm}^{-1} \cdot \Delta\omega_0 \quad (5.10)$$

Die so erfolgte Umrechnung der Frequenzverschiebung des Phonons in eine Gitterverzerrung ist in Abbildung 5.10(b) als rechte Ordinate angegeben. Die Genauigkeit, mit der die Frequenzverschiebung  $\Delta\omega_0$  aus der Anpassung der RAMAN-Spektren bestimmt werden kann, ist etwa  $\pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht einem Fehler von  $\pm 710 \text{ ppm}$ .

Mit steigender Substratdotierung sinkt die Gitterverzerrung der porösen Schichten von einem Anfangswert von  $5900 \text{ ppm}$  bei  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bis auf  $-580 \text{ ppm}$  bei  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  zunächst sehr stark. Der negative Wert bei einer Dotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  entspräche einer kleineren Gitterkonstante bei der porösen Schicht im Vergleich zu kristallinem Silicium. Eine derartige Umkehr des Vorzeichens der Gitterverzerrung ist jedoch unwahrscheinlich und liegt aufgrund des Meßfehlers von  $\pm 710 \text{ ppm}$  auch nicht notwendigerweise vor. Auffällig ist der deutliche Wiederanstieg der Gitterverzerrung für Substrate mit der höchsten Dotierung ( $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ).

Ein Vergleich der mittels RAMAN bestimmten Werte mit Literaturwerten aus RÖNTGEN-Beugungsmessungen ergibt eine gute Übereinstimmung sowohl für niedrig dotierte Substrate ( $\leq 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) mit Werten von  $6000 \pm 2000 \text{ ppm}$  als auch für hoch dotierte Substrate ( $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) mit Werten von  $700 \pm 200 \text{ ppm}$  [134].

Ursache für die im Vergleich zu einkristallinem Silicium geänderte Gitterkonstante bei porösem Silicium sind die Kräfte, die durch die Oberfläche der Kristallite ausgeübt werden. Neben einer Rekonstruktion der Oberflächen spielt insbesondere die Anwesenheit einer dünnen Oxidschicht eine wesentliche Rolle. So führen YOUNG *et al.* [134] die gemessene Gitterverzerrung auf eine natürliche Oxidschicht an den Kristallitoberflächen zurück. Wesentliche Unterschiede in den Verspannungswerten traten bei YOUNG nur zwischen Proben auf, bei denen die Dotierung des Ausgangssubstrates einerseits oberhalb und andererseits unterhalb eines Übergangsbereichs von etwa  $1 \cdot 10^{18}$  bis  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  lag.

Diese Unterschiede werden von YOUNG mit der unterschiedlichen Mikrostruktur der porösen Schichten — Mikroporen für niedrig dotierte Substrate bzw. Mesoporen für hoch dotierte Substrate — erklärt. Aufgrund der unterschiedlichen Mikrostruktur ist auch die innere Oberfläche

der Schichten und somit die Größe der durch die Oberfläche ausgeübten Kräfte verschieden. Die größere spezifische Oberfläche der mikroporösen Schichten resultiert dabei erwartungsgemäß in einer größeren Gitterverzerrung.

Neben der Annahme einer Oxidschicht an der Oberfläche der Kristallite wurden alternativ auch adsorbierte Gasmoleküle (insbesondere  $H_2O$ ) [135] oder die nach der Probenherstellung vorhandene Wasserstoffterminierung der Oberflächenatome ( $Si-H_x$  Bindungen) [131] für die Gitterverzerrung verantwortlich gemacht. Allen Modellen gemeinsam ist jedoch die Abhängigkeit der Verzerrung von der spezifischen Oberfläche der porösen Schichten. Eine Abschätzung der spezifischen Oberfläche der hier untersuchten Proben ist mittels der Kristallitgrößenverteilung möglich [112].

Für einen einzelnen, als sphärisch angenommenen Nanokristallit mit Durchmesser  $L$  ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen:

$$\frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{L} \quad (5.11)$$

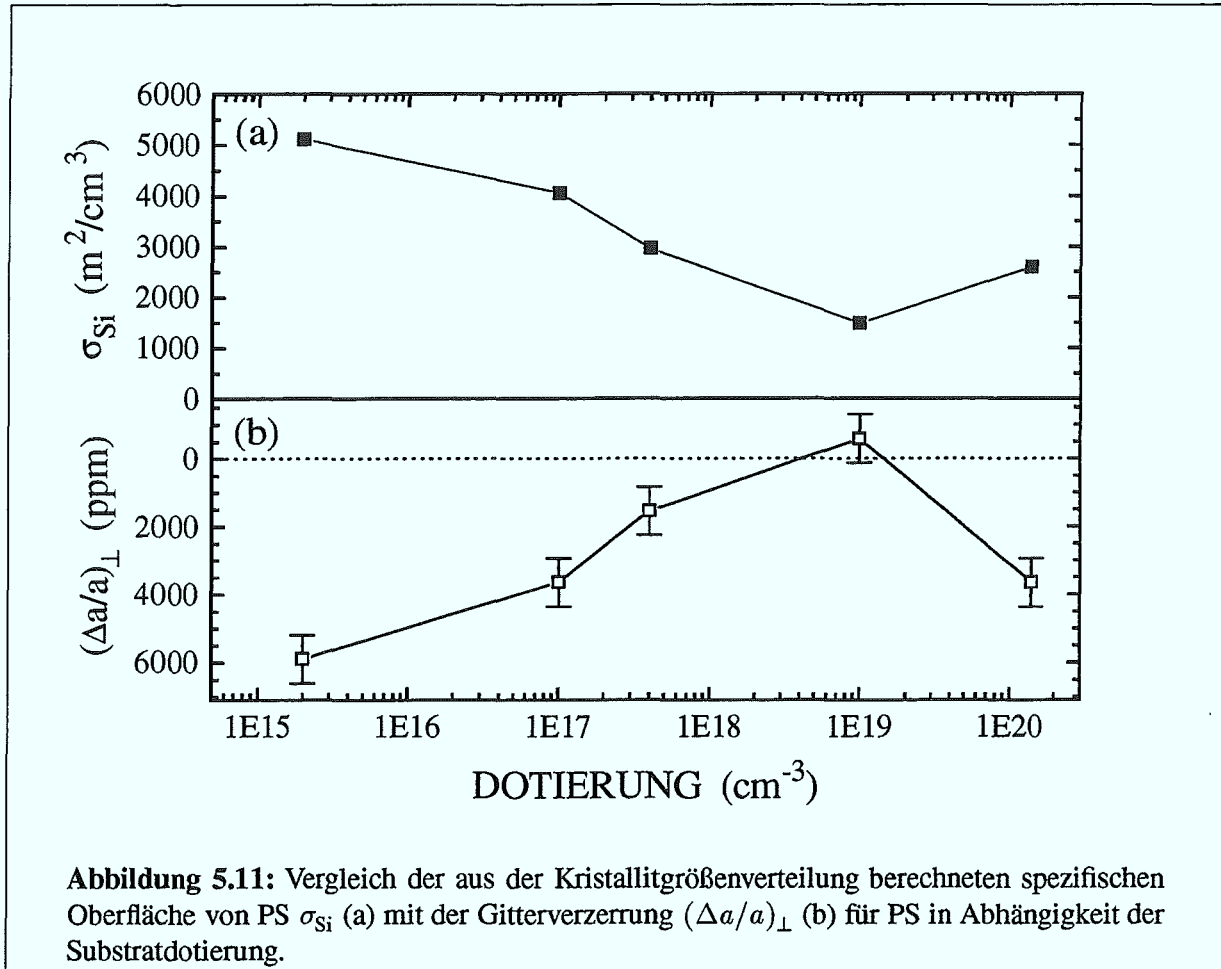
Der aus den RAMAN-Spektren gewonnene Streubeitrag für Nanokristallite einer bestimmten Größe  $L$  ist — unter der Annahme eines zum Kristallitvolumen proportionalen Streuquerschnitts — ein Maß für das Gesamtvolumen der Kristallite dieser Größe. Der Volumenanteil ergibt sich dementsprechend durch Division des einzelnen Streubeitrags durch die Summe der Streubeiträge über alle Kristallitgrößen. Die spezifische Oberfläche  $\sigma_{Si}$  berechnet sich schließlich als gewichtetes Mittel wie folgt:

$$\sigma_{Si} = \frac{\sum_i RS(L_i) \frac{6}{L_i}}{\sum_i RS(L_i)} \quad (5.12)$$

Hierbei ist  $RS(L_i)$  die RAMAN-Streuintensität für einen Kristallit der Größe  $L$ . Es soll an dieser Stelle betont werden, daß bei der so berechneten spezifischen Oberfläche  $\sigma_{Si}$  das Volumen der Silicium-Kristallite als Bezugsvolumen verwendet wird (Index „Si“). Bei einem Vergleich der spezifischen Oberfläche mit Literaturwerten aus Gasadsorptionsmessungen [123] muß jedoch das Gesamtvolumen der porösen Schicht, d.h. *inklusive* Poren, als Bezugsvolumen verwendet werden. Es gilt:

$$\sigma_{PS} = (1 - \text{Porosität}) \cdot \sigma_{Si} \quad (5.13)$$

Unabhängig von dem jeweiligen Bezugsvolumen ist jedoch anzunehmen, daß die mittels der Kristallitgrößenverteilung bestimmten spezifischen Oberflächen zu große Werte liefern, da die Berechnung von isolierten, d.h. nicht miteinander verbundenen Kugeln ausgeht. Zwar wird auch bei dem Modell zur Phononeinsperrung von „isolierten“ Kugeln ausgegangen, jedoch muß die



Einsperrung eines Phonons auf ein bestimmtes Volumen nicht zugleich eine völlige mechanische Isolation bedeuten. Vergleichende Aussagen über die spezifische Oberfläche zwischen verschiedenen Proben sind mit dieser Methode allerdings selbst dann noch möglich, wenn die absolute Größe der spezifischen Oberfläche um einen bestimmten Faktor zu groß ist.

Abbildung 5.11 zeigt den Vergleich der spezifischen Oberfläche  $\sigma_{Si}$  mit der Gitterverzerrung  $(\Delta a/a)_{\perp}$ . Die Probe mit der geringsten Dotierung besitzt in Übereinstimmung mit der größten Gitterverzerrung auch die größte spezifische Oberfläche  $\sigma_{Si}$ . Ebenso wie die Gitterverzerrung nimmt auch  $\sigma_{Si}$  mit wachsender Dotierung bis zu einem Minimum bei  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ab. Auch der Wiederanstieg der Gitterverzerrung für eine Dotierung von  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ist durch eine Zunahme der spezifischen Oberfläche erklärbar.

Die Halbwertsbreite  $\Gamma_0$  (Abbildung 5.10(a)) zeigt in Abhängigkeit der Substratdotierung einen ähnlichen Verlauf wie bereits die Frequenzverschiebung  $\Delta\omega_0$  und die spezifische Oberfläche

$\sigma_{\text{Si}}$ . Mit steigender Substratdotierung sinkt die Halbwertsbreite zunächst. Die geringste Halbwertsbreite wird bei einer Dotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  erreicht. Eine weitere Erhöhung der Substratdotierung auf  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  führt zu einem starken Anstieg der Halbwertsbreite. Im Unterschied zur Gitterverzerrung und der spezifischen Oberfläche, deren maximale Werte sich bei der niedrigsten Dotierung ergeben, zeigt die Halbwertsbreite bei der höchsten Dotierung den mit  $8,1 \text{ cm}^{-1}$  größten Wert der hier untersuchten Proben.

Wie bereits erwähnt, ist die Halbwertsbreite  $\Gamma_0$  umgekehrt proportional zur Lebensdauer der Phononen in den Nanokristalliten. Unter der Annahme, daß die Streuung der Phononen an den Oberflächen der Kristallite den wesentlichen Faktor zur Begrenzung der Lebensdauer darstellt, kann die Abnahme der Halbwertsbreite mit zunehmender Dotierung durch die Abnahme der spezifischen Oberfläche verstanden werden. Dies erklärt jedoch nicht, warum die größte Halbwertsbreite bei der Probe mit der größten Substratdotierung zu finden ist, obwohl deren spezifische Oberfläche nicht den höchsten Wert aufweist. Eine vollständige Erklärung für den Verlauf der Halbwertsbreite kann somit leider nicht gegeben werden.

### 5.3 Dielektrische Funktion

Poröses Silicium besteht aus zwei Phasen: Silicium und Vakuum (bzw. Luft). Bedingt durch die geringe Strukturgröße — sowohl der Silicium-Kristallite als auch der Poren — kann poröses Silicium für Licht im infraroten (IR) und sichtbaren Spektralbereich jedoch als ein homogenes, sogenanntes *effektives* Medium angesehen werden, da hier die Wellenlänge des Lichtes klein gegen die Strukturgrößen ist. Die dielektrischen Funktionen beider Phasen können dann zu einer neuen *effektiven* dielektrischen Funktion  $\epsilon_{\text{eff}}$  zusammengefaßt werden, die die Antwort des Mediums auf elektromagnetische Felder beschreibt. Eine Streuung elektromagnetischer Wellen an den Partikeln, aus denen sich das effektive Medium zusammensetzt, findet nicht statt.

Die Voraussetzung für das Vorliegen eines effektiven Mediums ( $\lambda \gg \text{Teilchen}$ ) ist für mikroporöse Schichten für Licht bis weit in den ultravioletten (UV) Spektralbereich erfüllt (vgl. Abschnitt 5.2.1). Für mesoporöse Schichten ist wegen der gröberen Mikrostruktur (Porendurchmesser bis zu 50 nm) die Annahme eines effektiven Mediums bei spektroskopischen Untersuchungen im UV Bereich zumindest kritisch.

Die dielektrische Funktion des effektiven Mediums hängt von den dielektrischen Funktionen der beiden beteiligten Phasen — Silicium Nanokristallite und Vakuum — und wesentlich vom Volumenanteil der Phasen ab (siehe Abschnitt 3.2).

Der Volumenanteil des Siliciums wird als *Füllfaktor* (Symbol:  $f$ ) bezeichnet.

$$f = 1 - \text{Porosität} \quad (5.14)$$

Die Standardmethode zur Bestimmung dielektrischer Funktionen ist die spektroskopische Ellipsometrie. Der spezifische Vorteil der Ellipsometrie beispielsweise gegenüber der Reflexionsspektroskopie liegt in der Möglichkeit der direkten Umrechnung der ellipsometrischen Meßgrößen  $\tan(\Psi)$  und  $\cos(\Delta)$  in den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Dieser Vorteil geht jedoch dann verloren, wenn das zu bestimmende Medium nicht als Halbraum (d.h. quasi unendlich dicke Schicht) angesehen werden kann. In diesem Fall muß zur Bestimmung der dielektrischen Funktion das gesamte Schichtsystem (z.B. Vakuum/poröse Schicht/Substrat) simuliert und die Messung durch einen Fit angepaßt werden.

Für nur wenige Mikrometer dicke, poröse Schichten liegt aufgrund ihrer relativ geringen Absorption bis nahezu in den UV Bereich die soeben beschriebene Situation vor; eine Simulation ist daher unumgänglich. Die zur Simulation der porösen Schichten verwendete Effektiv-Medium Theorie und das zur Beschreibung der Interbandübergänge benutzte Oszillatormodell sind Abschnitt 3.2 und 3.3 erläutert.

Bei der Anpassung von sowohl Ellipsometrie- als auch Reflexionsspektren poröser Schichten mit dem Programm SCOUT [136] zeigte sich, daß bei Reflexionsspektren eine Anpassung wesentlich leichter gelingt. Aus diesem Grunde wurden alle im folgenden gezeigten dielektrischen Funktionen durch einen Fit von Reflexionsspektren gewonnen.

### 5.3.1 Anpassung von Reflexionsspektren

Die Vorgehensweise bei der Anpassung von Reflexionsspektren soll zunächst an einem Beispiel demonstriert werden. Hierzu diene eine poröse Schicht, hergestellt auf  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotiertem Substrat. Die Stromdichte betrug  $82,5 \text{ mA/cm}^2$  und die Ätzeit  $17,4 \text{ s}$ . Diese Werte führen entsprechend der Ergebnisse aus Abschnitt 5.1 zu einer  $1,06 \mu\text{m}$  dicken Schicht mit  $73,3\%$  Porosität. Die Dicke der Schicht wurde zusätzlich an einer Spaltkante mit dem Rasterelektronenmikroskop kontrolliert. Die gemessene Dicke von  $1,00 \mu\text{m}$  stimmt gut mit dem erwarteten Wert überein.

Abbildung 5.12(a)–(f) zeigt jeweils das gemessene Reflexionsspektrum als durchgezogene Linie und verschiedene Varianten einer Anpassung als gestrichelte Linie. Der Bereich des gemessenen Reflexionsspektrums reicht vom nahen infraroten (IR) über den sichtbaren ( $12000\text{--}25000 \text{ cm}^{-1}$ ) bis in den ultravioletten (UV) Spektralbereich. Der Einfallswinkel des Lichtes bei der Messung von Reflexionsspektren beträgt  $8^\circ$  und ist somit nahezu senkrecht. Im infraroten und sichtbaren Spektralbereich sind deutliche Schichtdickeninterferenzen zu erkennen. Aufgrund der

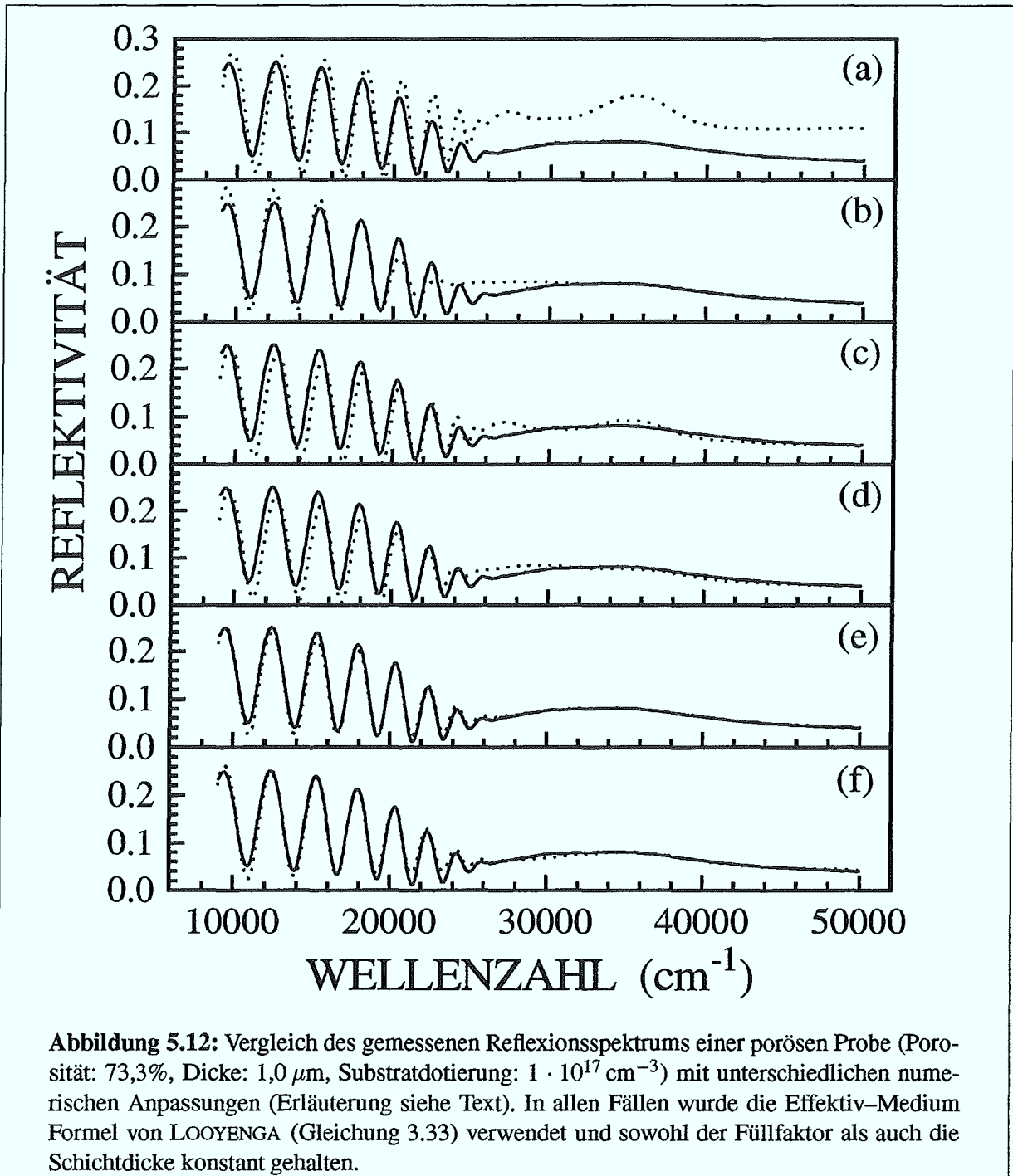
stark zunehmenden Absorption durch die direkten Interbandübergänge im UV Bereich und die damit abnehmende Lichteindringtiefe „sterben“ die Interferenzen bei etwa  $26000\text{ cm}^{-1}$  aus. Während im Bereich der Schichtdickeninterferenzen der gesamte Aufbau des Schichtsystems (Vakuum / poröse Schicht / Substrat) das Reflexionsvermögen bestimmt, ist im UV Bereich lediglich die effektive dielektrische Funktion der porösen Schicht für das Reflexionsvermögen verantwortlich. Dies ermöglicht einerseits die sehr exakte Bestimmung des spektralen Verlaufs des Brechungsindex im sichtbaren und infraroten Bereich anhand der Lage der Interferenzen und erlaubt andererseits Rückschlüsse auf eventuelle Veränderungen der spektralen Lage und Breite der Silicium Interbandübergänge im ultravioletten Bereich durch „*quantum confinement*“ Effekte.

Zur Simulation der Reflexionsspektren wurde die dielektrische Funktion sowohl des Silicium-Substrats als auch diejenige der Silicium-Phase (Nanokristallite) in der porösen Schicht mittels sogenannter BRENDEL-Oszillatoren beschrieben (siehe Abschnitt 3.3). Als Effektiv-Medium Modell wurde die Formel von LOOYENGA (Gleichung 3.33) verwendet. Neben den dielektrischen Funktionen der beiden beteiligten Phasen (Silicium Nanokristallite, Vakuum) geht lediglich der Füllfaktor  $f$  in die Formel von LOOYENGA ein.

Abbildung 5.12(a) zeigt zunächst die Berechnung des Reflexionsspektrums unter Verwendung der dielektrischen Funktion von kristallinem Silicium für die Silicium-Nanokristallite. Da die Dicke der porösen Schicht und die Porosität fest vorgegeben wurden, ist in der Anpassung kein freier Parameter mehr enthalten. Die Lage und der Hub der Schichtdickeninterferenzen stimmen gut mit dem gemessenen Spektrum überein. Geht man davon aus, daß die dielektrische Funktion der Silicium-Nanokristallite im sichtbaren und insbesondere im infraroten Bereich mit der dielektrischen Funktion von kristallinem Silicium nahezu übereinstimmt, so bedeutet die geringe Abweichung in der Lage der Schichtdickeninterferenzen eine falsch angenommene Porosität oder falsch bestimmte Schichtdicke. Um die Interferenzen zur Deckung zu bringen, ist eine Verringerung der Porosität um 1% oder eine Vergrößerung der Schichtdicke um 2% notwendig. Beide „Korrekturen“ liegen innerhalb der Meßgenauigkeit und sind daher als Fehlerquellen denkbar.

Im ultravioletten Spektralbereich weicht das berechnete Reflexionsspektrum stark von der Messung ab. Neben einem sehr viel geringeren Reflexionsvermögen der Messung im Vergleich zur Berechnung fehlen im Meßspektrum die scharf ausgeprägten Strukturen, die durch die kritischen Punkte  $E'_0+E_1$  ( $27400\text{ cm}^{-1}$ ) und  $E_2$  ( $33900\text{ cm}^{-1}$ ) in der Bandstruktur von kristallinem Silicium hervorgerufen werden.

Die naheliegende Vermutung, daß die Abweichung zwischen Messung und Simulation in Abbildung 5.12(a) *ausschließlich* auf eine gegenüber kristallinem Silicium geänderte dielektrische Funktion der Nanokristallite zurückzuführen ist, soll in Teil (b) der Abbildung überprüft werden.



Unter ansonsten gleichen Bedingungen wurden hier alle Parameter, die die dielektrische Funktion der Nanokristallite beschreiben (insgesamt 17 Stück), frei variiert, um die bestmögliche Anpassung zu erreichen. Es zeigt sich, daß sowohl im Bereich der Schichtdickeninterferenzen als auch im UV Bereich ab etwa  $34000\text{ cm}^{-1}$  eine gute Übereinstimmung erreicht werden kann; zwischen  $20000$  und  $30000\text{ cm}^{-1}$  ist die Anpassung jedoch sehr schlecht. Besonders im Bereich des Einschnürens und des Aussterbens der Interferenzen unterscheiden sich Messung und Fit stark.

Der Grund für diese schlechte Anpassung soll nun kurz erläutert werden: Um im UV Bereich eine Reduktion der Reflektivität zu erreichen, muß die Stärke der Oszillatoren in diesem Bereich erheblich reduziert werden. Dies verursacht jedoch gleichzeitig eine Verringerung des Realteils  $\text{Re}\langle\epsilon\rangle$  der dielektrischen Funktion im Bereich der Schichtdickeninterferenzen, was wiederum einen größeren Abstand der Interferenzen zur Folge hat. Die einzige Möglichkeit, dies auszugleichen und gleichzeitig die für das Zusammenrücken der Interferenzen zum UV-Bereich hin notwendige Dispersion im Brechungsindex zu erreichen, besteht in einer spektralen Verschiebung von Oszillatoren in den Bereich um  $25000\text{ cm}^{-1}$ . Die so erreichte, relativ gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Reflexionsspektrum ist jedoch keinesfalls geeignet, um die spektrale Verschiebung von Interbandübergängen im porösen Silicium gegenüber kristallinem Silicium zu diskutieren, da gerade im Bereich des Einsetzens einer starken Absorption (ab ca.  $25000\text{ cm}^{-1}$ ) keine gute Anpassung vorliegt.

Ausgehend von Abbildung 5.12(a) existiert jedoch eine weitere Möglichkeit, die für die Reduktion des Reflexionsvermögens im UV Bereich verantwortlich sein kann, *ohne* daß die Oszillatorstärken verringert sind. So führt die Annahme einer Rauigkeit der Grenzfläche Luft/PS — unter Beibehaltung der dielektrischen Funktion von kristallinem Silicium für die Nanokristallite — zu dem Ergebnis in Teil (c) von Abbildung 5.12.

Zur Berücksichtigung einer Grenzflächenrauigkeit in der Berechnung des Reflexionsspektrums wurde davon ausgegangen, daß eine Rauigkeit zu einer diffusen Lichtstreuung führt, was letztlich einer Verringerung der Amplitudenreflexions- und Amplitudentransmissionskoeffizienten der Grenzfläche gleichkommt. Das Programm SCOUT [136] erlaubt daher die Eingabe einer Formel, mit der der Reflexions- und Transmissionskoeffizient bestimmter Grenzflächen multipliziert wird. Da davon auszugehen ist, daß die diffuse Streuung mit abnehmender Wellenlänge zunimmt, wurde ein spektral abhängiger Multiplikationsfaktor benutzt:

$$r = a - (\nu/50000\text{ cm}^{-1}) \cdot b \quad (5.15)$$

Im Falle von Abbildung 5.12(c)–(e) wurde  $a = 1.0$  und  $b = 0.47$  verwendet.

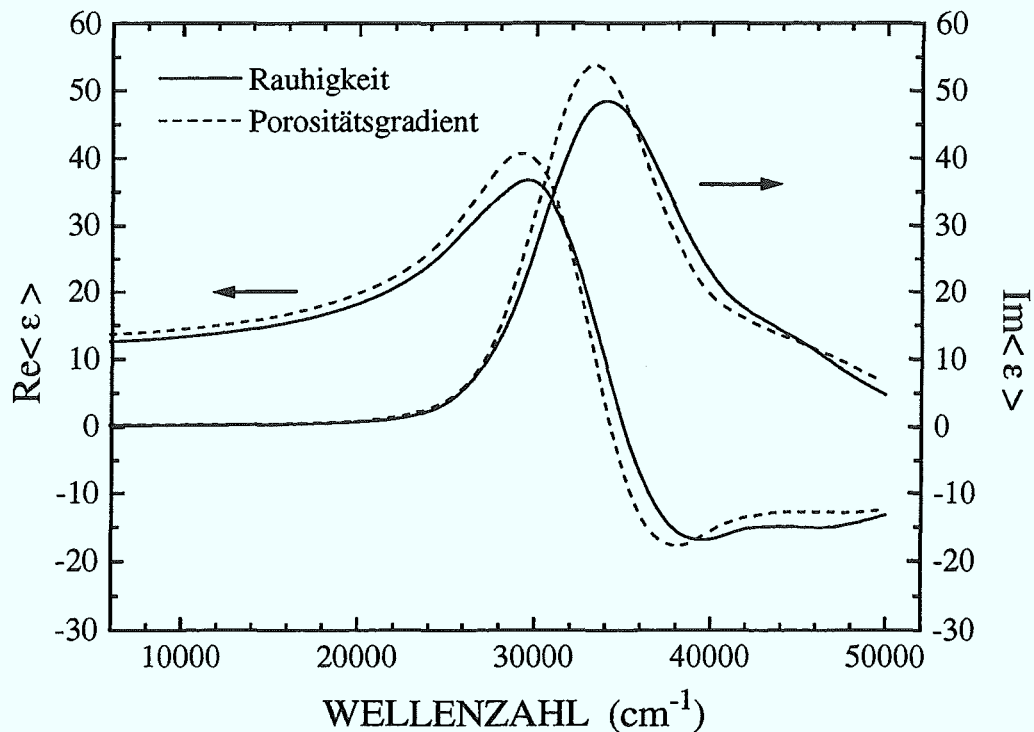
Durch die Berücksichtigung dieser *eventuell* vorhandenen Rauigkeit kann eine Entspiegelung des UV-Bereichs erreicht werden, ohne daß gleichzeitig die vorher bereits vorhandene gute

Übereinstimmung der Schichtdickeninterferenzen darunter leidet (vgl. Teil (a) und (c) der Abbildung). Dennoch unterscheidet sich der spektrale Verlauf der Reflektivität im UV-Bereich durch die in der Simulation im Vergleich zur Messung deutlich ausgeprägten Strukturen der kritischen Punkte  $E'_0 + E_1$  und  $E_2$ . Es muß daher zusätzlich eine gegenüber kristallinem Silicium geänderte dielektrische Funktion für die Nanokristallite im PS angenommen werden. Diese Änderung ist jedoch wesentlich geringfügiger als man zunächst vermuten könnte. Die in Abbildung 5.12(d) gezeigte Anpassung entsteht aus (c) lediglich durch Erhöhung der spektralen Breite von zwei der insgesamt vier Brendel Oszillatoren (siehe Abschnitt 3.3). Der Verlauf des Reflexionsvermögens im UV Bereich wird nun gut wiedergegeben. Die noch notwendige geringe Blauverschiebung der Interbandübergänge führt zusammen mit der numerischen Anpassung aller übrigen freien Parameter für die Beschreibung der dielektrischen Funktion der Nanokristallite zu dem Ergebnis in Abbildung 5.12(e). Besonders zu beachten ist der Unterschied im Endergebnis zwischen (b) ohne Rauigkeit und (e) mit Rauigkeit.

Da die Annahme einer Rauigkeit für eine gute Anpassung der Reflexionsspektren offenbar notwendig ist, sollen nun zwei denkbare Ursachen für diese Rauigkeit aufgeführt werden:

- Die Ausbildung der porösen Struktur geschieht erst nach einer Initialphase, in der Poren an statistisch verteilten Defekten an der Substratoberfläche nukleieren. Verläuft diese Nukleation lateral inhomogen, so führt dies zu einer rauhen Oberfläche.
- Es ist möglich, daß es sich gar nicht um eine wirkliche Rauigkeit im Sinne einer unebenen Oberfläche handelt, sondern stattdessen das geringe Reflexionsvermögen im UV-Bereich durch einen Porositätsgradienten in Oberflächennähe bedingt ist. Dies soll in Abbildung 5.12(f) demonstriert werden. Anstelle einer Rauigkeit der Grenzfläche Vakuum/PS wurde hier eine lineare Zunahme der Porosität von 90% unmittelbar an der Oberfläche bis auf den „bulk“ Wert von 73,3% angenommen. Die Dicke dieser Gradientenschicht beträgt lediglich 48 nm und ist somit klein gegenüber der Gesamtdicke der porösen Schicht von 1000 nm. Es zeigt sich, daß auch ein Porositätsgradient zu einer Entspiegelung im UV-Bereich führen kann. Da jedoch für eine gute Anpassung auch hier die dielektrische Funktion der Nanokristallite verändert werden mußte, stellt sich die Frage, inwieweit sich diese von dem Ergebnis aus Abbildung 5.12(e) unterscheidet.

Abbildung 5.13 zeigt den Vergleich der dielektrischen Funktion der Nanokristallite unter der Annahme einer Rauigkeit (aus Abbildung 5.12(e), durchgezogene Linie) bzw. eines Porositätsgradienten (aus Abbildung 5.12(f), gestrichelte Linie). Im sichtbaren und infraroten Bereich unterscheiden sich beide dielektrischen Funktionen lediglich im Realteil. Die Annahme eines Porositätsgradienten (gestrichelte Linie) führt erwartungsgemäß zu einem größeren Realteil, da hier die im Mittel höhere Porosität über die gesamte Schicht durch einen größeren Brechungsindex ausgeglichen werden muß. Im UV Bereich ist



**Abbildung 5.13:** Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Nanokristallite gewonnen aus der Anpassung des Reflexionsspektrums nach Abbildung 5.12(e) unter der Annahme einer Rauigkeit der Grenzfläche Luft/PS (durchgezogene Linie) bzw. nach Abbildung 5.12(f) bei Simulation eines Porositätsgradienten in Oberflächennähe (gestrichelte Linie).

dementsprechend auch ein stärkerer Imaginärteil vorhanden, dessen Maximum leicht gegenüber dem Ergebnis mit einer rauhen Grenzfläche verschoben ist. Der generelle Verlauf beider dielektrischer Funktionen ist jedoch weitgehend vergleichbar.

Da sowohl eine Rauigkeit als auch ein Porositätsgradient auf einer Skala von wenigen 10 nm ausreichen, um das Reflexionsvermögen im UV Bereich drastisch zu reduzieren, kann eine abschließende Antwort auf die Frage nach der Ursache leider nicht gegeben werden. Im Endergebnis (dielektrische Funktion der Nanokristallite bzw. effektive dielektrische Funktion des PS) unterscheiden sich beide Annahmen jedoch nur wenig (Abbildung 5.13). Wegen der einfacheren Handhabbarkeit und der geringeren Rechenzeit bei numerischen Anpassungen, wird bei

allen Reflexionsspektren daher (falls notwendig) eine Rauigkeit der Grenzfläche Vakuum/PS simuliert.

Im folgenden soll nun der Einfluß der Stromdichte (Porosität) und der Substratdotierung auf die dielektrische Funktion der Nanokristallite und die effektive dielektrische Funktion von PS untersucht werden. Alle gezeigten dielektrischen Funktionen wurden durch eine Anpassung der Reflexionsspektren gewonnen, deren Qualität mit Abbildung 5.12(e) vergleichbar ist.

### 5.3.2 Abhängigkeit von der Stromdichte

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der dielektrischen Funktion von der Stromdichte wurden Substratdotierungen von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  gewählt. Die Stromdichte wurde von  $1 \text{ mA/cm}^2$  bis auf den für das jeweilige Substrat maximal möglichen Wert gesteigert. Die Ätzzeiten wurden gemäß Abschnitt 5.1.3 so gewählt, daß die Dicke der porösen Schicht bei allen Proben etwa  $1 \mu\text{m}$  betrug. Die genaue Schichtdicke wurde mittels Rasterelektronenmikroskop bestimmt (Tabelle 5.4). Die Porosität der Schichten wurde nach der Formel aus Tabelle 5.1 berechnet. Wenn im Einzelfall für die Anpassung eine davon abweichende Porosität verwendet wurde, so ist der betreffende Wert in Tabelle 5.4 in Klammern gesetzt.

#### Substratdotierung: $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

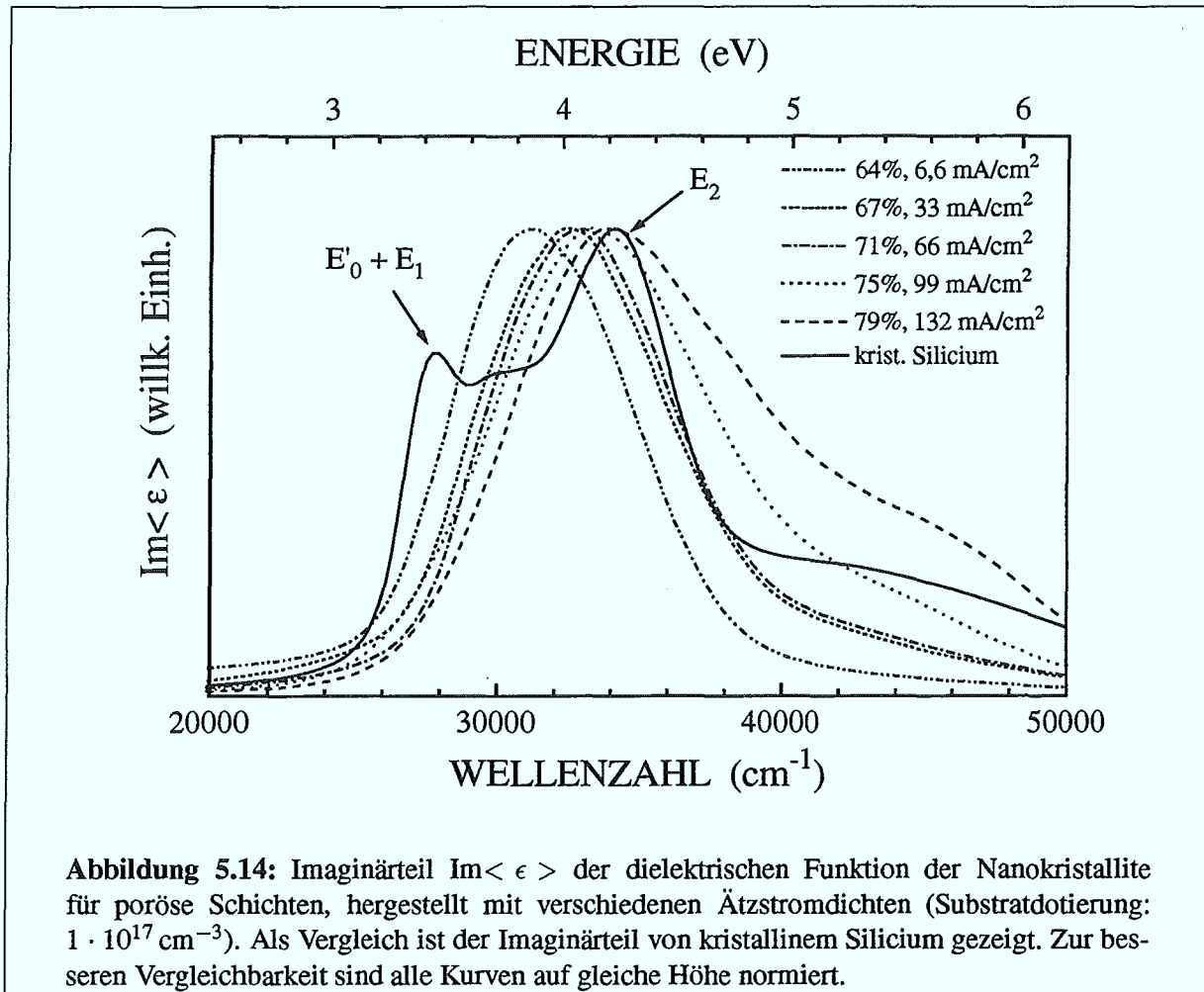
Bei dieser Substratdotierung sind aufgrund der geringen Strukturgrößen der Nanokristallite die stärksten Quanteneffekte bei der dielektrischen Funktion zu erwarten. In Abbildung 5.14 ist daher zunächst der Imaginärteil  $\text{Im}\langle \epsilon \rangle$  der dielektrischen Funktion der Nanokristallite für einige der untersuchten Proben gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der Imaginärteil normiert. Zusätzlich ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion von kristallinem Silicium abgebildet.

Mit zunehmender Stromdichte bzw. Porosität ergibt sich eine kontinuierliche Verschiebung der Struktur zu höheren Energien. Gleichzeitig ist eine Zunahme der spektralen Breite erkennbar. Beides ist konsistent mit der Annahme, daß mit steigender Porosität auch eine Abnahme der mittleren Strukturgröße der Nanokristallite einher geht. Aufgrund des „*quantum confinements*“ führt dies sowohl zu einer Blauverschiebung als auch zu einer Zunahme des energetischen Abstandes der Energieniveaus. Im Vergleich zu kristallinem Silicium fällt besonders das Fehlen einer mit dem  $E'_0 + E_1$ -Gap vergleichbaren Struktur auf.

Die Verschiebung des Maximums von  $\text{Im}\langle \epsilon \rangle$  mit der Porosität bzw. der Stromdichte zeigt Abbildung 5.15. Die Blauverschiebung mit steigender Stromdichte ist bei kleinen Stromdichten stärker und geht für hohe Stromdichten in eine Sättigung.

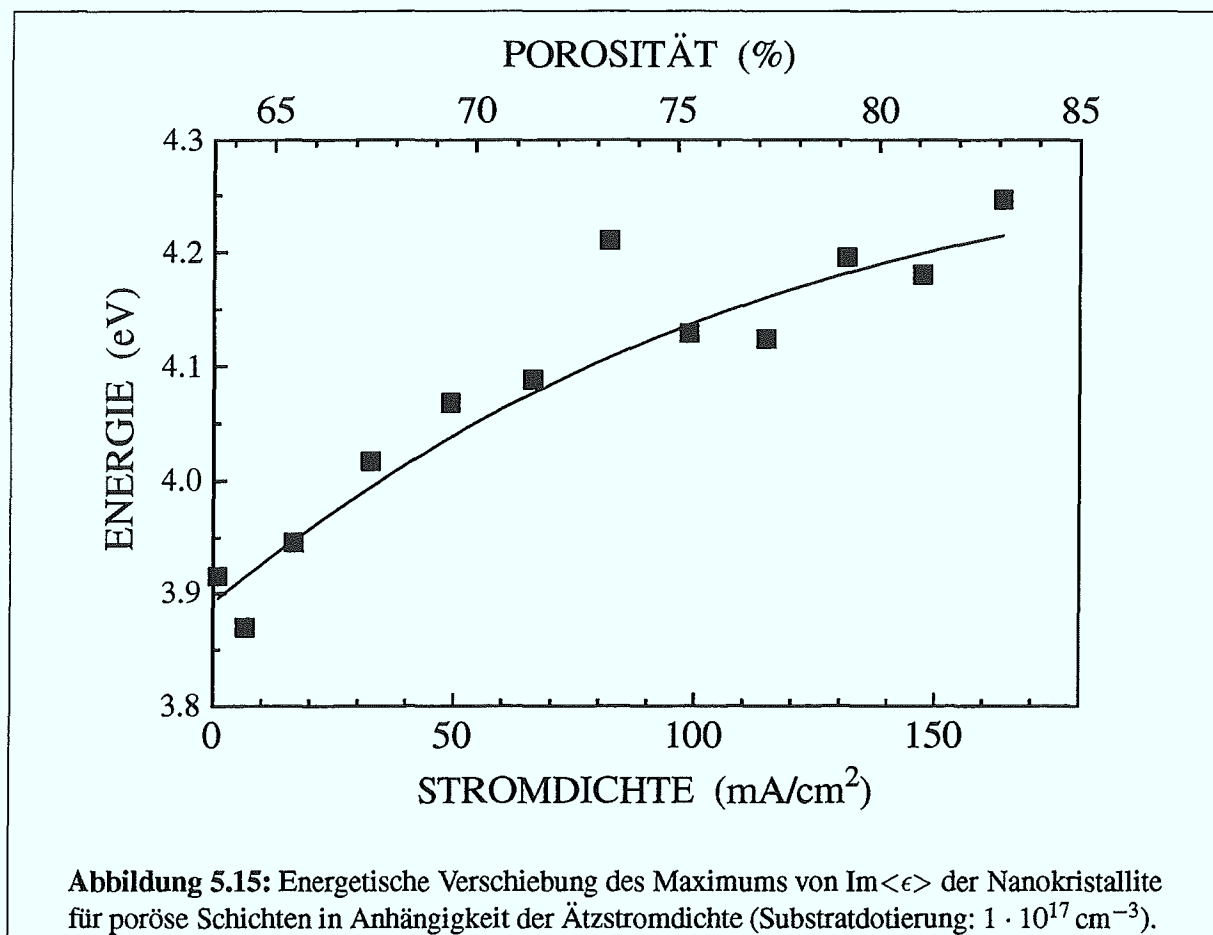
Stromdichte (mA/cm <sup>2</sup> )	Ätzzeit (s)	Porosität (%)	Dicke REM (μm)	Rauhigkeit	
				<i>a</i>	<i>b</i>
Substratdotierung: $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$					
1,1	1150,3	63,6	0,95	0,97	0,20
6,6	183,2	64,3	1,05	0,90	0,20
16,5	78,5	65,5	1,07	0,90	0,22
33,0	40,2	67,4	1,09	0,95	0,28
49,5	27,5	69,4	1,09	0,95	0,25
66,0	21,2	71,4	1,06	0,95	0,20
82,5	17,4	73,3	1,00	1,00	0,47
99,0	14,9	75,3	1,12	1,00	0,40
115,5	13,2	77,2	1,03	1,00	0,38
132,0	11,9	79,2	1,04	0,95	0,40
148,0	10,9	81,1	1,03	1,00	0,44
165,0	10,1	83,1	1,05	1,00	0,37
Substratdotierung: $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$					
1,0	685,00	(18,3)	1,15	0,96	0,02
10,0	70,90	(35,0)	1,22	1,00	0,00
20,0	36,76	(33,9)	1,09	1,00	0,00
50,0	16,26	42,0	1,04	1,00	0,00
100,0	9,48	47,9	1,01	1,00	0,00
150,0	7,23	53,9	1,02	1,00	0,00
200,0	6,11	59,8	1,06	1,00	0,00
250,0	5,43	65,8	1,01	1,00	0,00
300,0	4,99	71,7	1,07	1,00	0,12
350,0	4,67	77,7	1,11	1,00	0,00
400,0	4,43	83,6	1,16	1,00	0,00
450,0	4,25	(87,0)	1,20	1,00	0,00
500,0	4,10	(90,5)	1,25	1,00	0,00
550,0	3,97	(90,5)	1,24	1,00	0,00

**Tabelle 5.4:** Übersicht über die Herstellungsparameter und daraus die resultierenden Porositäten und Schichtdicken für die untersuchten Proben. Die Porositäten wurden nach der Formel in Tabelle 5.1 berechnet. Werte in Klammern bedeuten, daß für die Anpassung des Reflexionsspektrums anstelle des berechneten Wertes der angegebene Wert verwendet wurde, da für die jeweilige Stromdichte die lineare Abhängigkeit der Porosität von der Stromdichte nicht mehr erfüllt ist. Die Parameter *a* und *b* beschreiben die bei der Anpassung der Reflexionsspektren angenommene Rauhigkeit der Grenzfläche Luft/PS gemäß Gleichung 5.15.



Während sich anhand der dielektrischen Funktion der Nanokristallite strukturelle Änderungen des Silicium-Gerüsts in der porösen Struktur ablesen lassen, ist für die gezielte Herstellung von optischen Filtern mittels Schichtsystemen (Kapitel 6) die Abhängigkeit der effektiven dielektrischen Funktion  $\epsilon_{\text{eff}}$  der porösen Schicht von der Stromdichte relevant. Da zumeist jedoch nicht  $\epsilon_{\text{eff}}$  selbst, sondern vielmehr die daraus berechneten Größen Brechungsindex  $n$  und Lichteindringtiefe  $d$  von Bedeutung sind, werden diese im folgenden dargestellt.

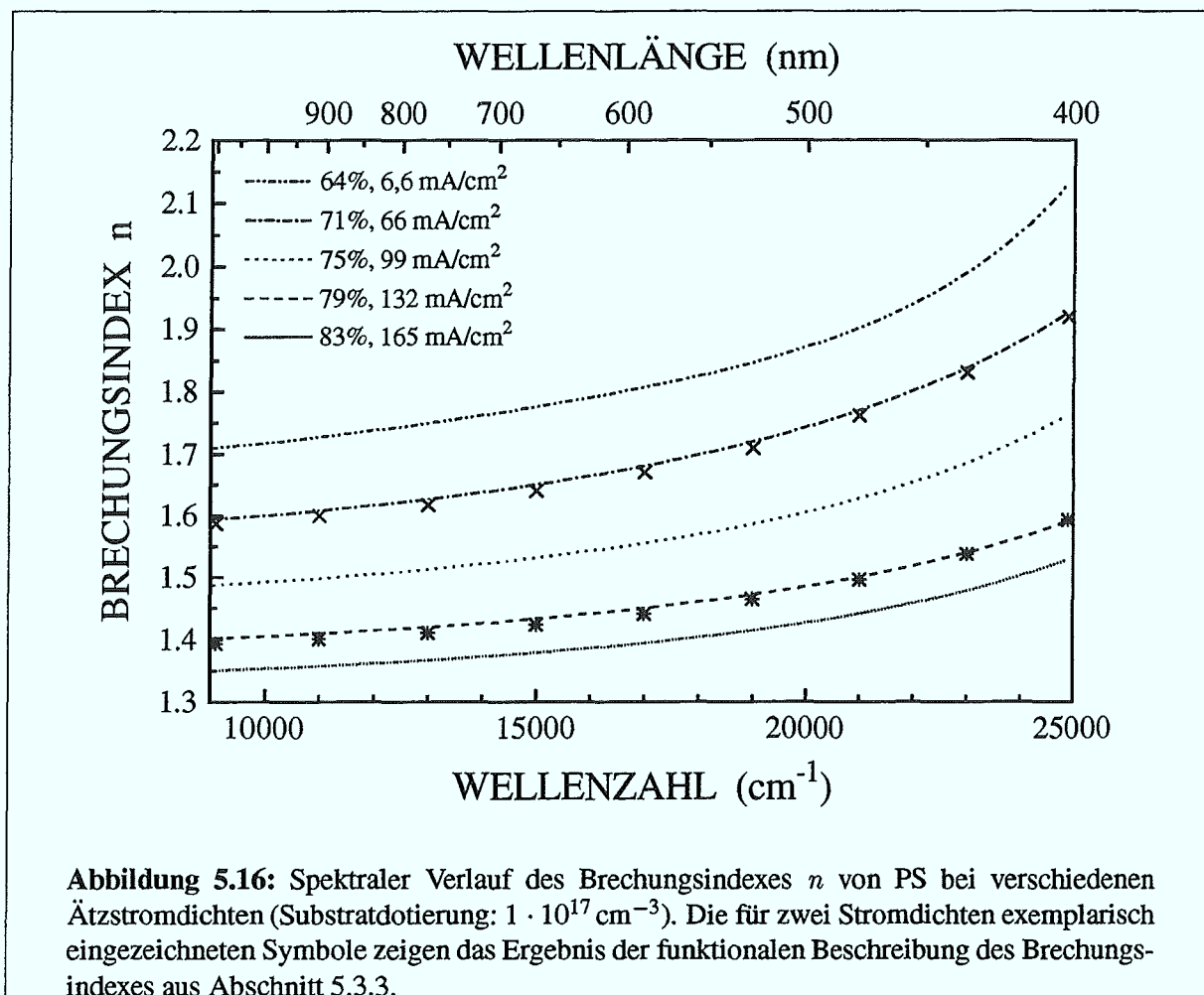
Abbildung 5.16 zeigt den spektralen Verlauf des Brechungsindex  $n$  für einige Proben. Bis etwa  $18000 \text{ cm}^{-1}$  ist der Verlauf des Brechungsindex näherungsweise linear. Zu größeren Wellenzahlen hin nimmt die Dispersion merklich zu und der Brechungsindex zeigt einen exponentiellen Verlauf. In Abhängigkeit der Stromdichte bzw. Porosität ergibt sich erwartungsgemäß eine Abnahme des Brechungsindex mit zunehmender Porosität. Für zwei Proben ist zusätz-



lich das Ergebnis der funktionalen Beschreibung des Brechungsindex in Abhängigkeit der Stromdichte und Wellenzahl eingezeichnet (siehe Abschnitt 5.3.3).

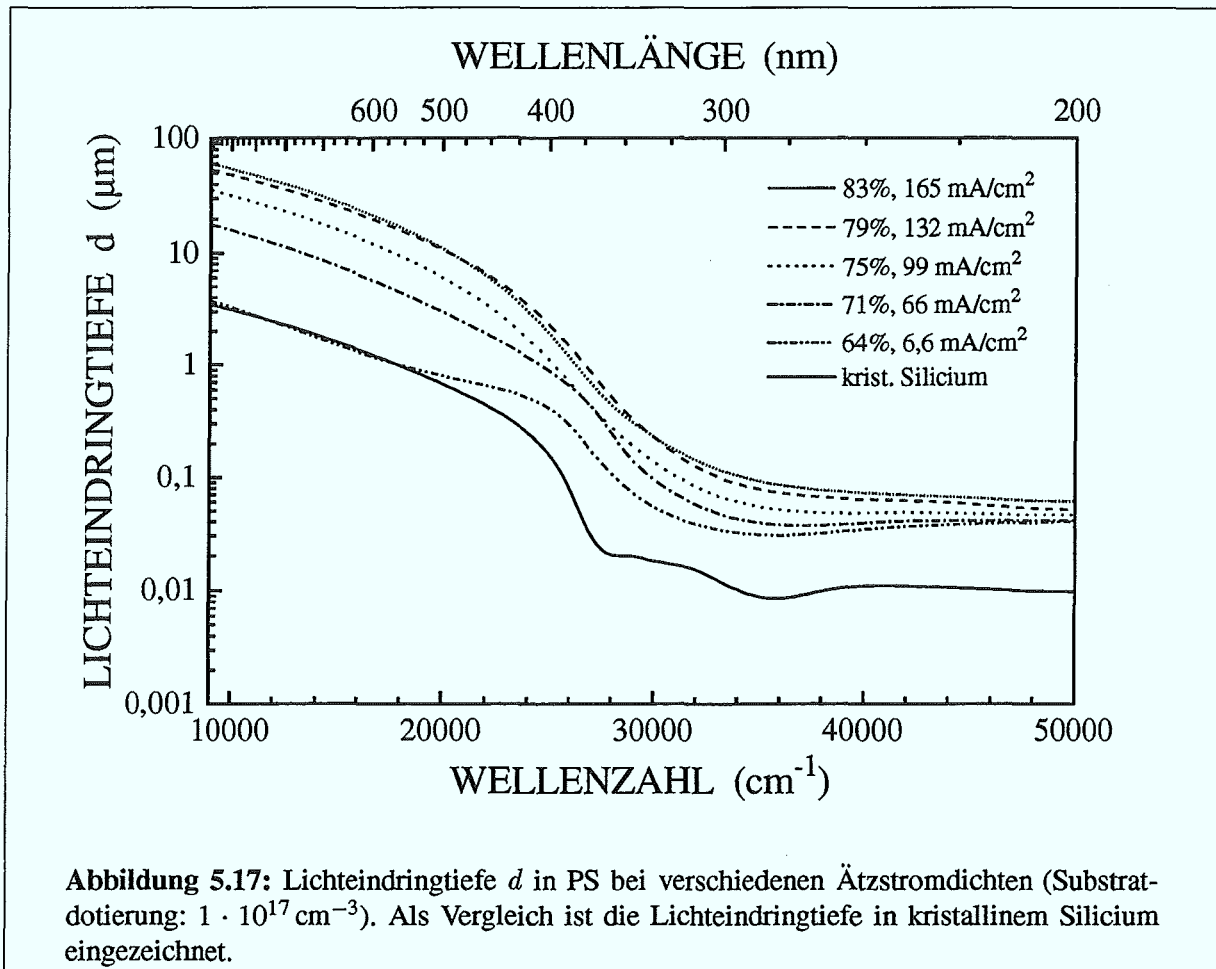
Für optische Spektroskopie an porösem Silicium (z.B. RAMAN, PL) ist die Lichteindringtiefe  $d$  eine wichtige Größe. Die Lichteindringtiefe gibt die Schichtdicke an, auf der die Lichtintensität auf  $1/e^2$  ihres Wertes abgefallen ist und ist daher ein Maß für die Informationstiefe der betreffenden Meßmethode.

Abbildung 5.17 zeigt den spektralen Verlauf der Lichteindringtiefe  $d$  für poröse Schichten, die mit unterschiedlichen Stromdichten hergestellt wurden. Als Vergleich ist die Lichteindringtiefe von kristallinem Silicium eingezeichnet. Die Lichteindringtiefe in PS variiert stark mit der Porosität der Schicht ist für fast alle untersuchten Proben größer als in kristallinem Silicium; lediglich für die Probe mit der geringsten Porosität ist die Lichteindringtiefe unterhalb von  $19000 \text{ cm}^{-1}$  mit kristallinem Silicium vergleichbar. Es ist jedoch zu bedenken, daß die Be-



stimmung der Lichteindringtiefe aus den Reflexionsmessungen nur grob möglich ist und somit dieses Ergebnis nicht verwunderlich sein muß.

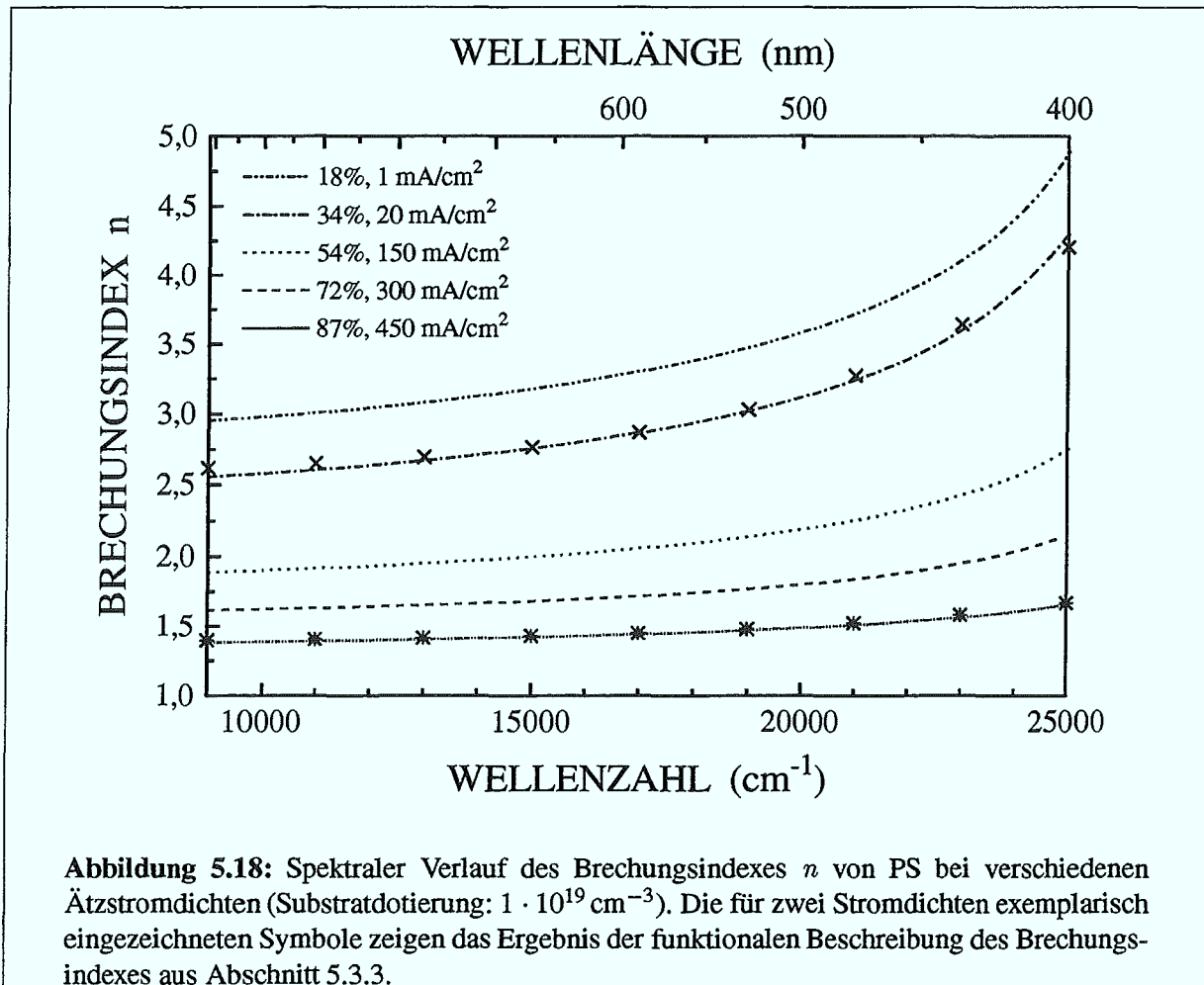
Besonders für RAMAN-Messungen an porösem Silicium muß beachtet werden, daß in hochporösen Proben die Lichteindringtiefe bis zu einem Faktor 20 größer sein kann als in kristallinem Silicium. Für die bei RAMAN-Messungen üblicherweise verwendete 457 nm Laserlinie kann als Faustregel eine Dicke der porösen Schicht von  $10 \mu\text{m}$  als ausreichend angesehen werden, um keinerlei Streuanteile des Substrats im Spektrum zu erhalten.



### Substratdotierung: $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

In Abbildung 5.18 ist der spektrale Verlauf des Brechungsindex  $n$  von porösen Schichten gezeigt, die auf hoch dotierten Substraten hergestellt wurden. Der Verlauf unterscheidet sich in dem abgebildeten Spektralbereich nicht von dem aus Abbildung 5.16. Auch der kleinste erreichbare Brechungsindex ist bei beiden Substratdotierungen vergleichbar. Unterschiede zeigen sich jedoch in dem größten erreichbaren Brechungsindex. Aufgrund der niedrigeren Porositäten ist bei der höheren Substratdotierung die mögliche Dynamik im Brechungsindex größer, was insbesondere für optische Interferenzfilter von Vorteil ist. Für zwei Proben ist wiederum das Ergebnis der funktionalen Beschreibung des Brechungsindex eingezeichnet (siehe Abschnitt 5.3.3).

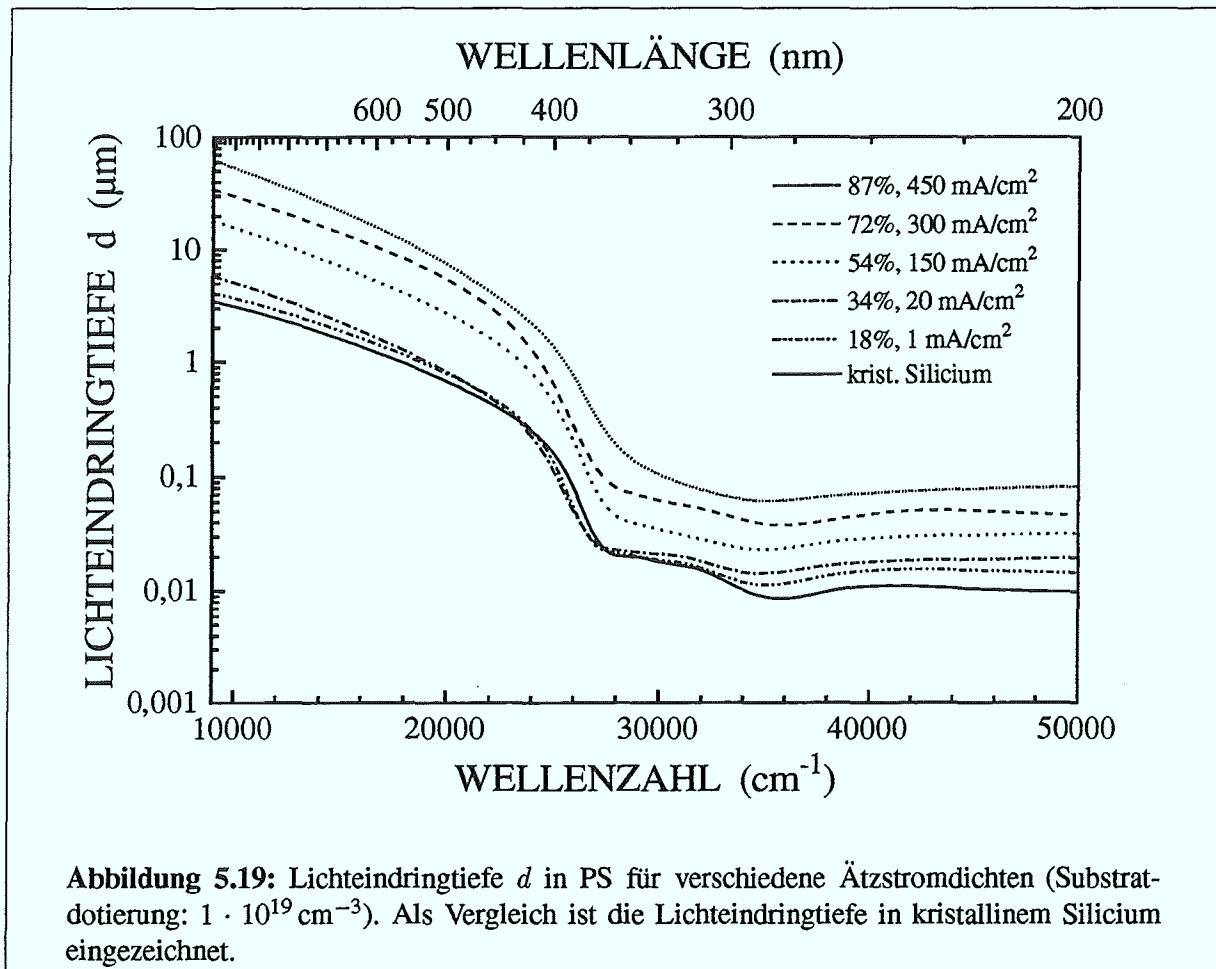
Die Lichteindringtiefe  $d$  in Proben mit unterschiedlicher Porosität ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Bei niedrigen Porositäten unterscheidet sich die Lichteindringtiefe nur wenig von derjenigen



für kristallines Silicium. Für hohe Porositäten ist die Lichteindringtiefe mit den Werten aus Abbildung 5.17 vergleichbar. Auch bei dieser Substratdotierung reicht daher eine Dicke der porösen Schicht von  $10 \mu\text{m}$  aus, um bei RAMAN-Messungen mit  $457 \text{ nm}$  keine Streuteile des Substrats im Spektrum zu erhalten.

### 5.3.3 Funktionale Beschreibung des Brechungsindex

Zur Herstellung von Schichtsystemen aus PS mit bestimmten optischen Eigenschaften (z.B. Spiegel, Filter) ist die Kenntnis des spektralen Verlaufs des Brechungsindex in Abhängigkeit der Stromdichte notwendig. Es ist daher wünschenswert, den Brechungsindex  $n$  als Funktion der Wellenzahl  $\nu$  und der Stromdichte  $j$  auszudrücken. Im Spektralbereich von  $9000$  bis

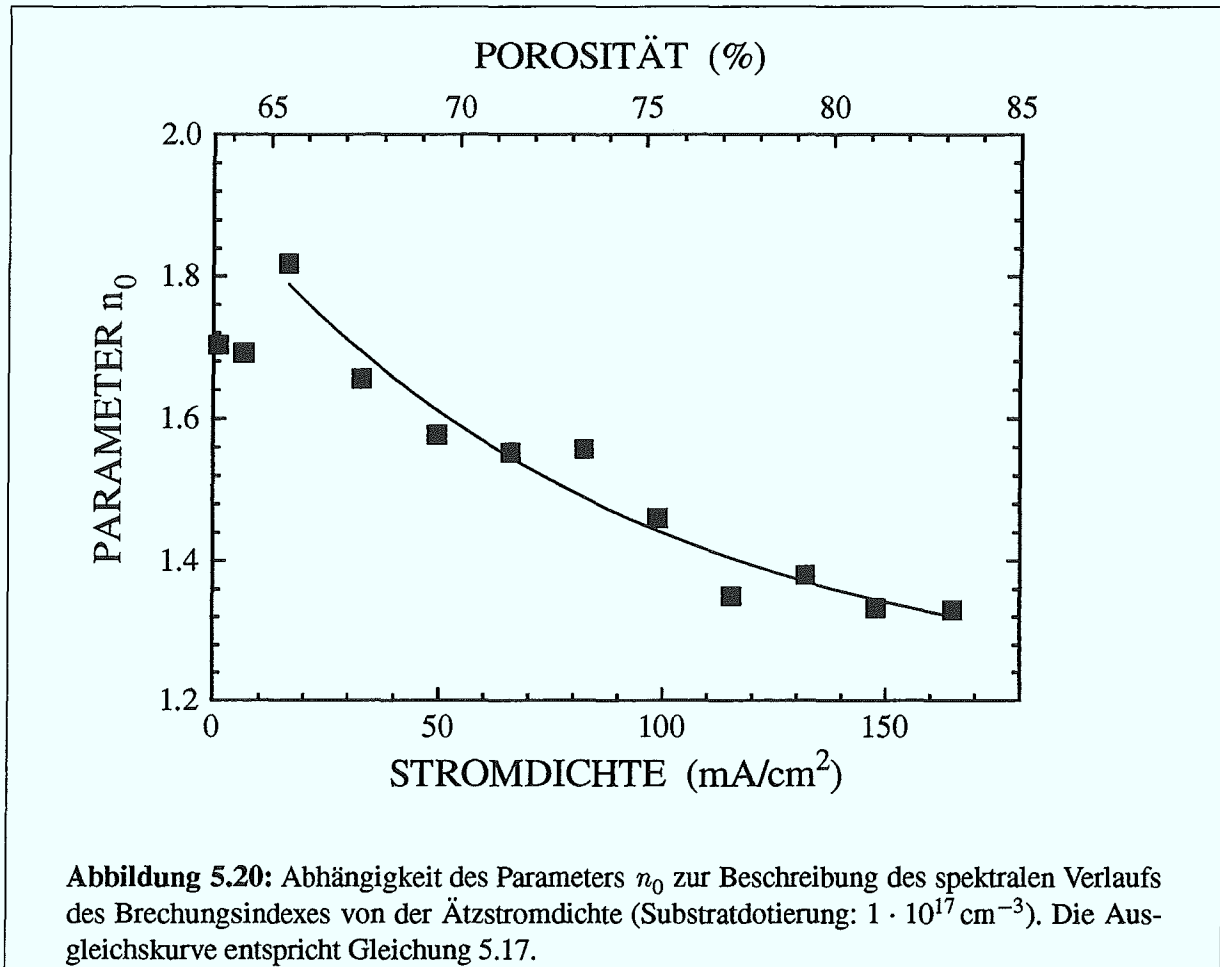


$25000 \text{ cm}^{-1}$  kann der Brechungsindex gut durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden (siehe Abbildung 5.16 und 5.18):

$$n(\nu, j) = n_0(j) + A(j) \cdot \exp(\nu/t(j)) \quad (5.16)$$

### Substratdotierung: $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Die Größen  $n_0$ ,  $A$  und  $t$  wurden für jede Stromdichte durch eine numerische Anpassung an den spektralen Verlauf des Brechungsindex bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.20 und 5.21 in Abhängigkeit der Stromdichte aufgetragen. Bei kleinen Stromdichten ( $< 30 \text{ mA/cm}^2$ ) zeigt sich bei allen 3 Parametern eine deutliche Abweichung von dem für größere Stromdichten erkennbaren Trend. Mögliche Ursachen für diese Abweichungen sind ein zusätzlicher



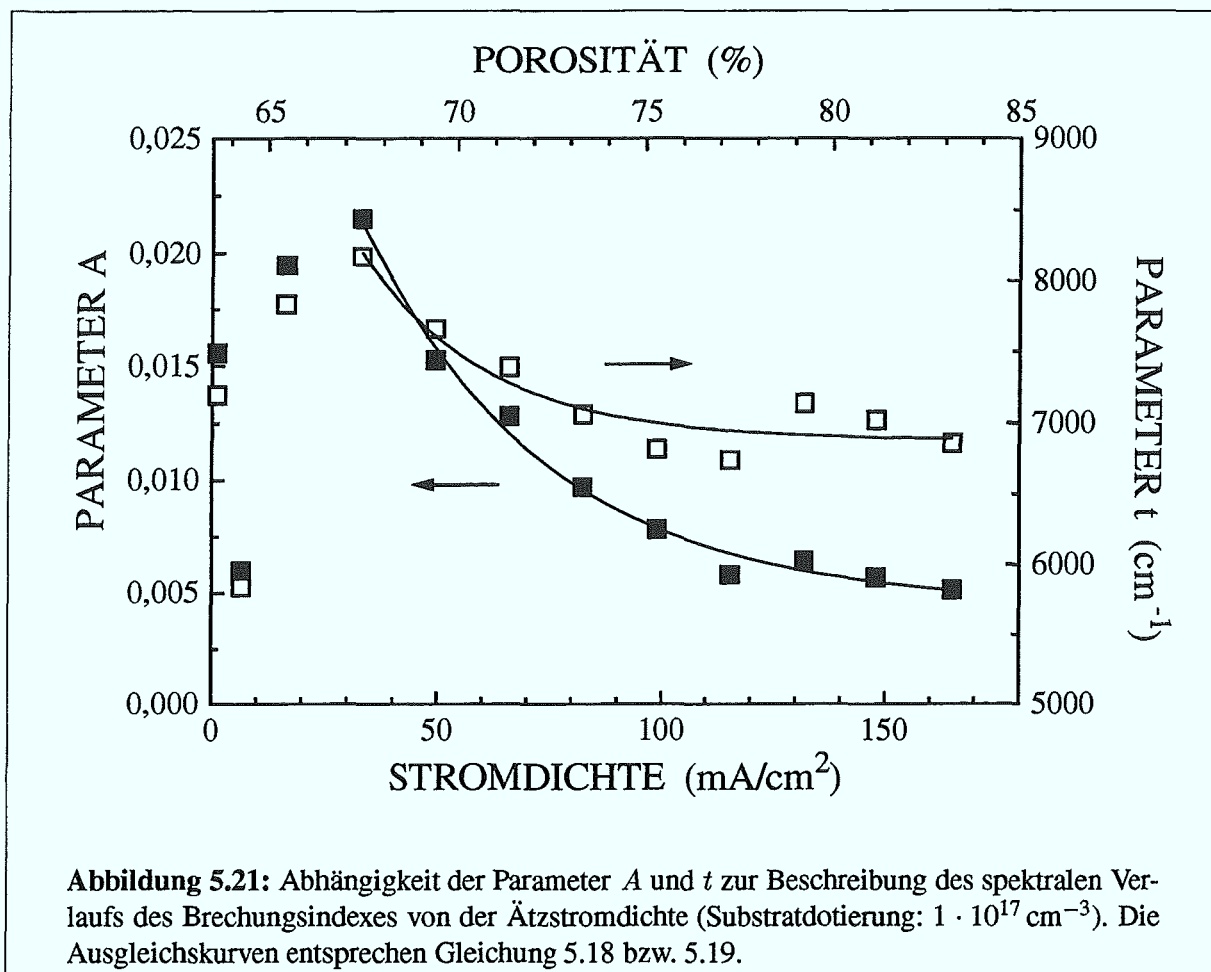
chemischer Ätzprozeß, eine ungleichmäßige Schichtdicke oder Änderungen der Mikrostruktur bei kleinen Stromdichten. Wichtig für spätere Anwendungen ist die Tatsache, daß der größte Brechungsindex nicht bei der geringsten Stromdichte, sondern bei  $16,5 \text{ mA/cm}^2$  erreicht wird.

Die Abhängigkeit der Parameter  $n_0$ ,  $A$  und  $t$  von der Stromdichte läßt sich ebenfalls mit einer Exponentialfunktion anpassen, wobei der Bereich der Anpassung auf Stromdichten  $\geq 30 \text{ mA/cm}^2$  beschränkt wurde (außer bei  $n_0$ ). Es ergeben sich für eine Substratdotierung von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  folgende Abhängigkeiten:

$$n_0(j) = 1,208 + 0,698 \cdot \exp(-j/91 \text{ mA/cm}^2) \quad (5.17)$$

$$A(j) = 0,00442 + 0,03761 \cdot \exp(-j/41 \text{ mA/cm}^2) \quad (5.18)$$

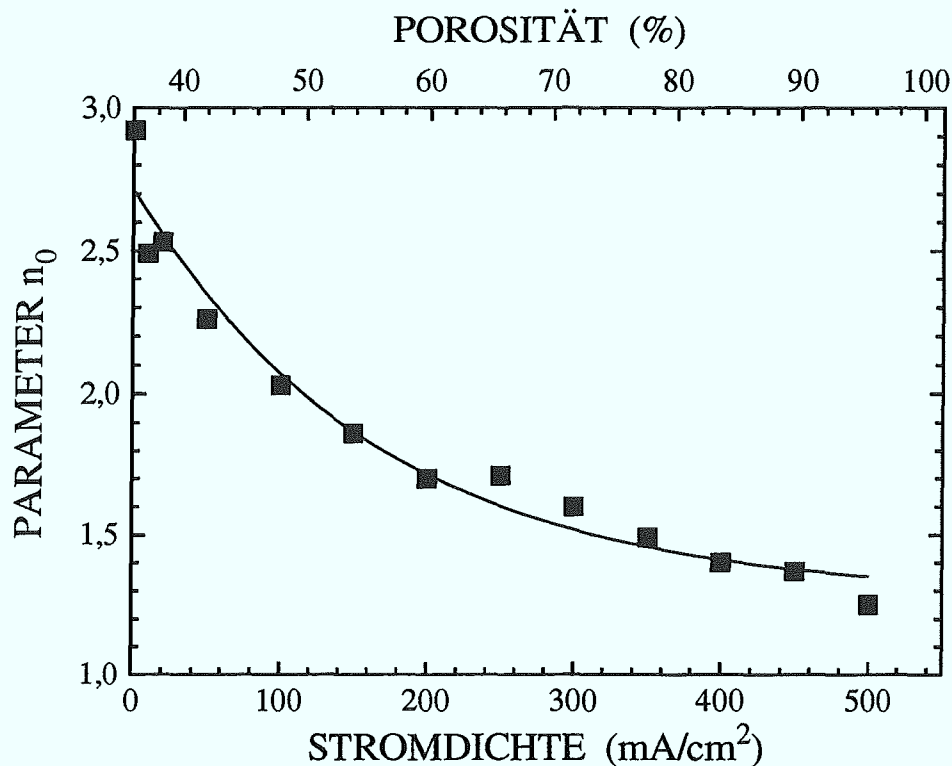
$$t(j) = 6880 \text{ cm}^{-1} + 4373 \text{ cm}^{-1} \cdot \exp(-j/28 \text{ mA/cm}^2) \quad (5.19)$$



**Abbildung 5.21:** Abhängigkeit der Parameter  $A$  und  $t$  zur Beschreibung des spektralen Verlaufs des Brechungsindex von der Ätzstromdichte (Substratdotierung:  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Die Ausgleichskurven entsprechen Gleichung 5.18 bzw. 5.19.

### Substratdotierung: $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

Die Abhängigkeit der Parameter  $n_0$ ,  $A$  und  $t$  von der Stromdichte ist für eine Substratdotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in Abbildung 5.22 und 5.23 aufgetragen. Im Unterschied zu den Proben, die auf  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotiertem Substrat hergestellt wurden, ist für alle drei Parameter auch bei sehr niedrigen Stromdichten ein eindeutiger Trend feststellbar. Die Ursache hierfür ist vermutlich in der sehr viel größeren Mikrostruktur der Proben für diese Substratdotierung zu sehen. Auf diese Weise hat z.B. ein chemischer Ätzvorgang bei den mit geringen Stromdichten verbundenen, langen Ätzzeiten weniger dramatische Auswirkungen auf die Mikrostruktur als bei niedrigdotierten Substraten. Bei dem Parameter  $n_0$  zeigt sich wiederum, daß bei einer hohen Substratdotierung der Brechungsindex in einem wesentlich weiteren Bereich variiert werden kann als bei einer niedrigen Substratdotierung.



**Abbildung 5.22:** Abhängigkeit des Parameters  $n_0$  zur Beschreibung des spektralen Verlaufs des Brechungsindex von der Ätzstromdichte (Substratdotierung:  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Die Ausgleichskurve entspricht Gleichung 5.20.

Die Abhängigkeit von  $n_0$ ,  $A$  und  $t$  von der Stromdichte wurde ebenfalls durch Exponentialfunktionen angepaßt. Für eine Substratdotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ergeben sich folgende Beziehungen:

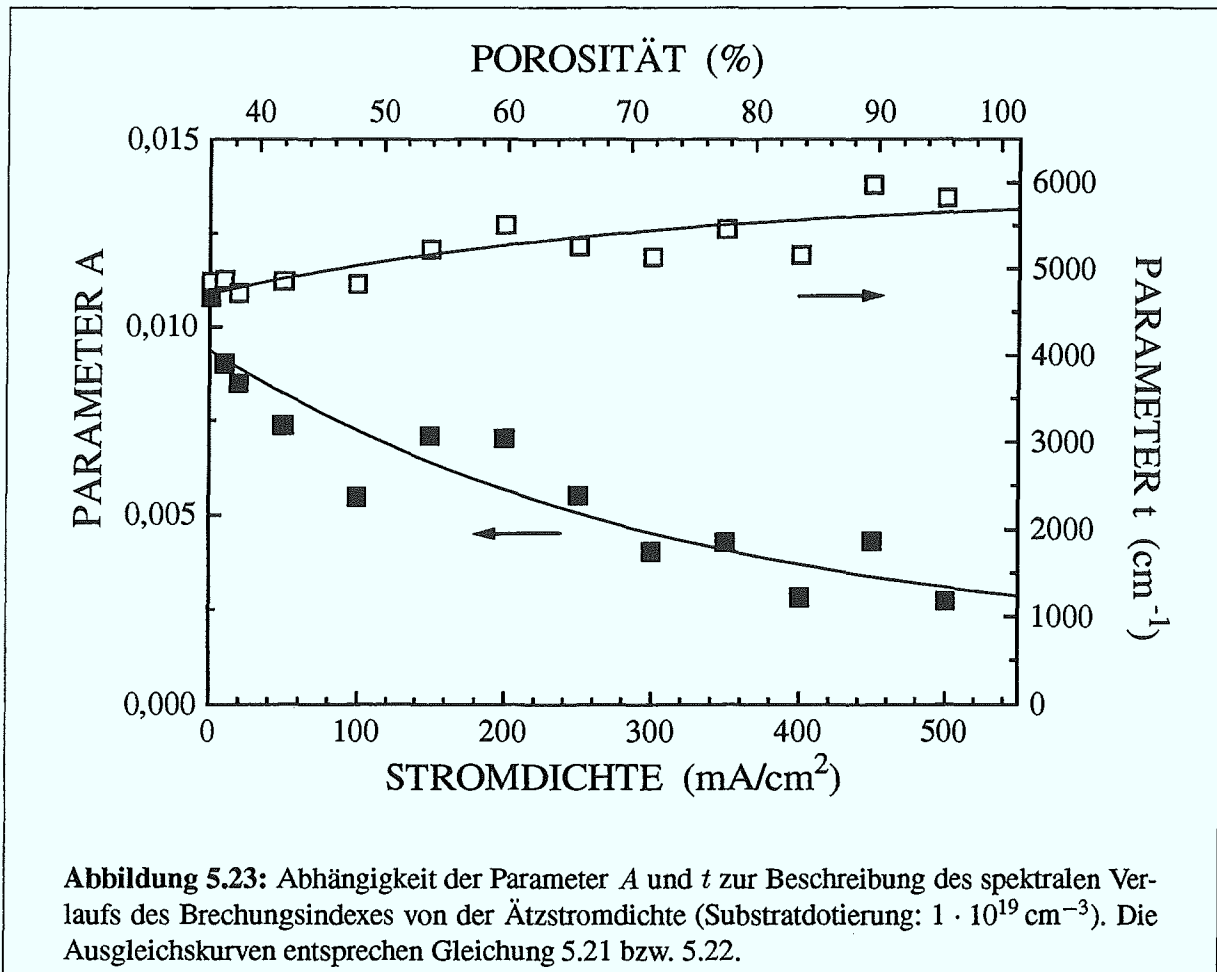
$$n_0(j) = 1,28 + 1,44 \cdot \exp(-j/170 \text{ mA/cm}^2) \quad (5.20)$$

$$A(j) = 0,00146 + 0,00792 \cdot \exp(-j/315 \text{ mA/cm}^2) \quad (5.21)$$

$$t(j) = 5873 \text{ cm}^{-1} - 1158 \text{ cm}^{-1} \cdot \exp(-j/300 \text{ mA/cm}^2) \quad (5.22)$$

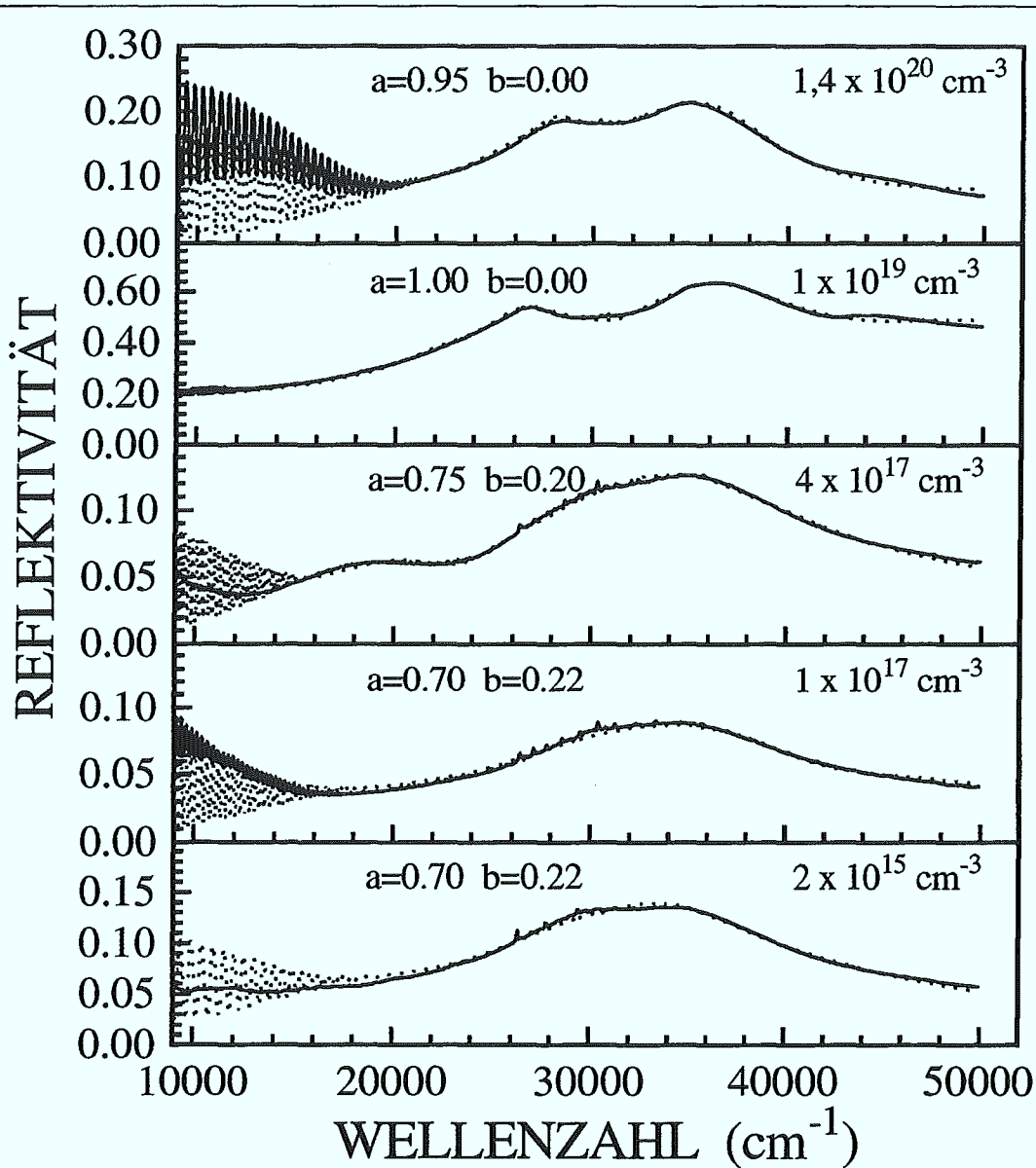
### 5.3.4 Abhängigkeit von der Substratdotierung

Die Herstellungsparameter der im folgenden gezeigten Proben entsprechen den Proben aus Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 (Stromdichte:  $20 \text{ mA/cm}^2$ , Ätzzeit 600 s). Die Schichtdicken und



Porositäten der betreffenden Proben sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Abbildung 5.24 zeigt die gemessenen Reflexionsspektren und deren numerische Anpassung als gestrichelte Linie. In dem Spektralbereich, in dem keine Schichtdickeninterferenzen auftreten, konnte bei allen Proben eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation erreicht werden. Als problematisch erwies sich jedoch eine zufriedenstellende Anpassung des Verlaufs der Schichtdickeninterferenzen. In allen Fällen ist die Amplitude der Interferenzen bei der Messung im Vergleich zur Anpassung geringer und/oder zeigt eine abweichende mittlere Reflektivität. Als mögliche Ursachen für diese Unterschiede kommen sowohl eine über den Meßfleck von 5 mm Durchmesser variierende Dicke der porösen Schicht als auch ein Tiefengradient in der Porosität in Frage. Anhand der hier durchgeführten Reflexionsmessungen lassen sich beide Effekte nicht in eindeutiger Weise voneinander separieren. Näheren Aufschluß sollen daher RAMAN-Messungen zur Tiefenabhängigkeit der Mikrostruktur (Abschnitt 5.7) geben.



**Abbildung 5.24:** Reflexionsspektren von porösen Schichten, die auf Substraten mit unterschiedlich hoher Dotierung hergestellt wurden. Die Herstellungsparameter waren für alle Proben identisch (Stromdichte:  $20 \text{ mA/cm}^2$ , Ätzzeit:  $600 \text{ s}$ ). Die numerische Anpassung des Reflexionsspektrums ist jeweils gestrichelt eingezeichnet. Die Werte  $a$  und  $b$  beschreiben die angenommene Rauigkeit der Grenzfläche Luft/PS gemäß Gleichung 5.15.

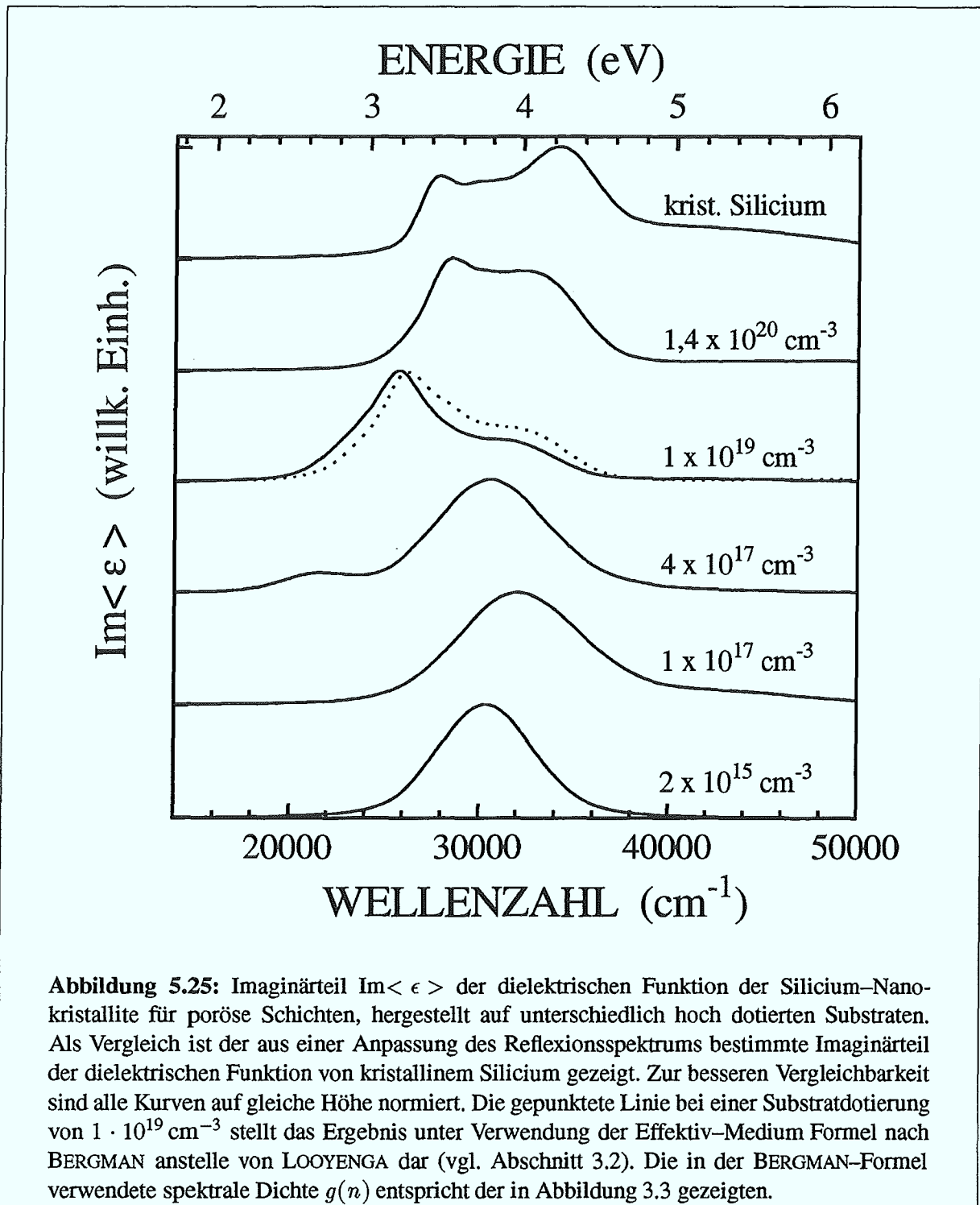
Obwohl der Interferenzhub und die mittlere Reflektivität bei der Messung nicht mit einer Simulation, unter Verwendung nur einer einzigen homogenen porösen Schicht, in Übereinstimmung zu bringen sind, wird dennoch die spektrale Lage der Interferenzminima und -maxima in der Simulation korrekt wiedergegeben. Aus diesem Grunde ist nur eine Bestimmung des „mittleren“ Brechungsindex der Schichten aus der Anpassung möglich. Dies wird im Abschnitt 5.4 für den Vergleich der Photolumineszenzintensität der Proben von Bedeutung sein.

Die großen Unterschiede in der Mikrostruktur der Proben (vgl. Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2) spiegeln sich auch im Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Nanokristallite wieder (Abbildung 5.25). Bei der Probe mit der höchsten Substratdotierung ähnelt der Verlauf von  $\text{Im}\langle\epsilon\rangle$  stark demjenigen von kristallinem Silicium, lediglich die  $E_2$ -Gapstruktur bei ca. 4.2 eV ist bei der porösen Schicht zu geringeren Energien verschoben und in ihrer Stärke reduziert. Bei der Probe, die auf  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dotiertem Substrat hergestellt wurde, tritt eine drastische Verschiebung des  $E'_0+E_1$ -Gaps zu geringeren Energien auf. Gleichzeitig setzt sich die Reduktion der Stärke des  $E_2$ -Gaps weiter fort.

Bei den Proben mit Substratdotierungen  $\leq 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  hat die sehr viel „feinere“ Mikrostruktur auch einen extrem geänderten Verlauf des  $\text{Im}\langle\epsilon\rangle$  zur Folge. Bei allen Proben ist im wesentlichen eine einzige breite Struktur zu erkennen, deren Zentrum in der energetischen Lage jedoch variiert. Ausgehend von der Probe mit einer Substratdotierung von  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  verschiebt das Maximum der Struktur mit fallender Dotierung zunächst zu höheren Energien. Da sich aufgrund der gleichgehaltenen Herstellungsbedingungen die Porosität der Schicht mit der Abnahme der Substratdotierung von 58% auf 65% erhöht, entspricht dieser Trend der bereits bekannten Blauverschiebung des Maximums mit steigender Stromdichte bzw. Porosität (vgl. Abbildung 5.15). Die Größe der gemäß Abbildung 5.15 mit einer Erhöhung der Porosität um 7% verbundene Energieverschiebung stimmt recht gut mit dem Ergebnis überein.

Nicht in dieses Schema paßt jedoch die Probe mit der geringsten Substratdotierung. Obwohl die Porosität gemäß gravimetrischer Messungen ebenfalls 65% betragen sollte, ist das Maximum der Struktur im  $\text{Im}\langle\epsilon\rangle$  extrem zu geringen Energien hin verschoben. Eine denkbare Ursache für diesen „Ausreißer“ könnte die schlechte Qualität der zur Verfügung stehenden Substrate mit dieser Dotierung sein. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß im Reflexionsspektrum dieser Probe (Abbildung 5.24) keinerlei deutliche Schichtdickeninterferenzen erkennbar sind, was ein Indiz für eine sehr inhomogene poröse Schicht ist.

Bei der Probe mit einer Substratdotierung von  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  tritt eine zusätzliche Struktur im  $\text{Im}\langle\epsilon\rangle$  bei etwa 2,6 eV auf. Im Hinblick auf die Klärung des Lumineszenzmechanismus von PS ist das Auftreten einer neuen Struktur im Imaginärteil der dielektrischen Funktion von besonderem Interesse. Ob sich eventuell Zusammenhänge zwischen den Photolumineszenzspektren der Proben und der dielektrischen Funktion erkennen lassen, soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.



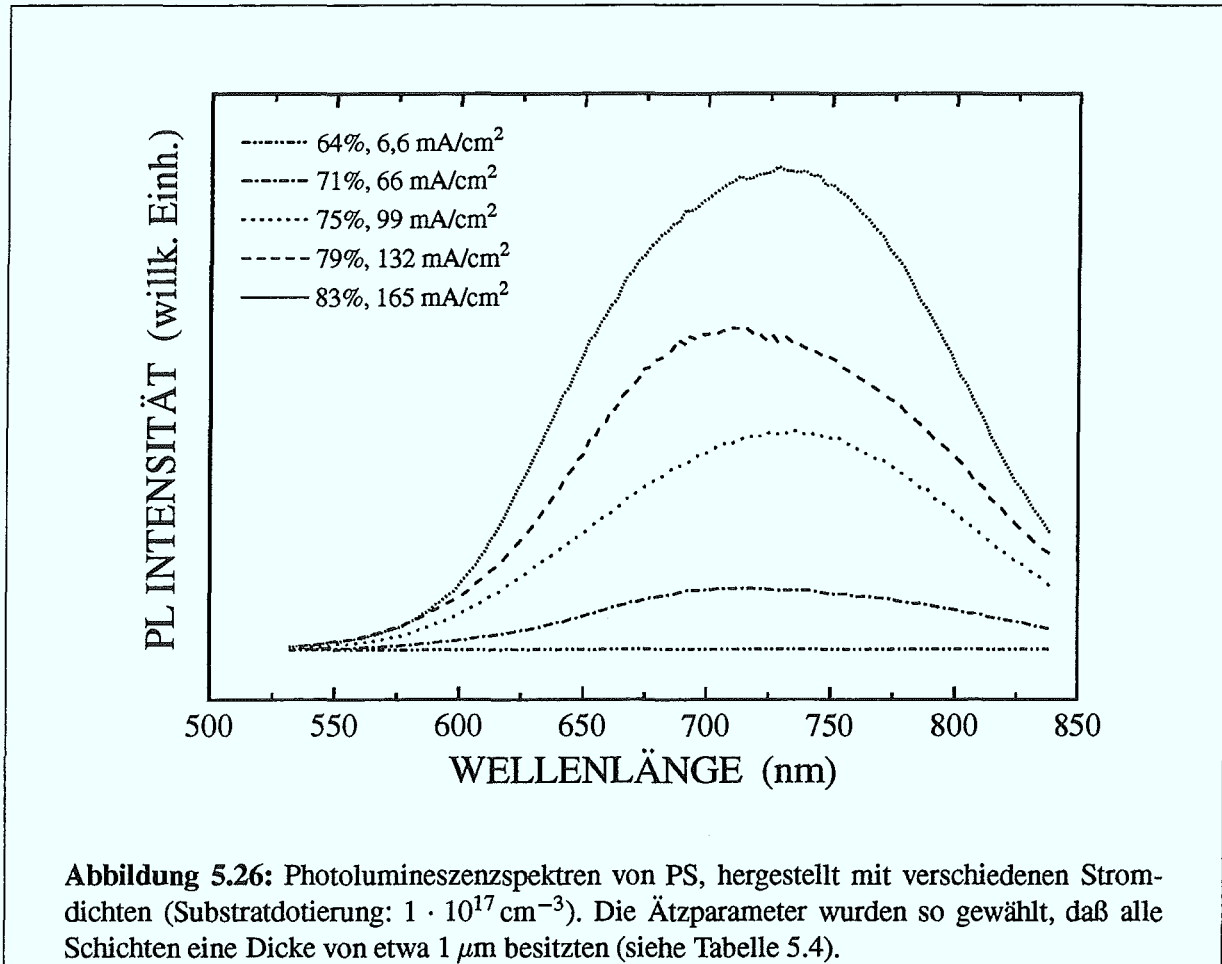
**Abbildung 5.25:** Imaginärteil  $\text{Im}\langle \epsilon \rangle$  der dielektrischen Funktion der Silicium-Nano-kristallite für poröse Schichten, hergestellt auf unterschiedlich hoch dotierten Substraten. Als Vergleich ist der aus einer Anpassung des Reflexionsspektrums bestimmte Imaginärteil der dielektrischen Funktion von kristallinem Silicium gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind alle Kurven auf gleiche Höhe normiert. Die gepunktete Linie bei einer Substratdotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  stellt das Ergebnis unter Verwendung der Effektiv-Medium Formel nach BERGMAN anstelle von LOOYENGA dar (vgl. Abschnitt 3.2). Die in der BERGMAN-Formel verwendete spektrale Dichte  $g(n)$  entspricht der in Abbildung 3.3 gezeigten.

Die erhaltene dielektrische Funktion für die Silicium Nanokristallite hängt von der verwendeten Effektiv-Medium Theorie ab. Wie stark diese Abhängigkeit sich auf das Ergebnis auswirkt, soll bei der Probe mit einer Substratdotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  demonstriert werden. Die durchgezogene Linie stellt das Ergebnis unter Verwendung der Effektiv-Medium Formel von LOOYENGA (Gleichung 3.33) dar. Als Vergleich wurde eine Anpassung mit der BERGMAN Effektiv-Medium Formel (Gleichung 3.31) durchgeführt (gepunktete Linie). Die dabei verwendete *spektrale Dichte*  $g(n)$  ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Das Ergebnis für  $\text{Im}\langle\epsilon\rangle$  unterscheidet sich geringfügig in der energetischen Lage und relativen Stärke der Interbandübergänge, der generelle Verlauf des Imaginärteils ist jedoch vergleichbar. Das Fazit aus dieser Betrachtung ist, daß die großen Unterschiede im  $\text{Im}\langle\epsilon\rangle$  bei den Proben in Abbildung 5.25 in jedem Fall auf eine geänderte Bandstruktur in den Silicium Nanokristalliten zurückgeführt werden müssen und nicht allein durch Unterschiede in der Mikrotopologie erklärbar sind.

## 5.4 Photolumineszenz-Intensität

Die Entdeckung der sehr intensiven sichtbaren *Photolumineszenz* von porösem Silicium [14] stellt den wesentlichen Grund für die seit diesem Zeitpunkt sprunghaft angestiegenen Forschungsaktivitäten dar. Kurze Zeit später gelang der Nachweis, daß auch die für Bauelementanwendungen notwendige *Elektrolumineszenz* mit porösem Silicium möglich ist [15]. Um die geringe Effizienz der ersten lichtemittierenden Bauelemente aus PS zu steigern, wurden seitdem zweierlei Ansätze verfolgt. Zum einen gilt es, die Herstellungsbedingungen für die poröse Schicht hinsichtlich einer möglichst hohen Lumineszenzeffizienz zu optimieren, zum anderen muß die anschließend notwendige Kontaktierung der Schicht so durchgeführt werden, daß keine Schädigung der Schicht auftritt und ein guter elektrischer Kontakt gewährleistet ist.

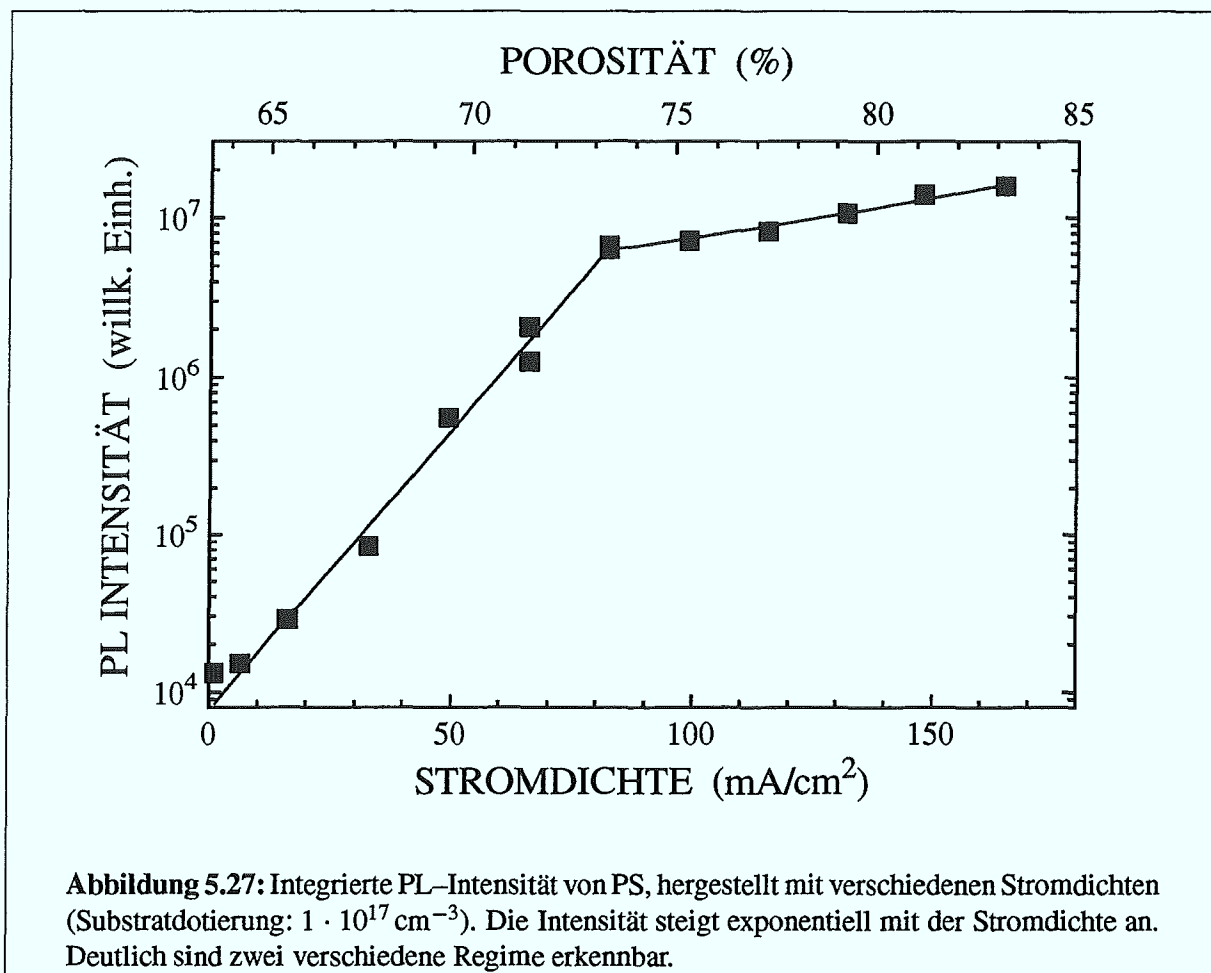
In diesem Abschnitt soll die Anhängigkeit der Photolumineszenzintensität sowohl von der zur Herstellung verwendeten Stromdichte — und somit der Porosität der Schicht — als auch der Substratdotierung untersucht werden. Obwohl bisher noch kein endgültiger Beweis erbracht werden konnte, so wird im allgemeinen davon ausgegangen, daß mit einer Steigerung der Effizienz der *Photolumineszenz* zugleich auch die Effizienz der *Elektrolumineszenz* steigt. Unter dieser Annahme kann eine Optimierung der Herstellungsparameter der Schichten in Bezug auf eine hohe Photolumineszenzintensität erfolgen, ohne für die Proben aufwendige Elektrolumineszenzmessungen durchführen zu müssen. Ebenso erlauben Photolumineszenzmessungen durch einen Vergleich mit der Mikrostruktur der Proben Rückschlüsse auf den Lumineszenzmechanismus. Die hier durchgeführten Messungen bleiben auf die sichtbare „rote“ Lumineszenzbande von PS beschränkt.



### 5.4.1 Abhängigkeit von der Stromdichte

Die Abhängigkeit der Photolumineszenz (PL) von der zur Herstellung der Schicht verwendeten Stromdichte wurde für eine Substratdotierung von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  untersucht. Die Stromdichten und Ätzzeiten entsprechen den in Tabelle 5.4 aufgelisteten Werten, so daß alle Schichten eine Dicke von etwa  $1 \mu\text{m}$  besitzen. Die Proben wurden unter UHV-Bedingungen gemessen, um eine photoinduzierte Oxidation während der Messung auszuschließen. Zur Anregung wurde die 457 nm Linie des Argon-Ionenlasers verwendet. Die eingestrahlte Leistung von  $10 \mu\text{W}$  wurde auf einen Fokusbereich von  $125 \mu\text{m}$  fokussiert.

Abbildung 5.26 zeigt die gemessenen PL-Spektren. Zur besseren Übersicht ist nur eine Auswahl aus den untersuchten Proben gezeigt. Die Spektren der nicht dargestellten Proben fügen sich jedoch in den erkennbaren Trend ein. Mit steigender Stromdichte nimmt die PL-Intensität



kontinuierlich zu. Die spektrale Lage der Lumineszenzbande ändert sich nicht mit der Stromdichte. Die unterschiedlichen Positionen der Maxima der PL-Spektren sind auf Interferenzeffekte zurückzuführen (s.u.).

Die Abhängigkeit der über den gemessenen Spektralbereich integrierten PL-Intensität von der Stromdichte ist in Abbildung 5.27 gezeigt. Zu beachten ist die logarithmische Skala für die PL-Intensität. Mit zunehmender Stromdichte steigt die Intensität exponentiell an. Einem sehr schnellen Anstieg der Intensität über 3 Größenordnungen bis zu einer Stromdichte von etwa  $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$  folgt ein zweites Regime, das durch einen weniger starken Anstieg gekennzeichnet ist.

Bei der Interpretation der Abhängigkeit der PL-Intensität von der Stromdichte muß bedacht werden, daß die gemessene Intensität nicht ausschließlich von der Quanteneffizienz der porösen

Schicht abhängt. Vielmehr sind aufgrund der unterschiedlichen optischen Konstanten der Schichten auch die internen Verluste des „PL-Lichtes“ durch Absorption und Reflexion an der Grenzfläche PS/Luft von der Herstellungsstromdichte abhängig. Ebenso ergeben sich Unterschiede in der Tiefenverteilung der Intensität des anregenden Laserstrahls. Da die optischen Konstanten der Schichten bereits bestimmt wurden, kann auf die tatsächliche PL-Effizienz der porösen Schicht zurückgerechnet werden:

Wird die Feldstärke  $E_{\text{ex}}$  des anregenden Laserstrahls außerhalb der Probe zu 1 gesetzt, so ergibt sich die Feldstärke in der Tiefe  $x$  zu (siehe Abbildung 5.28 und Abschnitt 3.3):

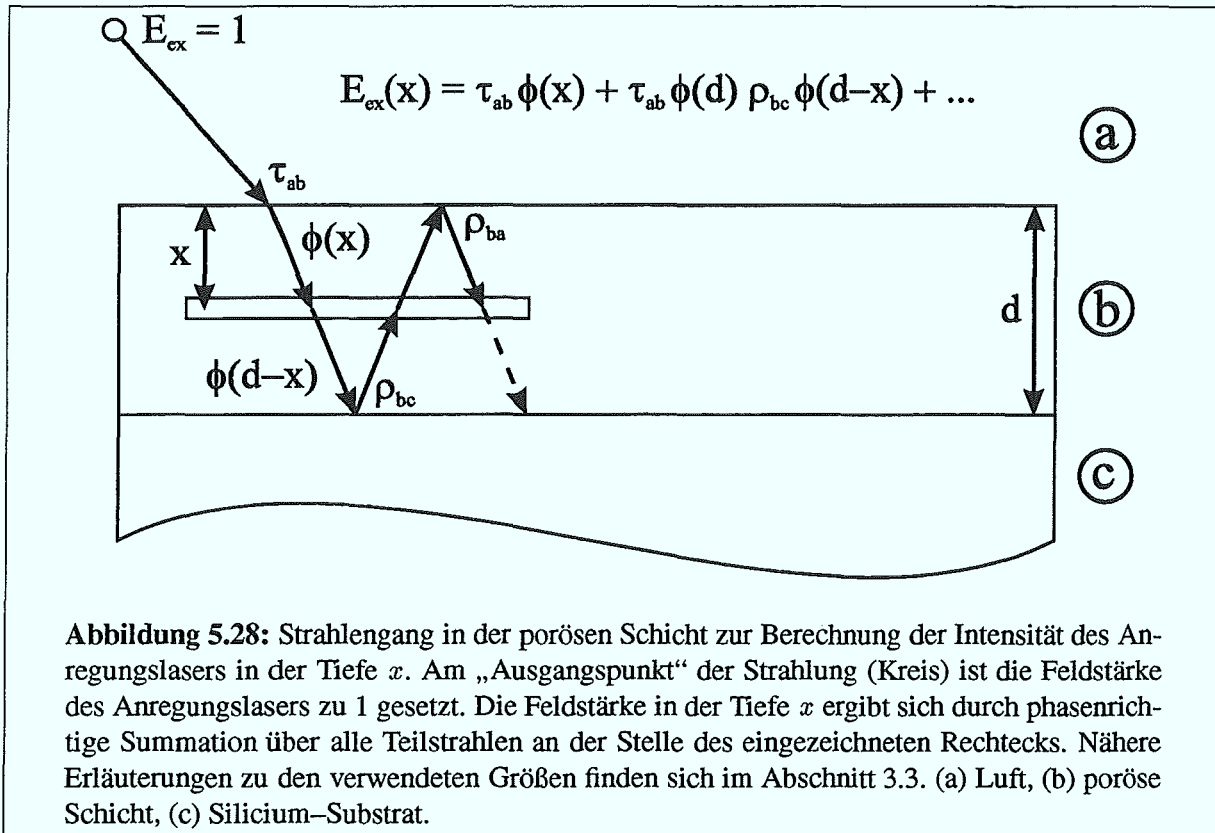
$$\begin{aligned}
 E_{\text{ex}}(x) &= \tau_{ab} \phi(x) && + \tau_{ab} \phi(d) \rho_{bc} \phi(d-x) && + \\
 &\tau_{ab} [\phi(d) \rho_{bc} \phi(d) \rho_{ba}] \phi(x) && + \tau_{ab} \phi(d) \rho_{bc} [\phi(d) \rho_{ba} \phi(d) \rho_{bc}] \phi(d-x) && + \\
 &\dots && + \dots && \\
 &= \tau_{ab} \phi(x) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} [\phi(d) \rho_{bc} \phi(d) \rho_{ba}]^n && + \\
 &\tau_{ab} \phi(d) \rho_{bc} \phi(d-x) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} [\phi(d) \rho_{ba} \phi(d) \rho_{bc}]^n && \\
 &= \frac{\tau_{ab} \cdot (\phi(x) + \phi(d) \rho_{bc} \phi(d-x))}{1 - \phi(d) \rho_{bc} \phi(d) \rho_{ba}} && \quad (5.23)
 \end{aligned}$$

Die Anregungsintensität  $I_{\text{ex}}(x)$  in der Tiefe  $x$  ist daher:

$$I_{\text{ex}}(x) = |E_{\text{ex}}(x)|^2 \quad (5.24)$$

Abbildung 5.29 zeigt den Verlauf von  $I_{\text{ex}}(x)$  beispielhaft für zwei der untersuchten Proben. Bei der niederporösen Probe ergibt sich wegen der relativ starken Absorption der porösen Schicht im wesentlichen ein exponentieller Abfall der Intensität mit zunehmender Tiefe. Bei der hochporösen Probe hingegen, führt die vielfache innere Reflexion des Lichtes zu einem stark ausgeprägten Interferenzmuster der Anregungsintensität.

Die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines Photons mit der Wellenlänge  $\lambda$  sei als  $\eta(\lambda)$  bezeichnet. Geht man zur Vereinfachung des Problems davon aus, daß die numerische Apertur des Sammelobjektivs klein ist, so wird nur der Teil des PL-Lichtes erfaßt, dessen Ausbreitungsrichtung senkrecht zur Schicht ist. Hat die Feldstärke des PL-Lichtes in der Tiefe  $x$  den Betrag

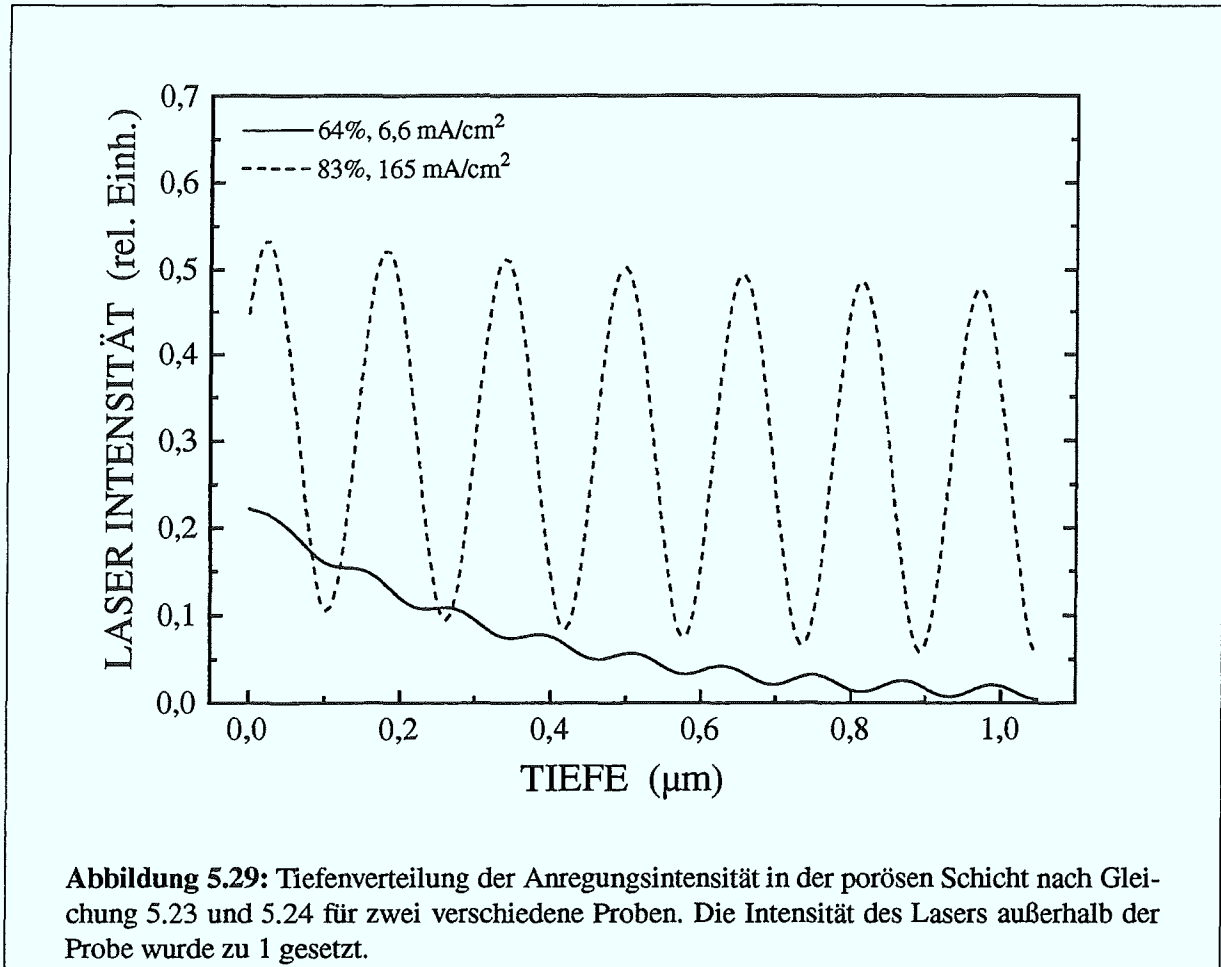


1, so ist diese außerhalb der Probe durch Absorption und innere Reflexion reduziert auf (siehe Abbildung 5.30):

$$\begin{aligned}
 E_{\text{PL}}(x) &= \phi(x) \tau_{ba} + \phi(d-x) \rho_{bc} \phi(d) \tau_{ba} + \\
 &\quad \phi(x) [\rho_{ba} \phi(d) \rho_{bc} \phi(d)] \tau_{ba} + \phi(d-x) \rho_{bc} \phi(d) [\rho_{ba} \phi(d) \rho_{bc} \phi(d)] \tau_{ba} + \\
 &\quad \dots + \dots \\
 &= \frac{\phi(x) \tau_{ba}}{1 - \rho_{ba} \phi(d) \rho_{bc} \phi(d)} + \frac{\phi(d-x) \rho_{bc} \phi(d) \tau_{ba}}{1 - \rho_{ba} \phi(d) \rho_{bc} \phi(d)} \\
 &= \frac{\tau_{ba} \cdot (\phi(x) + \phi(d-x) \rho_{bc} \phi(d))}{1 - \rho_{ba} \phi(d) \rho_{bc} \phi(d)} \quad (5.25)
 \end{aligned}$$

bzw.

$$I_{\text{PL}}(x) = |E_{\text{PL}}(x)|^2 \quad (5.26)$$

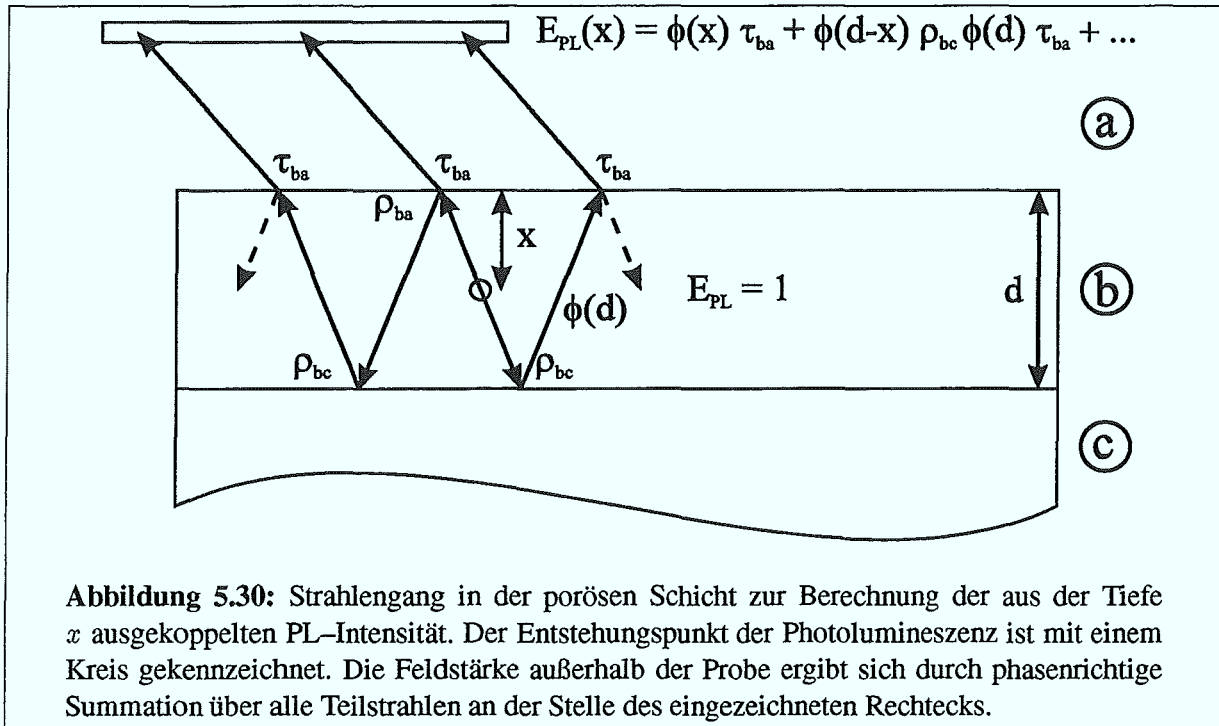


Die Abhängigkeit von  $\tau$ ,  $\rho$  und  $\phi$  von der Wellenlänge wurde dabei zur besseren Übersichtlichkeit nicht ausgeschrieben.

Obwohl davon ausgegangen wurde, daß nur das senkrecht zur Schicht emittierte Licht detektiert wird, muß zur Berechnung der externen PL-Intensität die Abhängigkeit des *in* der Schicht erfaßten Raumwinkels  $\Omega_{\text{int}}$  vom Brechungsindex  $n_b(\lambda)$  der porösen Schicht berücksichtigt werden. Für Licht, das sich nahezu senkrecht zur Schicht ausbreitet gilt:

$$\Omega_{\text{int}} = \frac{\Omega_{\text{ext}}}{n_b(\lambda)^2} \quad (5.27)$$

wobei  $\Omega_{\text{ext}}$  der von dem Sammelobjektiv erfaßte Raumwinkel ist.



Insgesamt ergibt sich die extern gemessene PL-Intensität zu:

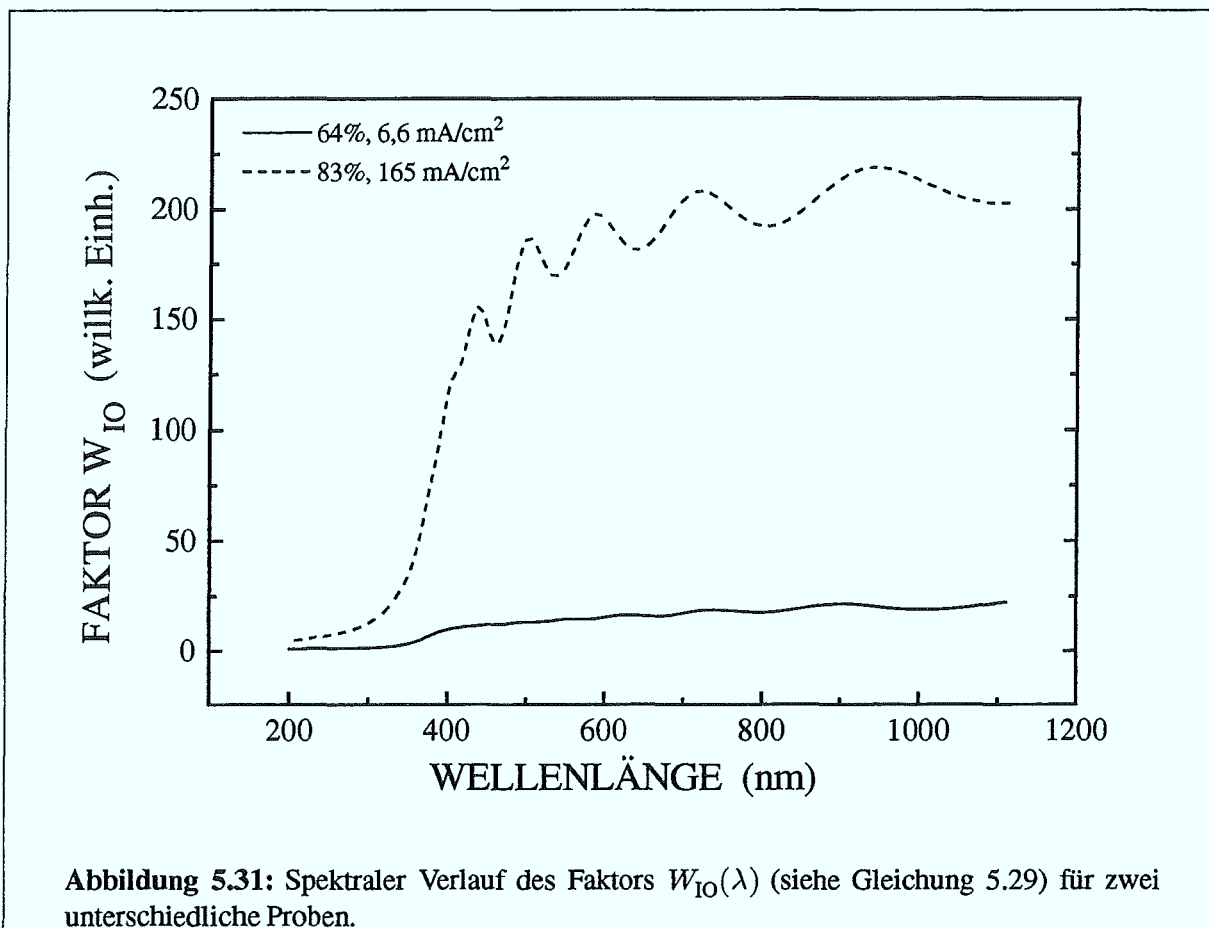
$$PL_{\text{ext}}(\lambda) \sim \frac{\eta(\lambda)}{n_b(\lambda)^2} \int_0^d I_{\text{ex}}(x) \cdot I_{\text{PL}}(x, \lambda) dx \quad (5.28)$$

$$= \eta(\lambda) \cdot W_{\text{IO}}(\lambda) \quad (5.29)$$

Abbildung 5.31 zeigt den spektralen Verlauf des Faktors  $W_{\text{IO}}(\lambda)$  für zwei unterschiedliche Proben. Neben der Tatsache, daß die extern gemessene PL-Intensität in großem Maße von dem Faktor  $W_{\text{IO}}(\lambda)$  bestimmt wird, erklären die Berechnungen auch das Vorhandensein der bei PL-Messungen vielfach beobachteten Schichtdickeninterferenzen.

Abbildung 5.32 zeigt die Abhängigkeit der spektral integrierten PL-Effizienz  $\eta(\lambda)$  von der Stromdichte. Im Vergleich mit Abbildung 5.27 wird zunächst deutlich, daß die große Variation der *extern* gemessenen PL-Intensität über mehr als 3 Größenordnungen zu einem beträchtlichen Teil auf den Faktor  $W_{\text{IO}}(\lambda)$  zurückgeführt werden kann. Die *interne* PL-Effizienz hingegen variiert in Abhängigkeit der Herstellungsstromdichte um lediglich 2 Größenordnungen.

Auch die PL-Effizienz zeigt zwei deutlich voneinander unterscheidbare Bereiche. Bis zu einer Stromdichte von etwa  $80 \text{ mA/cm}^2$  bzw. einer Porosität von 73% steigt die Effizienz sehr stark

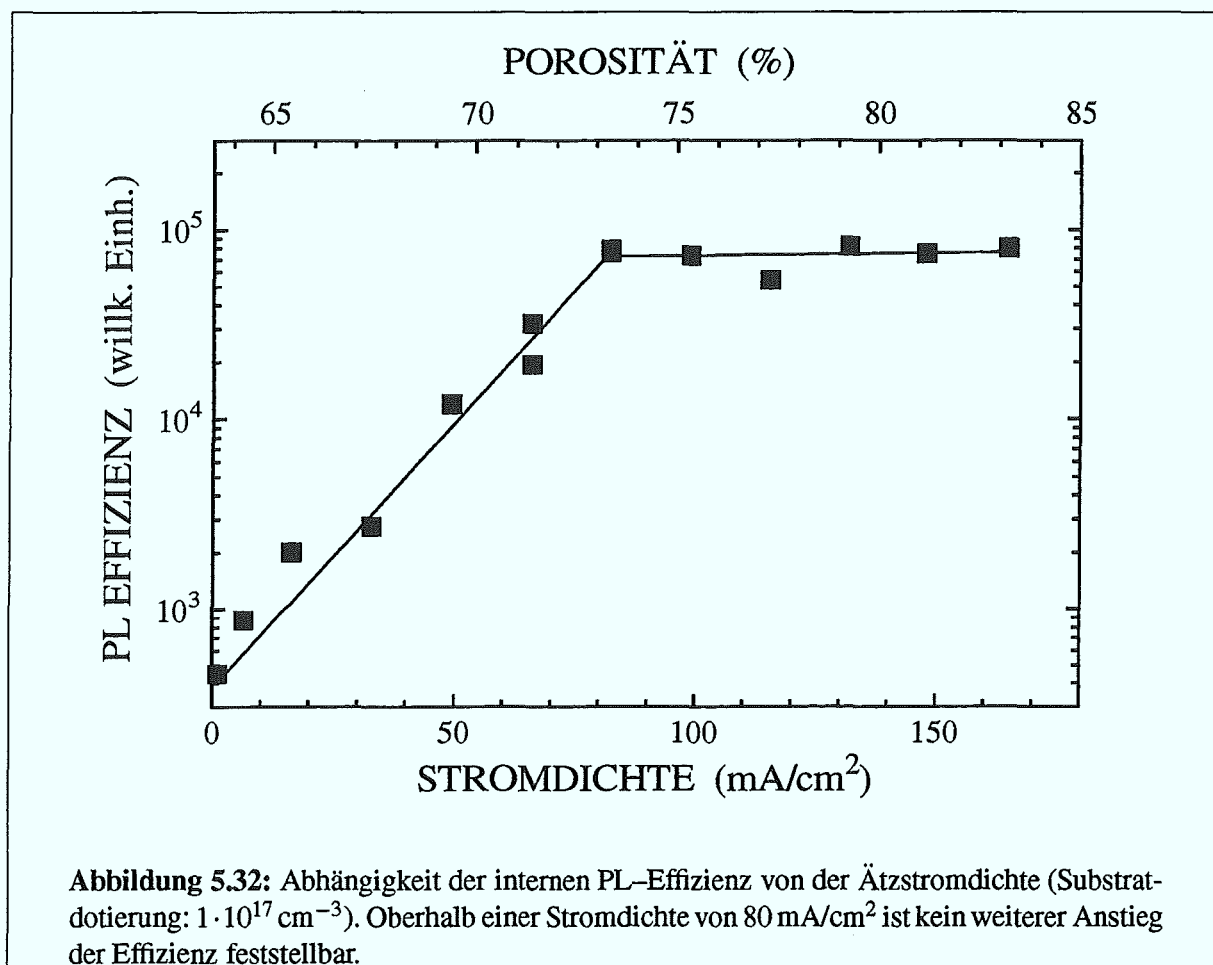


an. Oberhalb dieser Stromdichte ist keine weitere Erhöhung der PL-Effizienz feststellbar. Die beobachtete Steigerung der externen PL-Intensität in diesem Bereich ist daher ausschließlich auf eine steigende Anregungsintensität in der Schicht und abnehmende Verluste des PL-Lichtes in der Probe zurückzuführen.

Eine Erklärung für den exponentiellen Anstieg der PL-Effizienz bis zu einer Stromdichte von  $80 \text{ mA/cm}^2$  kann auf Basis der vorliegenden Daten leider nicht gegeben werden. Denkbar wären z.B. Veränderungen der Mikrostruktur, die den Tunnelprozeß von Ladungsträgern von passivierten in nicht passivierte Nanokristallite beeinflussen [67].

#### 5.4.2 Abhängigkeit von der Substratdotierung

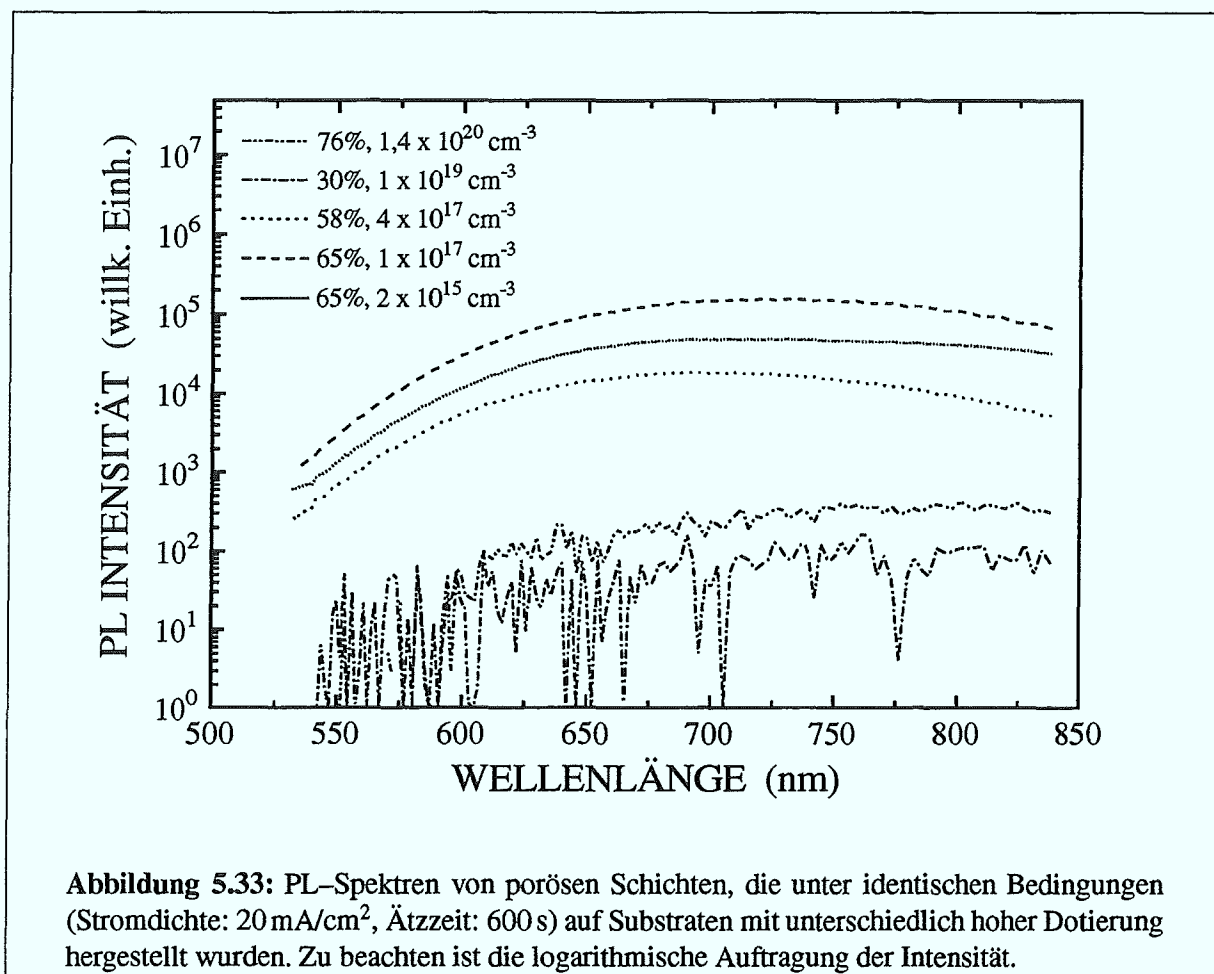
Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Substratdotierung wurden Proben unter identischen Herstellungsbedingungen (Stromdichte:  $20 \text{ mA/cm}^2$ , Ätzzeit: 600 s)



auf Substraten mit Dotierungen von  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bis  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  präpariert. Die aus diesen Herstellungsparametern resultierenden Schichtdicken und Porositäten sind Tabelle 5.3 zu entnehmen.

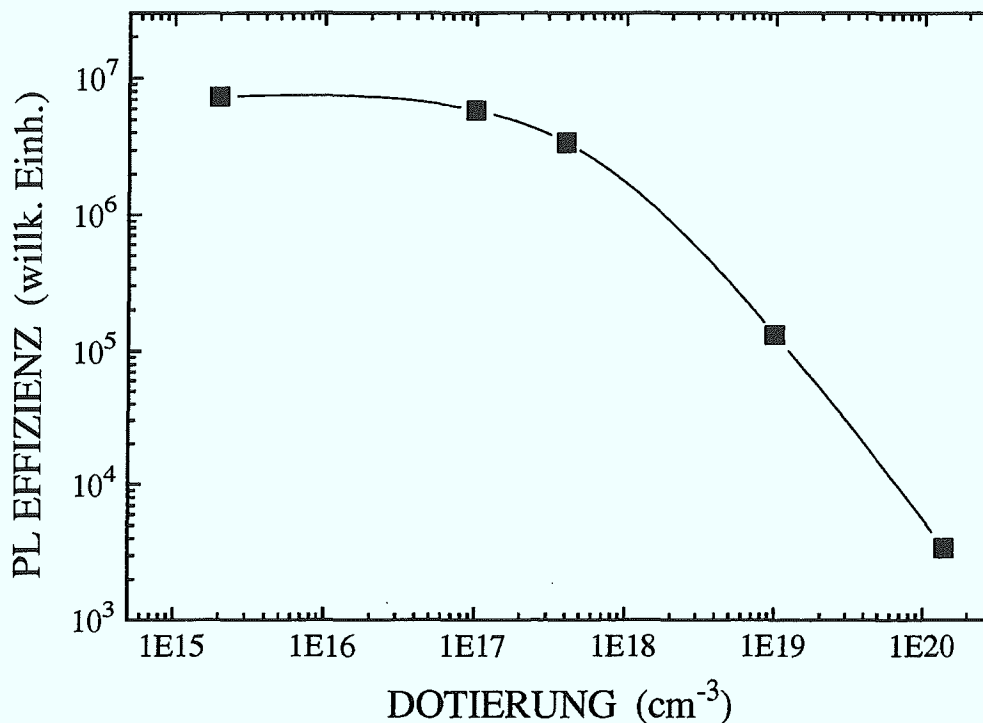
Die Messung der Photolumineszenzspektren wurde wiederum unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Um auch die extrem schwache Photolumineszenz der Proben auf hochdotierten Substraten noch messen zu können, wurde die Intensität des anregenden Lasers auf 1 mW gesteigert. Der Durchmesser des Laserfokus auf der Probe betrug unverändert  $125 \mu\text{m}$ . Da sich bei den teilweise sehr geringen PL-Intensitäten der Proben eine Lumineszenz der optischen Komponenten im Strahlengang (Polarisator, Umlenkprisma, Sammellinsen) störend bemerkbar macht, wurde unter identischen Bedingungen das PL-Spektrum einer kristallinen Silicium-Probe gemessen und von den PL-Spektren der porösen Schichten subtrahiert.

Um die in ihrer Intensität über mehrere Größenordnungen variierenden PL-Spektren darstellen



zu können, wurde eine logarithmische Auftragung gewählt (Abbildung 5.33). Da es sich um „dicke“ Schichten handelt, liegen die Interferenzen der PL-Spektren (im Gegensatz zu Abbildung 5.26) so dicht, daß die spektrale Lage des PL-Maximums nicht verfälscht wird. Bei den Proben mit geringer Substratdotierung findet sich das Maximum der PL-Intensität zwischen  $700$  und  $730 \text{ nm}$ . In Abhängigkeit der Dotierung ist kein Trend erkennbar. Für hohe Substratdotierungen verschiebt sich das Maximum der PL-Intensität auf etwa  $800 \text{ nm}$ . Die geringe Intensität und der begrenzte Meßbereich erlauben jedoch nur eine sehr ungenaue Angabe.

Für eine genaue Auswertung der PL-Intensität wurde, basierend auf den im Abschnitt 5.3.4 bestimmten effektiven dielektrischen Funktionen, wiederum die interne PL-Effizienz  $\eta(\lambda)$  berechnet und über den gemessenen Spektralbereich integriert. In Abhängigkeit der Substratdotierung ergibt sich der in Abbildung 5.34 gezeigte Verlauf. Bei niedrigen Substratdotierungen ( $\leq 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) ist die PL-Intensität von der Dotierung nahezu unabhängig. Eine Steigerung



**Abbildung 5.34:** Abhängigkeit der internen PL-Effizienz von der Substratdotierung. Für hoch dotierte Substrate nimmt die Effizienz extrem stark ab.

der Dotierung auf  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  führt zu einem deutlichen Abfall der PL-Intensität. Dies ist verständlich, da mit dieser Steigerung der Substratdotierung ein Wechsel der Mikrostruktur von mikro- nach mesoporös verbunden ist (vgl. Abschnitt 5.2). Mit weiter ansteigender Dotierung setzt sich der drastische Abfall der PL-Intensität fort. Dies deutet darauf hin, daß bei einer Substratdotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  trotz der an sich mesoporösen Struktur der Schicht noch Nanokristallite vorhanden sind, deren Durchmesser klein genug ist, um eine effiziente Photolumineszenz zu erzeugen. Vorstellbar ist beispielsweise eine sich auf den Poreinnenwänden befindende nanokristalline Schicht, die auch im Falle von n-dotierten Substraten beobachtet wird [41]. Diese Annahme wird durch die Beobachtung einer Elektrolumineszenz bei der anodischen Oxidation von Proben, die auf  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dotierten Substraten hergestellt wurden, gestützt [137].

## 5.5 Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses

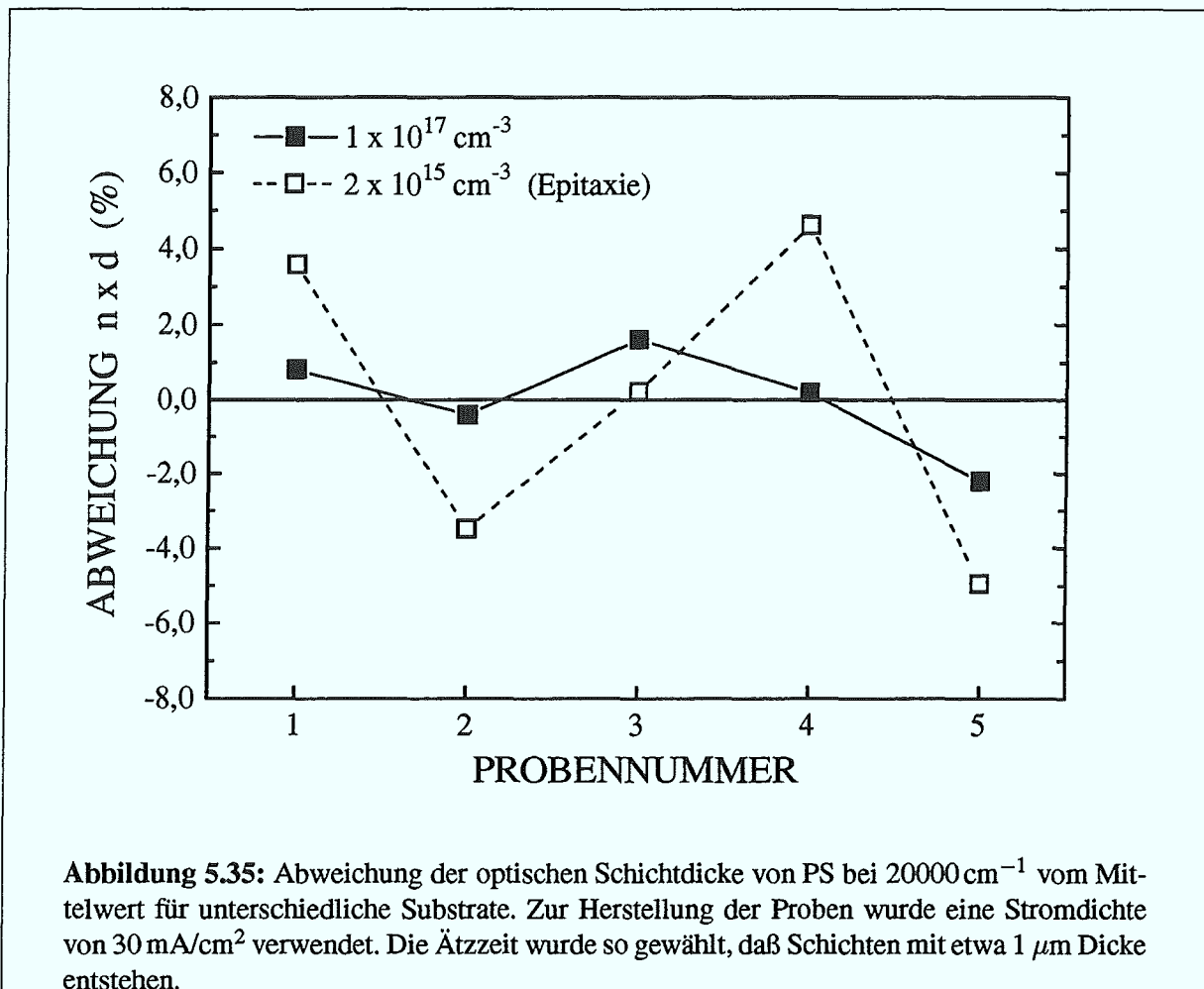
Neben einer genauen Kenntnis der Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Herstellungsparameter muß für einen Einsatz von porösem Silicium in der Mikroelektronik oder Mikrooptik vor allem auch die reproduzierbare Herstellung von Schichten gewährleistet sein. Die Eigenschaften, an denen sich die Reproduzierbarkeit der Herstellung am leichtesten überprüfen läßt, sind die Schichtdicke und die Porosität. Während eine Messung der Schichtdicke mit dem Rasterelektronenmikroskop hinreichend genau durchführbar ist, scheitert die direkte Bestimmung der Porosität mittels Gravimetrie an der zu großen Ungenauigkeit der Methode. Da die Porosität jedoch zugleich den Brechungsindex der Schicht bestimmt, ist die Überprüfung der Reproduzierbarkeit auch anhand von Reflexionsspektren möglich.

Die spektrale Lage der Minima der Schichtdickeninterferenzen in Reflexionsspektren (vgl. Abbildung 5.12) wird durch die „optische Dicke“ ( $n \cdot d$ ) der Schicht bestimmt. Eine eventuelle Verschiebung der spektralen Lage eines bestimmten Interferenzminimums für identisch präparierte Proben kann folglich als Maß für die Reproduzierbarkeit der Herstellung gewertet werden. Da die optische Weglänge für die Verwendung von Schichtsystemen aus PS als Interferenzfilter gleichzeitig die eigentlich relevante Größe darstellt, wurde auf eine separate Messung der tatsächlichen Dicke  $d$  verzichtet.

Abbildung 5.35 zeigt die prozentuale Abweichung der optischen Schichtdicke vom Mittelwert für Probenserien auf unterschiedlichen Substraten. Zur Herstellung der Proben wurde eine Stromdichte von  $30 \text{ mA/cm}^2$  verwendet. Die Dicke der Schichten betrug etwa  $1 \mu\text{m}$ . Die Änderung der optischen Dicke wurde anhand eines Interferenzminimums in der Nähe von  $20000 \text{ cm}^{-1}$  gemessen.

Für die Probenserie, die auf  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotierten Substraten hergestellt wurde, ergeben sich Abweichungen der optischen Schichtdicke von etwa  $\pm 2\%$ . Die Probenserie auf den  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  dotierten Epitaxieschichten zeigt hingegen deutlich größere Abweichungen von  $\pm 5\%$ . Da die Präparationsparameter für beide Serien identisch waren, können die größeren Abweichungen bei den  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  dotierten Substraten nur auf eine schlechtere Qualität dieser Substrate zurückgeführt werden. So ist es beispielsweise denkbar, daß Schwankungen in der Dotierkonzentration über den Wafer hinweg für die schlechtere Reproduzierbarkeit bei den Epitaxieschichten verantwortlich sind.

Während für die Anwendung von PS als lichtemittierende Schicht, Sensor oder Wellenleiter eine Abweichung der Schichtdicke um  $\pm 2\%$  toleriert werden kann, so ist besonders für schmalbandige optische Filter aus PS eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit notwendig. Ein denkbarer Ansatz zur Erreichung einer besseren Reproduzierbarkeit beim Herstellungsprozeß



ist beispielsweise eine „online“ Kontrolle der Dicke durch die Auswertung der Schichtdickeninterferenzen während des Ätzprozesses bei Beleuchtung mittels Laser. Dieses Verfahren würde dem häufig beim *reaktiven Ionenätzen* (RIE) verwendeten Interferenzverfahren zur Bestimmung von Ätzraten entsprechen.

## 5.6 Einfluß des chemischen Ätzvorgangs

Neben der *elektrochemischen* Auflösung von Silicium, die einen makroskopischen Ladungsfluß voraussetzt, findet auch eine *chemische* Auflösung des Siliciums statt, bei der die benötigten Ladungen durch lokale Kreisströme zur Verfügung gestellt werden [138]. Die dabei ablaufende

chemische Reaktion kann wie folgt zusammengefaßt werden:



In konzentrierter HF-Lösung ist diese rein chemische Ätzrate für Silicium sehr gering (ca. 0.3 Å/min) [139]. Im Gegensatz zu dem *elektrochemischen* Prozeß, der die Zufuhr von Löchern aus dem Silicium-Substrat voraussetzt und der infolgedessen nur an der Grenzfläche PS/Substrat ablaufen kann, steht als Angriffspunkt für den *chemischen* Prozeß die gesamte innere Oberfläche der porösen Schicht zur Verfügung. Da diese im Vergleich zur Grenzfläche PS/Substrat sehr groß ist, muß besonders bei langen Ätzzeiten eine Zunahme der Porosität durch den chemischen Ätzvorgang berücksichtigt werden.

Um den Einfluß des chemischen Ätzvorgangs auf die Porosität zu untersuchen, wurden Proben hergestellt und nach Ende des elektrochemischen Prozesses für unterschiedlich lange Zeit in der Ätzlösung (HF-Konzentration 25%) belassen. Als Substratmaterial wurden Wafer mit einer Dotierung von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  verwendet. Die elektrochemische Ätzzeit betrug für alle Proben 108 s bei einer Stromdichte von  $55 \text{ mA/cm}^2$ . Diese Parameter führen gemäß Abschnitt 5.1 zu Schichten mit 70% Porosität und Dicken von  $5 \mu\text{m}$ . Abbildung 5.36 zeigt die gravimetrisch bestimmte Porosität in Abhängigkeit von der Zeit, die die poröse Schicht zusätzlich in der Ätzlösung verblieben ist. Aufgrund der Streuung der Meßwerte und des großen Fehlerbereichs ist bis zu einer Zeit von 10 min kein eindeutiger Trend erkennbar. Für eine Zeit von 30 min ergibt sich eine deutliche Zunahme der Porosität um 10 bis 15%.

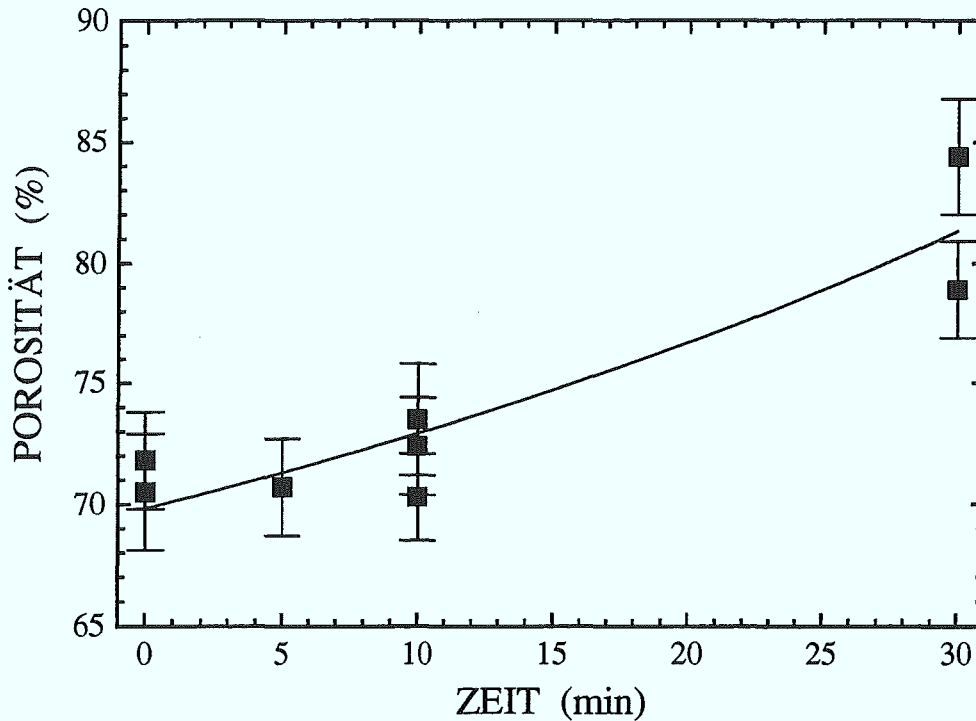
Die Zunahme der Porosität bzw. Abnahme des Silicium-Füllfaktors  $f$  mit der Zeit hängt von der chemischen Ätzrate  $R$  und der spezifischen Oberfläche der porösen Schicht ab:

$$\frac{df}{dt} = -R \cdot \sigma_{\text{PS}}(f) \quad (5.31)$$

Um den zeitlichen Verlauf von  $f(t)$  erklären zu können, muß daher zunächst die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche  $\sigma_{\text{PS}}$  von der Porosität bzw. dem Füllfaktor  $f$  untersucht werden. Als Maß für die Größe der inneren Oberfläche einer porösen Schicht kann die Oszillatorstärke der Si-H<sub>x</sub> Schwingungen, die durch eine Anpassung von IR-Reflexionsspektren gewonnen wird, angesehen werden [140]. Für die bereits in Abschnitt 5.3.2 untersuchten Proben wurde die Si-H<sub>x</sub> Oszillatorstärke bestimmt [140]. Für eine Substratdotierung von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ergibt sich die in Abbildung 5.37 gezeigte Abhängigkeit der Si-H<sub>x</sub> Intensität von der Stromstärke bzw. Porosität.

Die Si-H<sub>x</sub> Intensität und somit auch die spezifische Oberfläche der porösen Schicht nimmt mit steigender Porosität linear zu. Für die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von dem Silicium-Füllfaktor  $f$  kann daher folgende Beziehung angenommen werden:

$$\sigma_{\text{PS}} = a - bf \quad (5.32)$$



**Abbildung 5.36:** Zunahme der Porosität durch chemisches Ätzen. Es ist diejenige Zeit angegeben, die die Proben nach Beendigung des elektrochemischen Herstellungsprozesses zusätzlich in dem Elektrolyt (HF-Konzentration 25%) belassen wurden. Die Proben wurden auf Substraten mit einer Dotierung von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  hergestellt. Die Stromdichte betrug  $55 \text{ mA/cm}^2$  und die Ätzzeit 108 s. Diese Parameter führen zu Schichten mit 70% Porosität und  $5 \mu\text{m}$  Dicke.

Gleichung 5.31 kann folglich umgeschrieben werden zu

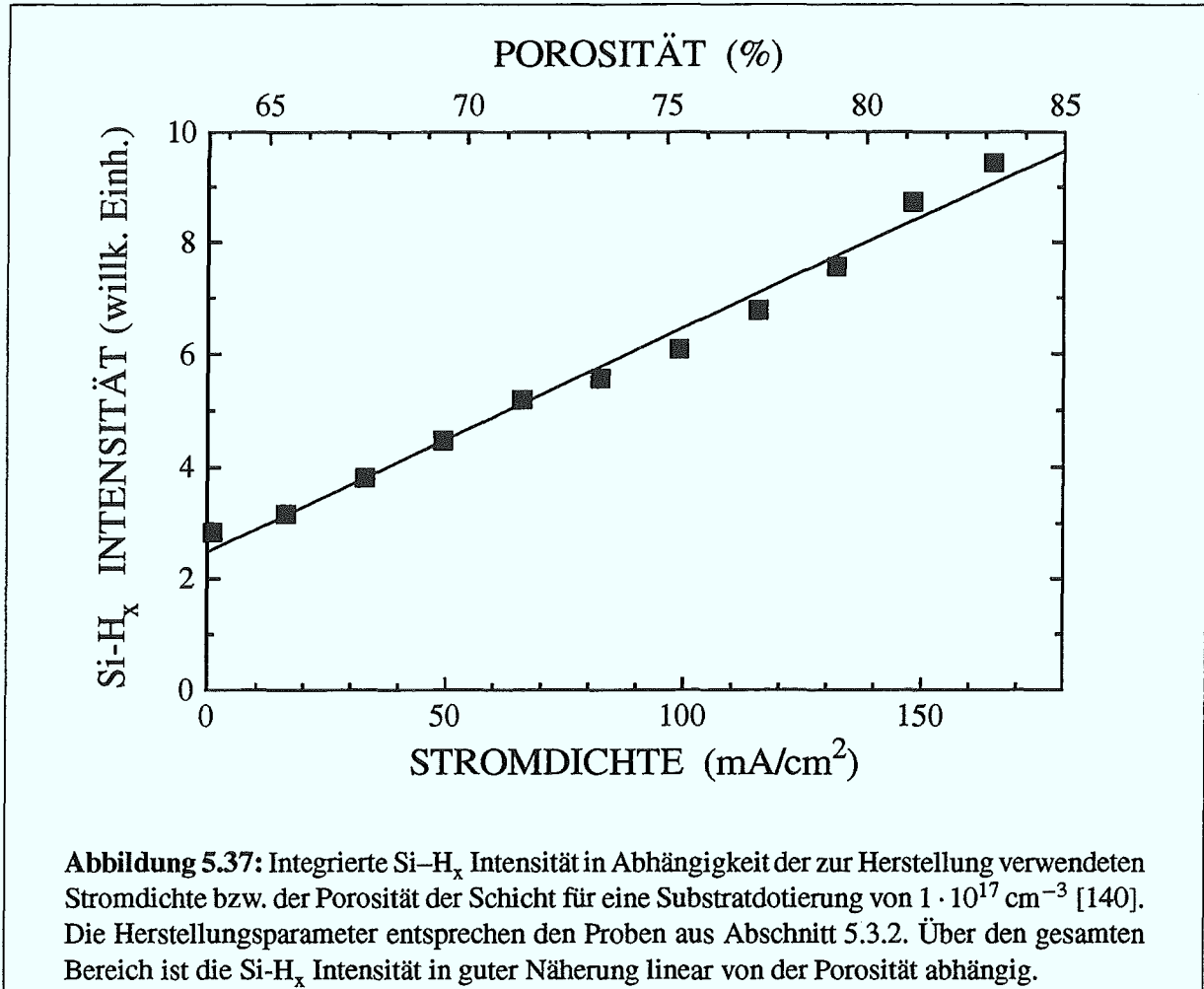
$$\frac{df}{dt} = -r(1 - cf) \quad (5.33)$$

mit  $c = b/a$  und  $r$  als eine Größe, die die chemische Ätzrate beschreibt. Für  $c$  ergibt sich aus Abbildung 5.37 ein Wert von 2,28.

Als Lösung dieser Differentialgleichung erhält man:

$$f(t) = \frac{1}{c} - \left( \frac{1}{c} - f_0 \right) \cdot \exp(rct) \quad (5.34)$$

Hierbei ist  $f_0$  der Füllfaktor zum Zeitpunkt  $t = 0$ .



Eine Anpassung der Meßwerte in Abbildung 5.36 mittels Gleichung 5.34 und  $r$  als freiem Parameter liefert das als durchgezogene Linie eingezeichnete Ergebnis. Für  $r$  ergibt sich dabei ein Wert von  $0,0087 \text{ min}^{-1}$ . Zum Zeitpunkt  $t = 0$  gilt:

$$\frac{df}{dt} = -r (1 - 2,28 \cdot 0,3) = -R \cdot \sigma_{\text{PS}}(0,3) \quad (5.35)$$

Wird für die spezifische Oberfläche der porösen Schicht mit 70% Porosität ( $f = 0,3$ ) ein Wert von  $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  angenommen [123], so ergibt sich in 1. Näherung für die chemische Ätzrate  $R$  ein Wert von  $0,055 \text{ \AA}/\text{min}$ . Dieser Wert ist um etwa den Faktor 5 geringer als der für kristallines Silicium angegebene Wert von  $0,3 \text{ \AA}/\text{min}$  [139]. Mögliche Erklärungen für die deutlich geringere Ätzrate bei porösem Silicium sind sowohl eine durch die poröse Struktur reduzierte Zufuhr an

unreagierten HF-Molekülen als auch eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch „quantum size“ Effekte.

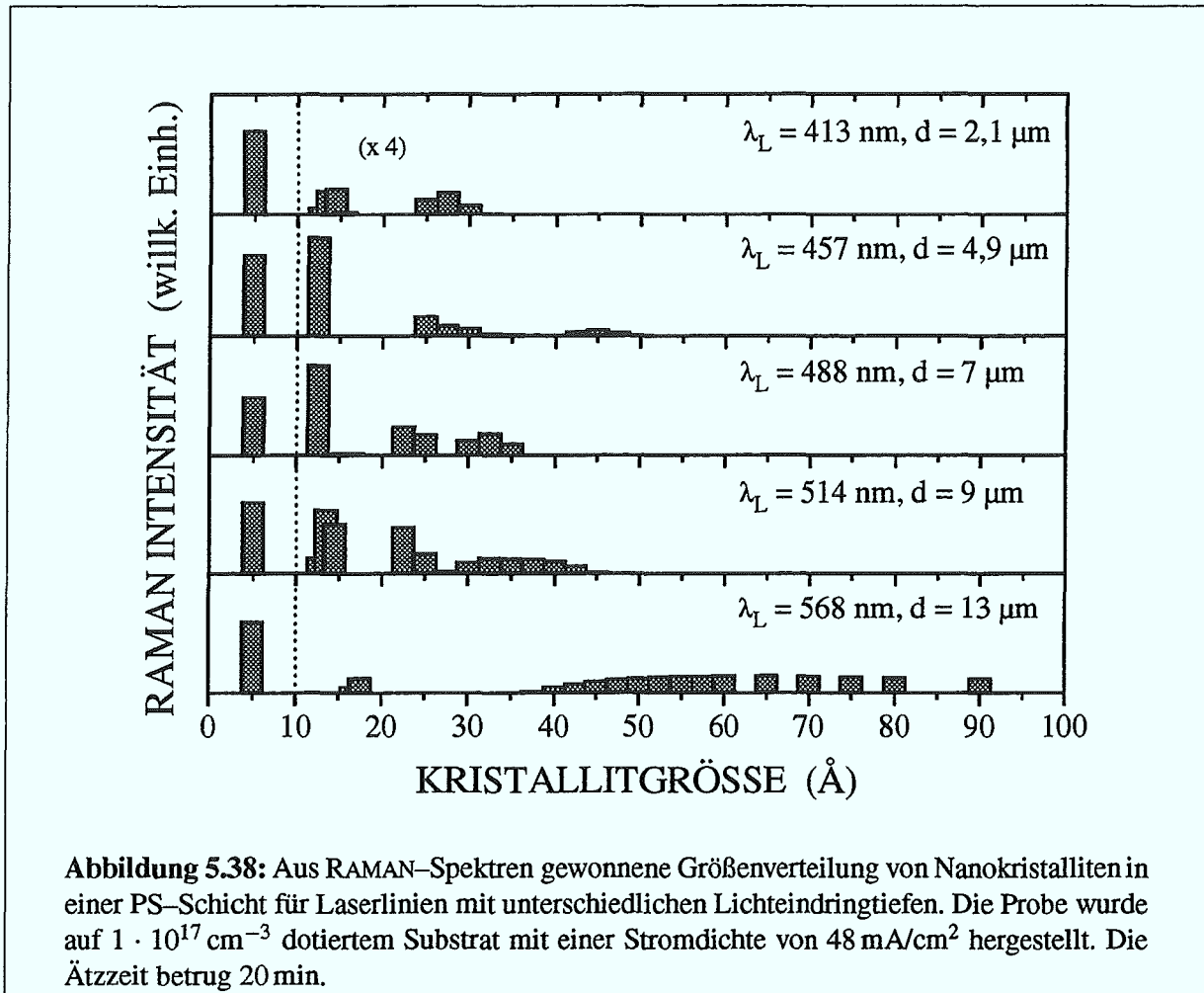
## 5.7 Tiefenabhängigkeit der Mikrostruktur

Bisher wurde davon ausgegangen, daß poröse Schichten in der Tiefe homogen sind. Bei genauer Betrachtung stellt sich jedoch heraus, daß zwei Effekte bereits beim Herstellungsprozeß einer Homogenität entgegenwirken. Zum einen ist dies der im letzten Abschnitt beschriebene chemische Ätzzvorgang, zum anderen muß davon ausgegangen werden, daß sich mit zunehmender Dicke der porösen Schicht die HF-Konzentration am Interface PS/Substrat verringert, da die Zufuhr unreagerter HF-Moleküle durch die poröse Schicht erschwert wird (vgl. [41]). Während der chemische Ätzzvorgang zur Folge hat, daß die Porosität zur Oberfläche der Schicht hin ansteigt, bewirkt eine Verringerung der HF-Konzentration mit zunehmender Ätztiefe einen Porositätsgradienten in umgekehrter Richtung; d.h. einen Anstieg der Porosität in der Tiefe der Schicht. Auch die Fälle, in denen sich die beiden Effekte besonders stark auswirken, unterscheiden sich. So wirkt sich der chemische Ätzzvorgang besonders bei langen Ätzzzeiten ( $\geq 10$  min) stark aus, wohingegen eine merkliche Abnahme der HF-Konzentration in der Tiefe bei hohen Stromdichten und dicken Schichten zu vermuten ist.

Ob nun derartige Gradienten auch Auswirkungen auf die Mikrostruktur der Schicht haben, läßt sich anhand der aus RAMAN gewonnenen Kristallitgrößenverteilung beurteilen. Eine Tiefenauflösung wird dabei durch die Wahl unterschiedlicher Anregungswellenlängen erreicht, deren jeweilige Lichteindringtiefe die Informationstiefe bestimmt. Die für die Messungen verwendete Probe wurde auf  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotiertem Substrat mit einer Stromdichte von  $48 \text{ mA/cm}^2$  hergestellt. Die Ätzzzeit betrug 20 min. Diese Parameter führen zu einer Schicht mit einer Dicke von  $45 \mu\text{m}$  und einer Porosität von nominell 69%.

Abbildung 5.38 zeigt die aus den RAMAN-Spektren gewonnenen Kristallitgrößenverteilungen für unterschiedliche Anregungswellenlängen. Der Streubeitrag von amorphem Silicium ist bei  $5 \text{ \AA}$  dargestellt. Zusätzlich zur Anregungswellenlänge ist die aus der dielektrischen Funktion der Schicht berechnete Lichteindringtiefe angegeben. Die Werte sind jedoch insofern mit einem Fehler behaftet, als bei der Anpassung des Reflexionsspektrums von einer in der Tiefe homogenen Schicht ausgegangen wurde. Die angegebenen Lichteindringtiefen stellen daher nur einen Anhaltspunkt dar.

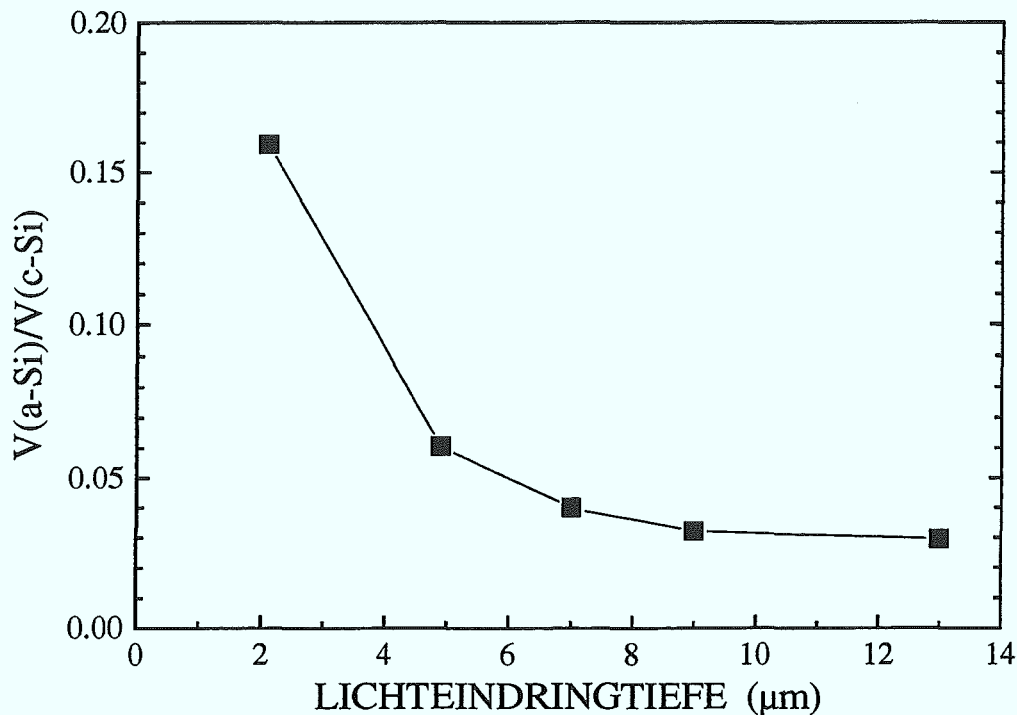
In der Nähe der Oberfläche ist die Größenverteilung durch zwei Schwerpunkte bei etwa  $14$  und  $27 \text{ \AA}$  gekennzeichnet. Mit zunehmender Lichteindringtiefe erscheint eine neue Struktur in der Größenverteilung, die bei  $7 \mu\text{m}$  Lichteindringtiefe bei ca.  $32 \text{ \AA}$  liegt. Für noch weiter steigende Lichteindringtiefen verschiebt diese Struktur zu größeren Kristalliten bis auf einen



Schwerpunkt bei  $60 \text{ \AA}$ . Ungewöhnlich ist jedoch, daß keinerlei Streuanteile von Kristalliten der Größe  $20\text{--}40 \text{ \AA}$  im Spektrum auftreten. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß aufgrund von Resonanzeffekten bei großen Anregungswellenlängen der Streuquerschnitt für Kristallite  $> 40 \text{ \AA}$  im Vergleich zu kleineren Kristalliten stark erhöht ist.

Zusätzlich zu der Kristallitgrößenverteilung ist eine Auswertung des Volumenverhältnisses amorphes/kristallines Silicium möglich. Da das Verhältnis der RAMAN-Streuquerschnitte von amorphem zu kristallinem Silicium von der Anregungswellenlänge abhängt [141], wurde das aus den RAMAN-Spektren gewonnene Intensitätsverhältnis von amorphem zu kristallinem Anteil durch die jeweiligen Streuquerschnitte dividiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.39 dargestellt.

Mit zunehmender Lichteindringtiefe nimmt das Volumenverhältnis von amorphem zu kristallinem Silicium kontinuierlich ab. Der exponentielle Abfall des Volumenverhältnisses legt nahe,



**Abbildung 5.39:** Volumenverhältnis von amorphem zu kristallinem Silicium in Abhängigkeit der Lichteindringtiefe. Für die Auswertung wurde die unterschiedliche spektrale Abhängigkeit des Streuquerschnitts von amorphem und kristallinem Silicium gemäß [141] berücksichtigt.

daß besonders in unmittelbarer Nähe der Oberfläche ( $< 2 \mu m$  Tiefe) die Konzentration von amorphem Silicium sehr groß ist. Ein genauer Verlauf der Tiefenabhängigkeit von amorphem Silicium läßt sich aus den vorliegenden Daten jedoch nicht ableiten.

Sowohl die Abnahme der mittleren Kristallitgröße als auch die Zunahme des Anteils von amorphem Silicium mit sinkender Lichteindringtiefe sprechen für eine Zunahme der Porosität zur Oberfläche der Schicht. Als Ursache hierfür muß der im letzten Abschnitt beschriebene chemische Ätzprozeß angesehen werden. Eine merkliche Abnahme der HF-Konzentration in der Tiefe kann bei den gewählten Herstellungsbedingungen ausgeschlossen werden, da die zu erwartende Abnahme der Porosität zur Oberfläche der Schicht nicht beobachtet wird bzw. durch das chemische Ätzen überkompensiert wird.

## 5.8 Thermische Stabilität

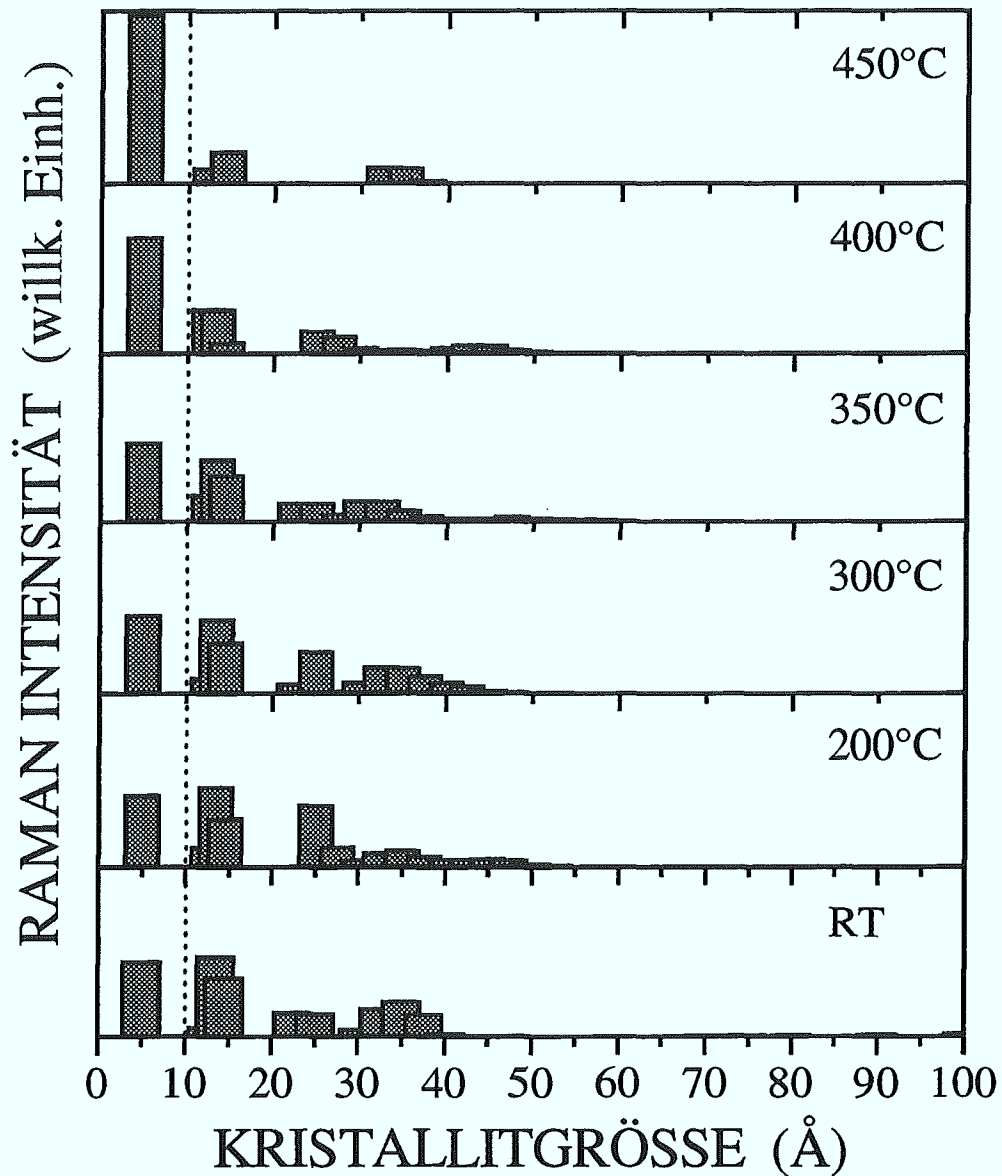
Bei der Integration von porösem Silicium in elektronische Schaltkreise fallen u.U. auch nach der Herstellung der porösen Schicht Prozessschritte an, bei denen das PS erhöhten Temperaturen ausgesetzt ist. Dies sind z.B. Aufdampfprozesse, Trocknungsschritte für Photolack oder das thermische Ausheilen von Defekten, die durch Implantation oder Ionenstrahlätzen verursacht wurden. Es ist folglich notwendig, die thermische Stabilität poröser Schichten zu untersuchen. Unter Stabilität soll dabei sowohl die rein „mechanische“ Stabilität der Mikrostruktur als auch die „Stabilität“ der Photolumineszenz verstanden werden.

Zur Durchführung der Messungen wurden eine Probe auf  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotiertem Substrat hergestellt. Die Stromdichte betrug  $64 \text{ mA/cm}^2$  und die Ätzzeit 120 s. Diese Werte entsprechen einer Porosität von 71% und einer Dicke von ca.  $6 \mu\text{m}$ . Unmittelbar nach der Herstellung wurde die Probe in die UHV-Kammer eingeschleust. Um eine Oxidation der Probe auszuschließen, wurden sowohl die Heizzyklen als auch alle im folgenden gezeigten Messungen unter UHV-Bedingungen ( $p < 10^{-10} \text{ mbar}$ ) durchgeführt. Bei einem Heizzyklus wurde die Probe innerhalb von 3 min auf die jeweils angegebene Endtemperatur aufgeheizt und bei dieser für 10 min konstant gehalten. Alle Messungen wurden nach dem anschließenden Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur durchgeführt. Zur Anregung wurde sowohl für RAMAN- als auch für PL-Messungen die 457 nm Linie des Argon-Ionenlasers verwendet. Die Laserleistung betrug 1 mW bei den RAMAN- bzw.  $10 \mu\text{W}$  bei den PL-Messungen. Der Laserfokus auf der Probe besaß einen Durchmesser von  $25 \mu\text{m}$  für die RAMAN- und einen Durchmesser von  $125 \mu\text{m}$  für die PL-Messungen.

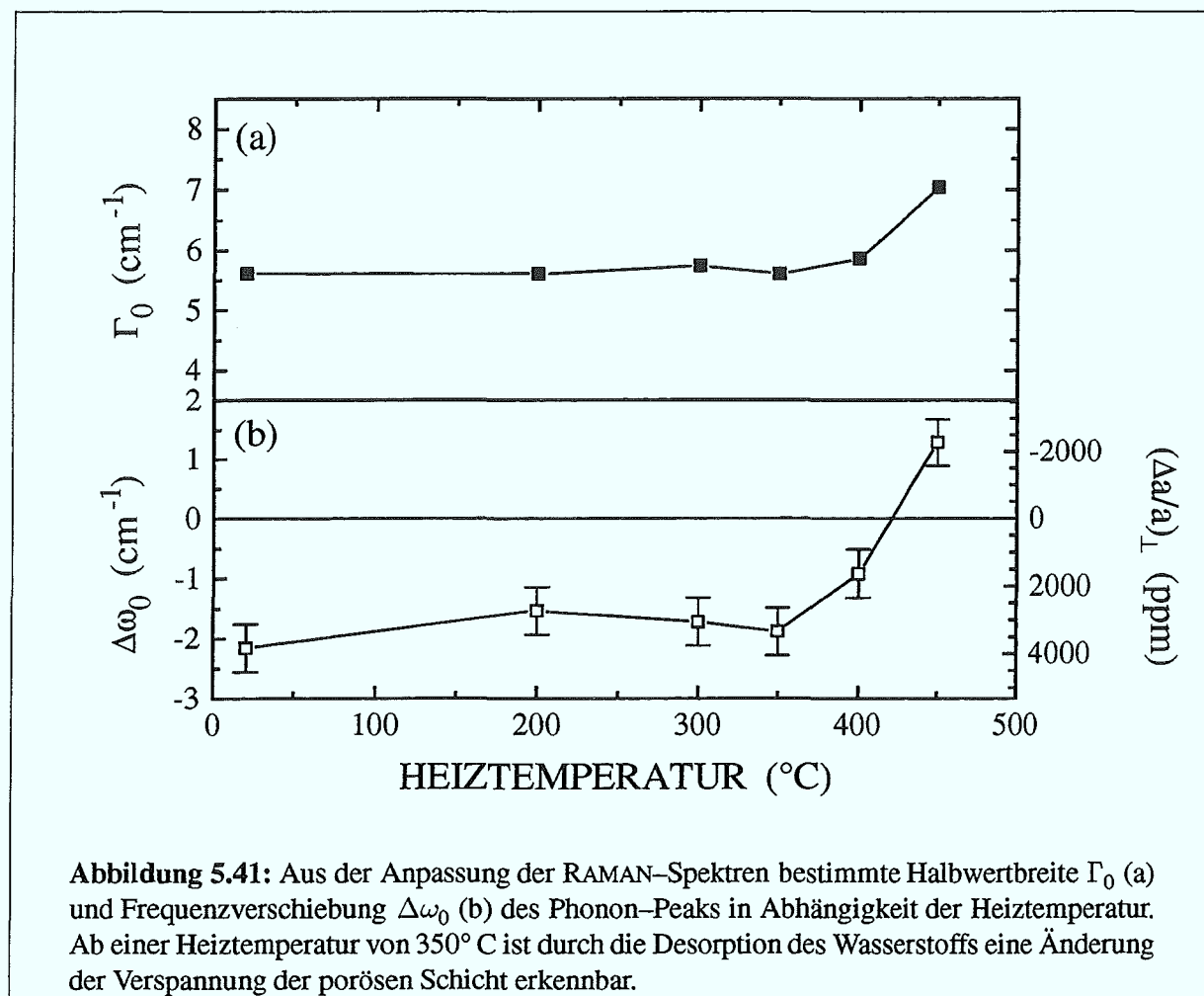
### 5.8.1 Mikrostruktur

Abbildung 5.40 zeigt die aus den RAMAN-Spektren gewonnenen Größenverteilungen der Nanokristallite für die verschiedenen Heiztemperaturen. Vor dem ersten Heizschritt (RT) zeigt die Größenverteilung Schwerpunkte bei etwa 15, 25 und 35 Å. Dieses Ergebnis stimmt gut mit der Größenverteilung aus Abbildung 5.9 überein. Mit steigender Heiztemperatur bleibt die Größenverteilung bis zu  $350^\circ \text{C}$  nahezu unverändert. Oberhalb von  $350^\circ \text{C}$  nimmt der Streubeitrag von amorphem Silicium deutlich zu. Gleichzeitig reduziert sich der Streuanteil aller Nanokristallite. Bei  $450^\circ \text{C}$  verschwindet der Beitrag der Kristallite mit einer Größe um 25 Å.

Neben der Größenverteilung gibt auch die Halbwertsbreite  $\Gamma_0$  und die Frequenzverschiebung  $\Delta\omega_0$  Aufschluß über strukturelle Veränderungen der porösen Schicht (Abbildung 5.41). Die Halbwertsbreite bleibt bis zu einer Heiztemperatur von  $350^\circ \text{C}$  nahezu konstant, steigt jedoch bei höheren Temperaturen stark an. Einen ähnlichen Verlauf weist auch die Frequenzverschiebung

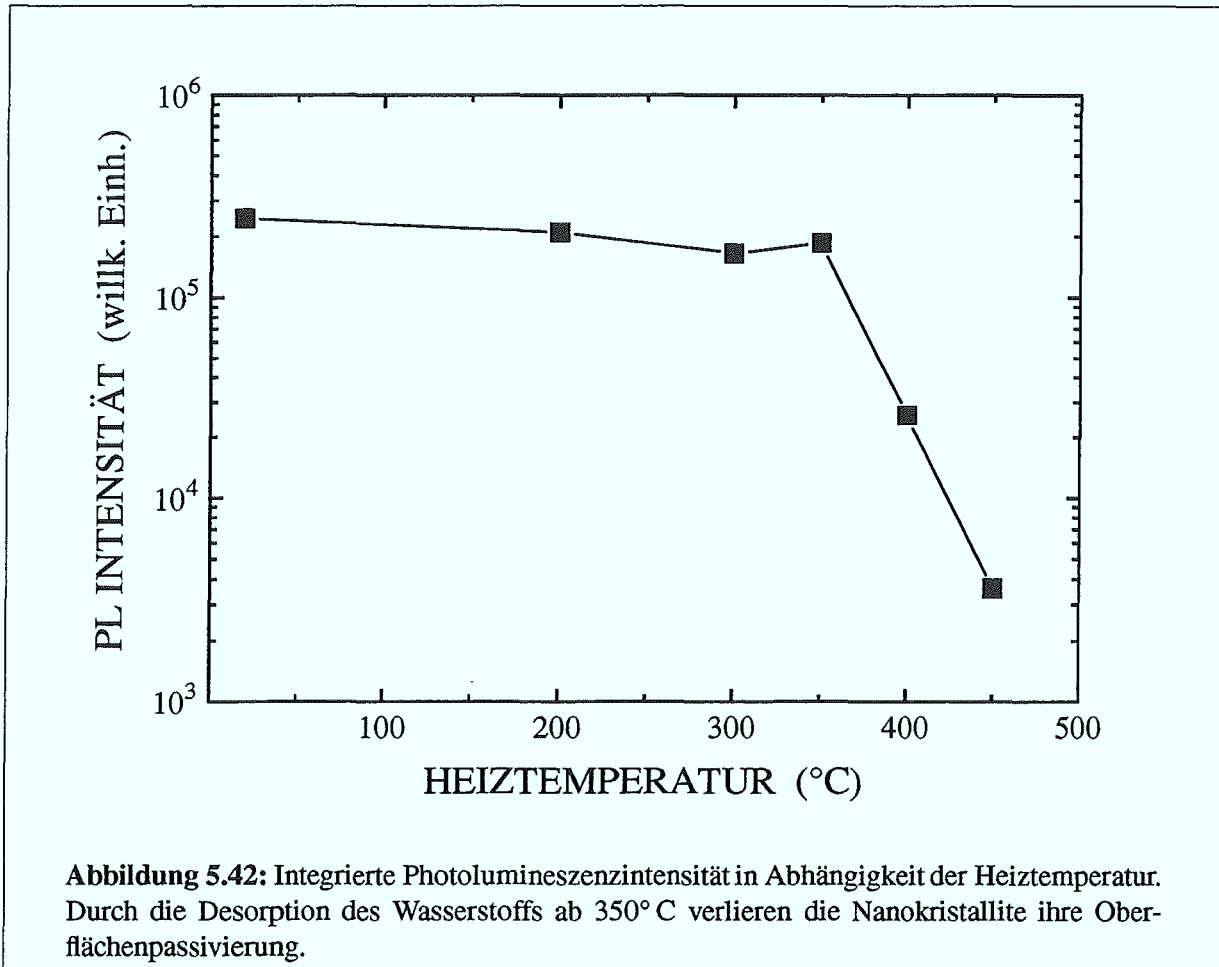


**Abbildung 5.40:** Größenverteilungen der Nanokristallite nach Aufheizen einer porösen Schicht auf die jeweils angegebene Temperatur unter UHV Bedingungen. Bei 5 Å ist der Streubeitrag von amorphem Silicium eingezeichnet. Die Probe wurde auf  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotiertem Substrat mit einer Stromdichte von  $64 \text{ mA/cm}^2$  hergestellt. Die Ätzzeit betrug 120 s. Die Schicht besaß eine Porosität von 71% und eine Dicke von ca.  $6 \mu\text{m}$ .



bzw. die daraus berechnete Gitterverzerrung  $(\Delta a/a)_\perp$  (vgl. Abschnitt 5.2.2) auf. Bei Temperaturen oberhalb von 350° C reduziert sich die Gitterverzerrung zunächst und wechselt bei einer Heiztemperatur von 450° C ihr Vorzeichen von einer Zugspannung auf eine Druckspannung. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Literaturwerten aus Röntgenbeugungsmessungen [135].

Sowohl die Kristallitgrößenverteilung als auch die Halbwertsbreite und die Gitterverzerrung zeigen, daß sich oberhalb von 350° C die Mikrostruktur der porösen Schicht ändert. Ursache für diese Veränderungen ist die bei Temperaturen von 350° C einsetzende Desorption des Wasserstoffs von den Porenwänden [142]. Die Silicium-Oberflächenatome sind daher bestrebt, ihre frei gewordenen Bindungen durch die Bildung von Dimeren abzusättigen. Bedingt durch die so erzeugte Oberflächenspannung und die geringe Größe der Silicium-Kristallite führt dies zu einer zunehmenden Amorphisierung der porösen Schicht. Da die an der Oberfläche der Kristallite



wirksamen Kräfte gleichzeitig auch die Gitterverzerrung bestimmen (vgl. Abbildung 5.11), wird auch der Wechsel des Vorzeichens der Verpannung verständlich: Während die durch Wasserstoff abgesättigten Bindungen eine abstoßende Wirkung besitzen, kommt es durch die Bildung von Dimerbindungen zwischen Oberflächenatomen zu einer anziehenden Kraft.

## 5.8.2 Photolumineszenz

Abbildung 5.42 zeigt die Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität von der Heiztemperatur. Bis zu einer Temperatur von 350° C fällt die PL-Intensität nur geringfügig. Ab einer Heiztemperatur von 350° C aufwärts zeigt sich ein starker exponentieller Abfall der Intensität.

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Quantenmodell für die Photolumineszenz

[14]. Unter der Annahme, daß die Effizienz der Photolumineszenz durch die Dichte von nichtstrahlenden Rekombinationszentren bestimmt wird [67], erklärt sich die starke Abnahme der PL-Intensität oberhalb einer Heiztemperatur von 350° C durch den zunehmenden Verlust der Oberflächenpassivierung durch den Wasserstoff. Die Dimerbildung kann aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen der inneren Oberflächen nicht vollständig genug sein, um eine wirksame Passivierung zu gewährleisten. Die nicht abgesättigten Bindungen (engl.: *dangling bonds*) der Silicium-Oberflächenatome stellen nichtstrahlende Rekombinationszentren für die in den Nanokristalliten erzeugten Elektron-Loch Paare dar. Da bereits ein einziges nichtstrahlendes Rekombinationszentrum pro Nanokristallit ausreicht, um dessen Lumineszenz zu zerstören, fällt die PL-Intensität mit der Desorption des Wasserstoff stark ab.

Modelle, die als Ursache für die Photolumineszenz von porösem Silicium amorphe Silicium-Phasen postulieren [143], werden durch die Messung widerlegt. Obwohl der Anteil von amorphem Silicium mit steigender Heiztemperatur zunimmt, ist eine Abnahme der PL-Intensität festzustellen.

## Kapitel 6

# Herstellung und Charakterisierung von Schichtsystemen

Bisher wurden ausschließlich poröse Schichten untersucht, deren Porosität über die Schichtdicke — abgesehen von den im Abschnitt 5.6 und 5.7 erwähnten Effekten — konstant war. Durch die im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellten und detailliert untersuchten Schichtsysteme aus porösem Silicium [24, 25, 26, 27, 28, 29] ergeben sich jedoch völlig neue Anwendungsfelder für PS, die insbesondere im Bereich der Optoelektronik, Mikrooptik oder Mikrosystemtechnik liegen. Zusätzlich bieten Schichtsysteme die Möglichkeit, neue grundlegende Erkenntnisse über den Ätzprozeß von porösem Silicium zu gewinnen.

Zur Herstellung von Schichtsystemen aus porösem Silicium sind prinzipiell zwei Ansätze möglich. Ausgangspunkt für die Überlegungen ist die Abhängigkeit der Porosität von den Herstellungsparametern (Abbildung 5.2). Bei einer gegebenen Stromdichte und HF-Konzentration ist die Porosität von der Substratdotierung abhängig. Wird als Ausgangsmaterial für die Herstellung der porösen Schicht anstelle eines homogen dotierten Wafers eine epitaktisch gewachsene Schichtfolge verwendet, die aus Einzelschichten mit wechselnder Dotierung besteht, so ergibt sich eine gezielte tiefenabhängige Änderung der Porosität bzw. Mikrostruktur. Denkbar ist eine Variation sowohl der Dotierkonzentration als auch der Art der Dotierung (p- oder n-Dotierung).

Der zweite Ansatz zur Herstellung von Schichtsystemen besteht in der Variation der Ätzparameter d.h. insbesondere der Stromdichte unter Verwendung homogen dotierter Substrate. Durch die zeitliche Veränderung der Stromdichte kann die Porosität einer Probe in der Tiefe gezielt verändert werden. Möglich ist dies, weil der elektrochemische Auflösungsprozeß ausschließlich an dem Interface PS/Substrat abläuft (vgl. Abschnitt 2.5). Die Stromdichte zu einem bestimmten Zeitpunkt bestimmt infolgedessen *ausschließlich* die Porosität der zu diesem Zeitpunkt entstehenden porösen Teilschicht. Eine beliebige zeitliche Variation der Stromdichte überträgt sich daher — bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Ätzraten — unmittelbar auf die Variation

der Porosität in der Tiefe. Auf diese Weise kann sogar eine kontinuierliche Veränderung der Porosität erreicht werden.

Als Unterscheidungskriterium für Schichtsysteme aus porösem Silicium kann folglich die Art der Herstellung der Schichtstruktur gelten: Wird die Schichtstruktur erst bei dem elektrochemischen Prozeß selbst definiert (z.B. durch Veränderung der Stromdichte), so wird die Probe als „**Typ-I**“ Schichtsystem bezeichnet [24]. Neben einer Veränderung der Stromdichte ist im Falle von n-dotierten Substraten auch eine Veränderung der Beleuchtungsparameter möglich [109]. Wird die Schichtstruktur der Probe hingegen durch die Verwendung epitaktisch gewachsener Substrate bereits vor dem Ätzprozeß festgelegt, so handelt es sich um ein „**Typ-II**“ Schichtsystem. Neben einer Veränderung der Dotierung ist auch eine Veränderung der Komposition des Substrats (z.B. Si/SiGe Schichtsysteme) möglich.

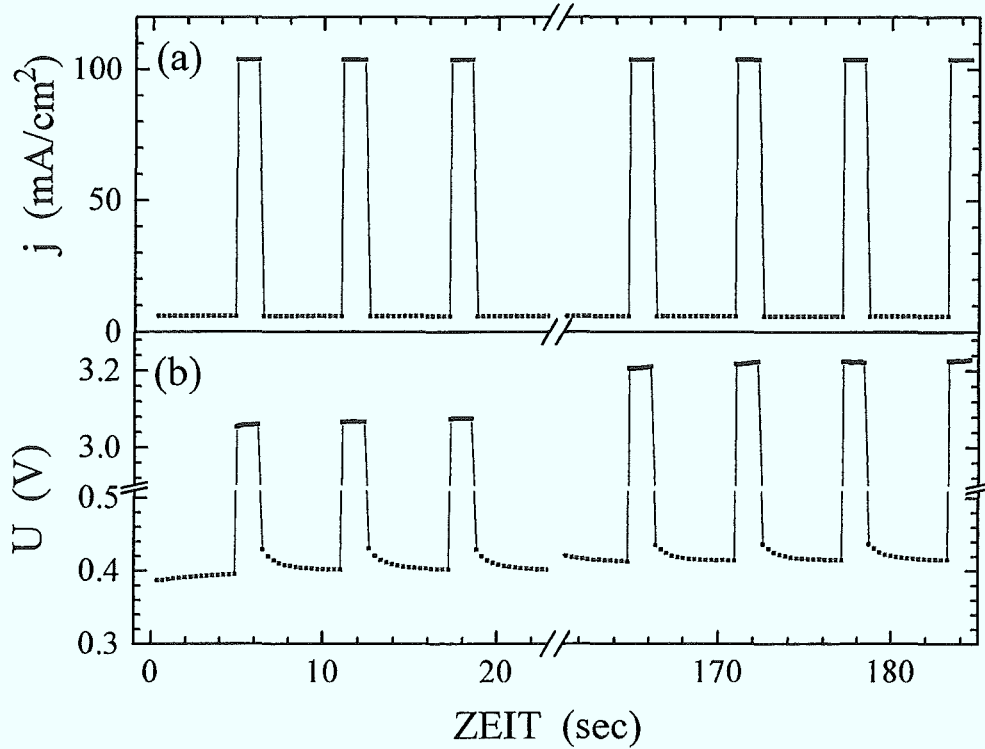
## 6.1 Typ-I Schichtsysteme

### 6.1.1 Herstellung

Zur Herstellung von Schichtsystemen durch Ätzstromvariation wurde eine Konstantstromquelle vom Typ Keithley 238 verwendet. Diese erlaubt mittels eines über einen IEEE Bus angeschlossenen Computers die Programmierung beliebiger Strom-Zeit-Verläufe. Wichtig für die Herstellung von Schichtsystemen mit scharfen Übergängen in der Porosität ist die Zeit, die die Stromquelle benötigt, um zwischen zwei Stromwerten umzuschalten. Diese beträgt laut Herstellerangaben maximal  $500 \mu\text{s}$ . Selbst bei einer sehr hohen Ätzrate von  $300 \text{ nm/s}$  (vgl. Abbildung 5.6) ist somit ein „Umschalten“ der Porosität theoretisch innerhalb von  $1,5 \text{ \AA}$  möglich. Ob diese schnellen Umschaltzeiten bei der Herstellung eines Schichtsystems tatsächlich erreicht werden, wurde mit einem Speicheroszilloskop überprüft. Die gemessenen Schaltzeiten von ca.  $300 \mu\text{s}$  bestätigen die Herstellerangaben.

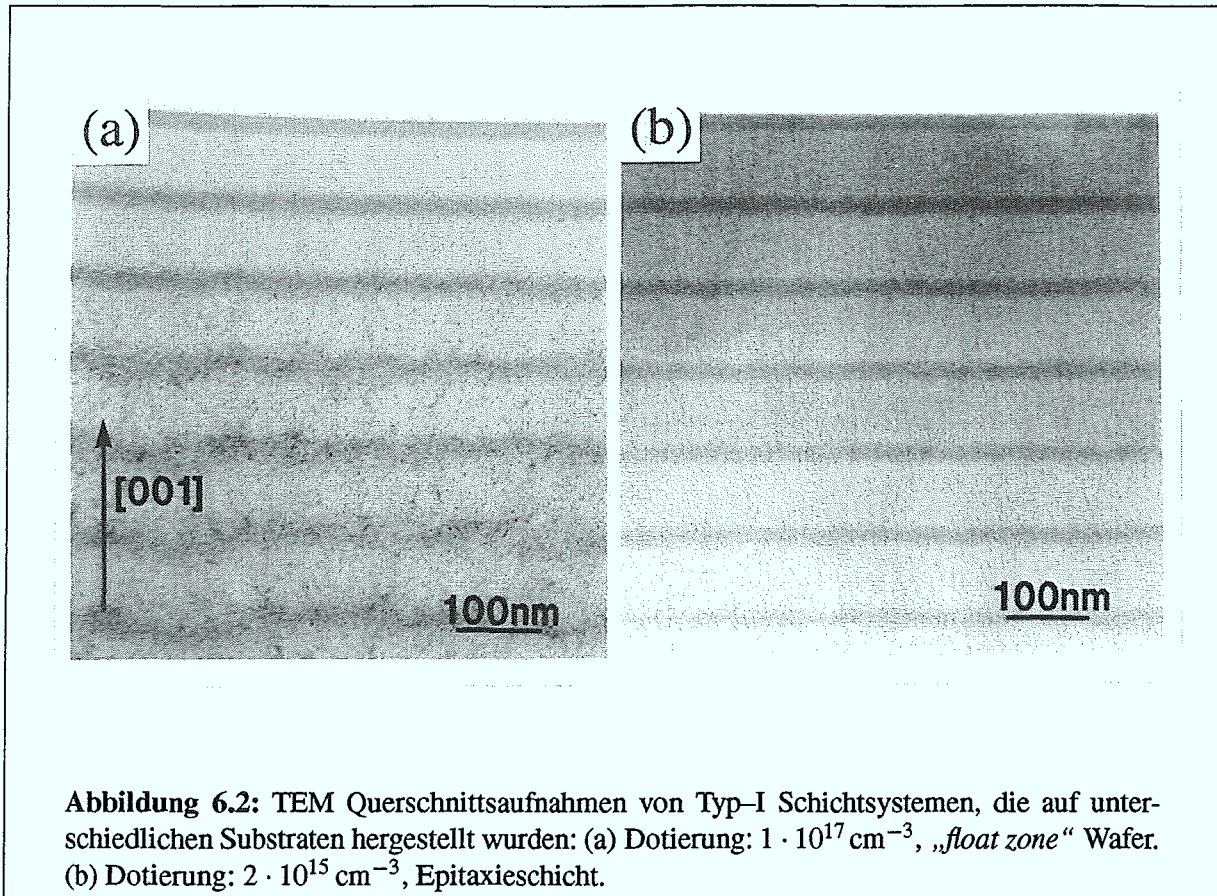
Während des Ätzvorgangs erlaubt die Stromquelle gleichzeitig die Aufzeichnung des zeitlichen Verlaufs der Spannung. Dieser dient einerseits als Herstellungsprotokoll, was die Erklärung von „Ausreißen“ ermöglicht, und kann andererseits Aufschluß über mögliche systematische Veränderungen der Spannung geben.

Abbildung 6.1(a) zeigt den Stromverlauf zur Herstellung eines Schichtsystems, welches aus einer 30fachen Wiederholung zweier Schichten mit unterschiedlicher Porosität besteht. Für die Einzelschichten wurden Stromdichten von  $6$  bzw.  $104 \text{ mA/cm}^2$  und Ätzzeiten von jeweils  $4,83$  bzw.  $1,33 \text{ s}$  verwendet. Ein mit diesen Parametern auf  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotiertem Substrat hergestelltes Schichtsystem besteht gemäß Abschnitt 5.1 aus Einzelschichten mit Porositäten von  $64$  bzw.  $76\%$  und einer Dicke von  $25$  bzw.  $97 \text{ nm}$ .



**Abbildung 6.1:** Zeitlicher Verlauf der Stromdichte (a) und Spannung (b) bei der Herstellung eines Schichtsystems. Die Stromdichten und Ätzeiten zur Herstellung der Einzelschichten betragen 6 bzw. 104  $\text{mA/cm}^2$  und 4,83 bzw. 1,33 s. Die Probe wurde auf einem Substrat mit einer Dotierung von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  hergestellt.

Der Spannungsverlauf bei der Herstellung des Schichtsystems ist in Abbildung 6.1(b) gezeigt. Die Spannung folgt ohne erkennbare Verzögerung dem Verlauf der Stromdichte. Bei genauer Betrachtung fällt ab der zweiten Periode ein leichter Rückgang der Spannung innerhalb der Phase mit der geringen Stromdichte auf. Über den gesamten Zeitraum der Herstellung ist weiterhin eine Zunahme der Spannung während der Phase mit der hohen Stromdichte feststellbar. Beide Effekte lassen sich durch eine Abnahme der HF-Konzentration am Interface PS/Substrat erklären. Sinkt die HF-Konzentration, so erhöht sich dadurch die zur Erreichung einer bestimmten Stromdichte notwendige Spannung. Eine merkliche Abnahme der HF-Konzentration wird speziell bei hohen Stromdichten auftreten, da in diesem Falle die Zufuhr der HF-Moleküle nicht schnell genug



erfolgen kann. Der generelle Anstieg der Spannung über die Phasen mit hoher Stromdichte erklärt sich dann durch die Zunahme der Dicke der porösen Schicht und somit einer Verlängerung des Transportweges der HF-Moleküle von dem Reservoir Elektrolyt bis zum Porenboden. Der Abfall der Spannung innerhalb der Phasen mit geringer Stromdichte hingegen läßt darauf schließen, daß in dieser Zeit — bedingt durch den nun verringerten „Verbrauch“ an HF-Molekülen — eine Zunahme der HF-Konzentration erfolgt. Vereinfacht ausgedrückt „erholt“ sich das System von der Phase mit der hohen Stromdichte.

### 6.1.2 Schichtstruktur

Die Schichtstruktur der Proben wird anhand von Querschnittsaufnahmen mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) deutlich. Abbildung 6.2(a) zeigt einen Ausschnitt aus dem oberen Teil einer Probe, die mit den Parametern aus Abbildung 6.1 auf  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotiertem

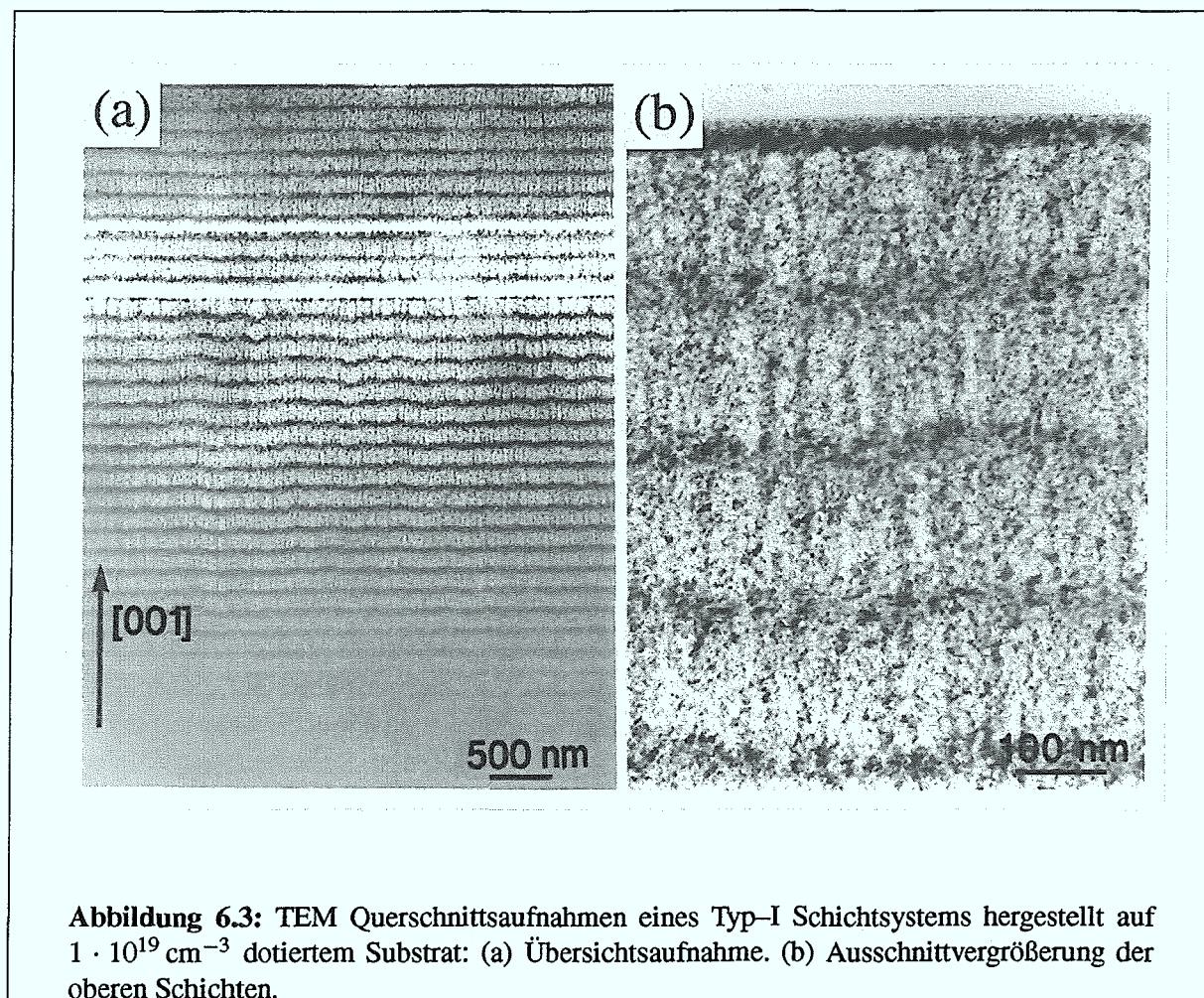
Substrat hergestellt wurde. Die Schichtstruktur ist deutlich zu erkennen: Schichten, die in der Abbildung dunkel erscheinen, besitzen eine niedrige Porosität (hier: 64%); analog entsprechen die hellen Bereiche den Schichten mit hoher Porosität (hier: 76%). Die Dicke der Einzelschichten entspricht — soweit es aus der Abbildung erkennbar ist — den erwarteten Werten von 25 bzw. 97 nm.

Ab einer Ätztiefe von ca. 500 nm ist ein deutlicher Anstieg der Rauigkeit der Einzelschichten auf einer lateralen Skala von mehreren hundert Nanometern zu beobachten. Gleichzeitig wird mit zunehmender Tiefe das Interface zwischen den Schichten unterschiedlicher Porosität weniger definiert. Hierbei muß jedoch bedacht werden, daß die bei der TEM Aufnahme durchstrahlte Dicke der porösen Schicht senkrecht zur Abbildung ca. 50–300 nm beträgt. Eine Rauigkeit der Einzelschichten senkrecht zur Abbildung wird sich daher an der beobachteten scheinbaren Aufweichung des Interfaces zeigen.

Als Vergleich zeigt Abbildung 6.2(b) die Schichtstruktur einer Probe, die auf einem epitaktisch gewachsenen Substrat (Dotierung:  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) hergestellt wurde. Die Stromdichten und Ätzzeiten zur Herstellung der Einzelschichten betragen  $31 \text{ mA/cm}^2$  für 1 s und  $69 \text{ mA/cm}^2$  für 2 s. Im Vergleich zu der Probe aus Abbildung 6.2(a) ist hier die Rauigkeit der Einzelschichten in einer Ätztiefe von mehr als 500 nm stark reduziert. Zwar nimmt auch bei dieser Probe die Rauigkeit der Einzelschichten mit der Tiefe zu, diese Zunahme ist jedoch weitaus geringer als bei der Probe, die auf „normalem“, nicht epitaktisch gewachsenem Substrat hergestellt wurde.

Dieser Vergleich zeigt, daß die Ursache für die zunehmende Rauigkeit der Einzelschichten nicht eine Inhomogenität des Ätzprozesses als solchem ist, sondern daß das verwendete Substrat die Rauigkeit entscheidend beeinflusst. Der Grund für diesen starken Einfluß des Substrats ist die Selektivität des Ätzprozesses bezüglich der lokalen Dotierkonzentration [108] (vgl. auch Abschnitt 6.2.3): Ist die Dotierung des Substrats an der Grenzfläche PS/Substrat lateral nicht konstant, so wird der Ätzprozeß bevorzugt (d.h. mit einer größeren Ätzrate) an den Stellen mit höherer Dotierung ablaufen. Ursache für diese Selektivität ist die unterschiedliche SCHOTTKY-Barriere, die die Löcher im Substrat zu überwinden haben [108, 144]. Geringe Unterschiede in der lokalen Dotierkonzentration, wie sie bei den „normalen“ Silicium-Substraten aufgrund des „float zone“ Kristallziehverfahrens vorhanden sind [105], führen infolgedessen zu geringfügigen Unterschieden der lokalen Ätzrate und somit zu einer zunehmenden Aufrauung der Einzelschichten bei der Herstellung von Schichtsystemen. Dementgegen ist bei Verwendung einer epitaktisch gewachsenen Silicium-Schicht als Substratmaterial die Dotierkonzentration quasi konstant und die Aufrauung der Einzelschichten extrem reduziert.

Abbildung 6.3 zeigt die Schichtstruktur einer Probe, die auf hochdotiertem Substrat hergestellt wurde. Das Substrat bestand aus einem  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dotierten Silicium-Wafer, auf den eine ebenfalls  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dotierte Epitaxieschicht mit einer Gesamtdicke von  $1,5 \mu\text{m}$  aufgewachsen wurde. In einer Tiefe von  $1 \mu\text{m}$  wurde zusätzlich eine  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotierte Schicht mit



75 nm Dicke eingefügt. Die zur Herstellung des Schichtsystems verwendeten Stromdichten und Ätzzeiten betragen  $24 \text{ mA/cm}^2$  für 0,84 s und  $222 \text{ mA/cm}^2$  für 0,77 s.

Wie bei den Proben, die auf niedrigdotierten Substraten hergestellt wurden, ist auch bei dieser Probe die Schichtstruktur deutlich zu erkennen. Aufgrund der gröberen, mesoporösen Mikrostruktur der Schichten zeigt sich hier — im Gegensatz zu Abbildung 6.2 — das senkrecht zu den Schichten verlaufende Porenwachstum. Wegen der Abhängigkeit der Porosität von der Substratdotierung ist die dünne, niedrigdotierte Schicht als hochporöser, heller Streifen in  $1 \mu\text{m}$  Tiefe erkennbar. Ebenso deutlich als heller Streifen sichtbar ist die Grenze zwischen epitaktisch aufgewachsener Schicht und dem Silicium-Wafer. Die hohe Porosität in diesem Bereich zeigt, daß hier die Dotierung ebenfalls von dem eingestellten Wert von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  abweicht. Da sowohl eine höhere als auch eine niedrigere Dotierung zu einer höheren Porosität führt (vgl.

Abbildung 5.2), kann über die Richtung der Abweichung keine Aussage getroffen werden.

Am Interface zwischen Epitaxieschicht und Silicium-Wafer kommt es zu Störungen der Schichtstruktur. Bemerkenswert ist, daß diese Störungen im Verlaufe des weiteren Ätzprozesses zurückgehen. Dies zeigt, daß das System bestrebt ist, eine möglichst ebene Ätzfront auszubilden, und erklärt auch, warum auf hochdotierten Substraten die Grenzfläche PS/Substrat nur eine sehr geringe Rauigkeit aufweist [145].

### 6.1.3 Interface-Schärfe

Anhand der TEM-Aufnahmen läßt sich auch die Schärfe des Interfaces zwischen zwei Schichten unterschiedlicher Porosität beurteilen. Dies erlaubt Rückschlüsse darauf, inwieweit die im allgemeinen getroffene Annahme, daß der elektrochemische Auflösungsprozeß nur unmittelbar am Porenboden abläuft, in der Praxis tatsächlich erfüllt ist.

Bei den beiden Proben, die auf niedrigdotierten Substraten ( $\leq 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) hergestellt wurden (Abbildung 6.2), beträgt die Dicke der niederporösen Schichten nur jeweils 25 nm. Betrachtet man ausschließlich das Interface zwischen der unmittelbar obersten niederporösen sowie der darauf folgenden hochporösen Schicht und läßt die Aufrauung der Einzelschichten beim Fortschreiten der Ätzfront außer acht, so kann aus den TEM-Aufnahmen als obere Grenze für die Unschärfe des Interfaces ein Wert von ca. 10 nm abgeleitet werden. Auch bei der Probe, die auf  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dotiertem Substrat hergestellt wurde (Abbildung 6.3), beträgt die Dicke der niederporösen Schichten 25 nm. Aufgrund der gröberen Mikrostruktur der porösen Schichten bei dieser Substratdotierung ist die Schärfe des Interfaces jedoch geringer. Die obere Grenze der Interface-Unschärfe kann hier mit ca. 20 nm angegeben werden.

Bei allen Substratdotierungen ist die Dicke eines Übergangsbereichs zwischen Schichten unterschiedlicher Porosität somit nicht wesentlich größer als die Abmessungen der jeweils größten Nanokristallite (4-6 nm) (vgl. Abbildung 5.9). Dies zeigt, daß zum einen die Mikrostruktur bzw. Porosität dem Stromdichteverlauf nahezu verzögerungsfrei folgt, und zum anderen die elektrochemische Auflösung des Siliciums ausschließlich am Porenboden abläuft.

### 6.1.4 Tiefenabhängigkeit der Ätzrate

Wie bereits im Abschnitt 5.7 erwähnt, kann aufgrund der erschwerten Zufuhr von HF-Molekülen bei zunehmender Äztiefe eine Verringerung der HF-Konzentration am Interface PS/Substrate auftreten. Mit einer Verringerung der HF-Konzentration geht bei gleicher Stromdichte eine Erhöhung der Porosität einher (vgl. Abbildung 5.2) [123], wohingegen die Valenz von der

HF-Konzentration unabhängig ist (Abbildung 5.3). Dies bewirkt gemäß Gleichung 5.5 eine Verringerung der Ätzrate mit zunehmender Ätztiefe. Es gilt folglich:

$$\frac{dL}{dt} = r \sim \frac{1}{P(c(L))} \quad (6.1)$$

Hierbei ist  $L$  die Ätztiefe,  $P$  die Porosität und  $c(L)$  die HF-Konzentration in der Tiefe  $L$ .

Unter der Annahme, daß der Transport der HF-Moleküle in den Poren diffusiv verläuft, wird eine lineare Abnahme der HF-Konzentration mit der Ätztiefe erwartet [41]. Geht man weiterhin davon aus, daß bei kleinen Änderungen der HF-Konzentration  $c$  die Porosität  $P$  linear von  $c$  abhängt, so ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{dL}{dt} \sim \frac{1}{P(L=0) + \alpha L} \quad (6.2)$$

bzw.

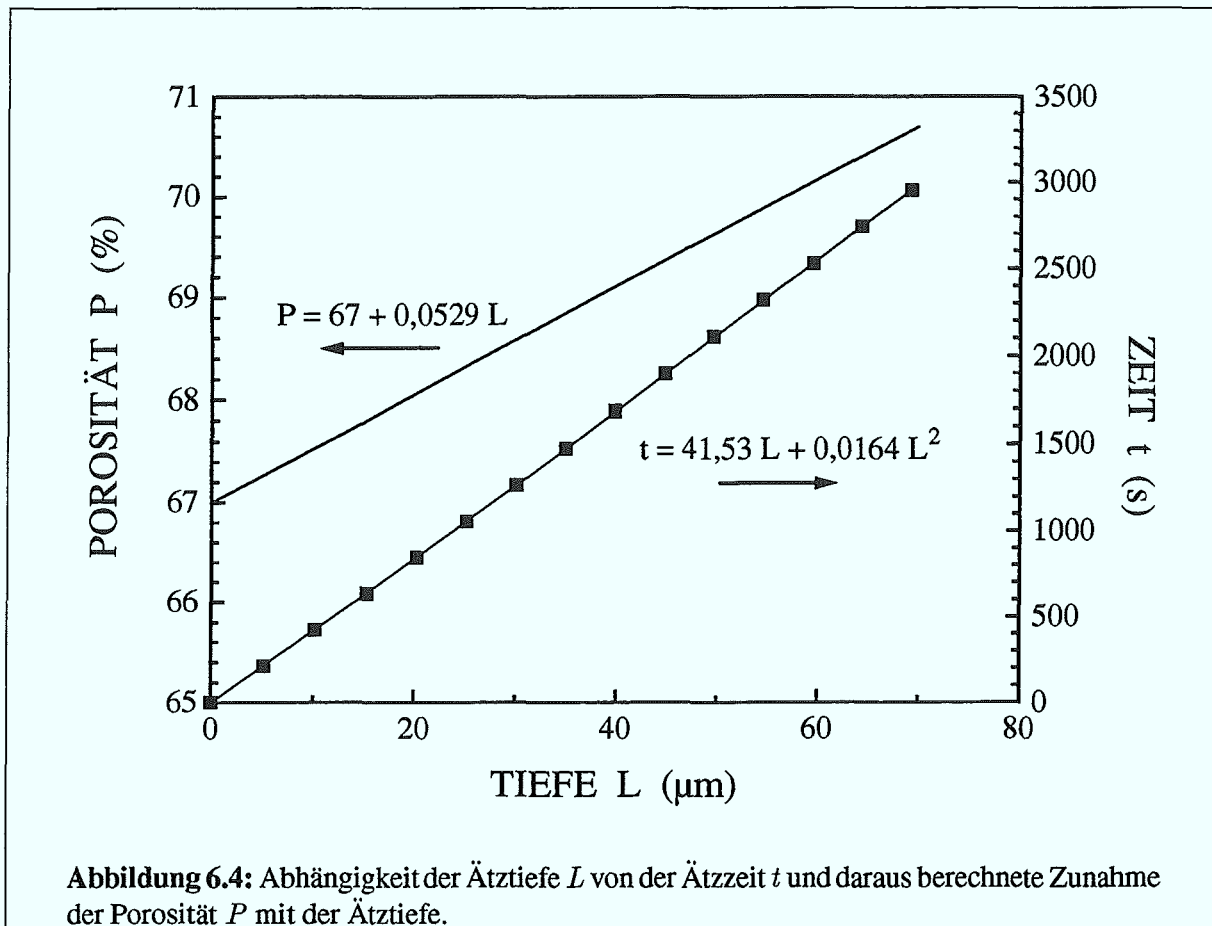
$$\frac{dt}{dL} \sim P(L=0) + \alpha L \quad (6.3)$$

Für die Abhängigkeit der Ätzzeit  $t$  von der Ätztiefe  $L$  gilt folglich:

$$t \sim P(L=0)L + \frac{1}{2}\alpha L^2 \quad (6.4)$$

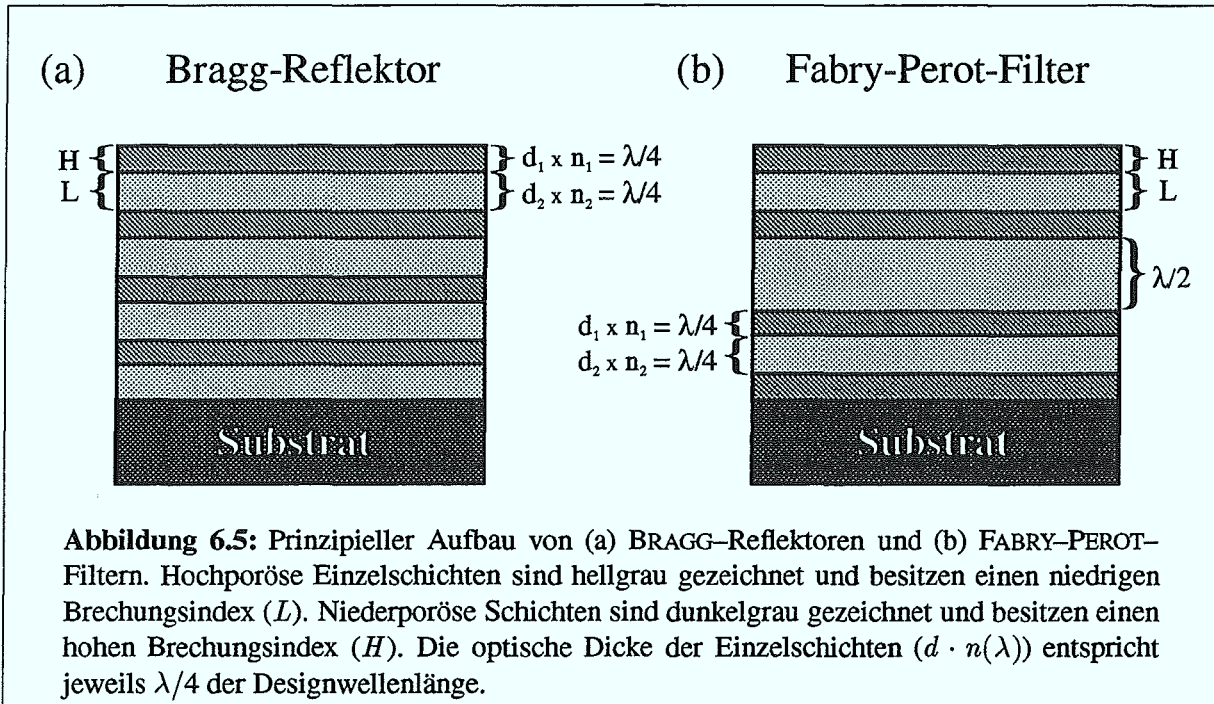
Mit Hilfe von Schichtsystemen ist auf relativ einfache Weise eine Bestimmung der tiefenabhängigen Ätzrate möglich (vgl. auch [41]). Zu diesem Zweck wurde eine Probe hergestellt, die aus insgesamt 15 jeweils nominell  $5 \mu\text{m}$  dicken Einzelschichten mit einer Porosität von 67% besteht, die jeweils durch „Markerschichten“ mit 100 nm Dicke und einer Porosität von 76% getrennt sind. Das verwendete Substrat hatte eine Dotierung von  $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Die genauen Herstellungsparameter betragen  $28,7 \text{ mA/cm}^2$  für 210,8 s und  $103,8 \text{ mA/cm}^2$  für 1,3 s.

Nach der Spaltung der Probe konnte mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) die Dicke der niederporösen Einzelschichten in Abhängigkeit der Tiefe bzw. der Ätzzeit ausgemessen werden. Abbildung 6.4 zeigt die Auftragung der Gesamtdicke der porösen Schicht gegen die Ätzzeit auf der rechten Ordinate. Auf den ersten Blick ergibt sich eine sehr gut lineare Beziehung zwischen der Ätztiefe und der Ätzzeit. Erst eine numerische Anpassung zeigt den leicht parabolischen Verlauf der Zeit  $t$  in Abhängigkeit der Tiefe  $L$  (siehe Formel in der Abbildung). Aus den erhaltenen Zahlenwerten ergibt sich die auf der linken Ordinate eingezeichnete Zunahme der Porosität mit der Ätztiefe. Über die gesamte Ätztiefe nimmt die Porosität folglich von 67% auf 70,7% zu. Die daraus resultierende Abnahme der Ätzrate beträgt ca. 5%.



### 6.1.5 Optische Eigenschaften von Schichtsystemen

Durch die Möglichkeit, nahezu beliebige Schichtsysteme herstellen zu können, ergeben sich völlig neue Anwendungsfelder für poröses Silicium, die im Bereich der Interferenzoptik und insbesondere der Mikrooptik liegen. Mit Hilfe der Abhängigkeit des Brechungsindex und der Ätzrate von der Stromdichte (Abschnitte 5.3.3 und 5.1.3) ist das Design von Schichtstrukturen, die gewünschte optische Eigenschaften aufweisen (z.B. hohes Reflexionsvermögen), problemlos möglich. In diesem Abschnitt sollen die Herstellung und die Eigenschaften von einfachen Interferenzspiegeln und -filtern untersucht werden. Neben Schichtstrukturen, die aus diskreten Einzelschichten bestehen, ergibt sich durch eine kontinuierliche Variation der Stromdichte auch die Möglichkeit, Schichten mit einem kontinuierlichen Verlauf des Brechungsindex über die Tiefe zu realisieren.



### Schichtsysteme mit diskreten Einzelschichten

Als Beispiele für Schichtsysteme, die aus diskreten Einzelschichten aufgebaut sind, sollen in diesem Abschnitt sogenannte BRAGG-Reflektoren und FABRY-PEROT-Filter hergestellt und charakterisiert werden. Ein BRAGG-Reflektor zeichnet sich durch sein extrem hohes Reflexionsvermögen bei der *Designwellenlänge*  $\lambda$  aus. Die Einzelschichten besitzen abwechselnd einen hohen und einen niedrigen Brechungsindex. Ihre *optische* Schichtdicke ( $d \cdot n(\lambda)$ ) beträgt jeweils  $\lambda/4$  (Abbildung 6.5(a)).

In der Optik ist es üblich, Schichten mit einer optischen Dicke von  $\lambda/4$ , die einen hohen Brechungsindex besitzen, als  $H$  (*high*) und entsprechend Schichten, die einen niedrigen Brechungsindex besitzen, als  $L$  (*low*) zu bezeichnen [146]. Der Schichtaufbau eines BRAGG-Reflektors kann somit vereinfacht als  $[HL]^n$  beschrieben werden. Der Faktor  $n$  steht hierbei für die Anzahl der Wiederholungen der Schichtfolge  $HL$ .

Während ein BRAGG-Reflektor als hocheffizienter Spiegel für die Designwellenlänge  $\lambda$  wirkt, zeichnet sich ein FABRY-PEROT-Filter durch eine hohe *Transmission* bei der Designwellenlänge  $\lambda$  aus. Licht mit einer davon abweichenden Wellenlänge hingegen wird stark reflektiert. Der Schichtaufbau eines FABRY-PEROT-Filters ähnelt demjenigen eines BRAGG-Reflektors (Abbildung 6.5(b)). Zwischen zwei BRAGG-Reflektoren ist eine Schicht mit einer optischen Dicke von  $\lambda/2$  eingefügt. Der Schichtaufbau ist folglich  $[HL]^n[LH]^n$ .

Die „Qualität“ eines Schichtsystems wird im Hinblick auf die beabsichtigte Wirkung (z.B. hohe Reflektivität) durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Der Unterschied im Brechungsindex der Einzelschichten bestimmt die Reflektivität an den Grenzflächen. Je größer dieser Unterschied ist, desto ausgeprägter sind folglich auch die Reflexionseigenschaften des Schichtsystems.
- Eine Rauigkeit der Grenzfläche zwischen zwei Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex beeinflusst ebenfalls die Reflektivität der Grenzfläche. Wichtig ist jedoch nicht die absolute Größe der Rauigkeit, sondern vielmehr das Verhältnis der Rauigkeit zur Designwellenlänge  $\lambda$ .
- Die Konstanz der optischen Dicke der Einzelschichten über das gesamte Schichtsystem hinweg muß gewährleistet sein. Tiefenabhängige Abweichungen der optischen Dicke führen zu einer Aufweichung von scharfen Strukturen im Reflexionsvermögen und verringern im Falle von BRAGG–Reflektoren den Wert der maximalen Reflexion.
- Die Absorption des Lichtes in dem Schichtsystem geht in jedem Falle zu Lasten der maximal erreichbaren Reflexion bzw. Transmission. Die Schichten müssen daher eine möglichst geringe Absorption bei der Designwellenlänge besitzen.

Speziell für Schichtsysteme aus porösem Silicium ergeben sich daher einige Konsequenzen:

- Die Absorption der porösen Schichten nimmt im sichtbaren Spektralbereich mit abnehmender Wellenlänge stark zu (Abbildungen 5.17 und 5.19). BRAGG–Reflektoren für den grünen bis violetten Spektralbereich werden folglich kein besonders hohes Reflexionsvermögen aufweisen. Ideal ist jedoch die Herstellung von Schichtsystemen für den infraroten Spektralbereich unterhalb der Bandlücke von kristallinem Silicium ( $E_g = 1,1 \text{ eV}$ ), da dort eine Absorption nur durch freie Ladungsträger oder Schwingungsbanden der Oberflächenbindungen der Siliciumatome möglich ist. Aufgrund der Aufweitung der Bandlücke in porösem Silicium ist sogar geringfügig oberhalb der Bandlücke von kristallinem Silicium noch eine sehr hohe Transparenz der Schichten gewährleistet [59].
- Die bei niedrigdotierten Substraten im Laufe des Ätzprozesses stattfindende Aufrauhung des Interfaces zwischen Schichten unterschiedlicher Porosität stellt einen weiteren limitierenden Faktor bei der Herstellung von Filterstrukturen dar (vgl. Abbildung 6.2). Je kürzer die Wellenlänge, für die der Filter ausgelegt ist, desto stärker macht sich diese Rauigkeit im Verhältnis zur Dicke der Einzelschichten bemerkbar.

- Die Konstanz der optischen Dicke der Einzelschichten wird durch zwei Effekte beeinträchtigt. Dies ist zum einen der chemische Ätzprozeß (Abschnitt 5.6) und zum anderen die Abnahme der HF-Konzentration mit zunehmender Gesamtschichtdicke (Abschnitt 6.1.4). Als Konsequenz daraus sind sowohl lange Herstellungszeiten als auch große Schichtdicken zu vermeiden. Dieser Punkt stellt somit das wesentliche Problem bei der Realisierung von Schichtsystemen mit Filterwirkung im infraroten Spektralbereich dar.
- Der Forderung nach einem möglichst großen Unterschied im Brechungsindex der beiden Einzelschichten kann durch die Wahl einer sehr hohen Stromdichte für die *L*-Schichten und einer sehr niedrigen Stromdichte für die *H*-Schichten entsprochen werden. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß sich die Ätzzeiten für Herstellung der Schichten umgekehrt proportional zur Stromdichte verhalten. Die Steigerung des Brechungsindex durch eine Senkung der Stromdichte (vgl. Abbildungen 5.20 und 5.22) wird also durch eine starke Zunahme der Herstellungszeit erkauft. Bei der Wahl der Stromdichte zur Herstellung der *L*-Schichten muß im wesentlichen die mechanische Stabilität des Schichtsystems beim Trocknungsvorgang bedacht werden (vgl. Abschnitt 5.1.1). Gleichzeitig ist zu vermuten, daß bei sehr hohen Stromdichten durch den starken „Verbrauch“ an HF-Molekülen auch die Abnahme der HF-Konzentration ein nicht zu unterschätzendes Problem darstellt.

Nach diesen Vorüberlegungen sollen nun zunächst BRAGG-Reflektoren für den Infrarotbereich hergestellt und untersucht werden. Als Substrate wurden  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotierte Wafer verwendet, die mittels CZOCHRALSKI Kristallziehverfahren hergestellt wurden. Die BRAGG-Reflektoren wurden für eine Wellenzahl von  $k_{\text{soll}} = 3500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\cong 2,86 \mu\text{m}$ ) ausgelegt. Als Stromdichten zur Herstellung der *H*- bzw. *L*-Schichten wurden 30 bzw. 120 mA/cm<sup>2</sup> gewählt. Die sich gemäß der Abschnitte 5.1.3 und 5.3.3 daraus ergebenden Ätzzeiten für die Einzelschichten betragen 16,58 bzw. 6,22 s. Die weiteren Probenparameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Abbildung 6.6 zeigt die Reflexionsspektren von drei Proben mit unterschiedlicher Anzahl an Perioden. Der Einfallswinkel bei der Messung betrug 30°. Die spektrale Lage des Reflexionsmaximums verschiebt mit zunehmender Periodenanzahl von 3600 auf etwa 4000 cm<sup>-1</sup>. Gleichzeitig steigt die maximal erreichte Reflektivität von 72% auf 102%. Da die Reflektivität bei dem verwendeten Infrarot-Spektrometer (Bruker IFS 45) im Verhältnis zu einem Goldspiegel gemessen wird, sind Reflexionswerte von mehr als 100% zu verstehen.

Die spektrale Verschiebung des Reflexionsmaximums mit zunehmender Periodenanzahl kann durch einen chemischen Ätzprozeß erklärt werden (Abschnitt 5.6). Im Laufe des Herstellungsprozesses erhöht sich die Porosität der Einzelschichten entsprechend der Zeit, die sie dem Elektrolyten ausgesetzt sind. Durch die damit einhergehende Verringerung des Brechungsindex wird die spektrale Lage des Reflexionsmaximums zu größeren Wellenzahlen hin verschoben.

Schicht	Stromdichte (mA/cm <sup>2</sup> )	n(3500 cm <sup>-1</sup> )	Dicke (nm)	Ätzzeit (s)
H	30	1,74	410	16,58
L	120	1,41	508	6,22

Schichtaufbau	R <sub>max</sub>	Gesamtdicke (μm)	Gesamte Ätzzeit (s)
[HL] <sup>3</sup>	72%	2,75	68,4
[HL] <sup>10</sup>	100%	9,18	228,0
[HL] <sup>30</sup>	102%	27,54	684,0

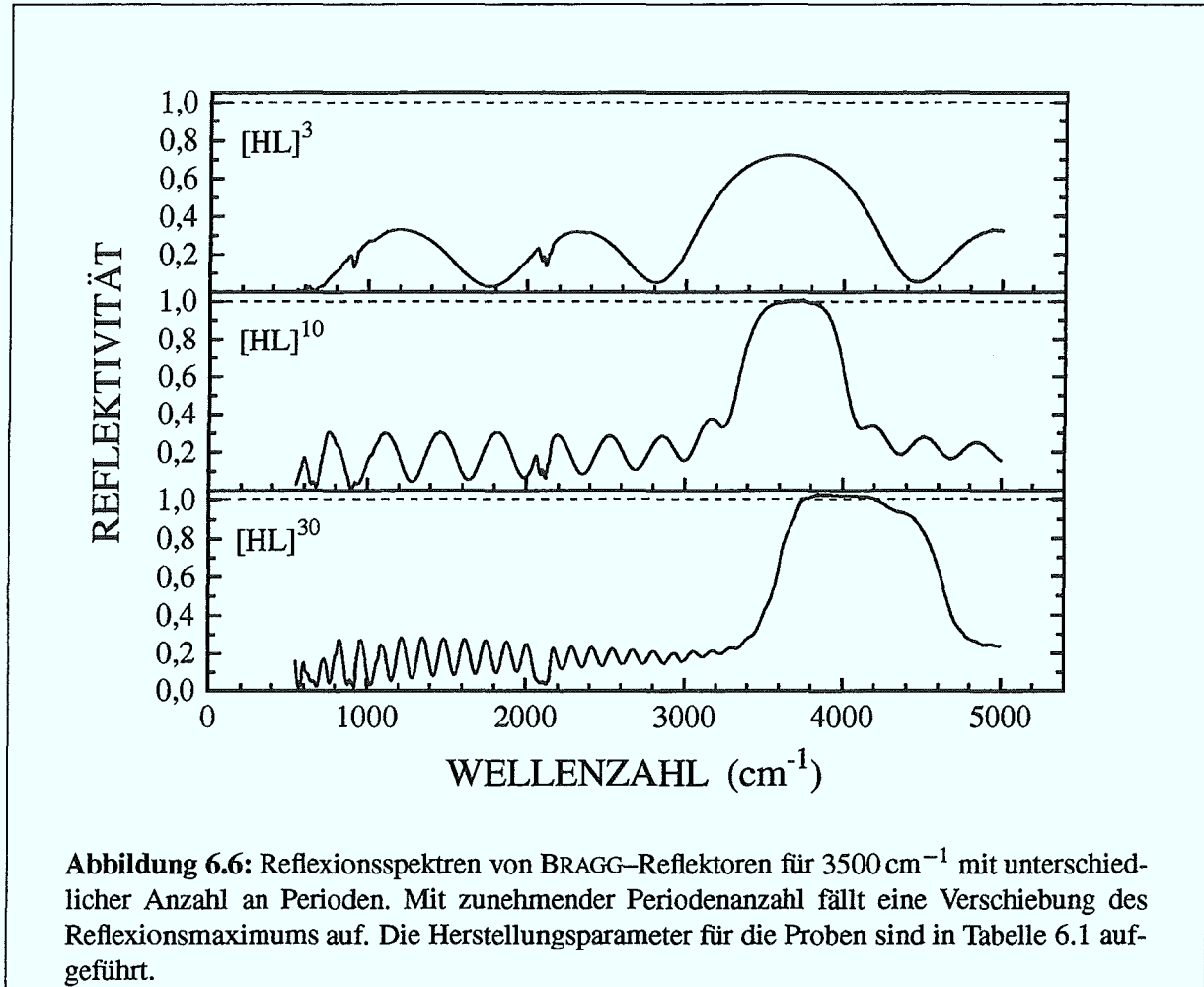
**Tabelle 6.1:** Übersicht über die Schichtparameter und Reflexionsdaten für verschiedene BRAGG-Reflektoren im Infrarotbereich. Eine maximale Reflektivität R<sub>max</sub> von mehr als 100% ist dadurch zu erklären, daß relativ zur Reflektivität eines Goldspiegels gemessen wurde.

Einzelschichten in der Nähe der Oberfläche werden dem chemischen Ätzvorgang länger ausgesetzt als Schichten, die tiefer in der Schichtstruktur der Probe liegen und daher erst zu einem späteren Zeitpunkt im Laufe des Herstellungsprozesses entstehen. Der somit unvermeidliche Tiefengradient in der optischen Dicke der Einzelschichten bewirkt eine Verbreiterung des Reflexionsmaximums, die bei der Probe mit 30 Perioden sehr deutlich sichtbar ist.

Als Vergleich mit den BRAGG-Reflektoren für den Infrarotbereich zeigt Abbildung 6.7 die Reflexionsspektren von BRAGG-Reflektoren für 5 verschiedene Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich (ca. 800–400 nm  $\hat{=}$  12500–25000 cm<sup>-1</sup>). Die Probenparameter sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Als Substratmaterial wurden wiederum  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> dotierte Wafer verwendet, die mittels CZOCHRALSKI Verfahren gezogen wurden. Der Schichtaufbau betrug für alle Proben [HL]<sup>30</sup>.

Die spektrale Lage der Reflexionsmaxima  $k_{\text{Ist}}$  stimmt gut mit den vorgegebenen Werten  $k_{\text{Soll}}$  überein (siehe Tabelle 6.2). Die größte Abweichung zeigt mit etwa 4% der BRAGG-Reflektor für 12000 cm<sup>-1</sup>. Eine mögliche Ursache hierfür ist wiederum der chemische Ätzprozeß, der zu einer spektralen Blauverschiebung führt. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß die Differenz zwischen  $k_{\text{Ist}}$  und  $k_{\text{Soll}}$  mit abnehmender Ätzzeit abnimmt (Abbildung 6.8).

Je größer die Wellenzahl, für die der BRAGG-Reflektor ausgelegt ist, desto geringer ist sein maximal erreichtes Reflexionsvermögen. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in der starken Zunahme der Absorption der porösen Schichten. Der Anteil des Lichtes, der in dem Schichtsystem absorbiert wird, „fehlt“ im Reflexionsvermögen. Neben der Absorption führt auch die



Rauhigkeit des Interfaces zwischen Einzelschichten unterschiedlicher Porosität zu einer Reduktion des Reflexionsvermögens mit zunehmender Wellenzahl.

Im Gegensatz zu BRAGG-Reflektoren, die als Reflexionsfilter wirken, stellen FABRY-PEROT-Filter schmalbandige Transmissionsfilter dar. Eine denkbare Anwendung im Zusammenhang mit der Lumineszenz von porösem Silicium besteht in einer Verringerung der spektralen Breite des emittierten Lichtes. Zu diesem Zweck wurde eine Teststruktur hergestellt, die aus einem FABRY-PEROT-Filter für  $12000 \text{ cm}^{-1}$  besteht, welcher über einer  $5 \mu\text{m}$  dicken Schicht mit 80% Porosität angeordnet ist. Der Aufbau des Schichtsystems hatte die Form  $[HL]^5[LH]^5L_E$ . Die Parameter zur Herstellung der  $H$ - bzw.  $L$ -Schichten entsprechen denjenigen des BRAGG-Reflektors für  $12000 \text{ cm}^{-1}$ . Für die anschließende  $L_E$ -Schicht wurde eine Stromdichte von  $139 \text{ mA/cm}^2$  und eine Ätzeit von 55 s verwendet.

$k_{\text{Soll}}$	$k_{\text{Ist}}$	Schicht	Stromdichte	$n(k_{\text{Soll}})$	Dicke	Ätzzeit	$R_{\text{max}}$
( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )		(nm)	(s)	
12000	12490	H	30	1,80	115	4,67	100,5%
		L	120	1,43	146	1,78	
15000	15360	H	30	1,84	90	3,66	98,6%
		L	120	1,45	115	1,41	
18000	18030	H	30	1,90	73	2,95	93,6%
		L	120	1,48	94	1,15	
21000	20860	H	30	1,99	60	2,43	81,2%
		L	120	1,53	78	0,95	
24000	23280	H	30	2,10	49	2,00	61,4%
		L	120	1,60	65	0,80	

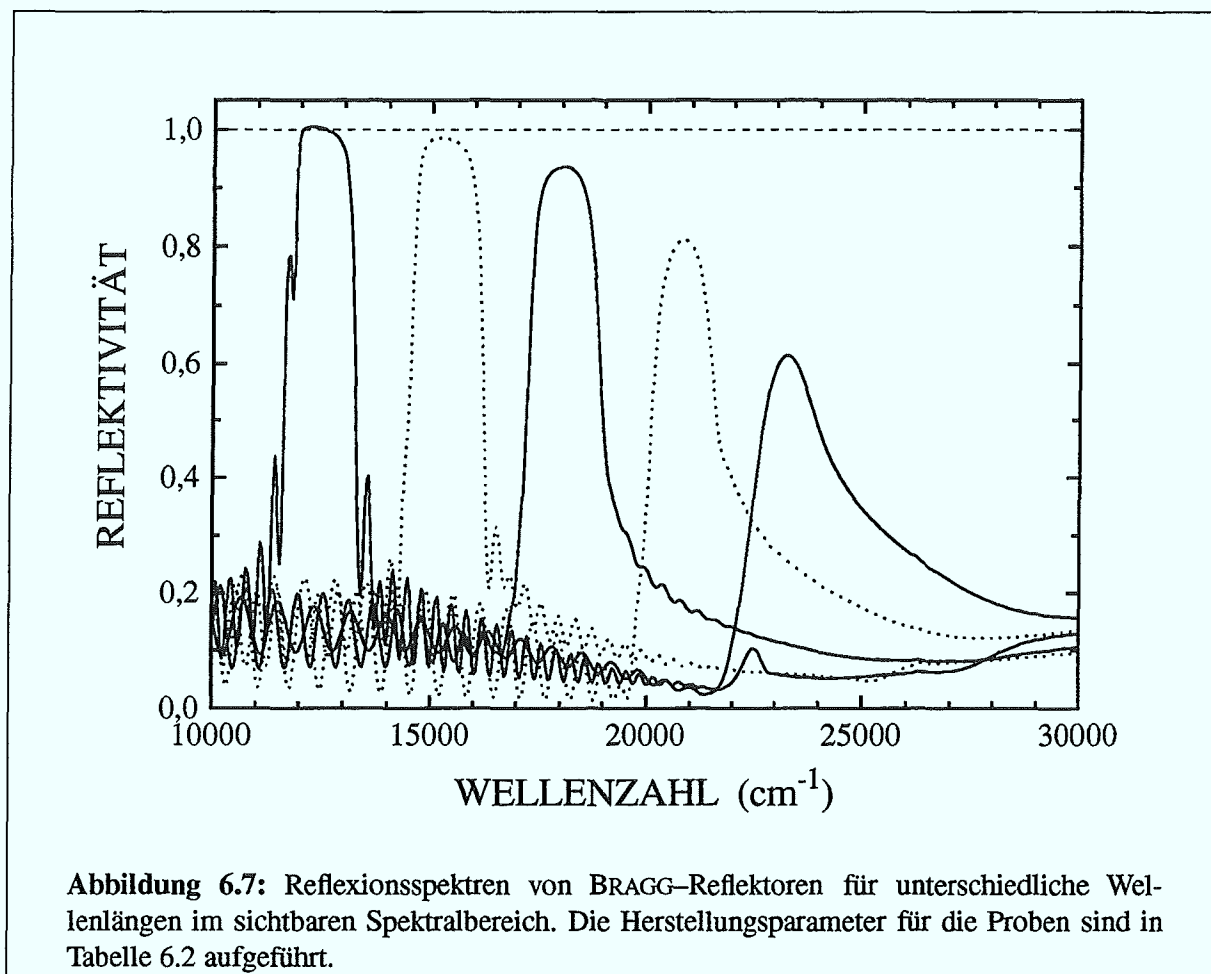
**Tabelle 6.2:** Übersicht über die Schichtparameter und Reflexionsdaten für verschiedene BRAGG-Reflektoren im sichtbaren Spektralbereich.

Das Reflexionsspektrum der Probe ist in Abbildung 6.9(a) gezeigt. Das Transmissionsmaximum des Filters zeigt sich als Einbruch im Reflexionsspektrum bei 820 nm ( $\cong 12195 \text{ cm}^{-1}$ ). Für Wellenlängen, bei denen die Probe eine hohe Reflektivität besitzt, ist die Transmission des Filters entsprechend gering.

Abbildung 6.9(b) zeigt das Photolumineszenzspektrum der Probe. Als Vergleich ist ein typisches PL-Spektrum einer hochporösen Einzelschicht eingezeichnet. Die Charakteristik des FABRY-PEROT-Filters zeigt einen starken Einfluß auf den spektralen Verlauf der Photolumineszenz. In einem Bereich von ca. 720 und 780 nm, in dem das Maximum der PL zu erwarten wäre, wird die gemessene PL-Intensität durch die geringe Transmission des Filters wirkungsvoll unterdrückt. Das Transmissionsmaximum des Filters zeigt sich in dem Peak des PL-Spektrums um 800 nm. Da die spektrale Breite der Sperrbereiche des Filters nicht ausreicht, um die gesamte restliche PL-Bande auszublenden, wird die größte PL-Intensität jedoch nicht bei der eigentlichen Filterwellenlänge erreicht.

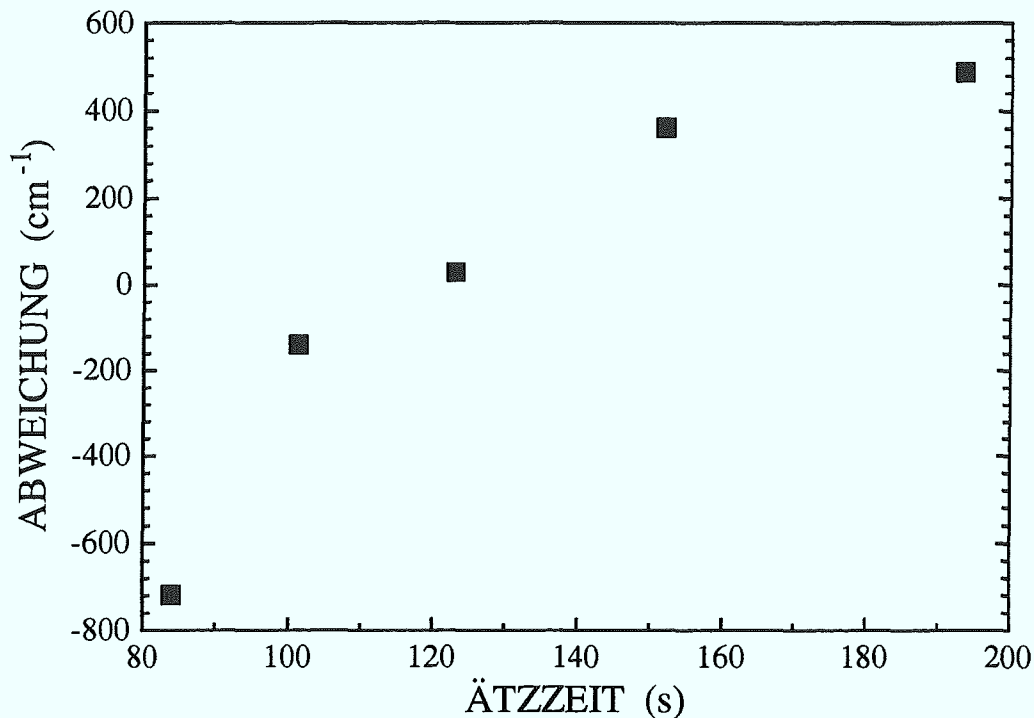
### Schichtsysteme mit kontinuierlicher Veränderung des Brechungsindex

Aufgrund der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Stromdichte eignet sich poröses Silicium in besonderem Maße dazu, Interferenzfilter mit einer kontinuierlichen Variation des Brechungsindex — sogenannte *Rugate*-Filter [147] — herzustellen. Das Reflexionsvermögen



eines derartigen Filters wird durch die FOURIER-Transformierte der Tiefenabhängigkeit des Brechungsindex bestimmt [148]. Eine einfache Filterstruktur besteht demzufolge aus einer sinusförmigen Veränderung des Brechungsindex mit der Schichttiefe  $z$ . Im Reflexionsspektrum ergibt sich dann ein Peak bei der Wellenlänge, die der doppelten Periodenlänge des Brechungsindexverlaufs multipliziert mit dem mittleren Brechungsindex entspricht.

Abbildung 6.10 zeigt den Verlauf des Brechungsindex über die Schichttiefe für eine Probe mit einem Reflexionspeak bei 15000 cm ( $\cong 667$  nm). Der zur Herstellung der Probe notwendige zeitliche Verlauf der Stromdichte ist im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Zu beachten ist, daß die Tiefenskala und die Zeitskala wegen der Abhängigkeit der Ätzrate von der Stromdichte sich nicht linear zueinander verhalten. Als Substrat zur Herstellung der Probe wurde wiederum ein  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> dotierter Wafer verwendet. Der Bereich, in dem der Brechungsindex variiert, wurde ergab sich aus der Wahl der minimalen und maximalen Stromdichte (30 bzw.

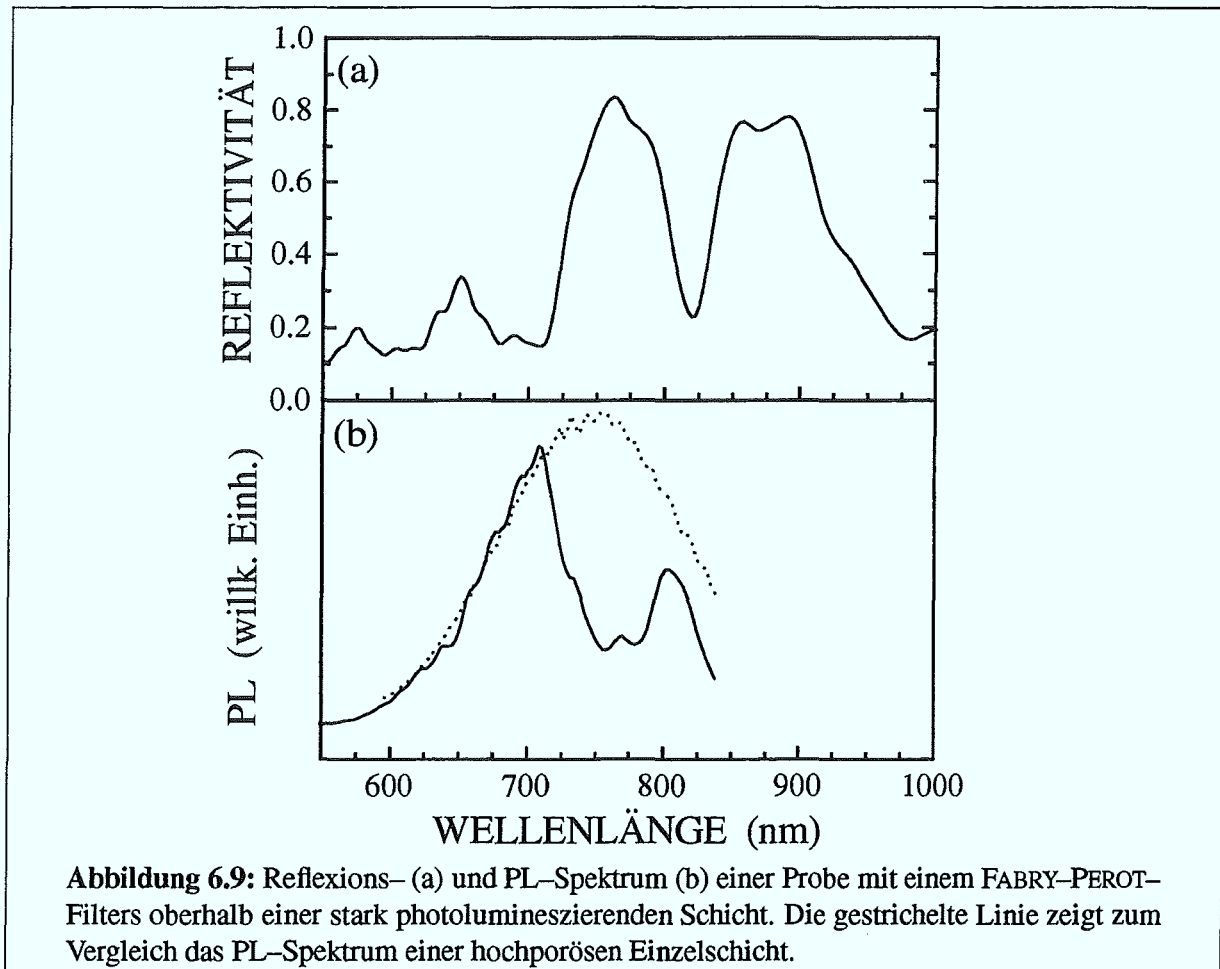


**Abbildung 6.8:** Abweichung des Reflexionsmaximums von BRAGG-Reflektoren vom vorgegebenen Wert in Abhängigkeit der Ätzzeit für die betreffende Probe.

120 mA/cm<sup>2</sup>). Die Werte für  $n_{\max}$  und  $n_{\min}$  entsprechen denjenigen des BRAGG-Reflektors für 15000 cm<sup>-1</sup> aus Tabelle 6.2. Die Amplitude der Sinusschwingung des Brechungsindexes ist folglich  $(n_{\max} - n_{\min})/2$ .

Durch die Überlagerung zweier Sinusschwingungen mit unterschiedlicher Periodenlänge sollten im Reflexionsspektrum — entsprechend der FOURIER-Transformation des Brechungsindexverlaufs — Peaks bei 2 verschiedenen Wellenlängen sichtbar sein. Um dies zu verifizieren, wurde eine Probe hergestellt, bei der eine zweite Sinusschwingung mit einer um den Faktor 4/3 vergrößerten Periodenlänge überlagert wurde. Die Amplitude der einzelnen Sinusschwingungen mußte hierzu auf die Hälfte reduziert werden und hatte daher den Wert  $(n_{\max} - n_{\min})/4$ . Der Verlauf des Brechungsindexes über die Schichttiefe und der zeitliche Verlauf der Stromdichte ist in Abbildung 6.11 gezeigt.

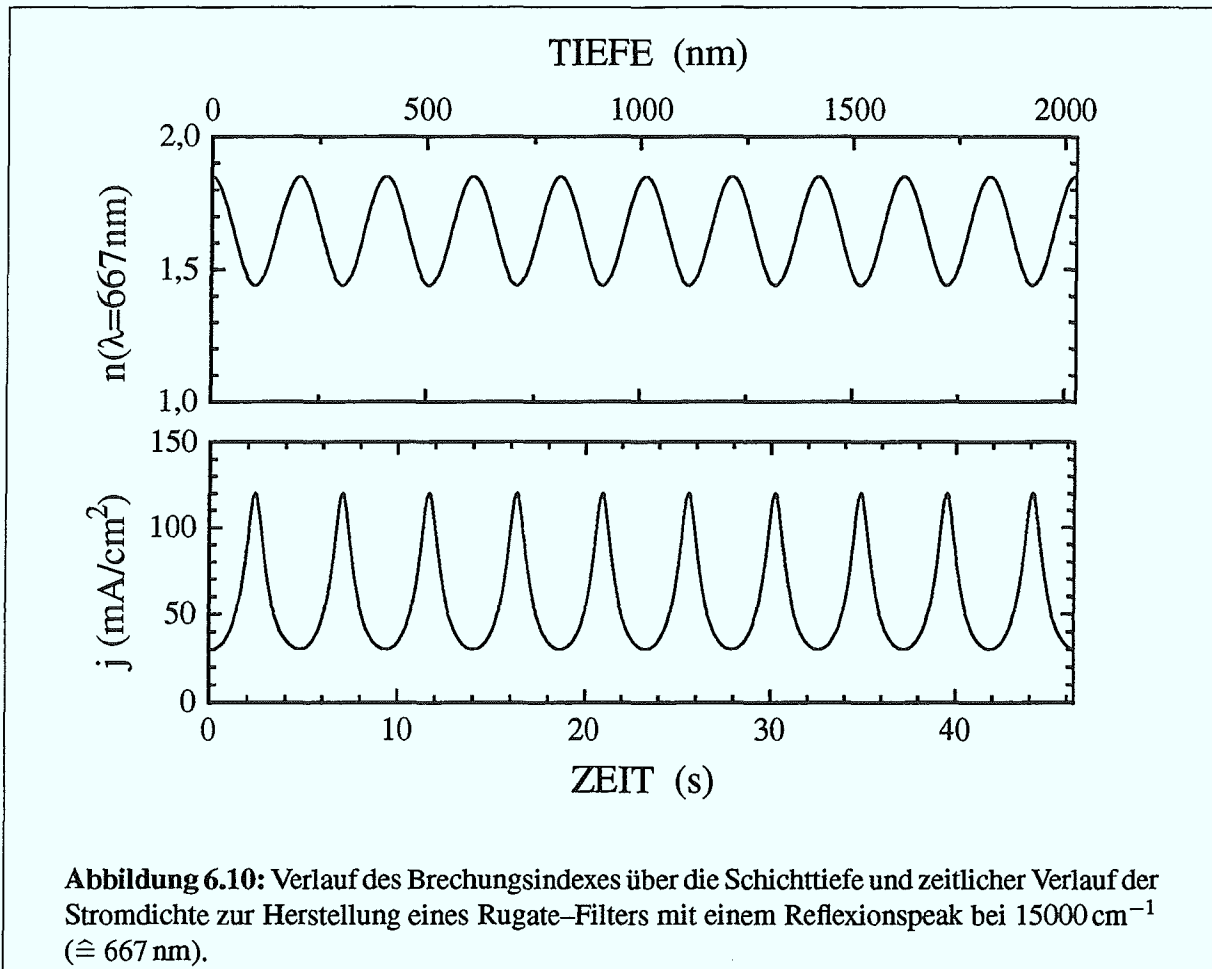
Abbildung 6.12 zeigt das gemessene Reflexionsspektrum für beide Proben. Bei der Probe mit nur einer Sinusschwingung zeigt sich ein einzelner Peak im Reflexionsvermögen. Die spektrale Lage



des Peaks entspricht mit  $14990 \text{ cm}^{-1}$  sehr gut dem vorgegebenen Wert von  $15000 \text{ cm}^{-1}$ . Die maximal erreichte Reflexivität beträgt 73%. Eine weitere Steigerung des Reflexionsvermögens könnte vermutlich durch eine Erhöhung der Anzahl an Perioden erreicht werden.

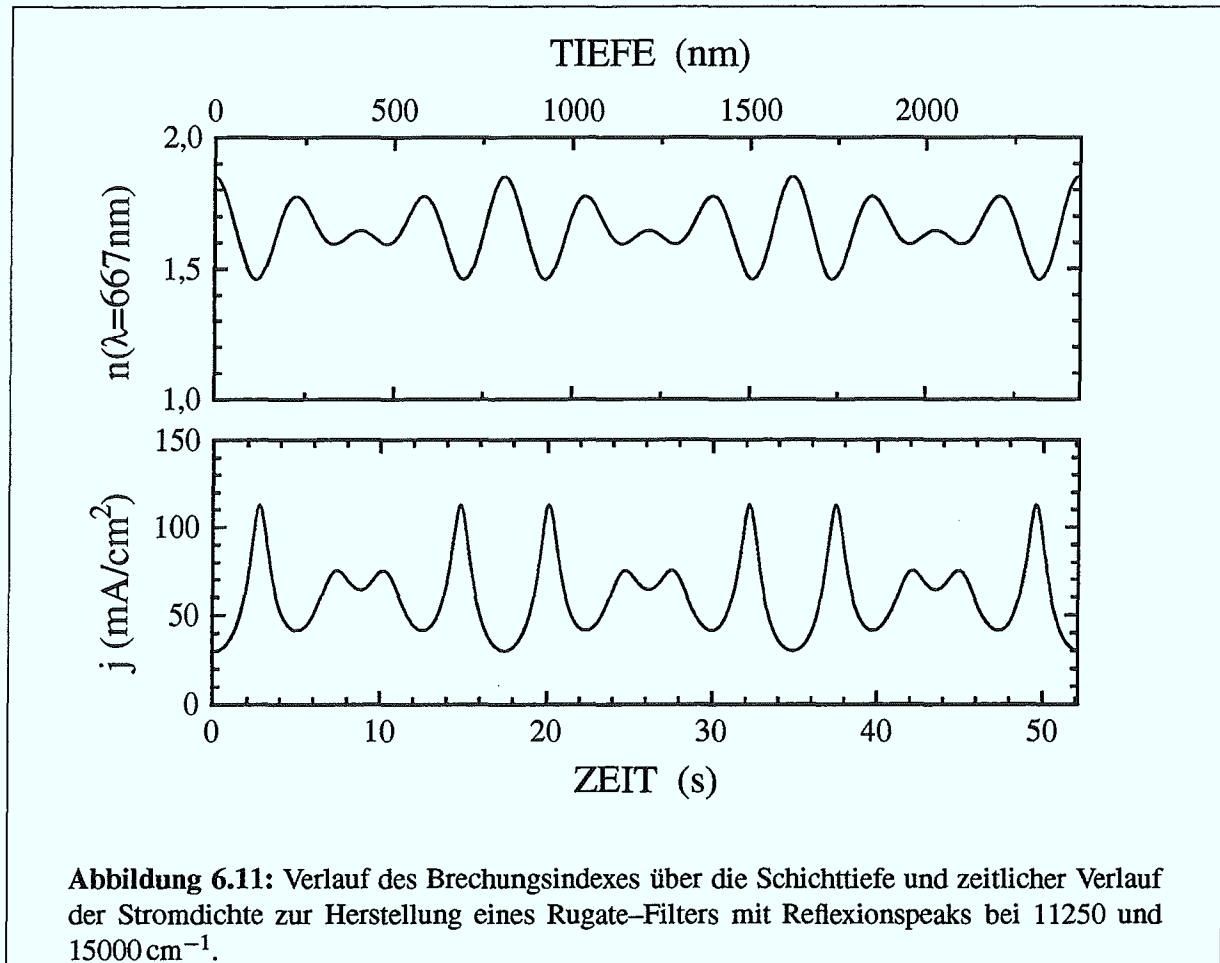
Bei der Probe, die durch Überlagerung zweier Sinusschwingungen hergestellt wurde, zeigen sich erwartungsgemäß zwei Peaks im Reflexionsspektrum. Die spektrale Lage des kurzwelligeren Peaks ist mit  $15200 \text{ cm}^{-1}$  geringfügig verschoben, stimmt aber immer noch gut mit dem Sollwert von  $15000 \text{ cm}^{-1}$  überein. Aufgrund der um den Faktor  $4/3$  vergrößerten Periodenlänge für die überlagerte Sinusschwingung wird der zweite Reflexionspeak bei  $11250 \text{ cm}^{-1}$  erwartet. Bei einer genaueren Betrachtung muß jedoch auch die Dispersion des Brechungsindex berücksichtigt werden. Näherungsweise wird der zweite Peak daher bei

$$11250 \text{ cm}^{-1} \cdot \frac{n(15000 \text{ cm}^{-1})}{n(11250 \text{ cm}^{-1})} = 11540 \text{ cm}^{-1} \quad (6.5)$$



erwartet. Die tatsächliche spektrale Lage bei  $11585\text{ cm}^{-1}$  stimmt mit dem erwarteten Wert sehr gut überein. Die Höhe der Reflexionspeaks ist gegenüber der Probe mit nur einer Sinusschwingung reduziert. Ursache hierfür ist die auf die Hälfte verringerte Amplitude der Brechungsindexmodulation für eine einzelne Sinusschwingung. Im Vergleich der Höhen der beiden Reflexionspeaks zeigt sich, daß der bei größeren Wellenzahlen liegende Peak eine höhere Reflektivität erreicht. Dies ist aus zweierlei Gründen verständlich. Zum einem steigt die Amplitude der Brechungsindexmodulation wegen der Dispersion des Brechungsindex zu kürzeren Wellenlängen hin an, zum anderen ist die Anzahl der Oszillationsperioden für die kürzere Wellenlänge größer.

Prinzipiell ist mit der beschriebenen Methode die Herstellung von Schichten mit einem vorgegebenen spektralen Verlauf des Reflexionsvermögens durch eine einfache FOURIER-Transformation möglich. Da hierzu jedoch zumeist große Schichtdicken erforderlich sein werden, um die notwendige große Anzahl an Perioden zu erreichen, sind vorher die dabei auftretenden Probleme



mit der Tiefenhomogenität der Schichten zu lösen.

### 6.1.6 Alterung von Schichtsystemen

Für eine technische Verwendung von Schichtsystemen ist die Langzeitstabilität der spektralen Filtercharakteristik von großer Bedeutung. Durch die Lagerung an Luft unterliegt poröses Silicium einem natürlichen Oxidationsprozeß, bei dem sich eine dünne  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf den Porenwänden bildet [51]. Durch die damit verbundene Änderung der effektiven dielektrischen Funktion der Schicht verändert sich auch die Wellenlänge von optischen Filtern. Um diesem Alterungsprozeß entgegenzuwirken, bietet sich eine „künstliche“ Alterung der Schichten durch eine thermische Oxidation unmittelbar nach der Herstellung an. Da hierdurch jedoch ebenfalls

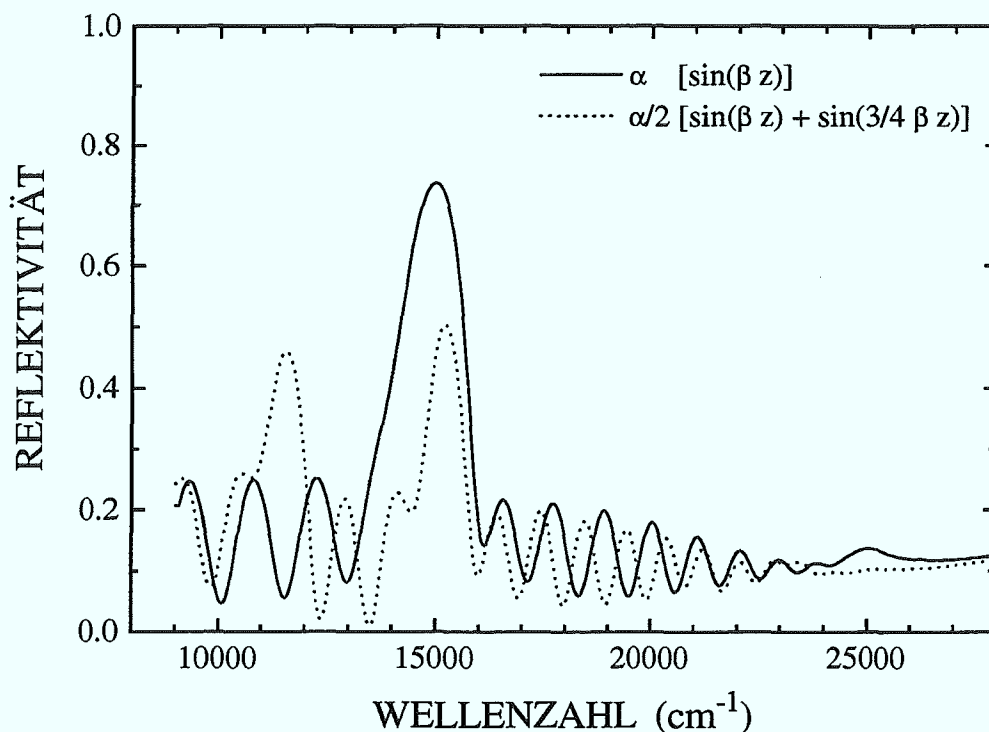
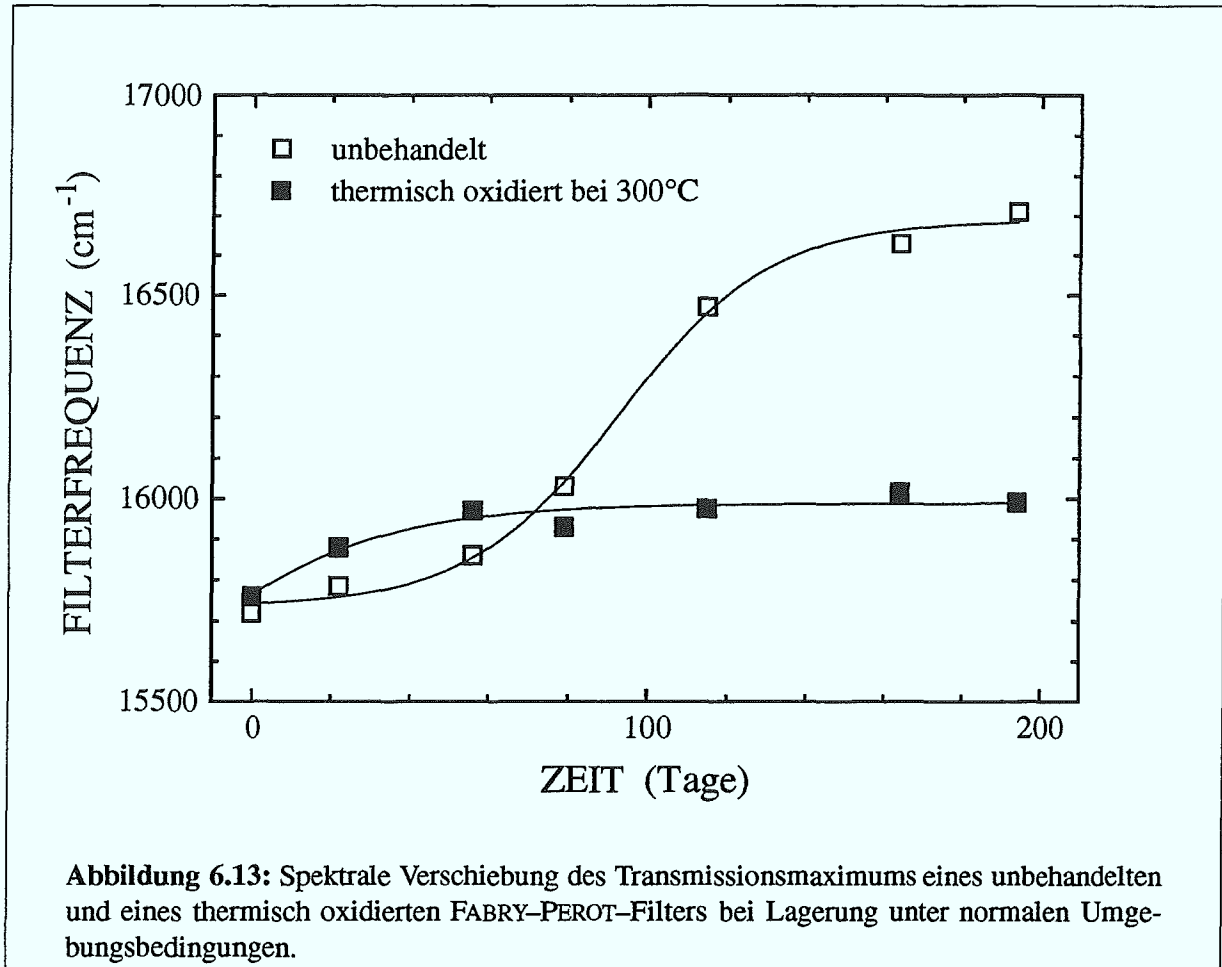


Abbildung 6.12: Reflexionsspektren von Rugate-Filtern mit einem bzw. zwei Reflexionspeaks.

eine Änderung der optischen Konstanten der porösen Schichten auftritt, muß dies bereits beim Design der Schichtstruktur berücksichtigt werden.

Um die Auswirkungen der natürlichen Alterung zu untersuchen, wurden FABRY-PEROT-Filter hergestellt und anschließend unter normalen Umgebungsbedingungen gelagert. Die Schichtfolge und Substratdotierung entsprach dem FABRY-PEROT-Filter aus Abbildung 6.9. Die Parameter zur Herstellung der Einzelschichten unterschieden sich jedoch geringfügig von den bisher verwendeten Werten, wodurch sich eine geänderte Filterfrequenz ergibt. Um die Wirksamkeit einer thermischen Oxidation zu testen, wurde eine Probe nach der Herstellung bei 300° C für 20 min in trockenem Sauerstoff oxidiert. Die Ätzparameter wurden so gewählt, daß sich für beide Proben zu Beginn der Alterungsuntersuchung dieselbe Filterwellenlänge ergibt.

Abbildung 6.13 zeigt die zeitliche Verschiebung der spektralen Position des Transmissionsmaximums beider Proben. Bei der unbehandelten Probe ist eine deutliche Blauverschiebung der



Filterwellenlänge feststellbar. Die Tatsache, daß die Filterfrequenz zu *kürzeren* Wellenlängen hin verschiebt, zeigt, daß durch die Oxidation eine Verringerung des Brechungsindex der porösen Schichten stattfindet. Obwohl durch die Bildung der SiO<sub>2</sub>-Schicht auf den Porenwänden eine Abnahme der Porosität erfolgt, wird dieser Effekt offenbar durch die Abnahme des Volumenanteils an Silicium überkompensiert.

Im Vergleich zu der unbehandelten Probe, zeigt die thermisch oxidierte Probe nur eine geringe spektrale Verschiebung über den Beobachtungszeitraum. Die prozentuale Verschiebung der Filterwellenlänge beträgt lediglich 1,5% im Vergleich zu 6,3% für den unbehandelten Filter.

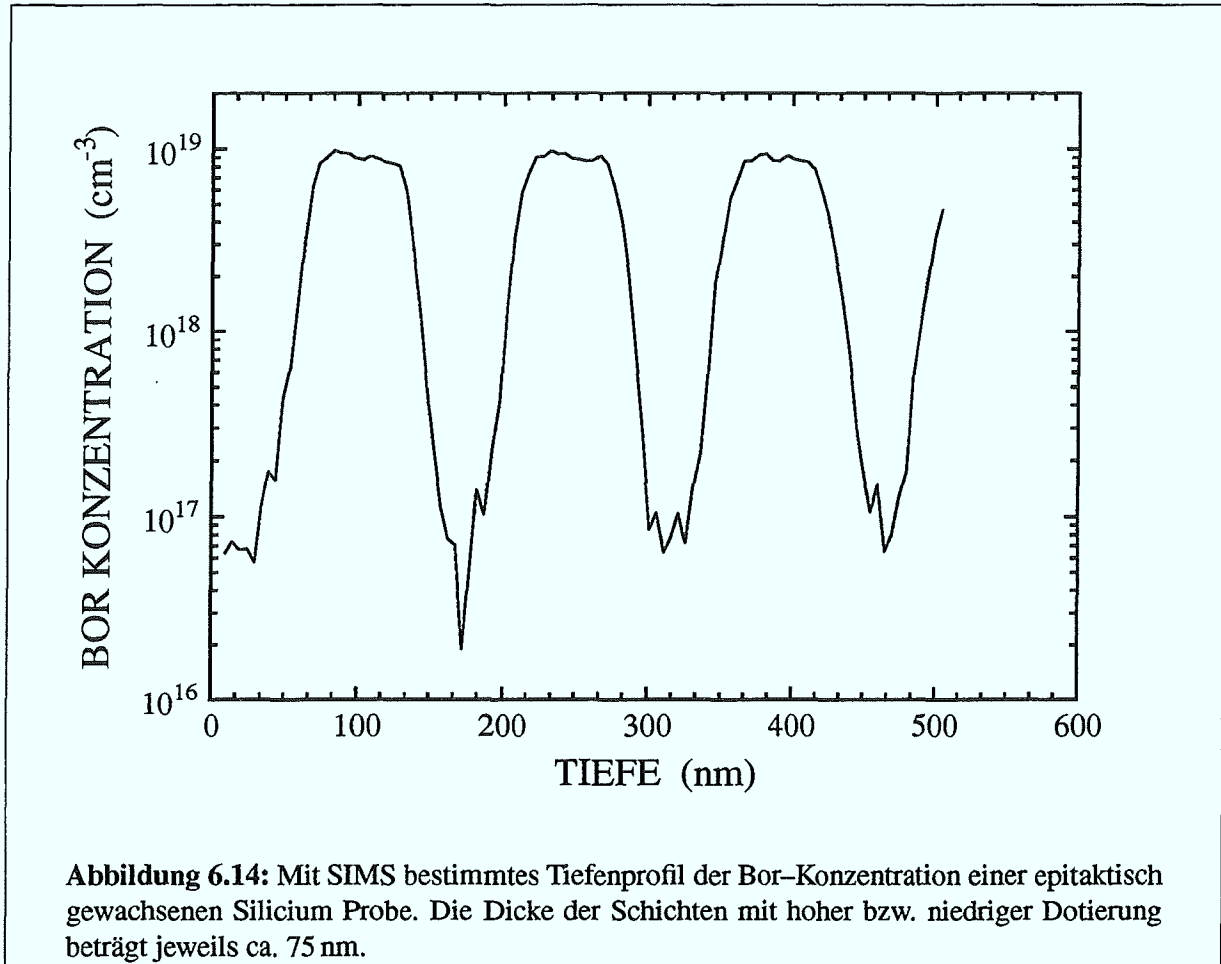
## 6.2 Typ-II Schichtsysteme

### 6.2.1 Herstellung

Zur Untersuchung von Typ-II Schichtsystemen wurden mittels Niederdruck-Gasphasenepitaxie (engl.: *low pressure chemical vapor phase epitaxy* (LPCVD)) Silicium-Schichten mit wechselnden Dotierkonzentrationen hergestellt. Die Dotierung wurde dabei zwischen den Werten  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (im folgenden auch als „p-dotiert“ bezeichnet) und  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (als „p<sup>+</sup>-dotiert“ bezeichnet) gewechselt. Zur Dotierung wurde Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) verwendet. Um die Schichten mit der geringeren Dotierung herzustellen, wurde die Dotierquelle abgeschaltet und der restliche noch vorhandene Dotierstoff ausdiffundieren lassen. Die Schichten mit unterschiedlicher Dotierung hatten für die beiden hergestellten Proben eine Dicke von jeweils 75 bzw. 150 nm. Die Anzahl der Perioden betrug 10 bzw. 5, so daß sich in beiden Fällen eine Gesamtdicke der Epitaxieschicht von  $1,5 \mu\text{m}$  ergab. Als Substratmaterial für die Epitaxie wurde ein Silicium-Wafer mit einer Dotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  verwendet.

Zur Überprüfung des Dotierungsverlaufs wurde das Tiefenprofil der Bor-Konzentration mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) gemessen. Abbildung 6.14 zeigt einen Ausschnitt aus dem Tiefenprofil der Dotierung für die Probe mit Einzelschichtdicken von 75 nm. In den hoch dotierten Bereichen stimmt die Dotierung gut mit dem eingestellten Wert von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  überein. Bei den niedrig dotierten Schichten wird die Nachweisgrenze der SIMS Messung erreicht. Eine Aussage über die Höhe und den Verlauf der Dotierung in diesem Bereich ist daher nicht möglich. Der Wechsel der Dotierung ist nicht abrupt, sondern zeigt einen deutlichen Gradienten. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß bei dem zur Bestimmung des Tiefenprofils notwendigen Sputterprozeß auch Material in der Probe vorangetrieben wird und somit die Tiefenauflösung der SIMS Messung begrenzt ist. Erfahrungswerte zeigen, daß die Tiefenauflösung dadurch auf ca. 10–15 nm begrenzt wird [149].

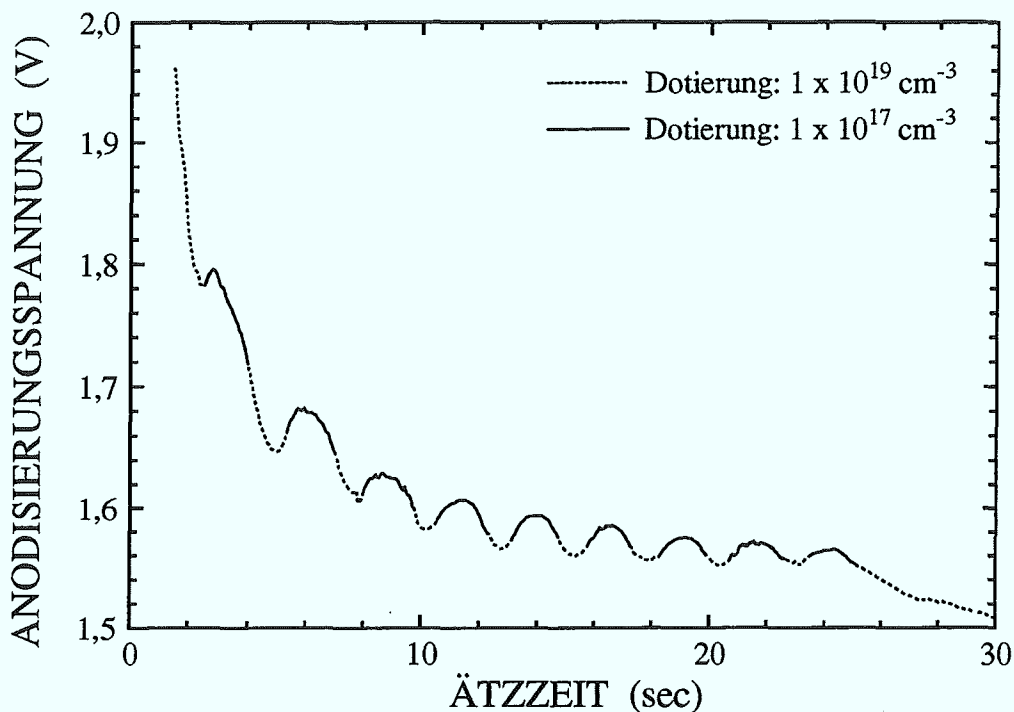
Die zur Herstellung des porösen Schichtsystems verwendete Stromdichte betrug  $48 \text{ mA/cm}^2$ . Abbildung 6.15 zeigt den zeitlichen Verlauf der Anodisierungsspannung für die Probe mit Einzelschichtdicken von 75 nm. Zunächst fällt ein genereller Spannungsabfall über den Zeitraum des Ätzprozesses auf. Gleichzeitig sind deutliche Oszillationen im Spannungsverlauf sichtbar. Die Bereiche der einzelnen Maxima und Minima der Anodisierungsspannung können jeweils dem Ätzvorgang in einer niedrig- bzw. hochdotierten Schicht zugeordnet werden. Ursache hierfür ist die Abhängigkeit der zur Erreichung einer bestimmten Stromdichte erforderlichen Spannung von der Höhe der Dotierung des Substrats [108, 144]. Diese Abhängigkeit erlaubt gleichzeitig eine Prozeßkontrolle während des Ätzvorgangs. So ist beispielsweise die gezielte Beendigung des Ätzvorgangs bei Erreichen einer bestimmten Einzelschicht denkbar. Der Spannungsabfall, der den Oszillationen überlagert ist, ist bisher unverstanden.



## 6.2.2 Schichtstruktur

Bei konstanter Stromdichte werden die Mikrostruktur und die Porosität der Einzelschichten von der Höhe der Dotierung bestimmt (siehe Abschnitt 5.1.1). Aufgrund der beiden unterschiedlichen Dotierniveaus der Einzelschichten wird die Ausbildung zweier poröser Schichten mit Porositäten von jeweils 70% im niedrig dotierten und 42% im hoch dotierten Bereich erwartet.

Abbildung 6.16 zeigt eine TEM Querschnittsaufnahme der Probe. Die laterale Homogenität der Schichtstruktur ist erwartungsgemäß sehr gut, da sie durch die Qualität der Epitaxieschichten vorgegeben wird. Anstelle der erwarteten zwei Schichten mit unterschiedlicher Porosität wird die Ausbildung von je drei deutlich voneinander unterscheidbaren Schichten pro Periode beobachtet. Während die hoch dotierten Bereiche eine einheitliche mesoporöse Mikrostruktur aufweisen, ist innerhalb der niedrig dotierten Bereiche ein Wechsel von der typischen mikroporösen Struktur

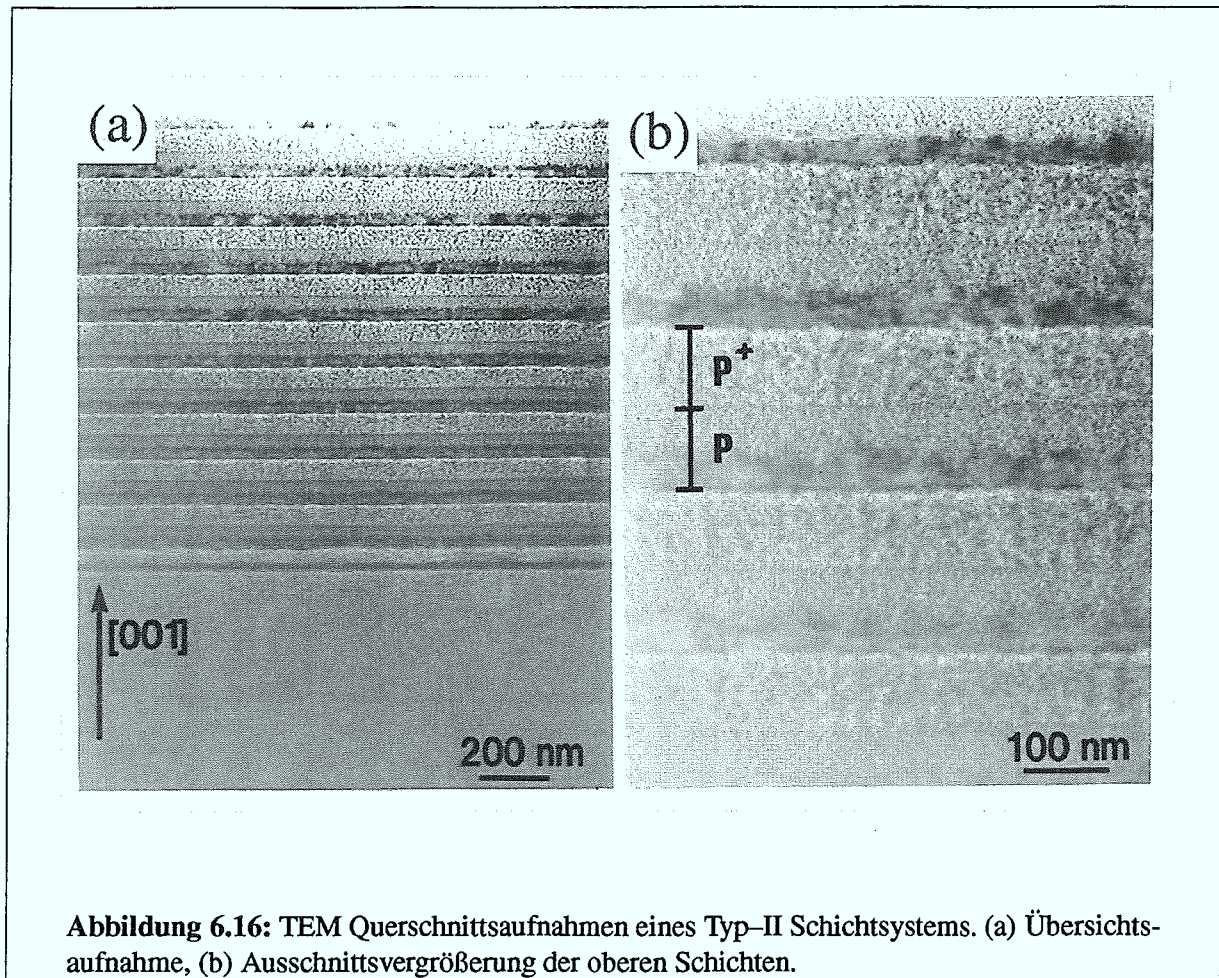


**Abbildung 6.15:** Zeitlicher Verlauf der Anodisierungsspannung bei der Herstellung eines Typ-II Schichtsystems (Stromdichte:  $48 \text{ mA/cm}^2$ ). Die Phasen mit hoher (niedriger) Spannung können den niedrig (hoch) dotierten Einzelschichten zugeordnet werden.

auf eine sehr grob strukturierte Mikrostruktur erkennbar, die in der Abbildung als dunkle Schicht erscheint.

Aufschluß über die Beschaffenheit dieser Schicht gibt eine Messung und anschließende Simulation des Reflexionsspektrums der Probe (Abbildung 6.17). Die dielektrischen Funktionen für die mikro- und mesoporöse Schicht wurden aus der Anpassung von Einzelschichten (Abschnitt 5.3) entnommen, deren Porosität den erwarteten Werten von 70% und 42% entsprach. Bei der „dunklen“ Schicht wurde für die Silicium-Komponente die dielektrische Funktion von kristallinem Silicium verwendet. Bei allen drei Einzelschichten diente der Füllfaktor  $f$  als freier Fitparameter. Die Dicke der Schichten wurde jeweils fest vorgegeben.

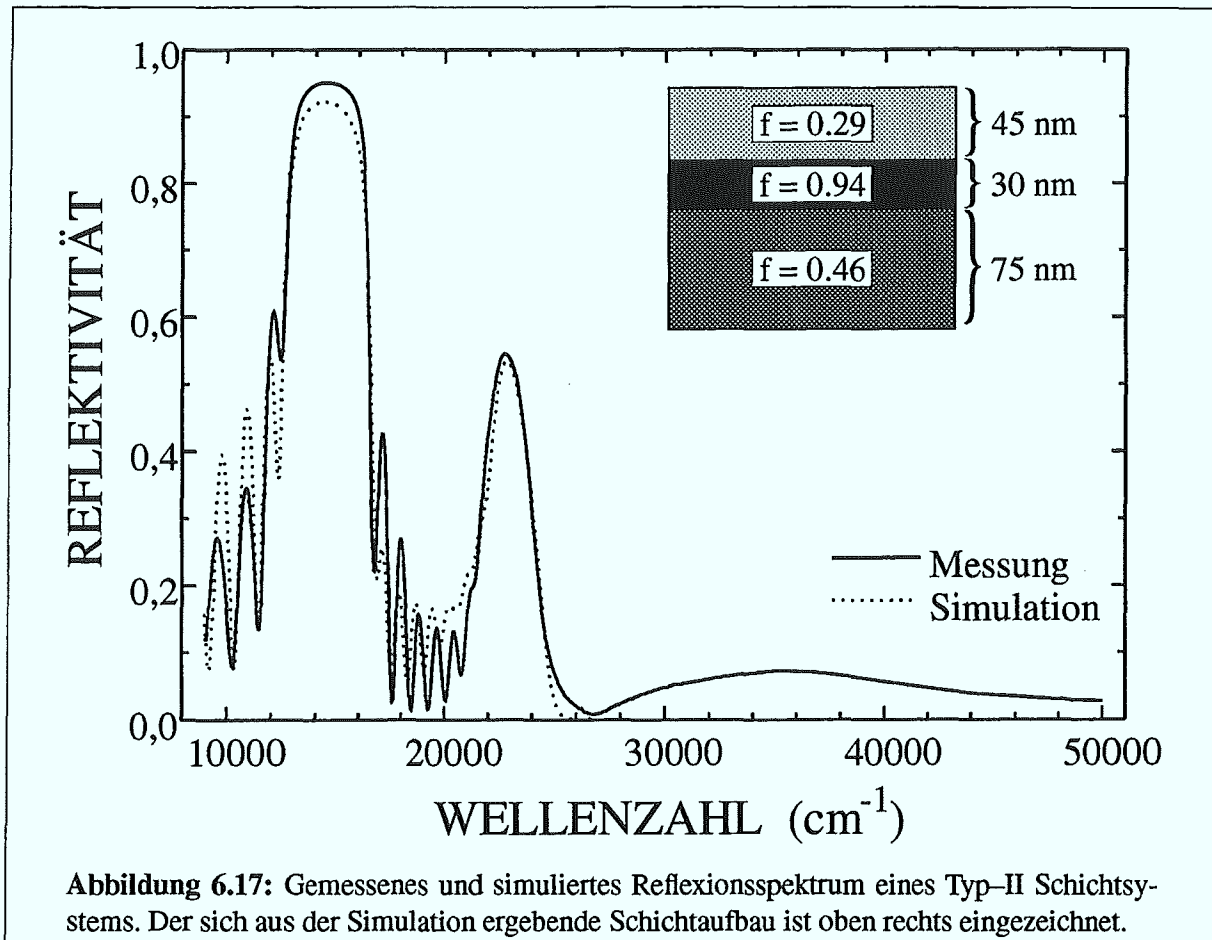
Eine gute Anpassung des Reflexionsspektrums (gepunktete Linie) ergibt sich bei dem als Inset gezeigten Schichtaufbau. Die Porosität der mikroporösen Schicht innerhalb des niedrig dotierten Bereichs stimmt sehr gut mit dem erwarteten Wert von 70% ( $f = 0,3$ ) überein. Für die



mesoporöse Schicht im hoch dotierten Bereich ergibt sich aus der Anpassung eine Porosität, die mit 54% deutlich höher ist als der erwartete Wert von 42%. Für die „dunkle“ Schicht hingegen ergibt sich eine extrem niedrige Porosität von lediglich 6%.

### 6.2.3 Modell zur Interface-Ausbildung

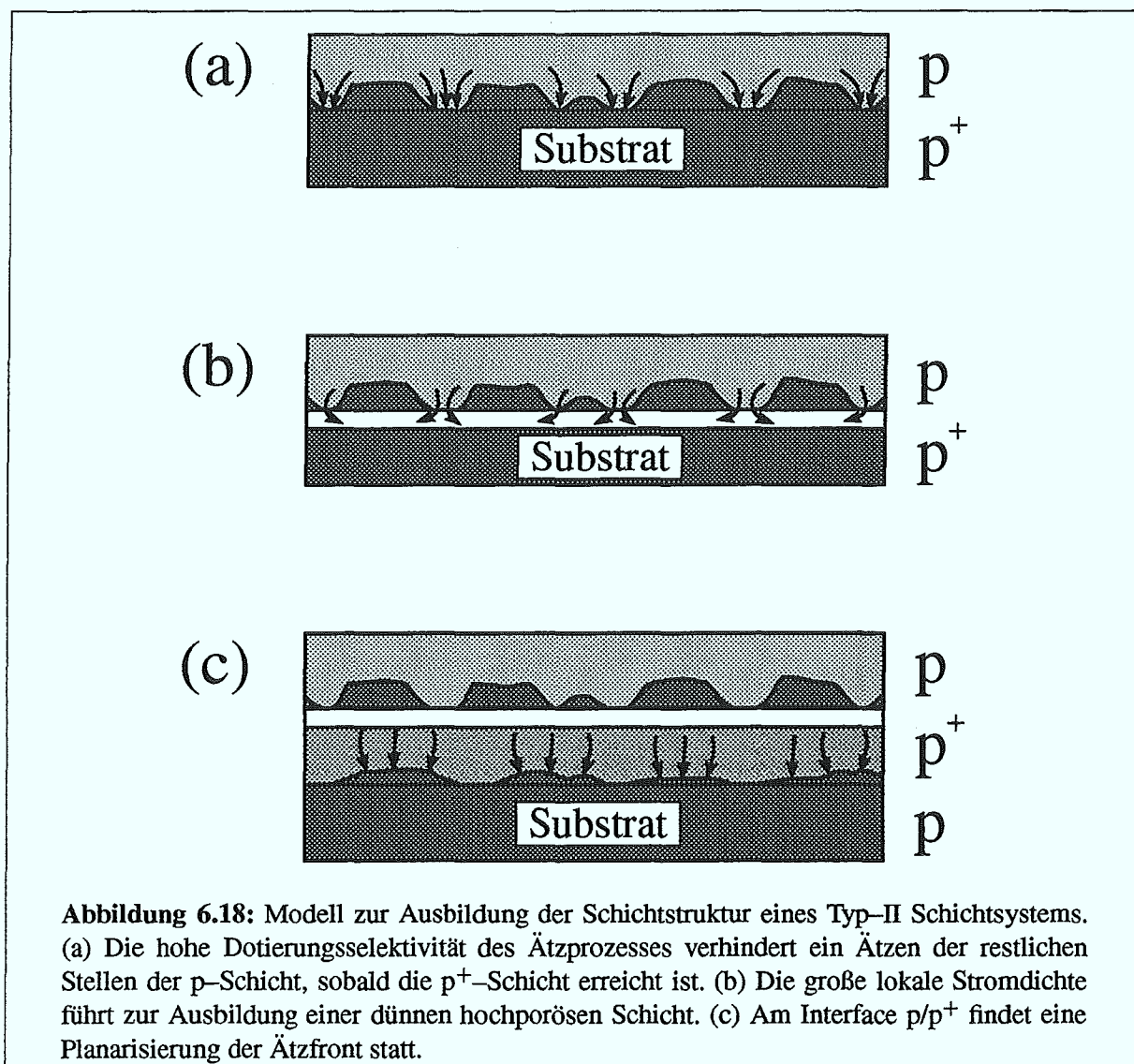
Basierend auf den Erkenntnissen zum Schichtaufbau wurde das im folgenden beschriebene Modell zur Ausbildung der Schichtstruktur entwickelt (siehe Abbildung 6.18): Zu Beginn des Ätzvorgangs im p-dotierten Bereich bildet sich durch statistische Schwankungen der Ätzrate eine (geringe) Rauigkeit des Interfaces PS/Substrat aus. Als Folge des herstellungsbedingten graduellen Anstiegs der Dotierung zur p<sup>+</sup>-dotierten Schicht hin, wird — wegen der Selektivität



des Ätzprozesses bezüglich der Dotierung (vgl. Abschnitt 6.1.2) [108] — der Ätzvorgang bevorzugt an den Stellen ablaufen, an denen die Dicke der porösen Schicht bereits am größten ist. Dieser Umstand sorgt für eine weitere Zunahme der Rauigkeit der Ätzfront. Als Folge davon erreicht das Interface PS/Substrat an einigen Stellen die hoch dotierte  $p^+$ -Schicht deutlich bevor die niedrig dotierte Schicht komplett durchgeätzt ist (Abbildung 6.18(a)).

Die Selektivität des Ätzprozesses zwischen einer Dotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ist so groß [108], daß ab diesem Zeitpunkt der weitere Ätzvorgang ausschließlich in der  $p^+$ -Schicht abläuft (in der Abbildung durch Pfeile angedeutet). Die bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht geätzten Teile der  $p$ -Schicht werden daher von dem weiteren Ätzvorgang nicht angegriffen und bilden die in der TEM-Abbildung als dunkler Streifen erkennbare Schicht mit extrem niedriger Porosität.

Zu dem Zeitpunkt, zu dem die Ätzfront die hochdotierte Schicht erreicht, ist die Fläche, durch



**Abbildung 6.18:** Modell zur Ausbildung der Schichtstruktur eines Typ-II Schichtsystems. (a) Die hohe Dotierungsselektivität des Ätzprozesses verhindert ein Ätzen der restlichen Stellen der p-Schicht, sobald die p<sup>+</sup>-Schicht erreicht ist. (b) Die große lokale Stromdichte führt zur Ausbildung einer dünnen hochporösen Schicht. (c) Am Interface p/p<sup>+</sup> findet eine Planarisierung der Ätzfront statt.

die der von außen angelegte Strom fließt, nicht länger mit der geometrischen Probenfläche identisch, sondern vielmehr auf die Teilflächen reduziert, die Kontakt zur p<sup>+</sup>-Schicht besitzen. Als Folge davon ist die lokale Stromdichte wesentlich größer als die aufgrund der Probenfläche berechnete Stromdichte. Dies führt zu der Ausbildung einer dünnen sehr hochporösen Schicht im p<sup>+</sup>-Bereich (Abbildung 6.18(b)), bis sich die Ätzfront seitlich wieder auf die gesamte Probenfläche ausgedehnt hat. Auch in der TEM-Aufnahme der Schichtstruktur ist diese vierte hochporöse Schicht als dünner, heller Streifen erkennbar.

Innerhalb der hoch dotierten Schicht verläuft der Ätzprozeß homogen. Erreicht das Interface

PS/Substrat die nachfolgende p-dotierte Schicht, so wird diese — wiederum aufgrund der Dotierungselektivität — erst dann angegriffen, wenn die p<sup>+</sup>-Schicht komplett durchgeätzt ist (Abbildung 6.18(c)). Ein Übergang von einer hohen zu einer niedrigen Dotierung kann daher auch zur Planarisierung einer zuvor rauhen Ätzfront eingesetzt werden.

Der soeben beschriebene Ablauf des Ätzvorgangs erklärt in befriedigender Weise den in der TEM-Abbildung erkennbaren Schichtaufbau. Auch die sich aus der Simulation des Reflexionsspektrums ergebende niedrige Porosität der dunklen Schicht unmittelbar oberhalb der hoch dotierten Bereiche kann verstanden werden. Für die Anwendung von Typ-II Schichtsystemen für optische Filter muß bei dem Design des Schichtaufbaus die Ausbildung dieser nahezu vollständig aus kristallinem Silicium bestehenden Schicht berücksichtigt werden.



## Kapitel 7

# Laterale Strukturierung

Bei den meisten der bisher zum Thema poröses Silicium publizierten Ergebnissen erfolgte die Herstellung der Schichten auf ganzen Wafern bzw. Flächen von mehreren Quadratzentimetern. Die Begrenzung der Ätzfläche geschieht dabei entweder durch die teilweise Abdeckung der Probe mit säurebeständigem Wachs [150] oder durch die Konstruktion der Ätzzelle, die gegen den Wafer mit einem Vitonring abgedichtet wird (vgl. Abschnitt 4.1.2) [123]. Für die Verwendung von porösem Silicium in der Mikroelektronik, Mikrooptik oder Mikrosystemtechnik hingegen, ist es notwendig, die laterale Ausdehnung der porösen Bereiche auf wenige Mikrometer bis einige hundert Mikrometer zu begrenzen. Um dies zu erreichen gibt es zwei unterschiedliche Ansätze:

Zum einen kann die Herstellung der porösen Schicht unverändert auf der gesamten Waferfläche erfolgen. Die Strukturierung geschieht in diesem Fall durch das Abdecken der Bereiche, in denen die poröse Schicht erhalten bleiben soll, und das anschließende Entfernen der Schicht in den restlichen Bereichen mittels reaktivem Ionenätzen (engl.: *Reactive Ionen Etching*, RIE). Die Vorteile dieser Methode liegen darin, daß die Eigenschaften der porösen Schicht (Porosität, Ätzrate, Tiefenprofil, etc.), die für die ganzflächige Herstellung untersucht wurden, unverändert bleiben. Als problematisch erweist sich jedoch die Wahl eines geeigneten Materials zur Abdeckung der porösen Schicht. So zeigen Untersuchungen mit Photolack als Abdeckmaterial, daß dieser bereits beim Aufbringen auf die Schicht in die Poren eindringt und nicht mehr rückstandsfrei entfernbar ist [151]. Als praktikabel hat sich die Verwendung von Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) als Abdeckmaterial erwiesen [26]. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß sich die Siliciumnitrid-Schicht nicht ohne eine Schädigung der darunterliegenden porösen Schicht entfernen läßt. Diese Vorgehensweise eignet sich daher nur für diejenigen Anwendungen von PS, bei denen die Siliciumnitrid-Schicht auch für das spätere Bauelement auf der porösen Schicht verbleiben kann (z.B. Filter, Wellenleiter).

Dennoch besitzt diese Art der Strukturierung poröser Schichten einige schwerwiegende Nachteile, die hier nur kurz aufgeführt werden sollen. So sind für die anschließende Herstellung elektronischer Schaltkreise auf demselben Chip im allgemeinen Hochtemperaturschritte (z.B. zum Ausheilen von Implantationsschäden oder Einlegieren von Metallkontakten) notwendig, die die poröse Schicht schädigen können. Zusätzlich wird die weitere Prozessierung des Wafers dadurch erschwert, daß die porösen Bereiche gegenüber der restlichen Fläche erhöht sind. Insbesondere ergeben sich dadurch Probleme beim Aufbringen und Belichten von Photolacken. Ein letzter schwerwiegender Nachteil dieser Strukturierungsmethode besteht darin, daß alle porösen Bereiche auf einem Chip in ihrem Schichtaufbau zwangsläufig identisch sind. So ist beispielsweise die Integration von unterschiedlichen Filtern auf einem Bauelement unmöglich.

Aus den genannten Gründen ist daher die zweite Methode — die *strukturierte Herstellung* von PS — vorzuziehen. Eine Begrenzung des Ätzprozesses auf bestimmte Teile eines Wafers kann dabei auf unterschiedliche Arten erfolgen. Die in der Literatur am häufigsten anzutreffende Methode besteht in der Verwendung von Ätzmasken, die nur diejenigen Bereiche freilassen, an denen eine poröse Schicht entstehen soll, während die restliche Fläche durch die Maske geschützt ist. Ebenso möglich ist jedoch die Ausnutzung der Dotierungsselektivität des Ätzprozesses [3] oder — im Falle von n-dotierten Substraten — eine Erzeugung der Strukturen durch lokale Beleuchtung des Wafers [151].

Während bei den bisher veröffentlichten Ergebnissen zur strukturierten Herstellung von PS hauptsächlich die Erzeugung kleiner Strukturen für lichtemittierende Bauelemente im Vordergrund stand, soll hier nun die Strukturierung von porösem Silicium im Hinblick auf die Integration von Schichtsystemen als optische Filter in Bauelementen untersucht werden. Hieraus ergeben sich insbesondere Anforderungen an die laterale Konstanz der Ätzrate und der Porosität, die bisher in der Literatur nicht berücksichtigt wurden.

## 7.1 Herstellung der Ätzmasken

Zur strukturierten Herstellung von PS wurden Ätzmasken aus handelsüblichem Photolack verwendet (Hoechst: AZ 5214). Wenn im Einzelfall auf einen anderen Lack zurückgegriffen wurde, so ist dies gesondert vermerkt. Die Präparation der Substrate geschah analog zu der Vorgehensweise für die ganzflächige Herstellung von PS (Abschnitt 4.1.1). Vor dem eigentlichen elektrochemischen Ätzprozeß wurden die im folgenden beschriebenen Prozeßschritte zur Herstellung der Ätzmaske durchgeführt:

1. Aufschleudern des Photolacks bei 4000 U/min. Die daraus resultierende Lackdicke beträgt bei dem Photolack AZ 5214 ca.  $1,4 \mu\text{m}$ .

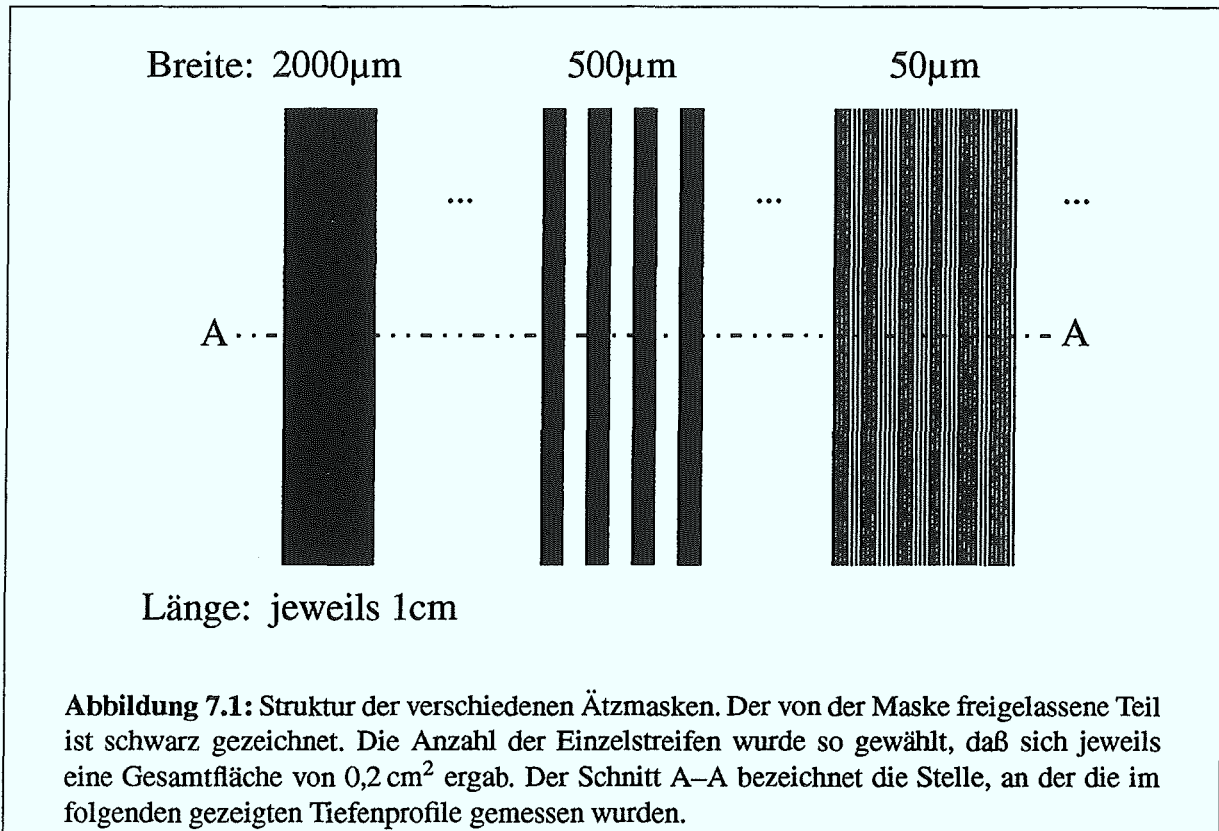
2. Trocknen des Photolacks bei 90° C für 10 min.
3. Randentlackung zur Entfernung der Lackwülste am Probenrand.
4. Belichtung der Probe für 6 s mit einer Wellenlänge von 346 nm bei einer Leistungsdichte von 6 mW/cm<sup>2</sup>.
5. Entwicklung für ca. 30 s mit AZ 400K : H<sub>2</sub>O = 1 : 4.
6. Spülen in deionisiertem Wasser.
7. Nachhärten des Photolacks bei 130° C für 5 min (engl.: *postbake*).

Die Vorgehensweise entspricht bis auf den zuletzt durchgeführten „Postbake“-Schritt der Standardprozessierung in der Halbleiterindustrie. Der Postbake-Schritt ist jedoch notwendig, um den Photolack resistent gegen den zur Herstellung der porösen Schicht verwendeten Elektrolyten zu machen. Problematisch ist dabei nicht die Flußsäure, sondern vielmehr das im Elektrolyten enthaltene Lösungsmittel Ethanol. Die Temperatur für das Nachhärten des Photolacks wurde so gewählt, daß einerseits eine hohe Beständigkeit des Photolacks gegenüber dem Elektrolyten gegeben ist — Ätzzeiten von mehr als einer Stunde zeigten keinen Einfluß auf den Photolack — und andererseits der Photolack nach der Herstellung der porösen Schicht mit Aceton rückstandsfrei entfernt werden kann.

Die Struktur der Ätzmasken ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Die von der Ätzmaske freigelassenen Flächen bestehen aus äquidistanten Rechtecken mit einer Länge von jeweils 1 cm. Die Breite und der Abstand der Rechtecke betrug für verschiedene Masken jeweils 2000, 1000, 500, 250, 100, 50, 25 und 10 µm. Die Anzahl der nebeneinanderliegenden Rechtecke wurde so gewählt, daß sich für alle Masken eine Gesamtfläche von 0,2 cm<sup>2</sup> ergab.

## 7.2 Tiefenprofil

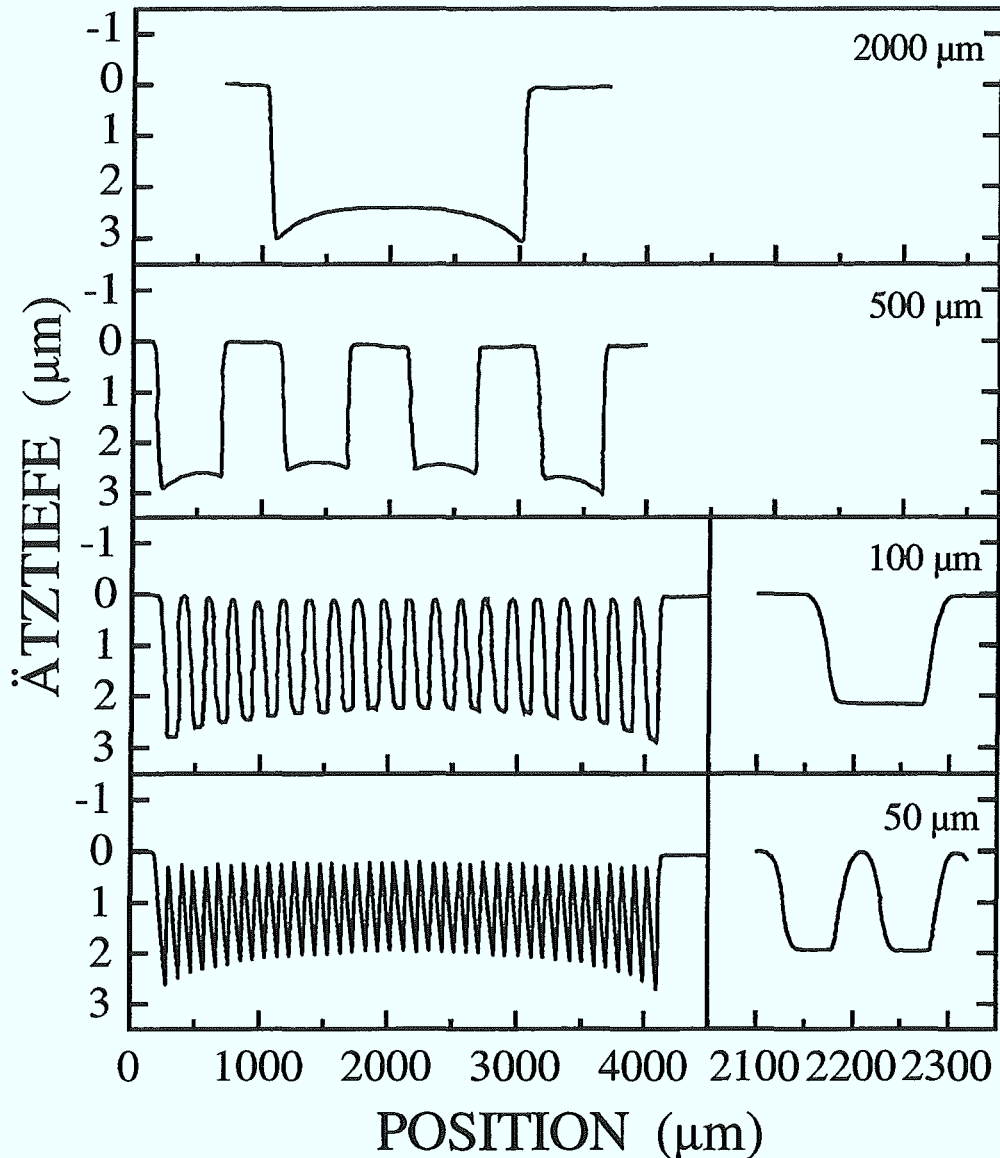
Zur Bestimmung der lateralen Abhängigkeit der Ätzrate wurde die poröse Schicht nach der Herstellung mit 1 molarer NaOH Lauge entfernt und der Querschnitt des Tiefenprofils im Zentrum der Probe (Schnitt A–A in Abbildung 7.1) mittels eines Oberflächenprofilers (Typ: SLOAN 3030) gemessen. Bei der Abbildung der Tiefenprofile ist zu beachten, daß sich der Maßstab zwischen Abszisse und Ordinate um etwa den Faktor 1000 unterscheidet. Das Tiefenprofil ist folglich extrem stark verzerrt. Durch diese Form der Darstellung können jedoch die lateralen Unterschiede der Ätzrate erst sichtbar gemacht werden.



### 7.2.1 Abhängigkeit von den Strukturabmessungen

Abbildung 7.2 zeigt die Tiefenprofile von identisch hergestellten Proben in Abhängigkeit der Breite der Rechteckstreifen. Als Substrat wurden  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotierte Wafer verwendet. Die Stromdichte betrug  $52,6 \text{ mA/cm}^2$  und die Ätzzeit  $66,5 \text{ s}$ . Weitergehende Untersuchungen zeigten jedoch, daß der generelle Verlauf des Tiefenprofils weder von der Stromdichte noch von der Ätzzeit abhängt.

Bei allen Proben ist eine deutliche Abweichung von einem Rechteckprofil zu erkennen. Die Probe mit einem Einzelstreifen von  $2000 \mu\text{m}$  Breite zeigt eine merkliche Zunahme der Ätztiefe zum Rand des Streifens hin. Dieser Effekt ist auch bei den anderen Proben als Zunahme der *mittleren* Ätztiefe der einzelnen Streifen zum Rand der Ätzmaske hin erkennbar. Weiterhin zeigt bei Streifenbreiten  $> 100 \mu\text{m}$  auch das Tiefenprofil *innerhalb* der Streifen eine Zunahme der Ätztiefe zum Rand hin. Bei einer Streifenbreite von  $\leq 100 \mu\text{m}$  zeigt das Tiefenprofil der Einzelstreifen keine Zunahme der Ätztiefe zum Streifenrand hin (siehe Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 7.2). Die nicht senkrecht verlaufende seitliche Begrenzung der geätzten Streifen



**Abbildung 7.2:** Querschnitt des Tiefenprofils von strukturiert hergestellten PS Schichten für unterschiedliche Streifenbreiten. Zu beachten ist die starke Verzerrung des Tiefenprofils durch die unterschiedliche Skalierung von Abszisse und Ordinate.

ist kein Artefakt der Messung mittels Oberflächenprofilier (man bedenke die Verzerrung des Maßstabs zwischen Abszisse und Ordinate) sondern wird durch ein starkes Unterätzen der Photolackmaske um mehr als  $20\ \mu\text{m}$  hervorgerufen (siehe Abschnitt 7.3).

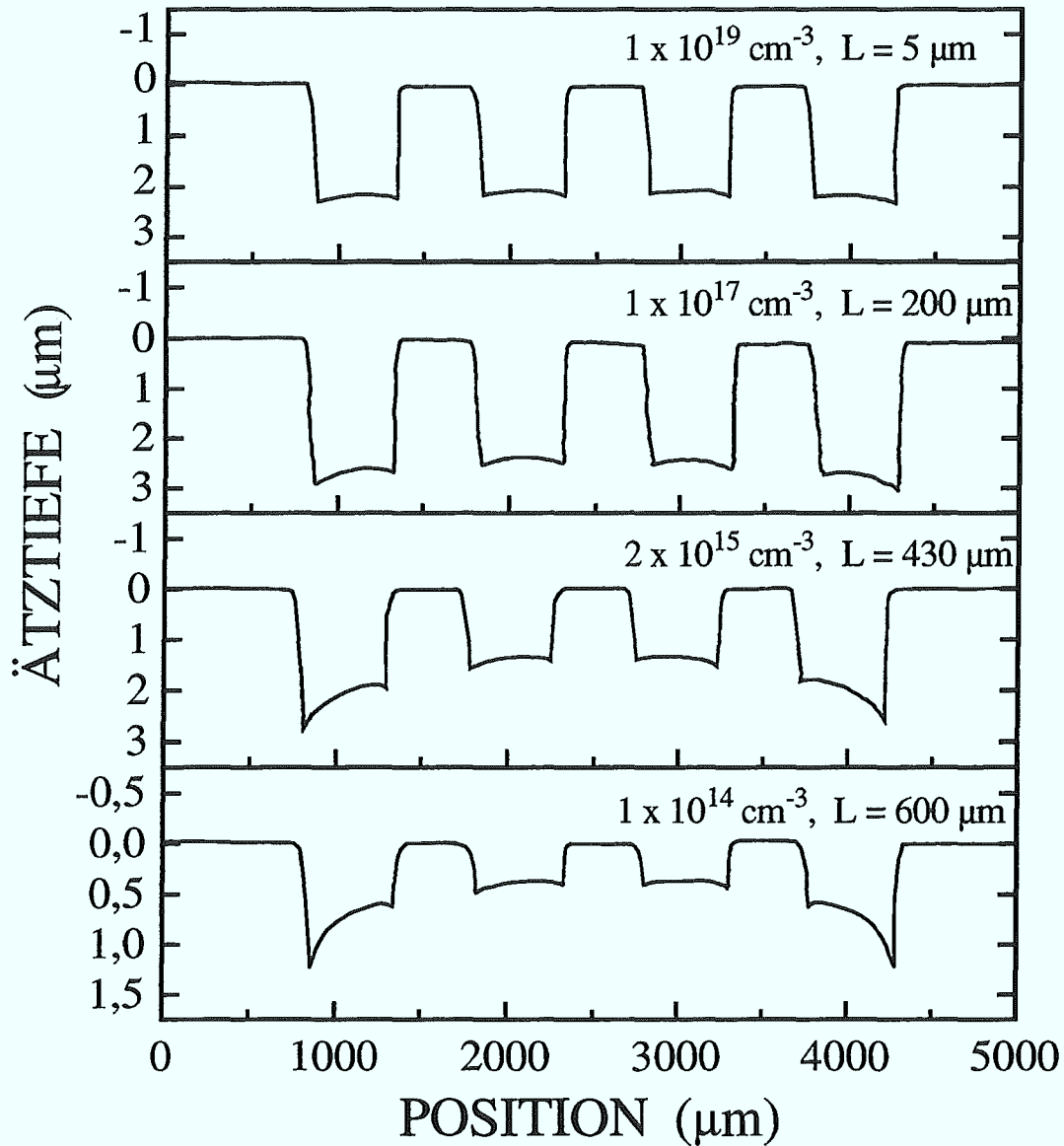
Für die größere Schichtdicke und somit höhere Ätzrate am Rand der Strukturen gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen kann dieser Effekt durch eine im Randbereich erhöhte Stromdichte, zum anderen durch eine erhöhte HF-Konzentration — und somit geringere Porosität — hervorgerufen werden (siehe Gleichung 5.5). Aufschluß hierüber konnte durch eine lokale Bestimmung der Porosität über eine Anpassung von Infrarot-Reflexionsspektren gewonnen werden [152]. Es zeigte sich, daß die Porosität zum Rand der Strukturen *zunimmt*. Die Zunahme der Ätzrate läßt sich unter der Annahme einer konstanten HF-Konzentration in eine Zunahme der lokalen Stromdichte umrechnen. Eine Vergleich zwischen der berechneten Steigerung der Porosität durch die Zunahme der Stromdichte und der gemessenen Steigerung zeigt eine gute Übereinstimmung. Eine Erhöhung der HF-Konzentration kann daher als Ursache für die Zunahme der Ätztiefe am Rand ausgeschlossen werden.

Die erhöhte Stromdichte am Rand der Strukturen kann mehrere Ursachen haben. In einem einfachen elektrostatischen Modell können die geätzten Bereiche als die eine Elektrode eines Kondensators angesehen werden, während der metallische Rückseitenkontakt des Wafers die anderer Elektrode bildet. Die dadurch entstehende Feldverteilung im Wafer zeigt eine Erhöhung der Feldstärke zum Rand der Strukturen [127, 152]. Die erhöhte Feldstärke bewirkt in einem leitfähigen Medium dann eine Erhöhung der Stromdichte im Randbereich. Diese Sichtweise ist jedoch ebensogut auf den Feldlinienverlauf im Elektrolyten übertragbar und führt zu demselben Ergebnis. Eine alternative Erklärung beruht auf der Diffusion der Löcher im Substrat. In Analogie zu dem Diffusionsmodell zur Bildung von PS (siehe Abschnitt 2.5.2) stellen die Ränder einer Struktur den geometrischen Ort dar, den im Substrat diffundierende Löcher mit höherer Wahrscheinlichkeit erreichen, als die jeweilige Mitte einer Struktur. Betrachtet man die geätzten Bereiche als Senke, den Rückseitenkontakt des Wafers als Quelle für Löcher, so hängt das sich ausbildende Diffusionsprofil von der Diffusionslänge  $l$  der Löcher ab. Eine hierzu äquivalente Sichtweise ist die Diffusion von Elektronen von den geätzten Bereichen zum Rückseitenkontakt hin [32]. Da die Diffusionslänge  $l$  von der Dotierkonzentration des Wafers abhängt, wird in diesem Falle eine Abhängigkeit des Tiefenprofils von der Substratdotierung erwartet.

## 7.2.2 Abhängigkeit von der Substratdotierung

Abbildung 7.3 zeigt die Tiefenprofile von Proben, die auf unterschiedlich hoch dotierten Substraten hergestellt wurden. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Tiefenprofils von der Substratdotierung. Bei hohen Dotierungen ( $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) ist sowohl die Krümmung des Tiefenprofils der Einzelstreifen gering als auch die mittlere Ätztiefe aller Streifen nahezu gleich. Mit abnehmender Dotierung steigt die Krümmung des Tiefenprofils der Einzelstreifen ebenso wie die Tiefendifferenz der Streifen untereinander kontinuierlich an.

In dem elektrostatischen Modell ist die Abhängigkeit des Tiefenprofils von der Substratdotierung nicht erklärbar, da der Verlauf der Feldlinien nicht von der Leitfähigkeit des Substrats abhängt.



**Abbildung 7.3:** Querschnitt des Tiefenprofils von strukturiert hergestellten PS Schichten in Abhängigkeit der Substratdotierung.

Anders hingegen bei dem Diffusionsmodell: Durch die Abnahme der Substratdotierung steigt die Diffusionslänge von Elektronen in p-dotiertem Silicium von  $5 \mu\text{m}$  bei einer Dotierung von  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bis auf  $600 \mu\text{m}$  bei einer Dotierung von  $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Ist die Diffusionslänge

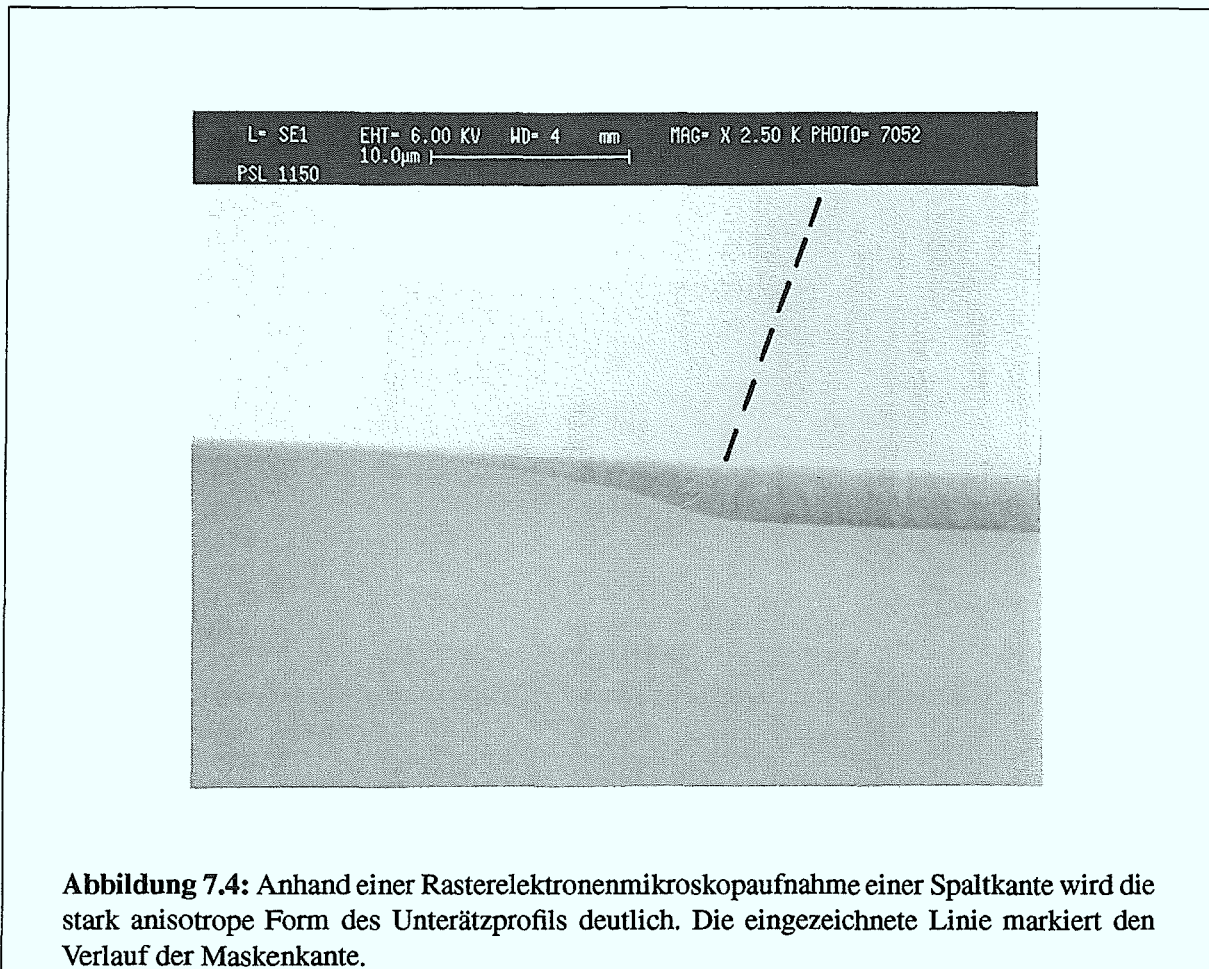
wesentlich kleiner als die laterale Abmessung der Strukturen, so ist nur eine schwache Ortsabhängigkeit der Diffusionsstromdichte zu erwarten. Ist die Diffusionslänge jedoch mit den Strukturabmessungen vergleichbar, so wird an den Rändern von Strukturen im Vergleich zur Strukturmitte eine größere Stromdichte herrschen.

Die Messungen zeigen, daß das Tiefenprofil von strukturiert hergestellten porösen Schichten stark von der Wahl des Substratmaterials abhängt. Eine Erklärung hierfür gibt die unterschiedliche Diffusionslänge der Ladungsträger. Dennoch wird auch der Verlauf des elektrischen Feldes im Substrat einen Einfluß auf das entstehende Tiefenprofil der Schicht ausüben. Dies ist insbesondere für die technologische Anwendung von strukturiert hergestellten Filterstrukturen aus porösen Schichtsystemen relevant. Zum einen kann die laterale Abhängigkeit der Ätzrate zur Herstellung unterschiedlicher Filter auf einem Chip genutzt werden, zum anderen ist durch die Verwendung von „aktiven“ Masken in Form von ohmschen Kontakten eine gezielte Beeinflussung des Tiefenprofils möglich [152].

### 7.3 Unterätzverhalten

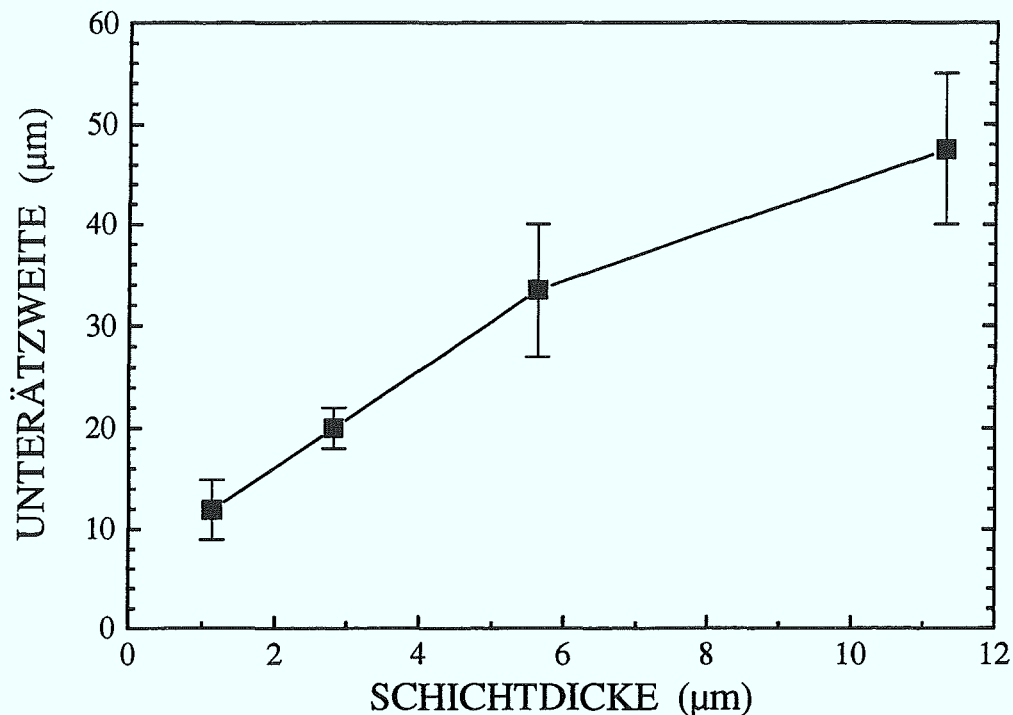
Bereits bei der Messung des Tiefenprofils von schmalen Streifenstrukturen zeigte sich, daß die Photolackmasken an den Rändern unterätzt werden. Abbildung 7.4 zeigt anhand einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme an einer Spaltkante die stark anisotrope Form des Unterätzprofils. Alle im folgenden gezeigten Untersuchungen wurden auf  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotiertem Substrat unter Verwendung der Maskenstruktur mit  $500 \mu\text{m}$  breiten Streifen durchgeführt. In Abbildung 7.5 ist die Abhängigkeit der Unterätzweite von der Dicke der porösen Schicht aufgetragen. Die Herstellung der Schichten erfolgte mit einer Stromdichte von  $71 \text{ mA/cm}^2$ . Da die Unterätzweite entlang der Maskenkante nicht konstant ist, wurde jeweils der Mittelwert des als Fehlerbalken eingezeichneten Variationsbereichs aufgetragen.

Die Weite, auf der die Maske unterätzt wird, ist bei allen untersuchten Proben deutlich größer als die Dicke der porösen Schicht, nimmt aber mit der Dicke nur unterproportional zu. Eine naheliegende Annahme für die Ursache des Unterätzens ist eine Ablösung der Maske im Laufe des Ätzvorgangs. Um dies zu untersuchen, wurde eine Probe vor dem eigentlichen elektrochemischen Ätzprozeß für 60 min dem Elektrolyten ausgesetzt. Im Vergleich zu einer Probe, die mit identischen Ätzparametern, allerdings ohne vorherige Lagerung im Elektrolyten hergestellt wurde, zeigt sich zwar ein unregelmäßigerer Verlauf der Unterätzweite entlang der Maskenkante, die mittlere Unterätzweite beider Proben zeigte jedoch keinen Unterschied. Ebenso wenig Einfluß auf die Unterätzweite hatte die Verwendung eines Haftvermittlers (HDMS) zur Verbesserung der Haftung des Photolacks auf dem Silicium-Substrat.



**Abbildung 7.4:** Anhand einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Spaltkante wird die stark anisotrope Form des Unterätzprofils deutlich. Die eingezeichnete Linie markiert den Verlauf der Maskenkante.

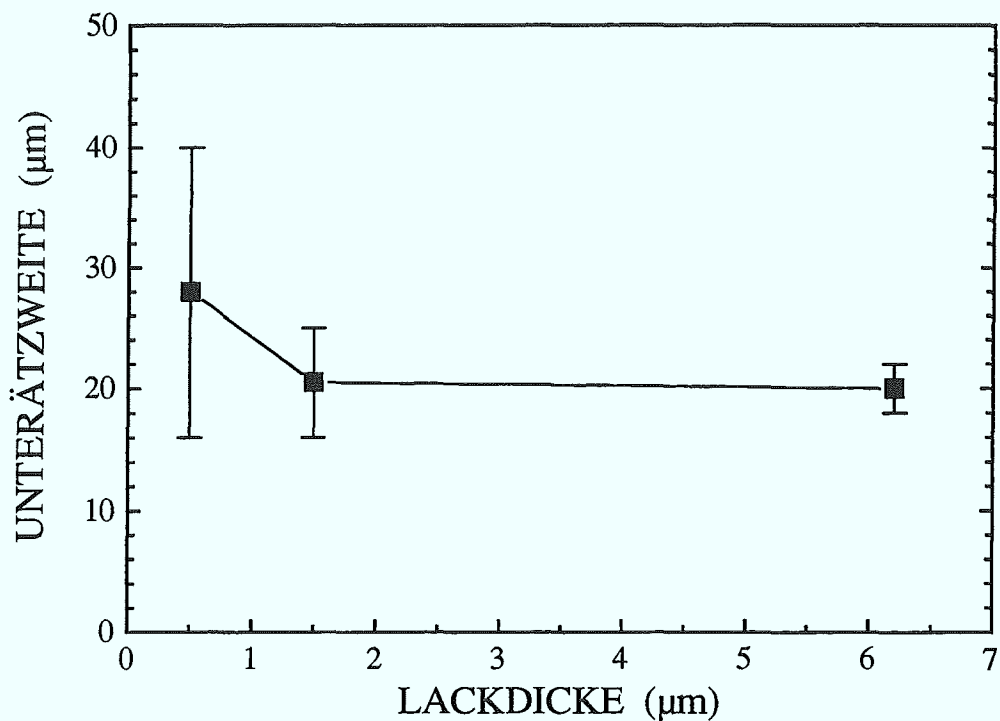
Die bisherigen Ergebnisse sprechen gegen ein chemisches Ablösen des Photolacks durch den Elektrolyten. Alternative Erklärungen für das Unterätzen sind ein Ablösen des Lacks, welches erst durch den elektrochemischen Prozeß selbst ausgelöst wird, oder ein starker Zufluß von Löchern, die sich unter den vom Photolack abgedeckten Bereichen angesammelt haben. Im letzteren Fall kann das System Elektrolyt/Photolack/Substrat als Plattenkondensator angesehen werden. Die an der Substratoberfläche angehäuften Menge an Löchern hängt dann bei gleichen Potentialen zwischen Elektrolyt und Substrat von der Kapazität des Kondensators und somit der Dicke des Photolacks ab. Aus diesem Grund wurde die Abhängigkeit der Unterätzweite von der Photolackdicke untersucht. Die Stromdichte betrug für alle Proben  $53 \text{ mA/cm}^2$  und die Ätzeit 66 s. Zur Erreichung sehr unterschiedlicher Lackdicken wurden die Photolacke AZ 5206 ( $0,5 \mu\text{m}$ ), AZ 5214 ( $1,5 \mu\text{m}$ ) und AZ 4562 ( $6,2 \mu\text{m}$ ) verwendet. Die in Klammern angegebenen Dicken wurden mit einem Oberflächenprofiler bestimmt.



**Abbildung 7.5:** Abhängigkeit der Unterätzweite von der Dicke der porösen Schicht (Stromdichte:  $71 \text{ mA/cm}^2$ ).

Abbildung 7.6 zeigt, daß die mittlere Unterätzweite bei der Verwendung eines sehr dünnen Photolacks im Vergleich zu großen Lackdicken zunimmt. Gleichzeitig ist jedoch eine starke Variation der Unterätzweite entlang der Maskenkante feststellbar. Die Abhängigkeit der Unterätzweite von der Lackdicke spricht zwar für das „Kondensatormodell“, es ist allerdings zu bedenken, daß auch ein Ablösen des Photolacks z.B. aufgrund der Festigkeit der Lackschicht von deren Dicke abhängen kann. Als zusätzlichen Hinweis hierfür kann die beobachtete Variation der Unterätzweite entlang der Maskenkante gewertet werden.

Eine denkbare Ursache für ein Ablösen des Photolacks, welches erst durch den elektrochemischen Ätzvorgang ausgelöst wird, ist die Bildung von Wasserstoffblasen unter der Lackschicht. Geht man in einer Initialphase zunächst von einem räumlich isotropen Ätzvorgang an der Maskenkante aus, so führt die Bildung von Wasserstoff bei der elektrochemischen Reaktion (siehe Gleichung 2.1) zur Entstehung von Wasserstoffblasen unter der Kante der Lackschicht. Die Expansion der Wasserstoffblasen ist daher eine mögliche Ursache für die Ablösung der



**Abbildung 7.6:** Abhängigkeit der Unterätzweite von der Dicke des verwendeten Photolacks (Stromdichte: 53 mA/cm<sup>2</sup>, Ätzzeit: 66 s).

Photolackschicht.

Eine abschließende Klärung der Ursache des Unterätzens von Photolackmasken konnte mit den vorliegenden Ergebnissen nicht erreicht werden. Bei der Verwendung von Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) hingegen als Ätzmaske wird ein isotropes Unterätzen der Maskenkante beobachtet [152]. Dieses Ergebnis widerlegt das Kondensatormodell als Ursache für ein Unterätzen der Maskenkante, da die Dicke der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht mit nur 100 nm bedeutend geringer war als die Dicke der untersuchten Photolackschichten. Für eine technologische Anwendung sind daher Ätzmasken aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , besonders zur Herstellung sehr kleiner poröser Bereiche, Masken aus Photolack vorzuziehen.



## Kapitel 8

# Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Einzelschichten und Schichtsysteme aus porösem Silicium auf p-dotierten Substraten hergestellt. Die Charakterisierung der Proben erfolgte mittels Gravimetrie, REM, TEM, RAMAN-, Reflexions- und Photolumineszenz-Spektroskopie.

Ausgangspunkt bildete eine gravimetrische Bestimmung der makroskopischen Größen Porosität und Ätzrate in Abhängigkeit der Herstellungsparameter. Die Porosität steigt mit zunehmender Stromdichte beim elektrochemischen Ätzprozeß über einen weiten Bereich linear an. Eine Steigerung der HF-Konzentration führt in Übereinstimmung mit Literaturergebnissen zu einer Verringerung der Porosität bei ansonsten gleichen Ätzparametern. Die Substratdotierung bestimmt den Bereich, in dem die Porosität der Schichten durch unterschiedliche Stromdichten variiert werden kann. Zusätzlich zu einer Berechnung der Ätzrate aus den gravimetrischen Daten wurde die Abhängigkeit der Ätzrate von der Stromdichte für unterschiedliche Substratdotierungen anhand von Schichtdickenmessungen mittels REM bestimmt.

Die Mikrostruktur der Proben wurde anhand von TEM-Aufnahmen und einer Linienformanalyse von RAMAN-Spektren untersucht. Für Substratdotierungen kleiner etwa  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  besitzt PS eine mikroporöse Struktur mit Poren und Strukturabmessungen im Bereich weniger Nanometer. Ab einer Dotierung von etwa  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bildet sich eine deutlich grobere mesoporöse Struktur. Die asymmetrische Verbreiterung des Phononpeaks bei porösem Silicium kann durch eine Einsperrung der Phononen in Silicium-Nanokristallite erklärt werden. Mit Hilfe eines theoretischen Modells zur Phononeinsperrung und einer Linienformanalyse der RAMAN-Spektren konnte die Größenverteilung der Nanokristallite bestimmt werden. Es zeigte sich, daß bei mesoporösem Silicium im Vergleich zu mikroporösem Silicium der Anteil von Kristalliten mit Durchmesser  $< 30 \text{ \AA}$  deutlich reduziert ist. Die Stärke der aus den RAMAN-Spektren bestimmten Gitterverzerrung in porösem Silicium ist proportional zu der Größe der spezifischen Oberfläche der Schichten.

Die effektive dielektrische Funktion der porösen Schichten und die dielektrische Funktion der Silicium-Nanokristallite wurde im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich für unterschiedliche Substratdotierungen und Ätzstromdichten durch eine Anpassung von Reflexionspektren bestimmt. Im Vergleich zu kristallinem Silicium weisen die Silicium-Nanokristallite eine geänderte dielektrische Funktion auf. Im Bereich der kritischen Punkte der Silicium-Bandstruktur ergeben sich bei mesoporösen Proben Unterschiede in der relativen Stärke und der energetischen Lage von  $E'_0 + E_1$  und  $E_2$  Gap. Bei mikroporösen Proben äußert sich die wesentlich feinere Mikrostruktur in einer starken Aufweichung der Gapstrukturen. Mit steigender Stromdichte beim Herstellungsprozeß bzw. steigender Porosität ist eine Blauverschiebung der Gapstrukturen feststellbar, die auf Quanteneffekte zurückgeführt werden kann. Die Abhängigkeit der effektiven dielektrischen Funktion der porösen Schicht von der Ätzstromdichte wurde zur gezielten Herstellung von Interferenzfiltern auf der Basis von Schichtsystemen bestimmt.

Die Kenntnis der effektiven dielektrischen Funktion der porösen Schichten erlaubte es, die Abhängigkeit der *internen* PL-Effizienz von der Ätzstromdichte und der Substratdotierung aus PL-Messungen zu bestimmen. Die PL-Effizienz steigt für eine Substratdotierung von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  mit wachsender Ätzstromdichte bis etwa  $80 \text{ mA/cm}^2$  exponentiell an. Oberhalb dieser Stromdichte bleibt die PL-Effizienz nahezu konstant. Im Rahmen des Quantenmodells für die Photolumineszenz können hierfür Veränderungen in der Mikrostruktur der porösen Schicht verantwortlich gemacht werden. Denkbar ist beispielsweise eine sich ändernde Vernetzung der Nanokristallite. Die unterschiedliche Mikrostruktur von porösem Silicium in Abhängigkeit der Substratdotierung schlägt sich auch in einer starken Abhängigkeit der PL-Effizienz von der Dotierung nieder. Oberhalb einer Substratdotierung von  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  fällt die PL-Effizienz bei einer Steigerung der Dotierung bis auf  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  um mehr als 3 Größenordnungen.

Die Reproduzierbarkeit der Herstellung von Einzelschichten wurde anhand von Abweichungen in der optischen Schichtdicke zwischen identisch präparierten Proben untersucht. Je nach Qualität der verwendeten Substrate wurden Abweichungen zwischen  $\pm 5\%$  und  $\pm 2\%$  beobachtet.

Die Tiefenhomogenität einer porösen Schicht wird unter anderem durch einen chemischen Ätzprozeß beeinflusst. Mit Hilfe gravimetrischer Messungen konnte für diesen chemischen Ätzprozeß eine Ätzrate von etwa  $0,05 \text{ \AA/min}$  bestimmt werden. Die Tiefenhomogenität der Mikrostruktur wurde mittels tiefenaufgelöster RAMAN-Messungen untersucht. Hierbei zeigte sich eine deutliche Zunahme des Anteils an Nanokristalliten mit Durchmesser  $< 12 \text{ \AA}$  zur Oberfläche der Schicht hin.

Die Tiefenabhängigkeit der Ätzrate von porösem Silicium konnte mit Hilfe von Schichtsystemen bestimmt werden. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Äztiefe die Ätzrate abnimmt. Die Erklärung hierfür ist eine diffusionsbedingte Abnahme der HF-Konzentration mit der Äztiefe, was zu einer Zunahme der Porosität und somit einer Abnahme der Ätzrate führt.

Die thermische Stabilität von porösem Silicium wurde anhand von Heizexperimenten im Ultrahochvakuum bestimmt. Die Auswertung von RAMAN-Messungen ergab, daß oberhalb einer Heiztemperatur von 350° C eine Amorphisierung der Struktur einsetzt. Gleichzeitig nimmt die Verzerrung der Silicium Gitterstruktur in der porösen Schicht ab und wechselt oberhalb einer Temperatur von 400° C das Vorzeichen. Neben diesen strukturellen Veränderungen wurde für Heiztemperaturen > 350° C eine drastische Abnahme der PL-Intensität gemessen. Ursache für die Veränderungen der Mikrostruktur und die Abnahme der PL-Intensität ist die Desorption des an die Silicium-Oberflächenatome gebundenen Wasserstoffs.

Zur Herstellung von Schichtsystemen aus porösem Silicium wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Bei den als „Typ-I“ bezeichneten Schichtsystemen wurde die Schichtfolge durch eine Modulation des Ätzstromes erzeugt. Für „Typ-II“ Schichtsysteme hingegen wurde die Schichtfolge durch die Verwendung epitaktisch gewachsener Substrate, bestehend aus Schichten mit unterschiedlicher Dotierung, definiert.

Für Typ-I Schichtsysteme wurde die Schärfe des Interfaces zwischen Schichten unterschiedlicher Porosität anhand von TEM-Aufnahmen bestimmt. Für mesoporöses Silicium ist die Schärfe des Interfaces besser als 20 nm; für mikroporöses Silicium sogar besser als 10 nm. Mit zunehmender Ätztiefe findet eine Aufrauung des Interfaces statt, die von der Homogenität der Dotierung des verwendeten Substrats abhängt.

Die anfangs erfolgte Bestimmung der Abhängigkeit der Ätzrate und dielektrischen Funktion von PS von der Stromdichte ermöglichte die Herstellung von sogenannten BRAGG-Reflektoren und FABRY-PEROT-Filtern auf der Basis von Typ-I Schichtsystemen. Als Qualitätskriterium bei BRAGG-Reflektoren kann die maximal erreichte Reflektivität gelten. Im nahen infraroten und sichtbaren roten Spektralbereich wurde eine Reflektivität von nahezu 100% erreicht. Für kürzere Wellenlängen nimmt die maximale Reflektivität von BRAGG-Reflektoren wegen der zunehmenden Absorption der porösen Schichten ab. Bei der Auswertung der Reflexionsspektren von BRAGG-Reflektoren zeigte sich, daß besonders bei Reflektoren für den infraroten Spektralbereich die Tiefeninhomogenität der porösen Schichten eine Rolle spielt. Mit Hilfe eines FABRY-PEROT-Filters, der sich oberhalb einer stark photolumineszierenden porösen Schicht befand, wurde die Möglichkeit der Beeinflussung des PL-Spektrum von PS untersucht. Die spektrale Breite der Sperrbereiche des Filters reicht jedoch bisher nicht aus, um das PL-Spektrum alleine auf die Transmissionswellenlänge des Filters zu beschränken.

Ein aktuelles Forschungsgebiet in der Interferenzoptik stellen sogenannte Rugate-Filter dar, die sich durch eine kontinuierliche Veränderung des Brechungsindex über die Schichttiefe auszeichnen und die Realisierung sehr spezieller Reflexions- bzw. Transmissions-eigenschaften ermöglichen. Derartige Filter können mit porösem Silicium besonders einfach hergestellt werden. Dies wurde anhand von Proben mit sinusförmigem Verlauf des Brechungsindex demonstriert.

Bei der Herstellung von Typ-II Schichtsystemen wurde anstelle der erwarteten periodischen Abfolge von zwei Schichten mit unterschiedlicher Porosität und Mikrostruktur die Ausbildung einer wesentlich komplexeren Schichtstruktur, bestehend aus insgesamt vier Einzelschichten pro Periode, beobachtet. Das zur Erklärung dieser Schichtfolge entwickelte Modell beruht auf der starken Dotierungsselektivität des elektrochemischen Ätzprozesses. Die dabei getroffenen Annahmen bezüglich der Porosität der Einzelschichten wurden durch die Auswertung von Reflexionsmessungen bestätigt.

Im Hinblick auf die Integration von porösem Silicium in mikroelektronische Bauelemente wurde die strukturierte Herstellung von PS mittels Photolackmasken untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß das Tiefenprofil der porösen Bereiche über die Strukturen hinweg nicht konstant ist. Die beobachtete Zunahme der Schichtdicke am Rand von Strukturen hängt stark von der Dotierung des verwendeten Substrats ab. Als Erklärung hierfür wird die unterschiedliche Diffusionslänge von Ladungsträgern im Substrat angesehen.

Die Photolackmasken wurden bei der Herstellung der porösen Schicht stark unterätzt. Die Unterätzweite hängt von der Dicke der porösen Schicht und der Dicke des Photolacks ab. Ein Ablösen der Photolackmaske ohne angelegten Ätzstrom wurde nicht beobachtet. Die Ergebnisse lassen als Ursache für das Unterätzen der Masken ein Ablösen des Photolacks durch den beim Ätzprozeß entstehenden Wasserstoff vermuten.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse haben die Grundlagen für eine Anwendung von porösem Silicium in der Mikrooptik gelegt. In Zukunft sollten weitere Schritte zur Verbesserung der Schichteigenschaften erfolgen. Dabei ist in erster Linie eine gezielte Oxidation der porösen Schichten zu nennen, die eine bessere Langzeitstabilität der Filtereigenschaften von Schichtsystemen und eine geringere Absorption im sichtbaren Spektralbereich verspricht. Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit von Filtereigenschaften sollte über eine *in situ* Kontrolle des Ätzprozesses nachgedacht werden. Diese könnte auch zur Bestimmung und anschließenden Vermeidung von Tiefeninhomogenitäten der porösen Schichten genutzt werden. Im Bezug auf die strukturierte Herstellung von PS müssen Verfahren entwickelt werden, um die lateral ungleichmäßige Schichtdicke zu vermeiden.

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Uhlir, Bell Syst. Tech, **35**, 333, (1956)
- [2] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama und Y. Igarashi, J. Electrochem. Soc., **122**, 1351, (1975)
- [3] K. Imai, Solid State Elect., **24**, 159, (1981)
- [4] R.L. Smith, S.-F. Chuang und S.D. Collins, Sensors and Actuators, **A23**, 825, (1990)
- [5] S.S. Tsao, T.R. Guilinger, M.J. Kelly, H.J. Stein, J.C. Barbour und J.A. Knapp, J. Appl. Phys., **67**, 3842, (1990)
- [6] R.S. Blewer, S.S. Tsao, M.E. Tracy und G. Gutierrez, J. Electrochem. Soc., **134**, C477, (1988)
- [7] T. Ito und A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, 1219, (1987)
- [8] T. Ito, A. Yamama, A. Hiraki und M. Satou, Appl. Surf. Sci., **41**, 301, (1989)
- [9] A. Yamama, T. Ito und A. Hiraki, Vacuum, **41**, 1254, (1990)
- [10] L.T. Canham und A.J. Groszek, J. Appl. Phys., **72**, 1558, (1992)
- [11] R.L. Smith und S.D. Collins, Sensors and Actuators, **A23**, 829, (1990)
- [12] P. Steiner, A. Richter und W. Lang, J. Micromech. Microeng., **3**, 1, (1993)
- [13] P. Steiner und W. Lang, Thin Solid Films, **255**, 52, (1995)
- [14] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett., **57**, 1046, (1990)
- [15] A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski und W. Lang, IEEE Electron Dev. Lett., **12** (12), 691, (1991)

- [16] A. Richter, W. Lang, P. Steiner, F. Kozlowski und H. Sandmaier, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 256, Seite 209, (1991)
- [17] N. Koshida und H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (3), 347, (1992)
- [18] N. Koshida und H. Koyama, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 256, Seite 219, (1991)
- [19] P. Steiner, F. Kozlowski und W. Lang, *Appl. Phys. Lett.*, **62** (21), 2700, (1993)
- [20] A. Loni, A.J. Simons, T.I. Cox, P.D.J. Calcott und L.T. Canham, *Electron. Lett.*, **31** (15), 1288, (1995)
- [21] Y. Duvault-Herrera, N. Jaffrezic-Renault, P. Clement, J. Serpinet und D. Morel, *Colloid. Surf.*, **50**, 197, (1990)
- [22] M. Thust, M.J. Schöning, S. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, P. Kordos und H. Lüth, *Meas. Sci. Technol.*, **6**, (1995), in Druck
- [23] V. Lehmann, W. Hönlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt und J. Willer, *Thin Solid Films*, (1996), in Druck
- [24] M.G. Berger, C. Dieker, M. Thönissen, L. Vescan, H. Lüth, H. Münder, W. Theiß, M. Wernke und P. Grosse, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, 1333, (1994)
- [25] M.G. Berger, H. Münder, S. Frohnhoff, H. Lüth und M. Thönissen, Patentanmeldung DE: P 43 19 413.3-33 (14.06.93) und PCT: DE94/00635 (08.06.94) (EP, JP, US)
- [26] A. Loni, L.T. Canham, M.G. Berger, R. Arens-Fischer, H. Münder, H. Lüth, H. Arrand und T.M. Benson, *Thin Solid Films*, (1996), in Druck
- [27] M.G. Berger, S. Frohnhoff, W. Theiß, U. Rossow und H. Münder: *Porous Si: From single porous layers to porosity superlattices*, In: J.-C. Vial und J. Derrien (Herausgeber): *Porous Silicon Science and Technology*, Band ISBN 3-540-58936-8, Seite 345, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1994)
- [28] M.G. Berger, M. Thönissen, R. Arens-Fischer, H. Münder, H. Lüth, M. Arntzen und W. Theiß, *Thin Solid Films*, **255**, 313, (1995)
- [29] M.G. Berger, S. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, M. Thönissen, C. Dieker, H. Münder, H. Lüth, W. Theiß und M. Arntzen, In: Florin Abeles (Herausgeber): *Optical interference coatings*, Nummer 2253 in *Proc. SPIE*, Seite 865, (1994)
- [30] V. Lehmann und U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 856, (1991)

- [31] J.-C. Vial und J. Derrien: *Porous Silicon Science and Technology*, Band ISBN 3-540-58936-8, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1994)
- [32] R.L. Smith und S.D. Collins, *J. Appl. Phys.*, **71** (8), R1, (1992)
- [33] B. Hamilton, *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 1187, (1995)
- [34] R. Memming und G. Schwandt, *Surf. Sci.*, **4**, 109, (1966)
- [35] H. Föll, *Appl. Phys. A*, **53**, 8, (1991)
- [36] F. Ozanam, J.-N. Chazaviel, A. Radi und M. Etman, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 98, (1991)
- [37] J. Stumper, R. Greef und L.M. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, **310**, 445, (1991)
- [38] V. Lehmann, Doktorarbeit, Universität Erlangen, (1988)
- [39] V. Lehmann und H. Föll, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 653, (1990)
- [40] IUPAC: *Manual of Symbols and Terminology*, (1972)
- [41] V. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (10), 2836, (1993)
- [42] K. Barla, G. Bomchil, R. Herino und J.C. Pfister, *J. Crystal Growth*, **68**, 721, (1984)
- [43] H. Sugiyama und O. Nittono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2013, (1989)
- [44] T. Ito, T. Yasumatsu, H. Watanabe und A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (2), L201, (1990)
- [45] D. Bellet, G. Dolino, M. Ligeon, P. Blanc und M. Krisch, *J. Appl. Phys.*, **71**, 123, (1992)
- [46] U. Grüning und A. Yelon, *Thin Solid Films*, **255**, 135, (1995)
- [47] K.H. Beckmann, *Surf. Sci.*, **3**, 314, (1965)
- [48] T. Unagami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 231, (1980)
- [49] T. Ito, Y. Kato und A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1406, (1988)
- [50] T. Ito, Y. Kato und A. Hiraki, *Appl. Surf. Sci.*, **41**, 614, (1989)
- [51] W. Theiß, M. Arntzen, S. Hilbrich, M. Wernke, R. Arens-Fischer und M.G. Berger, *phys. stat. sol. b*, **190**, 15, (1995)

- [52] R.W. Hardeman, M.I.J. Beale, D.B. Gasson, J.M. Keen, C. Pickering und D.J. Robbins, *Surf. Sci.*, **152**, 1051, (1985)
- [53] A. Roy, A. Chaiani und D.D. Sarma, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1665, (1992)
- [54] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering und J.M. Keen, *J. Appl. Phys.*, **70**, 422, (1991)
- [55] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew und A.G. Cullis, *J. Cryst. Growth*, **73**, 622, (1985)
- [56] R.L. Smith, S.-F. Chuang und S.D. Collins, *J. Electron. Mater.*, **17** (6), 533, (1988)
- [57] H. Yan und X. Hu, *J. Appl. Phys.*, **73** (9), 4324, (1993)
- [58] S. Frohnhoff, M. Marso, M.G. Berger, M. Thönissen, H. Lüth und H. Münder, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (2), 615, (1995)
- [59] P.A. Badoz, D. Bensahel, G. Bomchil, F. Ferrieu, A. Halimaoui, P. Perret, J.L. Regolini, I. Sagnes und G. Vincent, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 283, Seite 97, (1992)
- [60] T. van Buuren, Y. Gao, T. Tiedje, J.R. Dahn und B.M. Way, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (24), 3013, (1992)
- [61] A.J. Read, R.J. Needs, K.J. Nash, L.T. Canham, P.D.J. Calcott und A. Qteish, *Phys. Rev. Lett.*, **69** (8), 1232, (1992)
- [62] G.D. Sanders und Y.-C. Chang, *Phys. Rev. B*, **45** (16), 9202, (1992)
- [63] B. Delley und E.F. Steigmeier, *Phys. Rev. B*, **47** (3), 1397, (1993)
- [64] C. Delerue, G. Allan und M. Lannoo, *Phys. Rev. B*, **48** (15), 11024, (1993)
- [65] M.S. Hybertsen, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1514, (1994)
- [66] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson und R. Greef, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, 6535, (1984)
- [67] J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain und R.M. MacFarlane, *Phys. Rev. B*, **45**, 14171, (1992)
- [68] T. Ito, T. Ohta und A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1, (1992)

- [69] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B.K. Meyer, F. Koch und V. Lehmann, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 943, (1992)
- [70] F. Koch, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 298, Seite 319, (1992)
- [71] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber und M. Cardona, *Sol. State Commun.*, **81**, 307, (1992)
- [72] S.M. Prokes, O.J. Glembocki, V.M. Bermudez, R. Kaplan, L.E. Friedersdorf und P.C. Searson, *Phys. Rev. B*, **45**, 13788, (1992)
- [73] W. Theiß: *Optical properties of porous silicon*, Habilitationsschrift, RWTH Aachen, (1995)
- [74] J.C. Vial, A. Bsiesy, G. Fishman, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Rome-stain und R.M. MacFarlane, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 283, Seite 241, (1992)
- [75] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham und M.J. Kane, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 358, Seite 465, (1994)
- [76] P.M. Fauchet, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 358, Seite 525, (1994)
- [77] G. Mauckner, J. Hamann, W. Rebitzer, T. Baier, K. Thonke und R. Sauer, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 358, Seite 489, (1994)
- [78] V. Petrova-Koch, T. Muschik, G. Polisski und D. Kovalev, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 358, Seite 483, (1994)
- [79] C.V. Raman, *Ind. J. Phys.*, **2**, 387, (1928)
- [80] G. Landsbergs und L. Mandelstam, *Naturwiss.*, **16**, 57, (1928)
- [81] M. Cardona (Herausgeber): *Lightscattering in Solids I*, Band 8 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1983)
- [82] M. Cardona und G. Güntherodt (Herausgeber): *Lightscattering in Solids II*, Band 50 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1982)
- [83] M. Cardona und G. Güntherodt (Herausgeber): *Lightscattering in Solids III*, Band 51 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1982)

- [84] M. Cardona und G. Güntherodt (Herausgeber): *Lightscattering in Solids IV*, Band 54 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1984)
- [85] M. Cardona und G. Güntherodt (Herausgeber): *Lightscattering in Solids V*, Band 66 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1989)
- [86] W. Hayes und R. Loudon: *Scattering of Light by Crystals*, John Wiley & Sons, New York, (1978)
- [87] M. Cardona, In: M. Cardona und G. Güntherodt (Herausgeber): *Lightscattering in Solids II*, Band 50 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seite 19, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1982)
- [88] A.P. Cracknell (Herausgeber): *Applied Group Theory*, Pergamon Press, Oxford, (1968)
- [89] W. Richter, In: G. Höhler (Herausgeber): *Resonant Raman Scattering in Semiconductors*, Band 78 der Reihe *Springer Tracts in Modern Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1976)
- [90] K. Yamazaki, M. Yamada, K. Yamamoto und K. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 681, (1984)
- [91] H. Richter, Z.P. Wang und L. Ley, *Sol. State Commun.*, **39**, 625, (1981)
- [92] I.H. Campbell und P.M. Fauchet, *Sol. State Commun.*, **58**, 739, (1986)
- [93] M.G. Berger: *Charakterisierung gestörter und nanokristalliner Halbleiterschichten mittels inelastischer Lichtstreuung*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1992), und M.G. Berger in: *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül-2607, ISSN 0366-0885
- [94] J.C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **203**, 385, (1904)
- [95] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **24**, 636, (1935)
- [96] H. Looyenga, *Physica*, **31**, 401, (1965)
- [97] D. Bergman, *Physics Reports C*, **43**, 377, (1978)
- [98] D. Bergman: *Les Méthodes de l'Homogénéisation*, Edition Eyrolles, Paris, (1985)
- [99] W. Theiß: *The Use of Effective Medium Theories in Optical Spectroscopy*, In: R. Helbig (Herausgeber): *Festkörperprobleme / Advances in Solid State Physics*, Band 33, Seite 149, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden
- [100] W. Theiß: *Optische Eigenschaften inhomogener Materialien*, Doktorarbeit, RWTH Aachen, (1989)

- [101] W. Theiß, Private Mitteilung
- [102] R. Brendel und D. Bormann, *J. Appl. Phys.*, **71** (1), 1, (1992)
- [103] W. Theiß: *IR spectroscopy of porous silicon*, In: J.-C. Vial und J. Derrien (Herausgeber): *Porous Silicon Science and Technology*, Band ISBN 3-540-58936-8, Seite 189, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1994)
- [104] J. Czochralski, *Z. Phys. Chemie*, **92** (219), , (1917)
- [105] W. Keller und A. Mühlbauer: *Float-Zone Silicon*, Marcel Dekker, New York, (1981)
- [106] Landolt Börnstein: *Semiconductors, Group III Crystals and Solid State Physics*, Band 17, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1984)
- [107] S.M. Sze: *VLSI Technology*, McGraw Hill International Edition, New York, (1988)
- [108] M. Ligeon, F. Muller, R. Herino, F. Gaspard, A. Halimaoui und G. Bomchil, *J. Appl. Phys.*, **66** (8), 3814, (1989)
- [109] St. Frohnhoff, M.G. Berger, M. Thönissen, C. Dieker, L. Vescan, H. Münder und H. Lüth, *Thin Solid Films*, **255**, 59, (1995)
- [110] M.U. Oehlers: *Charakterisierung von Halbleiterschichtsystemen mittels Mikro-Raman-Spektroskopie*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1990)
- [111] Dilor: *Handbuch*, (1988)
- [112] St. Frohnhoff: *Spektroskopische Untersuchungen zur Bildung und Degradation poröser Silicium-Schichten*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1993), und St. Frohnhoff in: *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül-2765, ISSN 0944-2952
- [113] W. Lang, A. Drost, P. Steiner und H. Sandmaier, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 358, Seite 561, (1994)
- [114] C. Andrzejak: *Ramanspektroskopische Untersuchungen an porösen Silicium-Schichten*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1991)
- [115] M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan und E. Martin, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 358, Seite 13, (1994)
- [116] G. Mauckner, T. Walter, T. Baier, K. Thonke und R. Sauer, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 283, Seite 109, (1992)

- [117] Z. Sui, P.P. Leong, I.P. Herman, G.S. Higashi und H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (17), 2086, (1992)
- [118] I.I. Reshina und E.G. Guk, *Semiconductors*, **27** (5), 401, (1993)
- [119] C.S. Chang und J.T. Lue, *Thin Solid Films*, **259**, 275, (1995)
- [120] M. Thönissen: *Spektroskopische Charakterisierung von Schichten und Schichtsystemen aus porösem Silicium*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1994), und M. Thönissen in: *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül-2979, ISSN 0944-2952
- [121] M. Arntzen: *Optische Spektroskopie an vertikal strukturiertem, porösem Silicium*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1994)
- [122] H. Ibach und H. Lüth (Herausgeber): *Festkörperphysik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage, (1990)
- [123] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand und J.L. Ginoux, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (8), 1994, (1987)
- [124] L.T. Canham, A.G. Cullis, C. Pickering, O.D. Dosser, T.I. Cox und T.P. Lynch, *Nature*, **368**, 133, (1994)
- [125] U. Grüning und A. Yelon, *Thin Solid Films*, **255**, 135, (1995)
- [126] St. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, T. Heinrich, J. Fricke, M. Arntzen und W. Theiß, *Thin Solid Films*, **255**, 115, (1995)
- [127] R. Arens-Fischer: *Strukturbeeinflussung von porösem Silicium für optoelektronische Anwendungen*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1995)
- [128] T.R. Hart, R.L. Aggerwal und B. Lax, *Phys. Rev. B*, **1**, 638, (1970)
- [129] D. von der Linde und G. Wartmann, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 700, (1982)
- [130] M. Balkanski, R.F. Wallis und E. Haro, *Phys. Rev. B*, **28**, 1928, (1983)
- [131] T. Ito, T. Yasumatsu, H. Watanabe und A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (2), L201, (1990)
- [132] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil und J.C. Pfister A. Freund, *J. Cryst. Growth*, **68**, 727, (1984)
- [133] M. Chandrasekhar, J.B. Renucci und M. Cardona, *Phys. Rev. B*, **17**, 1623, (1978)
- [134] I.M. Young, M.I.J. Beale und J.D. Benjamin, *Appl. Phys. Lett.*, **46** (12), 1133, (1985)

- [135] K.H. Kim, G. Bai und M.-A. Nicolet, *J. Appl. Phys.*, **69** (4), 2201, (1991)
- [136] SCOUT Doing optics by computer: *A Windows application written by W. Theiß*, University of Technology Aachen (RWTH), Germany
- [137] S. Billat: *Contribution à l'étude de l'électroluminescence du silicium poreux de type p fortement dopé*, Doktorarbeit, Université Joseph Fourier, Grenoble, (1994)
- [138] D.R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 810, (1960)
- [139] S.M. Hu und D.R. Kerr, *J. Electrochem. Soc.*, **14**, 414, (1967)
- [140] S. Hilbrich, W. Theiß, R. Arens-Fischer, O. Glück und M.G. Berger, *Thin Solid Films*, (1996), in Druck
- [141] D. Bernejo und M. Cardona, *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, 405, (1979)
- [142] N. Hadj Zoubir, M. Vergnat, T. Delatour, A. Burneau und Ph. de Donato, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1), 82, (1994)
- [143] J.M. Perez, J. Villalobos, P. McNeill, J. Prasad, R. Cheek, J. Kelber, J.P. Estrera, P.D. Stevens und R. Glosser, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (5), 563, (1992)
- [144] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller und R. Herino, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3043, (1989)
- [145] J. von Behren, T. Tsybeskov und P.M. Fauchet, In: *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, Band 358, Seite 333, (1994)
- [146] Optical Society of America (Herausgeber): *Handbook of optics*, McGraw Hill, (1978)
- [147] B.G. Bovard, *Appl. Opt.*, **32** (28), 5427, (1993)
- [148] B.G. Bovard, *Appl. Opt.*, **29** (1), 24, (1990)
- [149] U. Zastrow, Private Mitteilung
- [150] T. Unagami und M. Seki, *J. Electrochem. Soc.*, **125** (8), 1341, (1978)
- [151] V.V. Doan und M.J. Sailor, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (5), 619, (1992)
- [152] M. Krüger, R. Arens-Fischer, M.G. Berger, M. Thönissen, H. Münder, H. Lüth, S. Hilbrich und W. Theiß, *Thin Solid Films*, (1996), in Druck



# Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H. Lüth für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Schicht- und Ionentechnik anzufertigen, für seine Unterstützung und die mir gewährte Freiheit,

Herrn Dipl.–Phys. St. Frohnhoff, Herrn Dipl.–Phys. M. Thönissen, Herrn Dipl.–Phys. R. Arens-Fischer, Herrn Dipl.–Phys. O. Glück und Herrn Dipl.–Phys. M. Krüger für die hohe Motivation, die permanente Einsatzbereitschaft und die hervorragende Zusammenarbeit,

Herrn Dr. H. Münder für seine Hilfsbereitschaft und das Interesse an den Ergebnissen dieser Arbeit,

Herrn Dr. W. Theiß, Herrn Dipl.–Phys. M. Arntzen und Herrn Dipl.–Phys. S. Hilbrich für die Durchführung der Reflexionsmessungen und die Diskussion der Ergebnisse,

Frau Dipl.–Ing. C. Dieker für das Anfertigen der TEM–Aufnahmen,

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

Herrn Dipl.–Ing. H.-P. Bochem für die REM–Aufnahmen,

Herrn J. Zillikens und Frau A. Pracht für die Aufdampfung der Rückseitenkontakte,

Herrn Dipl.–Ing. U. Zastrow für die SIMS–Messungen,

Herrn Dr. V. Lehmann für die Überlassung eines Silicium–Wafers,

Herrn Priv.–Doz. Dr. J. Geurts und Herrn Dr. H. Münder für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts

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

**Jül-3219**

**April 1996**

ISSN 0944-2952